

50376
1996
442

N°d'ordre: 1816

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Tambada MANSARE

ETUDE DU DESORDRE ET DES TRANSITIONS DE
PHASE DANS LES COMPOSES MESOGENES:
MBBA, EBBA ET 5CB

Soutenue le 25 Octobre 1996 devant la Commission d'examen

Membres du Jury:

J. LEFEBVRE	Professeur , Université de Lille I	Président
L. ROSTA	Directeur Dépt. de Phys., KFKI, Budapest,	Rapporteur.
G. SUPRATEANU	Professeur Université du Littoral, Dunkerque,	Rapporteur
J. BROCARD	Professeur Université de Lille I,	Examineur
M. MORE	Professeur Université de Lille I ,	Examineur
R. DECRESSAIN	Maître de Conférences U.S.T.Lille I,	Examineur



Ce travail s'inscrit dans le cadre de la Coopération entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille (FRANCE) et l'Université de Conakry (GUINEE). Il a été réalisé au Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (C.N.R.S U.R.A 801) dirigé par Messsieurs les Professeurs H. FONTAINE, puis J. LEFEBVRE. Je leur exprime tout d'abord ma très grande reconnaissance, pour m'avoir accepté dans leur laboratoire et pour avoir mis des moyens matériels à ma disposition pour sa réalisation.

Mr le Professeur J. LEFEBVRE a bien voulu présider le jury de cette thèse. Je lui adresse mes très vifs remerciements.

Que Mr D^r. L. ROSTA, Directeur du Département de Physique Neutronique de L'Institut de Recherche de la Physique de l'Etat Solide, KFKI, Budapest (HONGRIE) et Mr le Professeur G. SUPRATEANU de l'Université du Littoral (Dunkerque) trouvent ici mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail en acceptant d'être rapporteurs.

Je suis très reconnaissant à Mr le Professeur J. BROCARD de l'U.S.T.L., pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Si ce travail a un mérite, je le dois à Mr le Professeur M. MORE, de l'U.S.T.L et Mr R. DECRESSAIN, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je leur exprime toute ma profonde reconnaissance pour la disponibilité et la patience dont ils ont fait preuve. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leurs compétences et l'aide très efficace qu'ils m'ont apportés dans la conduite de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Mlle C. GORS, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., pour m'avoir fait profiter de ses compétences en DSC et diffraction X et pour l'intérêt constant qu'elle a apporté pour le développement de ce travail. Ses conseils très pertinents m'ont été d'une aide très importante. Je lui reste très reconnaissant.

Monsieur E. COCHON, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., a mis à ma disposition son expérience et compétence en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens aussi à remercier Mr le Professeur J. M. BUISINE, de l'Université du Littoral (Dunkerque) pour m'avoir accepté de réaliser certaines expériences de DSC au sein de l'Equipe

de Thermophysique de la Matière Condensée (Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires).

Je remercie toutes les personnes de l'U.F.R. de Physique et plus particulièrement Messieurs J. MATAVAR, L. CARPENTIER, A. DAOUDI, S. FAUKEMBERGUE; P. BONTE et J. M. RAFFAUD qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Enfin, mes remerciements vont également à la Mission de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France à Conakry et le Gouvernement Guinéen pour l'aide financière et le soutien moral qu'ils m'ont accordés pour la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I: Résultats antérieurs sur MBBA, EBBA, 5CB et OH-MBBA	9
I-1: Caractéristiques particulières des principales mésophases calamitiques	11
I-2: Phases et Transitions de phase de MBBA, EBBA, 5CB et OH-MBBA.....	14
I-2-1: Polymorphisme de MBBA	14
I-2-2: Polymorphisme de EBBA	20
I-2-3: Polymorphisme de 5CB	24
I-2-4: Polymorphisme de OH-MBBA	34
Chapitre II: Caractérisation structurale et dynamique moléculaire par RMN.....	39
II-1: Dispositifs expérimentaux	41
II-1-1: ASX100 Bruker	42
II-1-2: AS300 et ASX400 Bruker	42
II-1-3: Principe général de fonctionnement d'un spectromètre par impulsion.....	42
II-1-4: Variation thermique.....	44
II-2: Caractérisation structurale de mésogènes par RMN	46
II-2-1: Aspect expérimental	46
II-2-2: Caractérisation des spectres de RMN de MBBA.....	47
II-2-2-1: Spectres de RMN du ^1H	47
II-2-2-2: Spectres de RMN du ^{13}C	58
II-2-3: Spectres de RMN de EBBA	64
II-2-3-1: Spectres de RMN du ^1H	64
II-2-3-2: Spectres de RMN du ^{13}C	68
II-2-4: Caractérisation des spectres de RMN de 5CB	73
II-2-4-1: Spectres de RMN du ^1H	74
II-2-4-2: Spectres de RMN du ^{13}C	74

II-2-5	Caractérisation des spectres de RMN de OH-MBBA	76
II-2-5-1:	Spectre de RMN du ^1H	76
II-2-5-2:	Spectre de RMN du ^{13}C	80
II-3:	Caractérisation des phases nématiques des composés mésogènes	83
II-3-1:	Paramètre d'ordre	83
II-3-1-1:	Définition	83
II-3-1-2:	Application à la RMN	85
	a): Noyaux en interactions dipolaires dans une phase orientée	85
	b): Noyaux en interactions quadrupolaires	104
II-4:	Etude dynamique	110
II-4-1:	Analyse de la forme de la raie d'absorption RMN	110
II-4-1-1:	Généralités	110
II-4-1-2:	Caractérisation par RMN des phases basses températures de MBBA	111
II-4-2:	Second moment d'une raie d'absorption RMN	118
II-4-2-1:	Définition	118
II-4-2-2:	Expressions théoriques du second moment d'une raie d'absorption	119
II-4-3:	Analyse des mouvements moléculaires de MBBA et EBBA par le second moment d'une raie d'absorption	124
II-4-3-1:	Méthode de mesure expérimental du second moment	125
II-4-3-2:	Second moment de la raie d'absorption de MBBA	126
II-4-3-3:	Second moment de la raie d'absorption de EBBA	136
II-4-3-4:	Résumé des résultats obtenus par RMN à raies larges	138
II-4-4:	Etude des mouvements moléculaires par les temps de relaxation spin-réseau (T_{1z})	138
II-4-4-1:	Temps de relaxation pour un système de spins couplés par des interactions dipolaires (RMN du ^1H)	139
II-4-4-2:	Etude des temps de relaxation Zeeman (T_{1z}) de MBBA, EBBA et 5CB en RMN du proton	148
II-4-4-2-1:	Analyse des temps de relaxation de MBBA	149

II-4-4-2-2: Analyse des temps de relaxation de EBBA	158
II-4-4-2-3: Analyse des temps de relaxation de 5CB	162
Chapitre III: Analyse de l'influence du confinement sur un cristal liquide	171
III-1: Procédures expérimentales	173
III-1-1: Diffraction des Rayons X	173
III-1-2: Calorimétrie différentielle à balayage par compensation de puissance (DSC).....	181
III-1-3: Préparation des échantillons	186
III-2: Analyse des transitions de phase par diffraction Rayons X.....	187
III-2-1: Trempe et traitement thermique.....	187
III-2-2: Diagrammes de diffraction des Rayons X	188
III-3: Analyse des transitions de phase par Calorimétrie.(DSC)	201
III-3-1: Trempe et traitement thermique.....	202
III-3-2: Analyse des transitions de phase obtenues au réchauffement et refroidissement	202
III-4: Etude de l'ordre et de la dynamique moléculaire par RMN du ^1H de MBBA introduit dans les verres poreux.....	233
III- 4- 1: Forme des raies d'absorption RMN du ^1H et ordre moléculaire.....	233
III-4-2: Analyse des temps de relaxation spin-réseau (T_{1z}).....	240
Appendice A: Introduction aux principes de base de la RMN	265
A-1: Généralités	267
A-2: Effet Zeeman.....	271
A-3: Aimantation nucléaire à l'équilibre thermodynamique	272
A-4 Mouvement de l'aimantation nucléaire soumise à une induction magnétique statique \vec{B}_0	274
A-5: Phénomène de résonance	275

A-6: Comportement de l'aimantation nucléaire sous l'effet d'une induction alternative perpendiculaire au champ magnétique statique. Repère tournant. Impulsion radio-fréquence	276
A-7: Equation de Bloch	282
A-8: Méthodes d'observation du signal en RMN	287
A-9: Validité des équations de Bloch	295
Appendice B: Interactions en RMN d'un état condensé	297
B-1: Interactions en RMN du liquide	302
B-1-1: Interaction de déplacement chimique	302
B-1-2: Interaction de couplage indirect spin-spin	312
B-2: Interactions en RMN des milieux anisotropes.....	318
B-2-1: Interactions dipolaires.....	318
B-2-2: Interactions quadrupolaires.....	320
Appendice C: Résultats expérimentaux de la DSC.....	325

INTRODUCTION

Schématiquement, la matière existe sous trois états principaux: gazeux, liquide et solide. Dans un gaz les particules constituantes de la matière (atomes, ions, molécules,...) évoluent librement dans toutes les directions en effectuant des chocs élastiques avec des parois ou d'autres particules. Le cas du gaz parfait est typique en ce sens que les particules assimilées à des points ne subissent aucune interaction. Lorsque la densité du gaz s'élève, il faut au moins tenir compte du fait que les particules n'ont pas un volume nul et un nouvel accroissement de densité conduit au liquide dans lequel commencent à exister des interactions spécifiques à courte portée. Dans un solide cristallin, les particules occupent des sites distribués suivant un ordre de position et, le cas échéant, prennent des orientations particulières par rapport au référentiel de la maille cristallographique. On parle alors d'ordre à longue portée. Le cas du cristal parfait correspond à un ordre de portée infinie. A cause des interactions très importantes dans les solides, il peut exister des directions privilégiées qui font de certains solides cristallins des milieux fortement anisotropes.

Il existe cependant des formes de matière qui ne rentrent pas dans une classification aussi simpliste. Ce sont des cas intermédiaires entre les trois formes mentionnées. Ils représentent de loin les types de matières les plus répandus dans la nature. Ce sont par exemple des solides amorphes [1-4], qui ont une structure proche de celle d'un liquide tout en n'ayant pas la mobilité d'un liquide. Des variations de température peuvent entraîner dans ces solides des modifications structurales évoluant au cours du temps, conduisant à des phases dites "métastables".

Ce sont aussi des solides "mésomorphes" de structure intermédiaire entre liquide et solide. Ce sont des phases désordonnées, thermodynamiquement stables qui possèdent des propriétés optiques similaires à celles d'un solide cristallin [5-7]. Ces états de la matière entre liquide isotrope et cristal sont dits "mésophases". Le désordre des particules dans une mésophase donnée peut être soit translationnel, soit rotationnel, soit les deux conduisant à deux groupes principaux: les mésophases cristallines orientationnellement désordonnées appelées **cristaux plastiques** et les mésophases fluides ordonnées dites **cristaux liquides**.

Dans les cristaux plastiques, le réseau cristallin est conservé, mais il existe un désordre rotationnel substantiel. Ils sont le plus souvent constitués de molécules globulaires pour lesquelles les barrières de rotation sont relativement faibles par rapport à l'énergie du réseau. L'ordre de position existe toujours, mais l'ordre orientationnel disparaît ou est très faible.

Dans les cristaux liquides, il n'existe pas de réseau cristallin; ce qui leur confère le caractère de fluidité. Mais, ils sont caractérisés par un ordre orientationnel important, tandis que l'ordre de position disparaît ou existe sous forme de faibles corrélations à courte portée. Ils présentent des propriétés physiques et chimiques très importantes pour les études théoriques et pratiques.

Les cristaux liquides qui résultent des transitions par suite des changements de température sont dits thermotropiques. Ceux qui sont obtenus par suite de mélange de certains corps avec un solvant non mésogène sont appelés cristaux liquides lyotropiques[7-10].

L'étude des cristaux liquides remonte à plusieurs décennies. En effet, en 1854, un pathologiste allemand, R.Vichow [11], observe pour la première fois sur un mélange complexe, la myéline, la biréfringence d'une phase fluide. Trente quatre ans plus tard (1888), le même phénomène est décrit par F. Reinitzer [12], sur un composé pur organique. Le nom ambigu de cristaux liquides, données à ces nouvelles phases en 1900 par O.Lehmann [13], est remplacé en 1922 par G.Friedel [14] qui propose l'appellation d'états mésomorphes de la matière. Une histoire des cristaux liquides présentée en cinq grandes périodes d'activité a été proposée en 1973 par H.Kelker [15].

Le problème général des transitions de phase et du désordre dynamique des cristaux liquides a été ces dernières décennies, au coeur des préoccupations des chercheurs physiciens de l'état condensé. En particulier, l'étude des phases des cristaux liquides gelés a intéressé l'équipe des systèmes désordonnés du Laboratoire de Structure et Dynamique des Matériaux Moléculaires de Lille I. Par une trempe suffisamment profonde, certaines mésophases peuvent

présenter une phase désordonnée gelée dans laquelle les mouvements moléculaires et l'ordre local semblent gelés. Dans le domaine de température proche de la transition vitreuse, ce système gelé montre des phénomènes de relaxation lents [16]. Le réchauffement à partir de la phase trempée peut conduire à la formation de phases smectiques et cristallines. L'obtention de ces séries de phases demande des traitements thermiques appropriés. Cela ouvre ainsi la voie à toute une série d'études sur l'identification et les méthodes d'obtention des phases avec précision, les cinétiques de transformation de phases plus ou moins désordonnées, l'étude de la structure des phases smectiques et cristallines, les mouvements moléculaires liés au désordre, la détermination des paramètres dynamiques tels que les temps de relaxation, les énergies d'activation et les temps de corrélation des mouvements de réorientations moléculaires, etc.... Au sein de cette équipe, des systèmes désordonnés, toutes ces études ont été abordées au moyen de la Diffusion Incohérente des Neutrons [15,16], de la spectroscopie RAMAN [16], de la Diffraction des Rayons X [18] et de la DSC [19]. Cependant, il faut souligner d'une manière générale que le problème est loin d'être entièrement résolu.

Un des buts de notre travail est d'analyser les transitions de phases et le désordre dans certains composés mésogènes par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). En raison de leur importance dans le domaine de la recherche fondamentale et de certaines applications pratiques, nous nous sommes intéressés essentiellement aux cas des cristaux liquides suivants: MBBA, EBBA, et 5CB. En outre le confinement dans des matériaux poreux à géométrie limitée, affecte les transition de phases, l'ordre local et la dynamique moléculaire. Ce second problème sera donc, d'aborder l'étude des effets du confinement sur les transitions de phases et les mouvements moléculaires de MBBA introduit dans ces matériaux.

L'analyse de la dynamique moléculaire des phases plus ou moins désordonnées nécessite une étude préalable des phases et transitions de phases. De ce fait, deux types de travaux sont présentés dans cette thèse; l'un concerne les résultats de l'analyse par Diffraction-X et par DSC, et l'autre est lié à l'analyse de la structure et du désordre dynamique moléculaire

par RMN. Cette dernière méthode d'analyse est une technique très performante pour l'étude des mouvements monomoléculaires des matériaux organiques ou inorganiques.

Pour mieux appréhender le contenu de notre étude, nous avons jugé utile de donner à notre exposé la structure général suivante:

Le premier chapitre est consacré à la description de quelques particularités des cristaux liquides calamitiques thermotropiques et au rappel des résultats antérieurs sur MBBA, EBBA, obtenus par Diffraction-X, Diffusion Incohérente des Neutrons et par DSC et à des investigations récentes sur 5CB.

Dans le second chapitre, nous décrirons les spectromètres utilisés au cours de nos expériences en RMN et leur principe de fonctionnement. Ensuite, nous présenterons les résultats de l'analyse de la structure et de la dynamique moléculaire.

L'analyse de l'influence du confinement de MBBA, dans un matériau poreux sera proposée dans le chapitre III. Dans ce troisième chapitre, nous présenterons dans un premier temps les dispositifs expérimentaux et les résultats de l'analyse des transitions de phases par Diffraction-X et DSC de MBBA introduit dans les matériaux poreux. Dans un second temps, nous donnerons les résultats des études par RMN relatifs aux effets du confinement sur l'ordre et la dynamique moléculaire de MBBA confiné dans les microcavités.

Enfin, nous présenterons les perspectives et une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. M. HERMAN, J. SERINKO:
Phys. Rev., **A19**, 1757, (1979)
- [2] A. S. SOLOT'KO, V. F. KITAEVA, N. KROO, N. N. SOBOLEV, L. CHILLAG:
J.E.T.P. Lett, **32** 158,(1980)
- [3] N.V. TABIRYAN, B. YU. ZEL'DOVICH:
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **62**, 237, (1981)
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **69**, 19, (1981)
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **69**, 31, (1981)
- [4] I. C. KHOO , S.L. ZHUANG:
Appl. Phys. Lett.,**37**, 3, (1980)
- [5] W. H. DEJEU:
Physical Properties of Liquid Crystalline Materials,
Ed. Gordon and Breach, (1980)
- [6] P. G. DE GENNES:
The Physics of Liquid Crystals,
Ed CLARENDON, (1974)
- [7] L. M. BLINOV:
Electro-optical and magneto-optical properties of liquid Crystals,
Ed. J. WILEY and sons, (1983)
- [8] A. S. C. LAWRENCE:
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **7**, 1,(1969)
- [9] P. A. WINSOR:
Chem. Rev., **88**, 1, (1968)
- [10] P. EKWALL, L. MANDELL, K. FONTELL:
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 157,(1969)
- [11] R. VIRCHOW:
Virchows Archiv **6**, 571, (1854)

- [12] F. REINITZER:
Monatsh. Chem., **9**, 421, (1888)
- [13] O. LEHMAN:
Ann. der Phys.,**307**, 649, (1900)
- [14] G. FRIEDEL:
Ann. der Phys., **18**, 273, (1922)
- [15] H. KELKER:
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **21**,1, (1973)
- [16] P. DEROLLEZ:
Thèse d'Université, Lille I, n°825, (1991)
- [17] L. ROSTA, N. KROO, V. K. DOLGANOV, P. PACHER, V.G. SIMKIN, G. Y. TRK,
G. PEPY:
Mol. Crys. Liq. Cryst., **144**, 297, (1987)
- [18] G. PEPY, R. FOURET, M. MORE, L. ROSTA:
Physica Scripta, **39**, 485, (1987)
- [19] V. K. DOLGANOV,N. KROO, L. ROSTA, E.F.SHEKA,J. SZABON:
Mol. Cryst. Liq. cryst., **127**, 187, (1985)

CHAPITRE I:

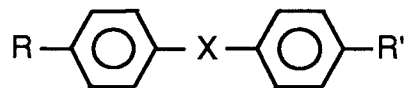
RESULTATS ANTERIEURS
sur
MBBA, EBBA, 5CB et OHMBBA

Dans ce chapitre, nous donnons d'abord une présentation générale des cristaux liquides thermotropes obtenus à partir de mésogènes à molécules calamitiques (molécules en forme de bâtonnets) [1].

Ensuite, nous ferons un rappel succinct des résultats obtenus à l'issue d'études expérimentales antérieures sur les phases et transition de phases des cristaux liquides: MBBA, EBBA, OHMBBA et 5CB.

I-1) Caractéristiques particulières des principales mésophases calamitiques.

Dans ces phases, la molécule comporte le plus souvent un "coeur" aromatique rigide et, à chaque extrémité de cette partie rigide, des chaînes flexibles (chaînes linéaires d'hydrocarbures) telles que les chaînes alkyl et alkoxy. La formule chimique correspondante est en général conforme au schéma suivant:



Les mésophases calamitiques thermotropes peuvent être classées en deux types principaux, selon l'arrangement moléculaire: le type nématique (N) et smectique (S_m), [2].

La phase nématique se caractérise par une répartition aléatoire des centres de masse des molécules dans l'espace (désordre de position des molécules). Mais à l'agitation thermique près, les molécules s'orientent en moyenne parallèlement les unes par rapport aux autres et s'alignent suivant une direction privilégiée dans l'espace (figure I-1-a). Donc il existe une orientation commune des grands axes moléculaires. La direction moyenne d'orientation des grands axes moléculaires est appelée directeur et est représentée par un champ de vecteur \vec{n} . Dès lors, toutes les propriétés physiques à caractère de vecteur dépendront de l'orientation de l'échantillon à étudier. On dit que le système est anisotrope.

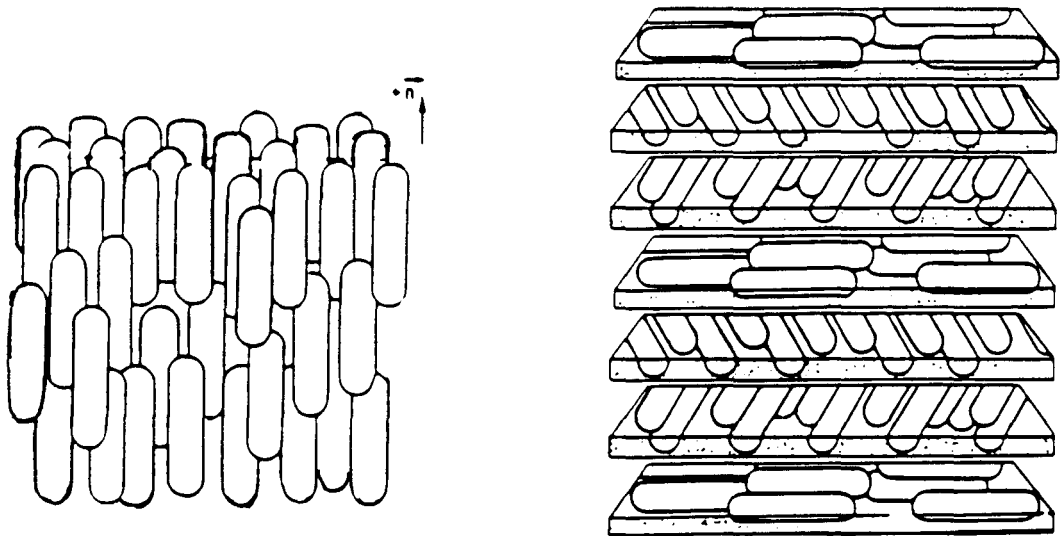


Figure I-1: a)-Structure de la phase nématique (N)

b)-Structure de la phase cholestérique (N*)

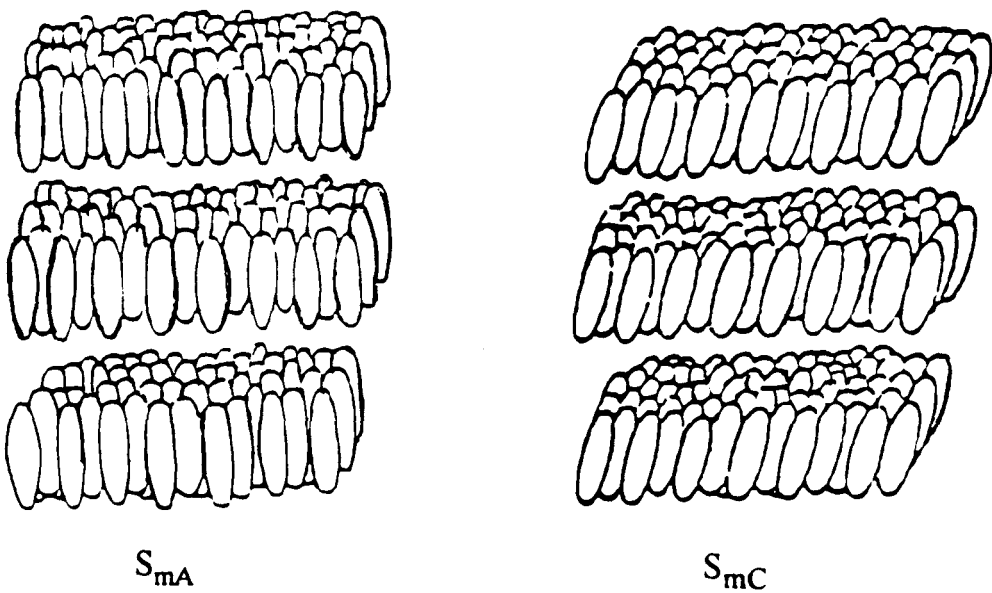


Figure I-2: Structure des phases smectiques S_{mA} et S_{mC}

Une structure parente de la phase nématique est l'état cholestérique (figure I-1-b). Quand les molécules constitutives sont chirales, il apparaît dans l'état nématique une torsion de la structure qui s'enroule en hélice autour d'un axe privilégié, appelé axe de l'hélice. Cette phase nématique spontanément torsadée est dite phase cholestérique (N^*). Perpendiculairement à l'axe hélicoïdal, il existe des plans dans lesquels les molécules sont orientées parallèlement entre elles et perpendiculairement à l'axe. D'un plan à un autre, la direction d'alignement des molécules tourne d'un angle proportionnel à la distance qui sépare les deux plans considérés. La distance correspondant à une rotation de 2π du directeur le long de l'axe hélicoïdal constitue le pas (P) de l'hélice du cholestérique. Donc, les nématiques peuvent être considérés comme des cholestériques qui admettent un pas hélicoïdal d'ordre infini.

Dans la phase smectique (S_m), la distribution des centres de masse des molécules n'est plus aléatoire; elle est modulée le long du directeur. Dans toutes les phases smectiques de structures connues, exceptées les phases smectiques S_{mD} [3], les molécules sont rangées en strates (couches de molécules) parallèles et équidistantes ; cette structure est périodique. On regagne ainsi au moins dans une direction, un ordre de position. Les structures smectiques sont particulièrement caractérisées par l'existence d'un polymorphisme cristallin important. Les phases smectiques les plus courantes sont les phases smectiques A (S_{mA}) et les phases smectiques C (S_{mC}) représentées sur la figure I-2. Les deux variantes S_{mA} et S_{mC} se distinguent par une éventuelle inclinaison des molécules sur la perpendiculaire aux couches. Dans la phase smectique A, les molécules sont normales aux plans des couches alors qu'elles sont inclinées d'un angle α dans la phase smectique C.

Pour des molécules polaires (polymorphisme S_{mA} et S_{mC}), l'arrangement des molécules en couches peut être de type monocouche, bicouche, partiellement bicouche, [4].

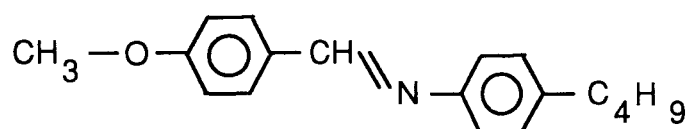
I-2) Phases et Transitions de phases de MBBA, EBBA, OHMBBA et 5CB: Résultats antérieurs.

Pendant plusieurs années, des recherches ont été effectuées sur les phases des cristaux liquides. Les travaux sur le polymorphisme des cristaux liquides gelés, obtenus par trempe rapide de la phase nématique montrent que le refroidissement rapide de la phase nématique peut donner soit un état nématique vitreux, soit un état gelé métastable. Au réchauffement, la phase gelée se transforme en différents états solides (mésophases solides) qui sont intermédiaires entre la phase gelée et la phase cristalline stable [5, 6, 7].

Les mésogènes MBBA, EBBA et OHMBBA présentent un polymorphisme riche lorsqu'ils sont réchauffés à partir de leur phase trempée ou qu'ils sont refroidis lentement à partir de leur phase nématique. S'agissant du cristal liquide 5CB, on sait qu'il présente une phase solide à basse température [8], l'étude plus détaillée du polymorphisme de ce composé est en cours.

I-2-1) Polymorphisme de MBBA

Le 4-méthoxy-benzilidène-4'-n-butyl-aniline (MBBA) est un cristal liquide qui a pour formule chimique,



Ce composé mésomorphe est nématique au voisinage de la température ambiante. Par refroidissement lent ou par trempe rapide à partir de l'état nématique, MBBA montre un polymorphisme très important. La trempe de la phase nématique conduit à une phase nématique gelée dont les propriétés sont semblables à celles d'un verre. Des mesures de DSC

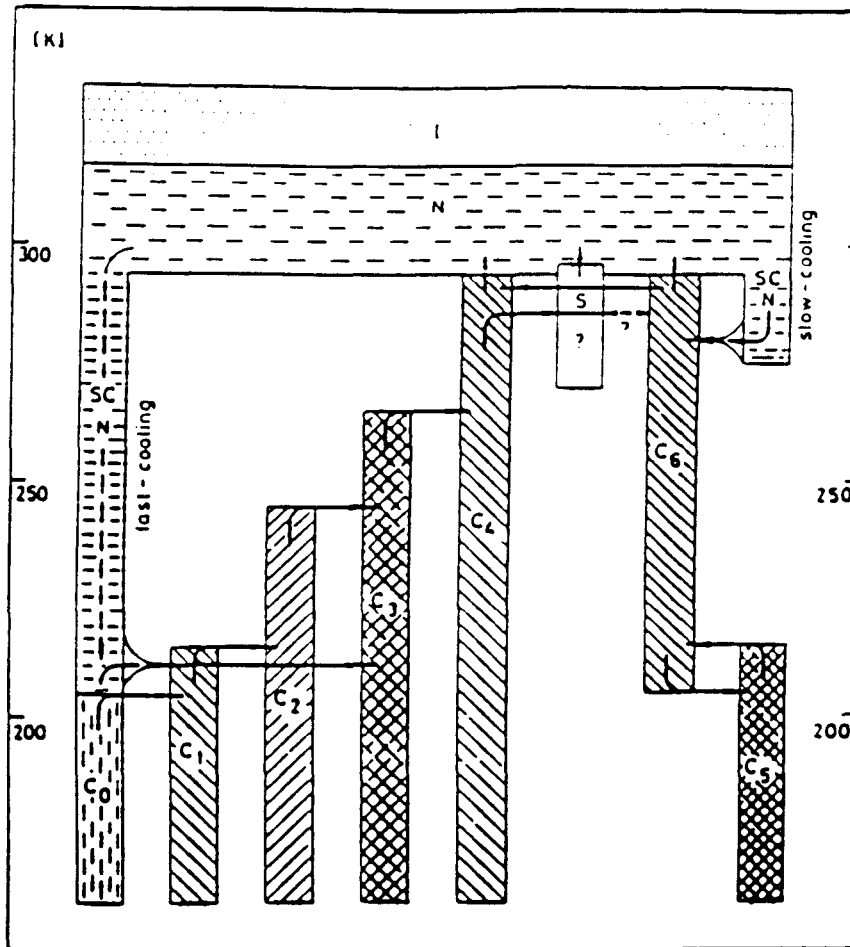


Figure I-3: Diagramme de phases symbolique de MBBA, [11]

Phases	Tmin (K)	Tmax (K)
C0		205
C1	205	215
C2	215	245
C3	245	265
C4	265	294
C5		205
C6	205	294

Tableau I-1 Domaines de formation des différentes phases de MBBA

[9] et de diffraction des neutrons [10], ont mis en évidence l'existence d'une succession de phases ; certaines de ces phases sont métastables. Des études expérimentales par diffraction des rayons X effectuées par Pepy et al [11] ont établi les divers traitements thermiques qui permettent de produire ces phases et les séquences de transition de phases de MBBA, en fonction de la température (figure I-3). Par refroidissement rapide et profond de la phase nématique, une phase vitreuse C0 peut être obtenue. La température de transition vitreuse se situe à $T_g = 205K$. Pendant le réchauffement à partir de l'état vitreux C0, on peut observer la formation d'une série irréversible de phases métastables C1 et C2 (smectiques), ensuite de deux phases C3 et C4 cristallines. Nos études de cinétiques de transformations de ces phases [12] ont confirmé le caractère de métastabilité très important des phases de MBBA. Une autre méthode d'obtention des états solides de MBBA, est une cristallisation lente à partir de la phase nématique, qui conduit à la phase cristalline C6, puis à plus basse température, apparaît la transition réversible vers la phase C5.

Une phase "supposée plastique", existerait, au voisinage de la température de fusion, comme l'indique le diagramme de phases de la figure I-3 [11]. Le domaine de température de formation des différentes phases est donné dans le tableau I-1.

Les différentes phases N, C0, C1, C2, C3, C4, C5 et C6 de MBBA ont été caractérisées par Pepy et al [11].

Sur le diagramme de diffraction de la phase nématique obtenue à la température ambiante (figure I-4-a), on observe essentiellement un pic diffus de type lorentzien, à $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ dont la structure est analogue à celle des liquides.

La trempe de la phase nématique donne la phase C0 (figure I-4-b). La stabilité de la phase C0 dépend de la vitesse de trempe. La phase C0 présente des caractéristiques structurales très proches de la phase nématique. Le pic caractéristique de C0 est de type

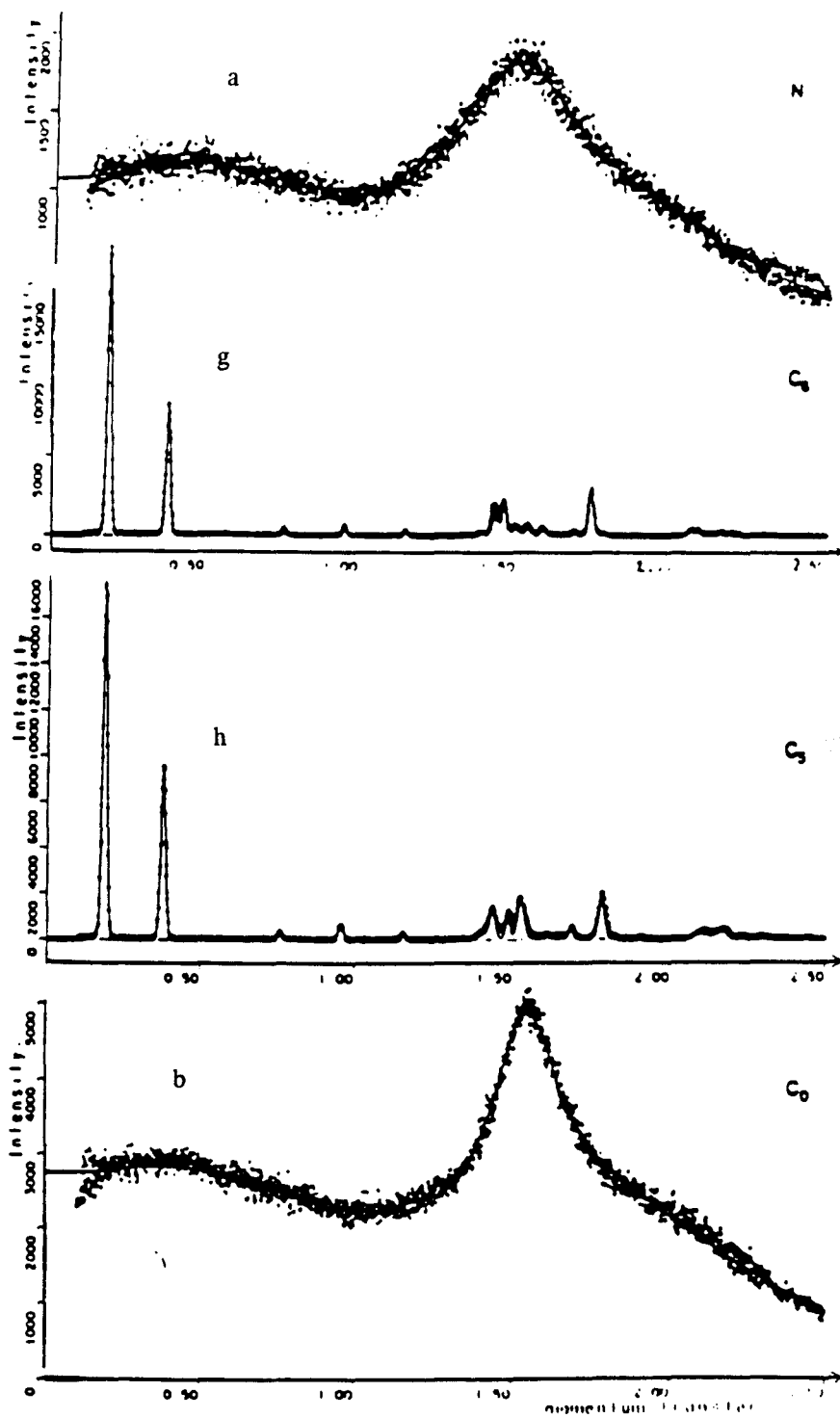


Figure I-4: Diagramme de diffraction des rayons-X des différentes phases de MBBA, [11]

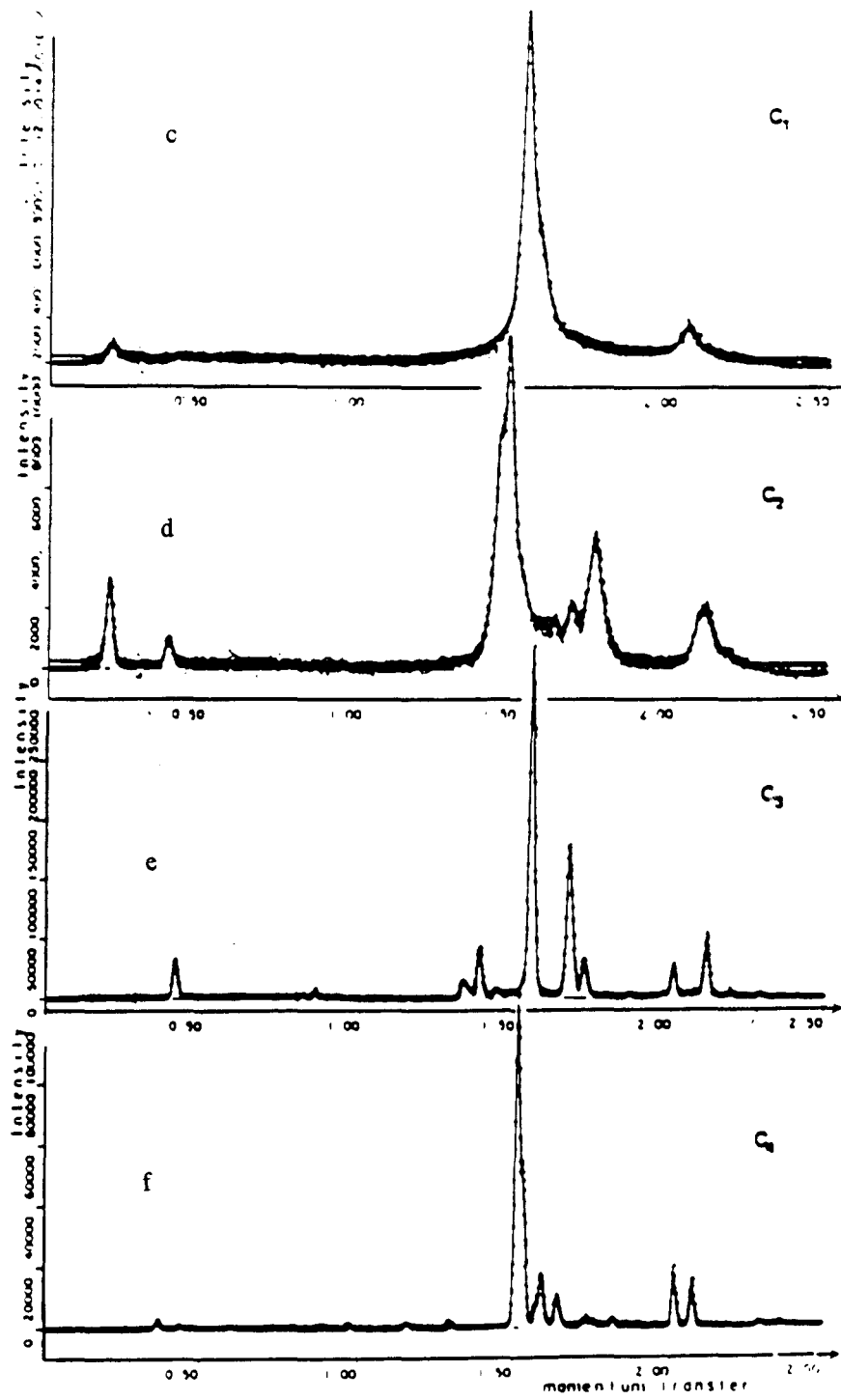


Figure I-4: Diagramme de diffraction des rayons-X des différentes phases de MBBA, [11]

lorentzien et a même allure que celui de la phase nématique. Cependant sa position varie légèrement, sa largeur à mi-hauteur est plus étroite. D'après Dolganov et al [13], le réchauffement lent de la phase C0 ou l'exposition prolongée de l'échantillon au voisinage de la température de transition de la phase vitreuse peut conduire à la formation de la phase C1 ou C3. La transformation de C1 immédiatement en C3 donne un état cristallin ordonné.

Le diagramme de diffraction de C1 (figure I-4-c), montre des caractéristiques structurales différentes par rapport à C0. On observe maintenant un pic de Bragg aux petits angles ($Q=0.1916 \text{ \AA}^{-1}$) et plusieurs pics à la place de l'anneau liquide, au voisinage de $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Une analyse qualitative de la forme et de la position des pics par des ajustements à des fonctions gaussiennes et lorentziennes montre des différences dans leur forme: le pic aux petits angles est gaussien; alors que ceux de l'anneau liquide sont lorentziens. Cela traduit une organisation des molécules en couches smectiques dans des plans équidistants de 32.8 \AA , conduisant ainsi à une structure périodique de la phase C1. La taille d'une molécule (17 \AA) et l'épaisseur d'une couche smectique permet de dire que C1 a une structure smectique bi-couche.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase C2 (figure I-4-d) est caractérisé par deux pics smectiques de forme gaussienne situés aux petits angles. Ces deux pics correspondent à des couches d'épaisseur 33.4 \AA . Ce qui confère à la phase C2 une structure smectique bi-couche. Les pics de l'anneau liquide sont plus nombreux et plus structurés; cependant ils présentent une forme lorentzienne.

Le diagramme de rayons X de la phase C3 est donné sur la figure I-4-e. On observe maintenant l'apparition de nombreux pics aux grands angles. Tous les pics sont de type gaussien. Cela traduit l'existence d'un ordre à longue portée qui s'étend dans un espace à trois dimensions. C3 est donc une phase cristalline.

La phase C4 est caractérisée par de nombreux pics qui sont tous gaussiens. Elle est de nature cristalline; mais de structure différente de celle de la phase C3, comme le montre le diagramme de diffraction Rayons X de la figure I-4-f.

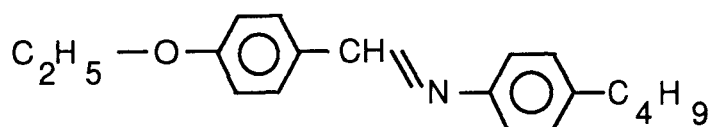
Tout récemment, une structure cristalline de MBBA a été déterminée [14], il s'agit d'une la phase monoclinique, de groupe spatial P_2 . Elle a été identifiée comme étant la phase C4, et d'autre part la maille de la phase C3 a été proposée [15].

Sur les figures I-4-g et I-4-h, sont représentés les diagrammes de diffraction des rayons X des phases C5 et C6 respectivement, obtenues par refroidissement lent de la phase nématique. Ces deux phases sont toutes deux de nature cristalline, mais présentent des structures différentes. Rosta et al [16] supposent que, dans les phases C5 et C6, les molécules sont rangées dans des réseaux monocliniques avec une variation possible des positions atomiques due au "twisting" des noyaux benzéniques ou (et) à la réorientation des chaînes latérales.

Des études de transformation de phases au voisinage de la température ambiante ont permis de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle phase cristalline[17], identifiée précédemment comme étant une phase plastique.

I-2-2) Polymorphisme de EBBA.

Le p-éthoxybenzylidène-p-n-butylaniline (EBBA) est un mésomorphe de formule chimique:



Il comporte un CH_2 supplémentaire par rapport à MBBA.

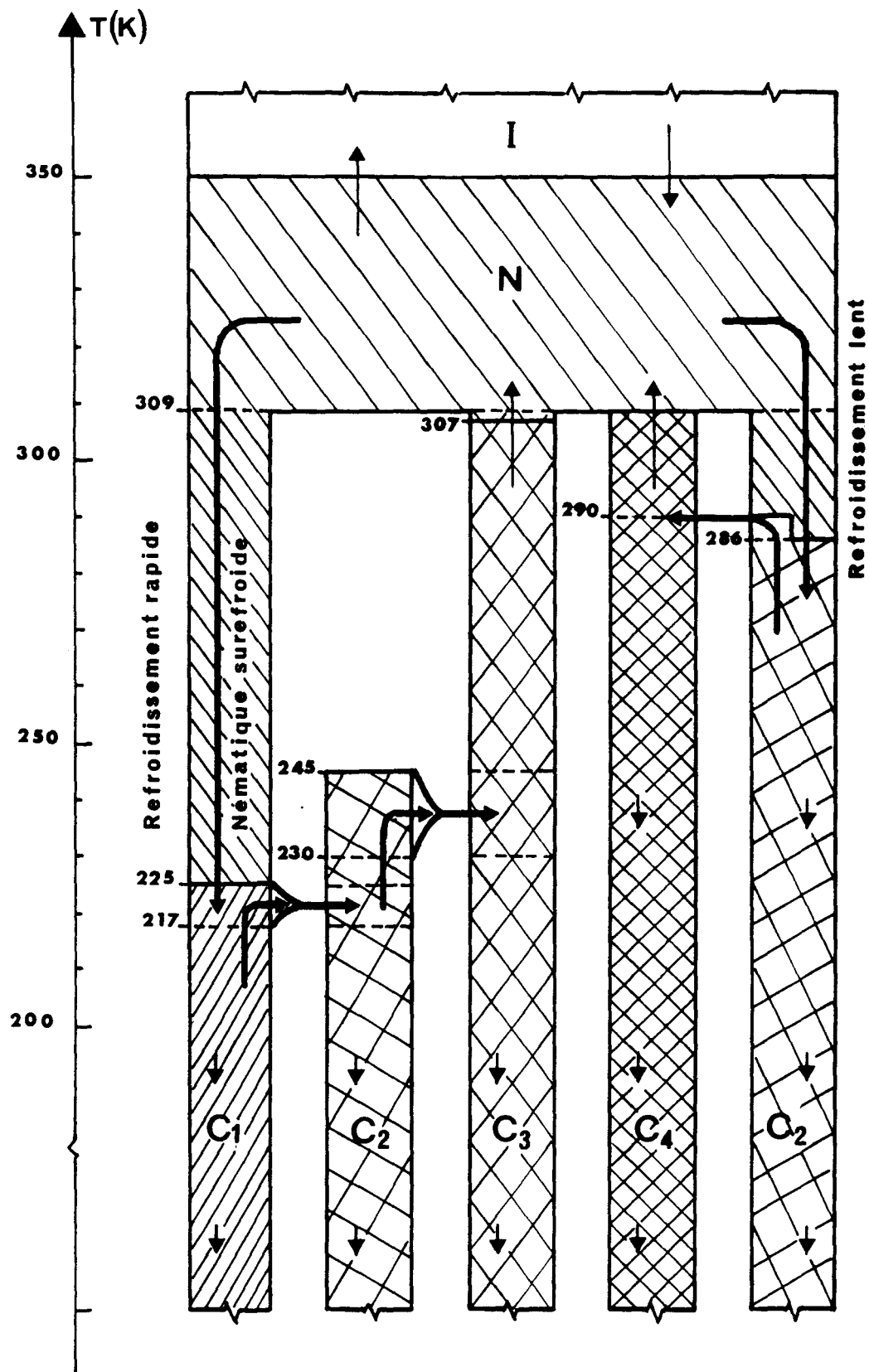


Figure I-5: Diagramme de phases symbolique de EBBA, [19]

A la température ambiante, EBBA est cristallin et présente une couleur jaunâtre. Sa température de fusion nématique est 309K, alors que la température de transition nématique-isotrope est de l'ordre de 350K [18].

Selon le traitement thermique (refroidissement rapide ou lent), EBBA présente un polymorphisme varié. Des mesures calorimétriques [18] ont montré l'existence d'une succession de phases métastables. La trempe de EBBA à partir de la phase nématique donne une phase C1 différente d'une phase nématique vitreuse. Au réchauffement, il apparaît successivement deux phases cristallines C2 et C3.

Le refroidissement lent de la phase nématique est moins bien maîtrisé que pour MBBA. Il conduit généralement à la phase C2 ou à un mélange de phases, dont le réchauffement donne soit C4 ($C2 + C4 \rightarrow C4$ ou $C2 \rightarrow C4$) soit C3 ($C2 + C3 \rightarrow C3$).

Les traitements thermiques et les séquences de transition de phases, en fonction de la température sont données dans le diagramme de la figure I-5, [19].

Une analyse des caractéristiques structurales des diagrammes de diffraction des rayons-X de EBBA est fournie par A. Elouatib et al [19, 20].

La phase nématique (figure I-6) est caractérisée principalement par un pic large et diffus de type lorentzien à $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$.

La phase C1 est obtenue par trempe rapide de la phase nématique. Elle peut être produite quelque soit la vitesse de trempe et pour une température $T_t < 224\text{K}$. Sur le spectre de diffraction des rayons-X de C1 (figure I-6), on observe un pic étroit et intense aux petits angles à $Q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$. A la place de l'anneau nématique, il apparaît plusieurs pics de forme gaussienne. Un pic lorentzien introduit à $Q = 1.56 \text{ \AA}^{-1}$ traduit l'existence d'un fond continu. L'apparition d'un pic aux petits angles traduit la mise en ordre des couches smectiques

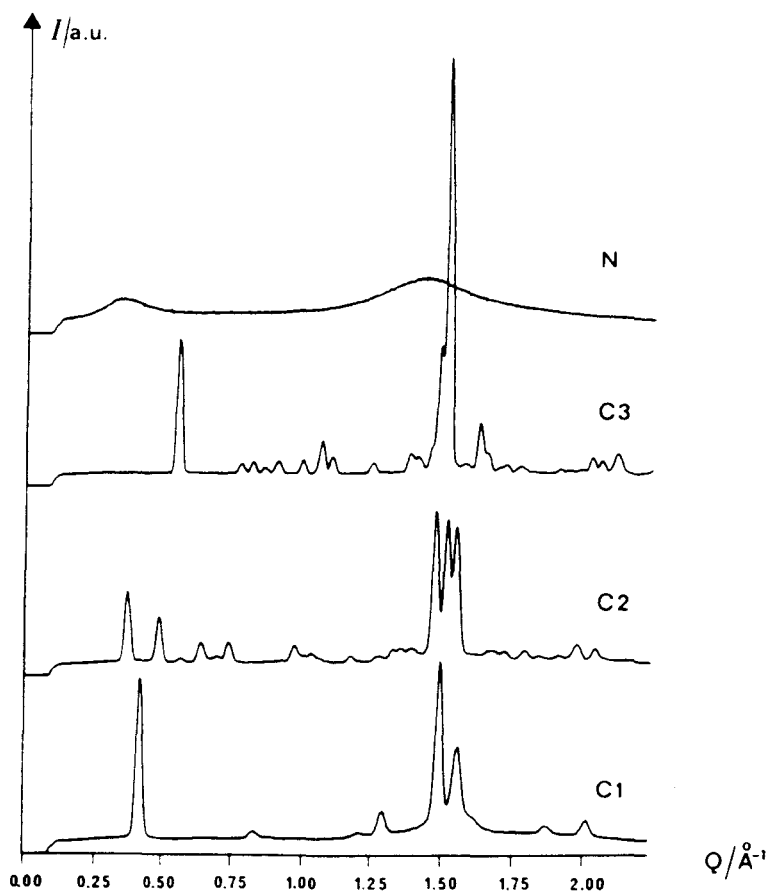


Figure I-6: Diagramme de diffraction-X de la phase nématique N, de la phase trempée C1 et des phases C2 et C3 obtenues au réchauffement de la phase C1 de EBBA [19]

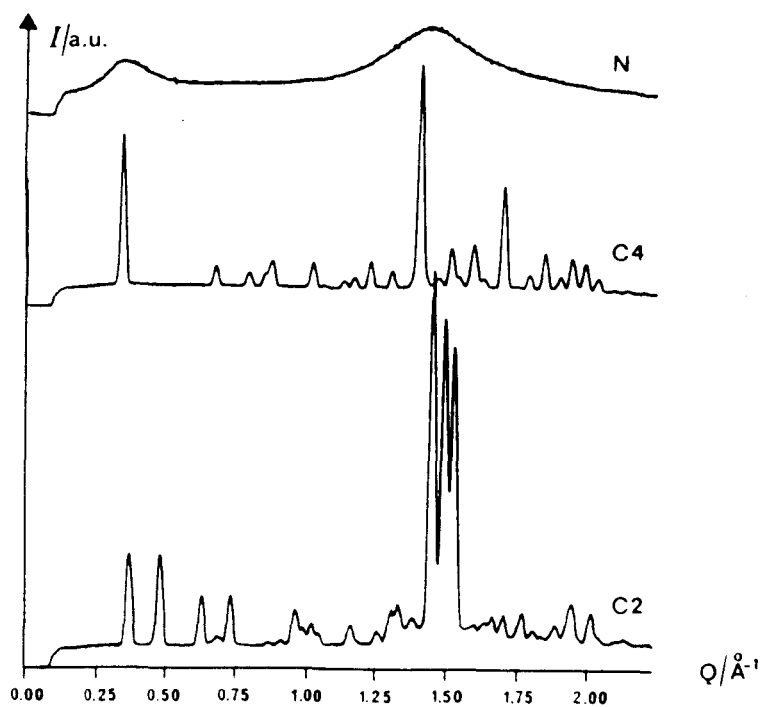


Figure I-7: Diagramme de diffraction-X de la phase nématique N, des phases cristallines C4 et C2 obtenues au refroidissement "lent" de la phase N de EBBA [19]

équidistantes d'épaisseur égale à 15Å. La comparaison de l'épaisseur d'une couche à la longueur de la molécule (20Å), montre que les molécules sont inclinées par rapport aux plans des couches smectiques d'un angle moyen $\alpha = 40^\circ$, [19,20]. Les diagrammes de diffraction des rayons X de C1 mesurés sous champ magnétique confirment bien que les molécules ne sont pas alignées perpendiculairement aux plans des couches. L'existence de plusieurs pics gaussiens à la place de l'anneau nématique indique que les molécules sont localement rangées dans chaque couche aux noeuds d'un réseau périodique. Cependant, la mise en évidence d'une lorentzienne à $Q = 1.57\text{Å}^{-1}$ sur le fond continu, montre qu'il existe encore un désordre important dans cette phase .

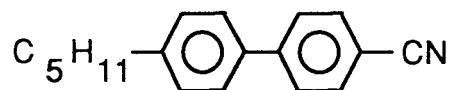
Dans le diagramme de diffraction de la phase C2 (figure I-6) obtenu entre 217K et 225K, on observe un changement important. Les pics smectiques de la phase C1 disparaissent complètement. Il apparaît un nombre important de pics gaussiens aux petits angles, distribués dans un domaine angulaire plus étendu, indiquant le caractère cristallin de la phase C2.

La phase C3 est caractérisée uniquement par des pics gaussiens. Sur le diagramme de phase de C3 représenté dans la figure I-6, on observe la disparition totale du fond continu au niveau de l'anneau nématique. La phase C3 est une phase cristalline qui reste stable jusqu'à la température ambiante. Elle se transforme en phase nématique à 307K.

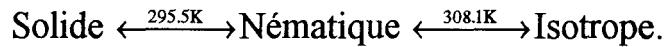
Le diagramme de diffraction de la phase C4, obtenu par réchauffement de la phase C2 est représenté sur la figure I-7. La phase C4 est cristalline [21].

I-2-3) Polymorphisme de 5CB

La molécule du 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) a pour formule chimique développée:



Des mesures calorimétriques [8], de diffraction des rayons X [22] et de la diffusion incohérente des neutrons [8] , montrent les séquences de transformation de phases de 5CB comme suit:



Avant d'aborder l' étude des mouvements monomoléculaires de 5CB par RMN, nous avons effectué des expériences de diffraction-X et de calorimétrie, en vue d'identifier les phases et les transitions de phase de ce composé à basse température. Les dispositifs expérimentaux seront décrits en détail au chapitre III. Ces expériences ont conduit aux résultats suivants:

a) Diagrammes de diffraction-X

Le diagramme de diffraction de la phase nématique obtenue à la température ambiante (308K) par refroidissement de la phase isotrope, est représenté sur la figure I-9. Il est caractérisé essentiellement par un pic diffus et large.

Par refroidissement rapide et profond de la phase nématique, on obtient une phase dont le diagramme de diffraction présente la même allure que celui de la phase nématique (figure I-8). Par analogie avec MBBA, nous avons noté cette phase vitreuse C0. Quelle que soit la vitesse de trempe ($\geq 5\text{K} / \text{mn}$), la phase nématique se transforme en C0.

Au réchauffement, la phase nématique gelée se transforme en une phase cristalline (figure I-8), notée C1, dans un domaine de température compris entre 214K et 258K, selon la vitesse de remontée. Elle reste stable jusqu'à la transformation en phase nématique à 297K.

Par refroidissement lent ou par paliers à partir de la phase nématique, il apparaît une phase cristalline (figure I-9), entre 248 K et 217K, selon la vitesse de descente. Elle reste stable tout le long de la descente. Cette phase est notée C2.

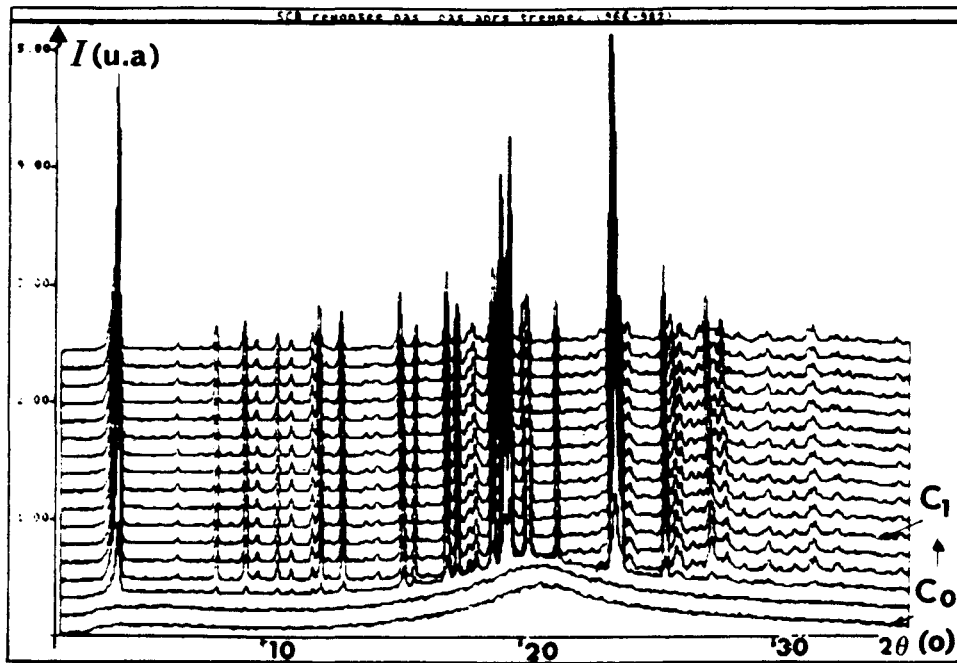


Figure I-8: Diagrammes de diffraction-X de 5CB, obtenus au réchauffement de la phase trempée C_0 . Phases C_0 et C_1 .

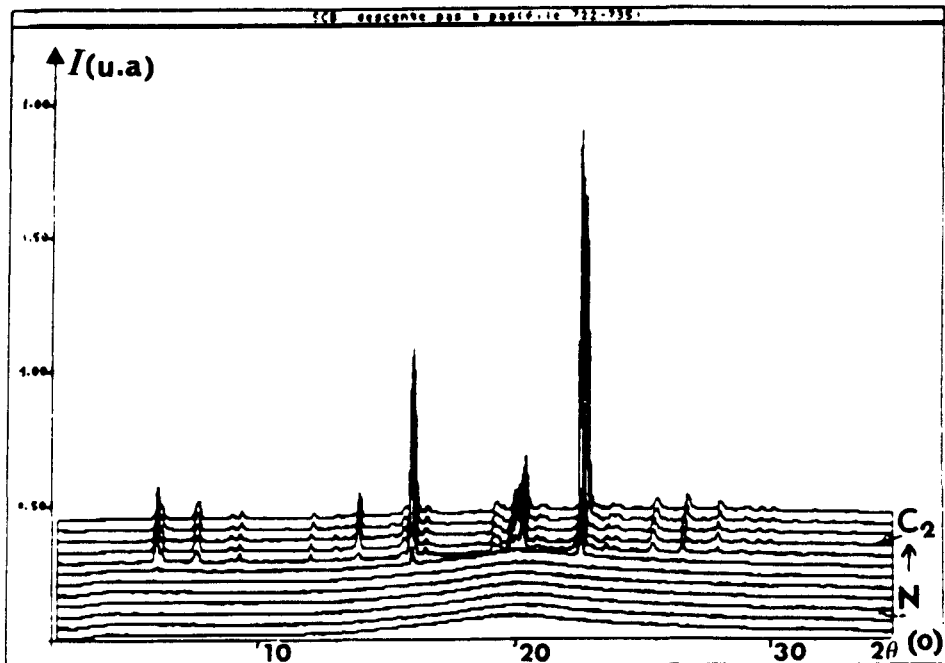


Figure I-9: Diagrammes de diffraction-X de 5CB, obtenus au refroidissement lent à partir de la phase nématique. Phases nématique N et cristalline C_2 .

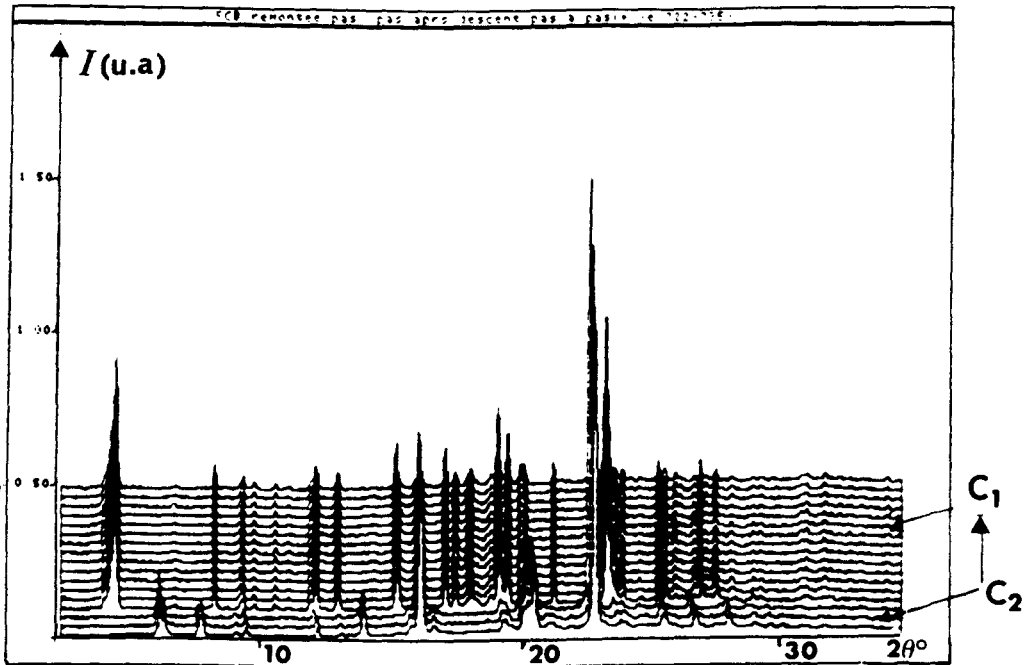


Figure I-10: Diagrammes de diffraction-X de 5CB, obtenus au chauffage à de la phase C2. Phases C2 et C1.

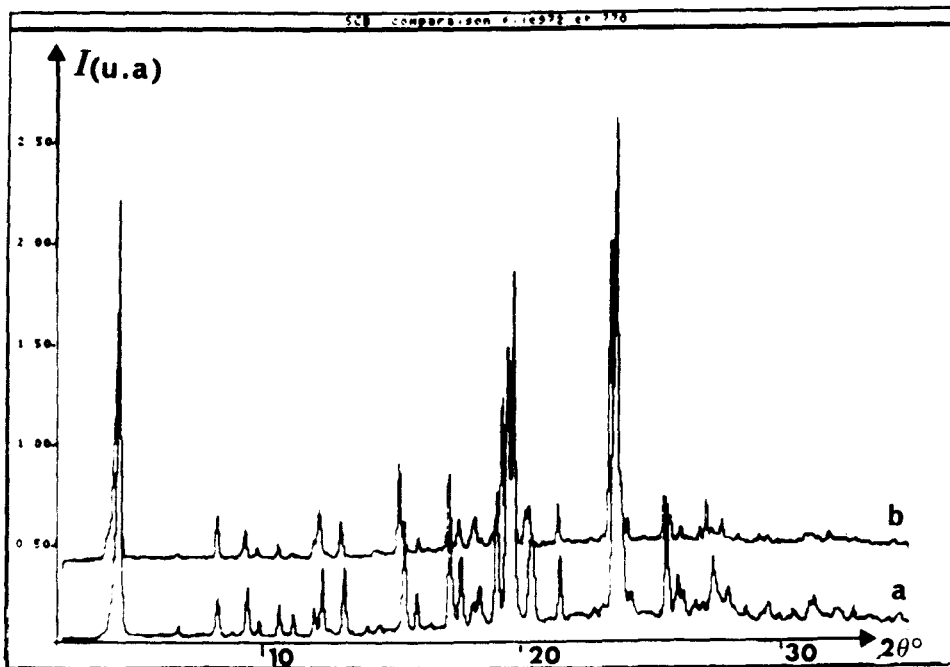


Figure I-11: Diagrammes de diffraction-X de 5CB, obtenus au chauffage
a) de la phase C0. b) de la phase C2.

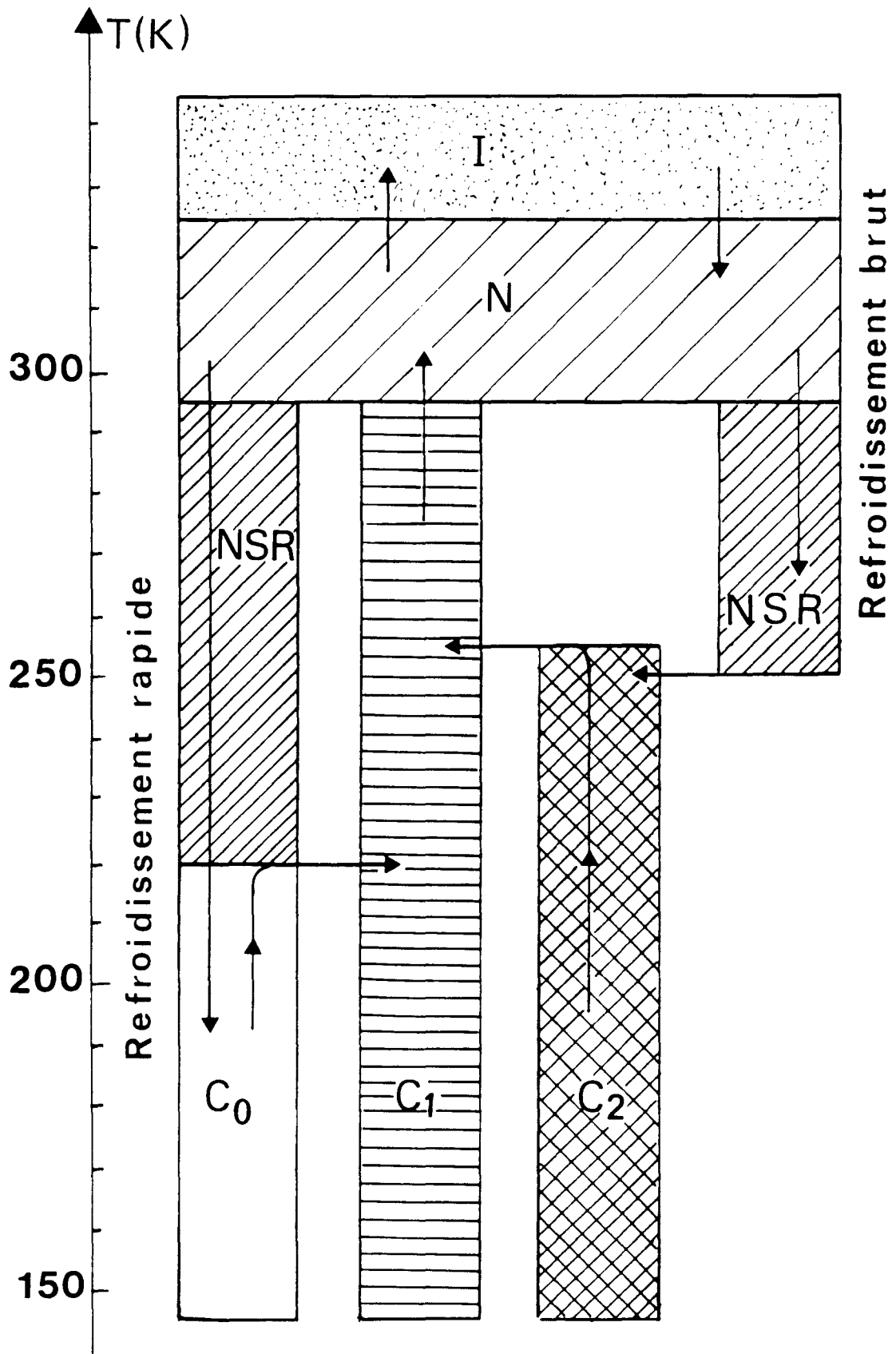


Figure I-12: Diagramme de phases symbolique de 5CB

Le réchauffement lent ($V_r \leq 5K/mn$) ou pas à pas, après une telle descente conduit à la transformation à 252K de la phase C2 en une phase cristalline (figure I-10). Le diagramme de cette phase est identique à celui de la phase C1 (figure I-11).

La phase C1 peut donc être obtenue soit par réchauffement de la phase gelée C0, soit par réchauffement de la phase C2.

Le diagramme de phases symboliques, donné en figure II-12, résume ces résultats

b) Mesures Calorimétriques par la DSC7, PERKIN-ELMER

Nos expériences réalisées à l'aide du DSC7, PERKIN-ELMER, confirment que la trempe donne une phase vitreuse (C0). Le réchauffement, à 20K/mn, de la phase trempée, conduit à un thermogramme représenté sur la figure I-13. Après la transition vitreuse vers 210K, on observe un pic exothermique, témoin de la transition du nématique surrefroidi (NSR) vers la phase C1 à 252K, puis le pic endothermique correspondant à la fusion solide-nématique à 305K. La fusion nématique -isotrope est détectée vers 325K.

Le réchauffement à 40K/mn, après une telle descente ne montre aucun saut de chaleur spécifique. Cependant, on observe un pic de recristallisation à 284K, suivie d'un pic de fusion solide-nématique vers 298K et un pic endothermique correspondant à la transition nématique-isotrope à 320K (figure I-14-b).

Par analogie avec l'analyse par diffraction-X, nous interprétons ces transitions par la cristallisation de la phase C2 au refroidissement, puis de la transition C2 vers C1 au réchauffement. Les différences de température, observées entre les deux techniques, s'expliqueraient par les différences de vitesse de refroidissement ou de chauffage

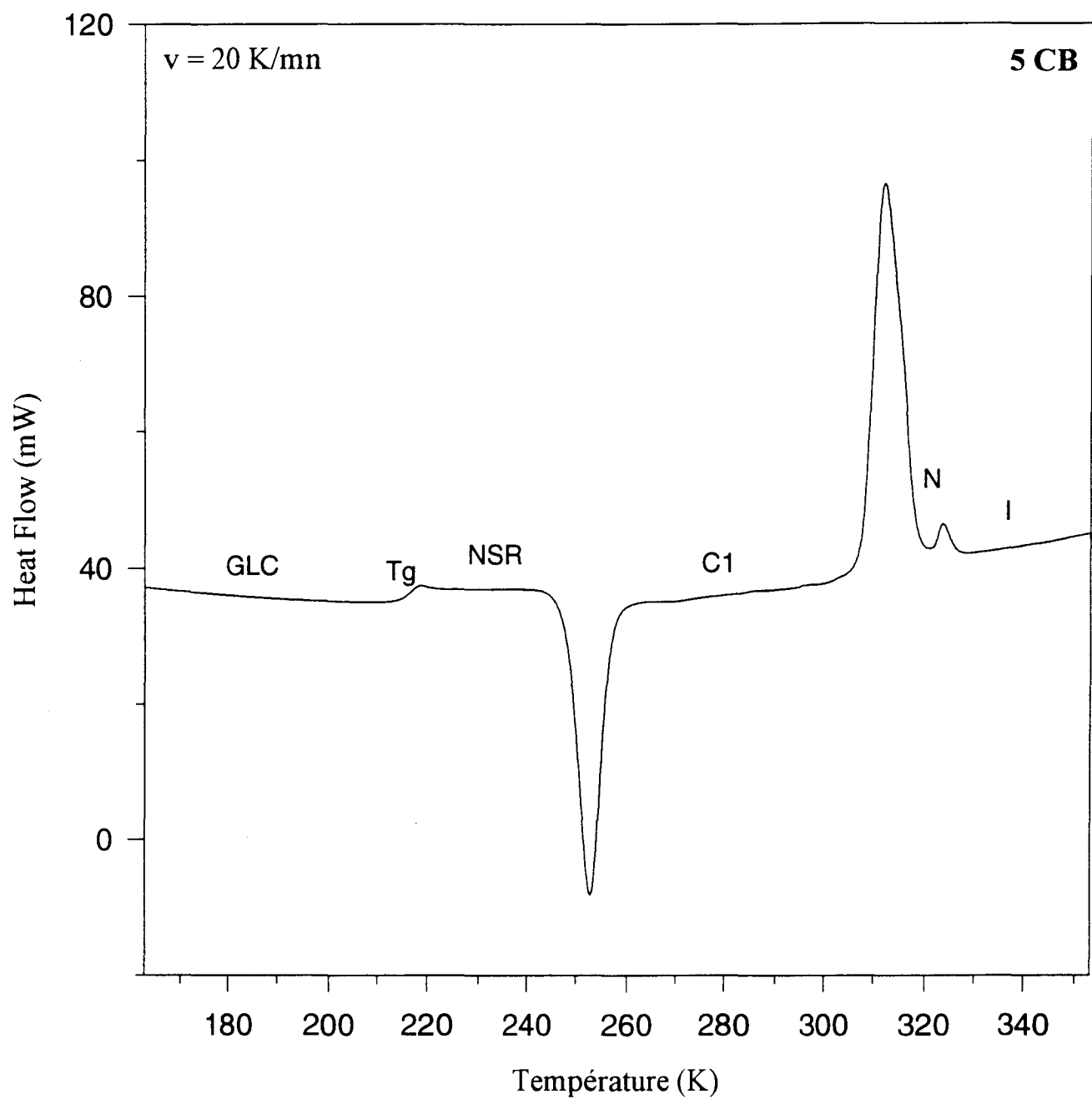


Figure I-13: Thermogramme de 5CB, obtenu au réchauffement après une trempe

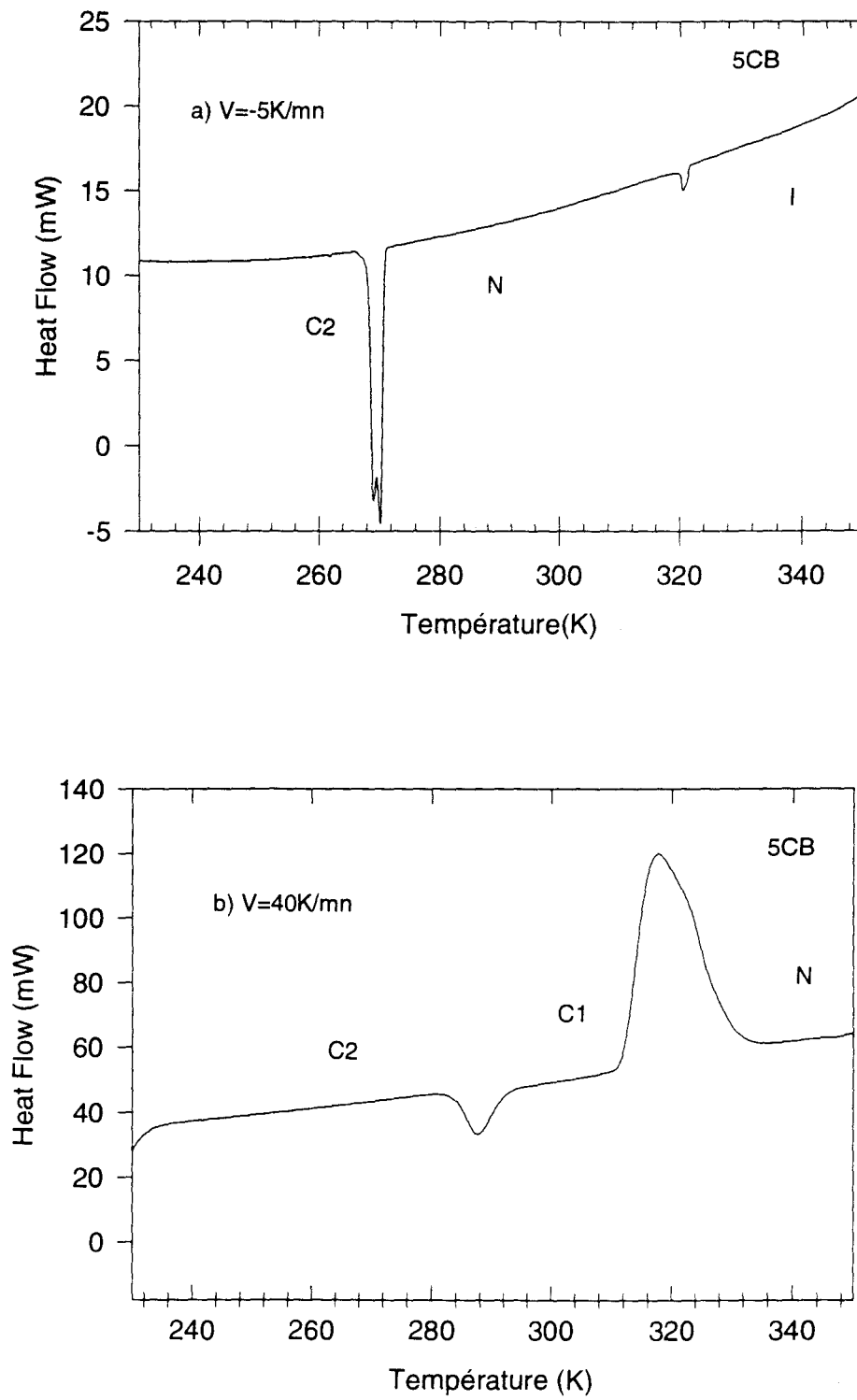


Figure I-14: Thermogrammes de 5CB:

a) descente lente à 2.5K/mn ; b) remontée à 40K/mn

Pour un refroidissement à une vitesse intermédiaire (20K/mn), dans un domaine de température $153\text{K} < T < 353\text{K}$, le thermogramme (figure I-15-a), montre un pic de cristallisation de la phase nématique vers 260K.

Après un tel refroidissement, le réchauffement, à 20K/mn, donne le thermogramme dessiné en figure I-15-b, qui montre une transition vitreuse, deux recristallisations: la première à 252K, la seconde à 280K. Vers 300K, on observe la fusion en phase nématique, puis, à 317K, la transition nématique-isotrope.

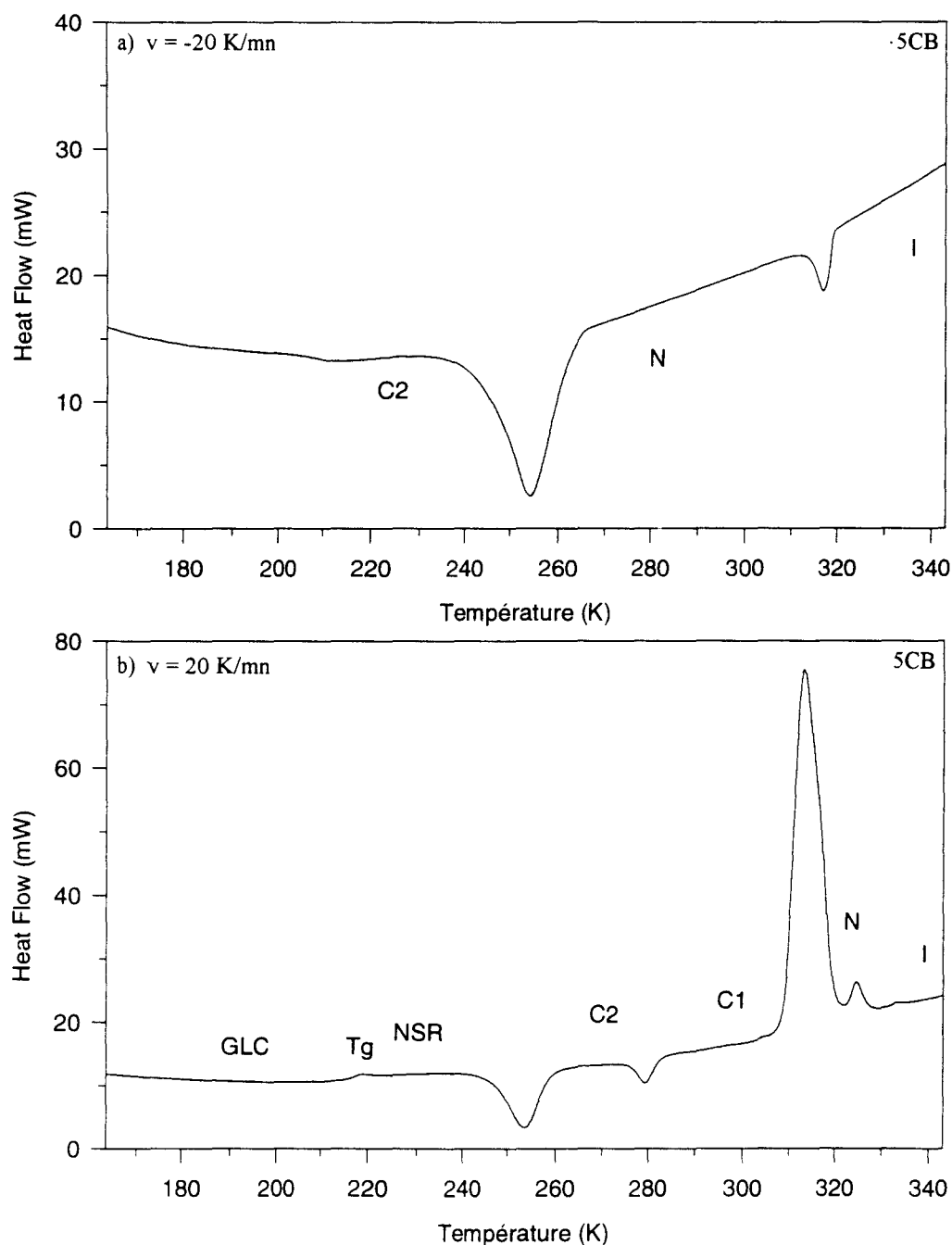


Figure I-15 Thermogrammes de 5CB:

a) descente à 20K/mn

b) remontée à 20K/mn

Une interprétation de ces résultats pourrait être la suivante:

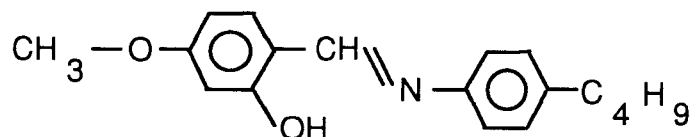
- le refroidissement à vitesse intermédiaire correspondrait à une cristallisation en phase C2 et à une trempe partielle en C0;
- le réchauffement ferait apparaître la transition vitreuse suivie d'une cristallisation en phase C1 à 252K, puis à 280K la transformation de la phase C2 (formée à la descente) en phase C1.

Une autre hypothèse serait de supposer que la présence de C2, cristallisé à la descente, provoquerait, au dessus de Tg la transformation du nématique surrefroidi en phase C2 à 252K puis la transformation de C2 (cristallisé à la descente et à la remontée) en phase C1 serait observé à 280K.

Ce traitement thermique à des vitesses intermédiaires ne peut être reproduit en diffraction-X et nous ne pouvons donc pas déterminer, avec certitude, quelles sont les phases cristallisées dans ce cas.

I-2-4) Polymorphisme de OHMBBA

On peut mentionner ici que la molécule de n-2-hydroxy-4-methoxy-benzilidène-4-butylaniline (OHMBBA) se différencie de celle de MBBA par la présence d'un groupement OH au niveau de l'anneau benzilidène (à la place d'un proton aromatique) comme l'indique le schéma ci-dessous:



Les divers traitements thermiques et les séquences de transformation des phases correspondantes de OHMBBA ont été établis par Elouatib [20] et sont résumés par le diagramme de phase de la figure I-16.

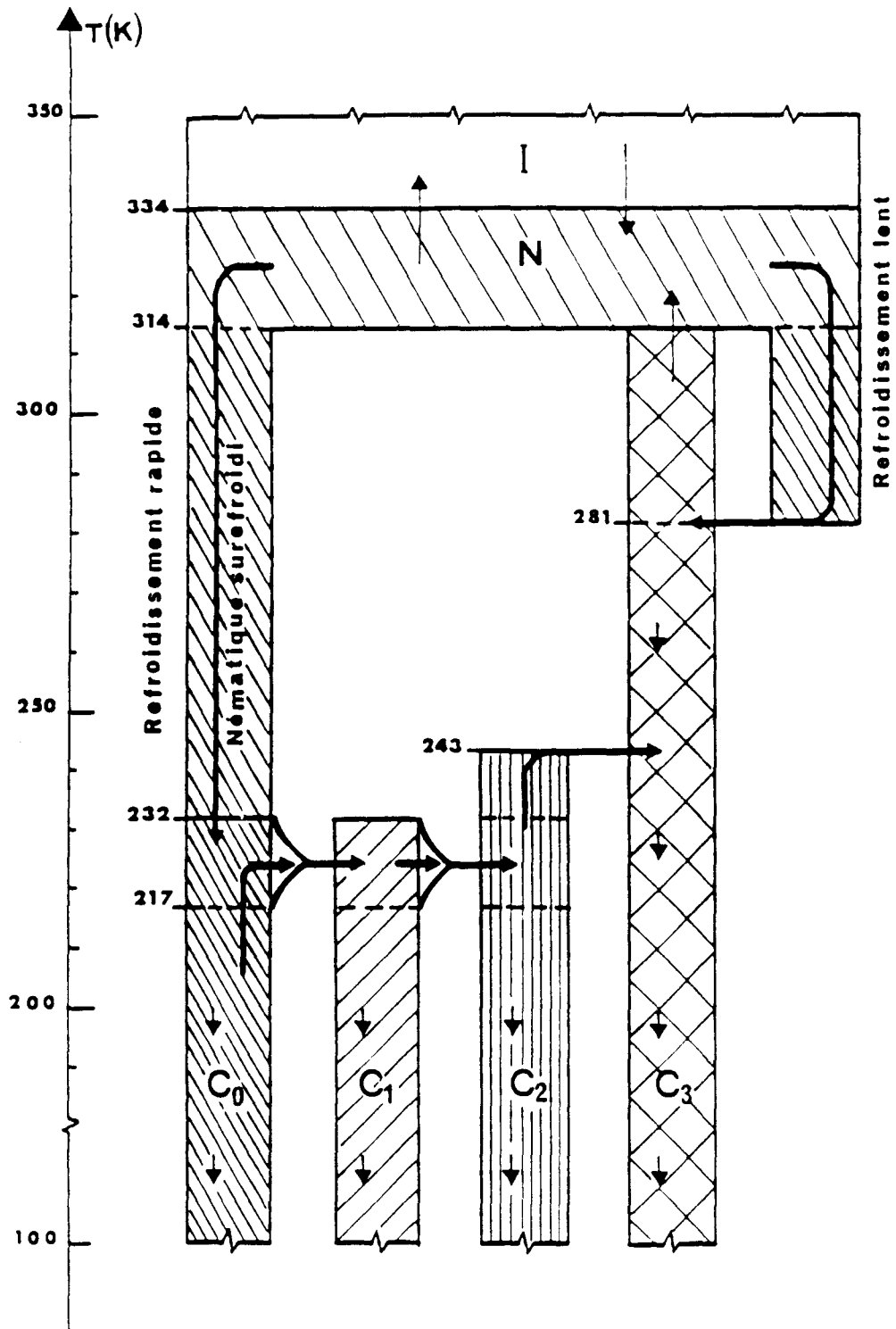


Figure I-16: Diagramme de phases symbolique de OHMBBA, [19]

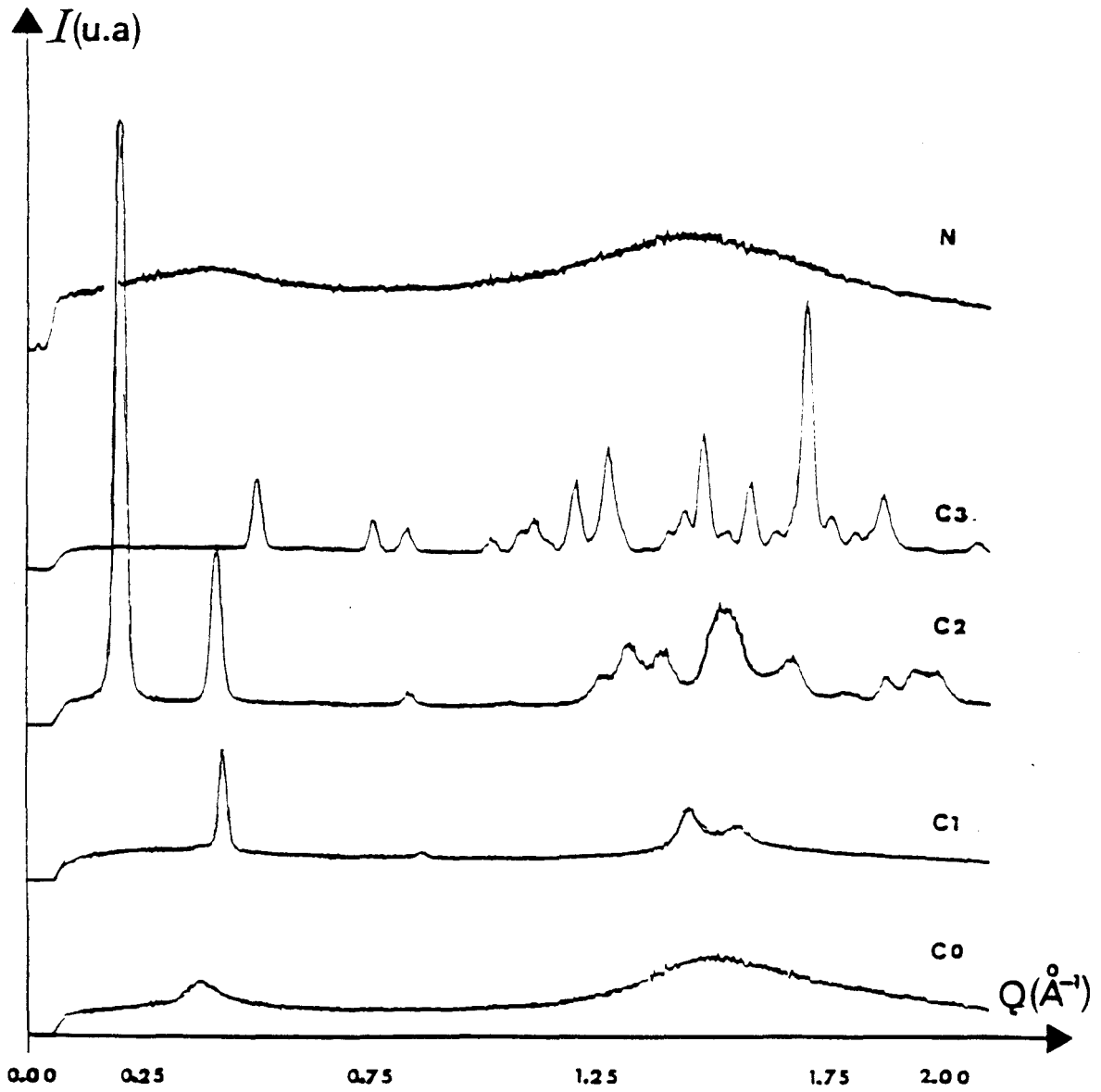


Figure I-17: Diagrammes de diffraction-X de la phase nématique N, de la phase nématique gelée C0 et des phases C1, C2 et C3, obtenus au réchauffement à de la phase C0, de OHMBBA[19].

La trempe de la phase nématique conduit à une phase nématique gelé C0. Le réchauffement de cette phase vitreuse conduit à deux phases métastables de type smectique, C1 puis C2, puis à la phase cristalline stable C3 . Cette dernière peut être cristallisée à partir de la phase nématique, par refroidissement lent. Les diagrammes de diffraction des différentes phases de OHMBBA sont représentés sur la figure I-17.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. BILLARD, J. C. DUBOIS, NGUYEN HUU TINH, A. ZANN:
Nouv. J. de Chim., **2**, 535, (1978)
- [2] P. G. DE GENNES:
The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, (1974)
- [3] A. TARDIEU, J. BILLARD:
J. de Phys., **37C**, 79, (1976)
- [4] F. HARDOUIN, A. M. LEVELUT, M. F. ACHARD, G. SIGAUD:
J. de Chim. Phys., **80**, 53, (1983)
- [5] V. K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA:
Tenth International Liquid Crystal Conf. York, (Juillet 1984)
- [6] V. K. DOLGANOV, M. GAL, N. KROO, L. ROSTA, E. F. SHEKA:
Mol. Cryst. Liq. Lett, **92**, 281, (1984)
- [7] L. ROSTA:
Mol. Cryst. Liq. Cryst, **127**, 195, (1985)
- [8] R. SHASHIDAR, G. VENKATESH:
J. de Phys., Colloque C3, Supplément au n°4, **40**, C3-396, (1979)
- [9] V. K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA, E. F. SHEKA, J. SZABON:
Mol. Cryst. Liq. Cryst, **127**, 187, (1985)
- [10] L. ROSTA, N. KROO, V. K. DOLGANOV, P. PACHER, V. G. SIMKIN, G. Y. TÖRÖK, G. PEPY:
Mol. Cryst. Liq. Cryst, **144**, 297, (1987)
- [11] G. PEPY, R. FOURET, M. MORE, L. ROSTA:
Physica Scripta, **39**, 485, (1989)
- [12] C. GORS, T. MANSARE, M. MORE, G. VERVEN:
Phase transformations in Quenched Liquid Crystals:
European Research Conference "The Dynamical Properties of Solids",
(XXIst European Symposium, Autrans, France, Sept 1991)

- [13] V. K. DOLGANOV, R. FOURET, C. GORS, M. MORE:
Phys. Rev. E**49**, **6**, 5230, (1994)
- [14] R. BOESE, M. YU. ANTIPIN, M. NUSSBAUMER, D. BLÄSER:
Liquid Crystals, Vol **12**, **3**, 431, (1992)
- [15] M. MORE, C. GORS, P. DEROLLEZ, J. MATAVAR:
Liquid Crystals, Vol **18**, **2**, 337, (1995)
- [16] L. ROSTA, V. K. DOLGANOV:
Mol. Cryst. Liq. Cryst, **146**, 77-87, (1987)
- [17] J. MATAVAR:
Thèse d'Université, Lille I (1996)
- [18] V. K. DOLGANOV, M. GAL, L. ROSTA, E. F. SHEKA, J. SZABON:
Liquid. Crystals , Vol **2**, **1**, 73, (1987)
- [19] A. ELOUATIB
Thèse d'Université, Lille I, n°381, (1989)
- [20] A. ELOUATIB, C. GORS, R. FOURET:
Liquid Crystals, Vol. **9**, n°**4**, 539, (1991)
- [21] J. HOWARD, A. J. LEADBETTER, M. SHERWOOD:
Mol. Cryst. Liq. Cryst. lett. **56**, 271, (1980)
- [22] A. J. LEADBETTER, R. M. RICHARDSON, C. N. COLLING:
J. de Phys, Colloque C1, Supplément au n°3, **36**, C1-37, (1975)

CHAPITRE II:
CARACTERISATION STRUCTURALE
ET
DYNAMIQUE MOLECULAIRE PAR RMN

La spectroscopie de RMN occupe par rapport aux autres méthodes spectroscopiques une position particulière de par la diversité des problèmes abordés et des techniques expérimentales réalisables.

A l'aide des relations empiriques établies entre les paramètres spectraux: déplacement chimique et couplage spin-spin (voir appendice B), on peut analyser la structure des molécules. L'étude du couplage spin-spin permet de déterminer les paramètres géométriques reliant les divers noyaux, la constante de couplage J dépendant du nombre et de la nature des liaisons, ainsi que des angles.

Pour un certain nombre de molécules (cas des cristaux liquides par exemple), l'allure des spectres (nombre et forme des raies) se modifient en fonction de la température. Cela dépend donc des processus dynamique et cinétique.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans une première partie, les dispositifs expérimentaux et leur principe général de fonctionnement utilisés pour nos expériences en RMN. Ensuite, nous exposerons les méthodes expérimentales et les résultats de l'analyse des caractéristiques structurale et dynamique moléculaire des systèmes désordonnés: MBBA, EBBA, 5CB et OHMBBA.

II-1)- Dispositifs expérimentaux

Pour effectuer nos expériences RMN, nous avons utilisé des spectromètres ou électroaimants avec des champs de 2.35T, 7.05T et 9.4T correspondant à 100MHz, 300MHz et 400MHz respectivement, pour la résonance du proton, utilisée souvent pour la description d'un spectromètre RMN. Tous ces instruments sont basés sur un aimant supraconducteur (solénoïde) refroidi par l'hélium liquide. Ils opèrent tous dans le mode à Transformée de Fourier pulsé (RMN en mode pulsé).

II-1-1)- ASX100 Bruker

Ce spectromètre offre de bonnes conditions expérimentales pour l'étude de la structure des spectres et la relaxation nucléaire dans les solides en général et dans les cristaux liquides, comme le MBBA, EBBA, OHMBBA et 5CB en particulier.

Les temps d'impulsion "radiofréquence" et les temps morts doivent être toujours très courts devant les temps de relaxation, notamment le temps T_2 .

Le spectromètre ASX100 Bruker, nous a permis de mesurer les signaux d'absorption à haute et basse température et de mesurer les temps de relaxation spin-réseau T_{1Z} du proton dans les différentes phases des échantillons des cristaux liquides mis à notre disposition.

II-1-2)- AS300 et ASX400 Bruker

Ces deux spectromètres servent essentiellement à l'étude de la structure des spectres et de la relaxation nucléaire des matériaux à l'état liquide. La courbe d'absorption enregistrée sur ce type d'appareil est identique à celle qu'on obtient sur le spectromètre ASX100 Bruker à l'état liquide. Nous n'avons effectué aucune mesure des temps de relaxation de nos échantillons liquides sur ce type d'instrument.

II-1-3) Principe général de fonctionnement d'un spectromètre par impulsions.

Dans les spectromètres par impulsions, et dans les spectromètres ASX100 et ASX400 en particulier, le champ magnétique statique \vec{B}_0 , aussi intense que possible, est créé au moyen d'une bobine supraconductrice S, immergée dans l'hélium liquide (4.2K) et parcourue par un courant électrique constant, dont la valeur varie de 30 à 50 ampères, selon le spectromètre. Ce champ magnétique statique \vec{B}_0 provoque un éclatement des niveaux d'énergie des spins de l'échantillon placé dans la bobine R de la sonde, elle-même placée au centre de l'électroaimant (bobine S) de la figure II-1. L'hélium liquide est isolé du milieu extérieur par deux couches concentriques contenant l'une un vide très poussée (10^{-6} Torr) et l'autre de l'azote liquide

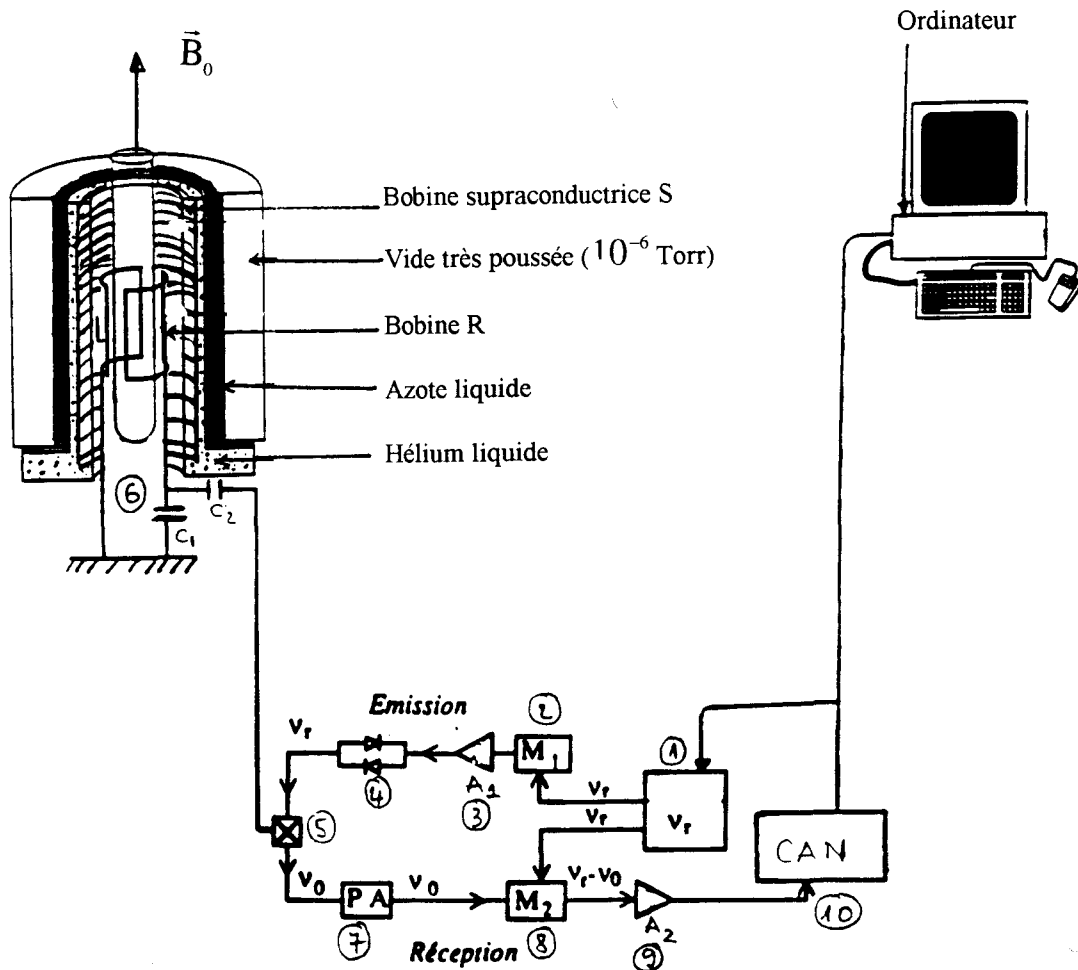


Figure II-1: Principe d'un spectromètre par impulsions en fonctionnement:

- 1- Source (synthétiseur de fréquence) du signal sinusoïdal
- 2- Modulateur M_1 de fréquence
- 3- Amplificateur de puissance
- 4- Diodes tête-bêche
- 5- Circuit de protection et de commutation du préamplificateur (PA)
- 6- Sonde, composée d'un circuit LC1, approximativement accordé à la fréquence ν_r , ($4\pi^2\nu_r^2LC_1 = 1$); la capacité C2 permet d'adapter l'impédance de l'ensemble (LC1, C2) à 50Ω purement résistif. L est le coefficient d'auto-induction de la bobine R.
- 7- Préamplificateur (PA)
- 8- Démodulateur M2 du signal
- 9- Amplificateur (A2) du signal démodulé
- 10- Convertisseur Analogique Numérique (CAN).

(77K), pour éviter son évaporation. Avec la technologie actuelle, on peut obtenir des champs magnétiques stables et homogènes de 14T convenant à des expériences de RMN.

Une source (synthétiseur de fréquence), fournit un signal sinusoïdal perpendiculaire à \vec{B}_0 à la fréquence ν_f ($\nu_f \approx \nu_0$). Ce signal est utilisé sous forme d'impulsions au moyen du modulateur M_1 contrôlé par l'ordinateur, puis, envoyé dans un amplificateur RF de puissance (A). Ce signal amplifié est ensuite appliqué à la sonde (impulsion radiofréquence).

Le passage de l'onde radiofréquence sélectionnée puis amplifiée dans une bobine d'émission de la sonde contenant l'échantillon permet de créer dans celui-ci le champ alternatif \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 . La même bobine sert également à la réception du signal temporel $S(t, \nu_0)$ correspondant au FID. Les diodes tête-bêche permettent d'isoler le circuit d'émission durant la phase de réception. La croix symbolise le circuit de protection et de commutation du préamplificateur (PA). Le signal radiofréquence d'intensité très faible est démodulé par rapport à la fréquence ν_f (fréquence porteuse) par le modulateur M_2 . Il est ainsi transformé en signal basse-fréquence BF ($\nu_f - \nu_0$), puis amplifié à nouveau par l'amplificateur (R). Après ce filtrage BF passe-bas- et cette amplification, le signal RMN est échantillonné, puis digitalisé au moyen d'un convertisseur analogique-numérique (CAN) et finalement traité par l'ordinateur comme le montre la figure figure II-1.

II-1-4)- Variations thermiques

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé un contrôleur de température de type BVT-1000 ou BVT-2000 Bruker associé au cryoaimant en fonctionnement (figure II-2). Ces deux appareils fonctionnent par réchauffement d'un gaz. Selon que l'on désire effectuer des expériences en haute température ou en basse température, le gaz est soit de l'air sec à température ambiante, soit de l'azote gazeux vers 90K. Dans les deux cas possibles, une résistance de chauffage est placée dans le tube d'arrivée du gaz comme le montre la figure II-2. Si on choisit de travailler en basse température, on place l'un des orifices de la canne dans le tube d'arrivée du gaz de la sonde, et, l'autre bout de la canne comportant une résistance d'un ohm est plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide. Le passage d'un courant dans cette

résistance permet par effet joule de transformer plus ou moins l'azote liquide en azote gazeux qui est acheminé vers l'échantillon placé dans la sonde. Avec ces deux appareils, nous avons pu réaliser des vitesses de refroidissement de l'ordre de 25 à plus de 40K/mn.

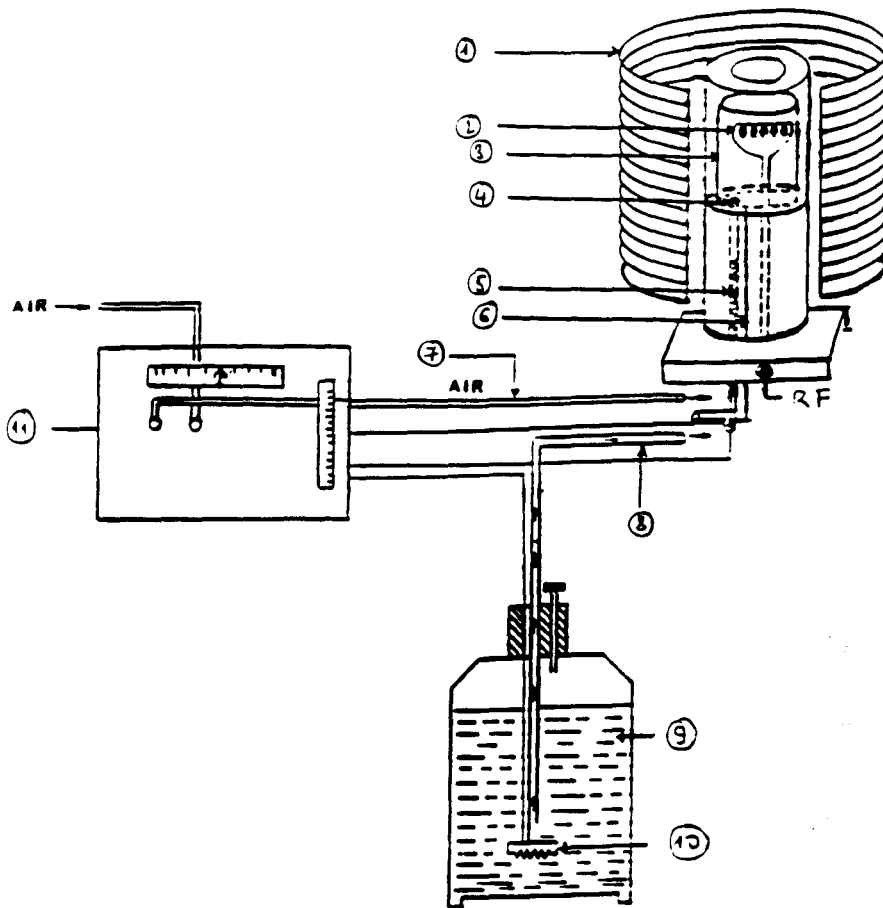


Figure II-2: Contrôleur de température; schéma de montage en fonctionnement:

- | | |
|---|---|
| 1- Bobine supraconductrice S; | 7- Conduite acheminant l'air gazeux; |
| 2- Bobine R de la sonde
contenant l'échantillon; | 8- Conduite acheminant l'azote gazeux |
| 3- Enceinte en verre pour
protection thermique; | 9- Récipient contenant l'azote liquide |
| 4- Orifice d'arrivée du flux gazeux; | 10- Résistante chauffante permettant
l'évaporation de l'azote liquide; |
| 5- Résistance de chauffe; | 11- Arrière contrôleur de la BVT-1000
(ou 2000). |
| 6- Thermocouple. | |

II-2)- Caractérisation structurale de mésogènes par RMN.

Cette partie constitue une des applications de la RMN à l'étude des milieux isotropes. L'utilisation de la RMN à haute résolution permet de déterminer la structure des molécules lorsqu'elles sont en phase liquide par l'analyse des déplacements chimiques et des couplages scalaires.

Nous allons présenter ici les principaux résultats obtenus en RMN du ^1H et du ^{13}C sur les cristaux liquides suivants: MBBA, EBBA, 5CB et OH-MBBA.

L'analyse des spectres de RMN haute résolution permettra d'obtenir des informations sur la structure de la molécule de ces composés mésogènes et de vérifier la pureté des produits synthétisés au laboratoire.

II-2-1)- Aspect expérimental

Les échantillons utilisés ont été achetés soit chez Aldrich Cheme Société, soit synthétisés au laboratoire par D.Prévoist. Pour les expériences de RMN, nous avons utilisé:

- des échantillons en tube scellés sous vide et dans ce cas le spectre de la phase isotrope a été enregistré à des températures comprises entre 320K et 360K;
- des échantillons pour lesquels la phase isotrope a été étudiée en présence d'un solvant (deutériochloroforme: CDCl_3) afin de pouvoir enregistrer le spectre directement à température ambiante. Ce solvant ne donne aucun signal en ^1H . Par contre en RMN du ^{13}C , le carbone du solvant résonne à 77.7ppm, ce qui permet de calibrer le spectre du ^{13}C .

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés à 100, 300 et 400MHz en utilisant le programme d'impulsion Onecycle décrit en Appendice C. La durée de l'impulsion radiofréquence (rf) est de 1.1 μs pour des enregistrements à 100MHz et de 9 μs pour ceux à 300 et 400MHz. Le temps de recyclage est de l'ordre de 5s.

En RMN du ^{13}C , nous avons utilisé le même programme d'impulsion en effectuant dans certains cas un découplage des protons pendant l'acquisition du FID. Ce découplage permet d'éliminer l'effet du couplage J entre les ^1H et les ^{13}C , ce qui simplifie considérablement le spectre.

II-2-2) Caractérisation des spectres de RMN de MBBA

II-2-2-1) Spectres de RMN du ^1H

Afin de faciliter l'analyse des spectres de RMN du ^1H , la structure de la molécule de MBBA est développée schématiquement suivant la figure II-3 [1].

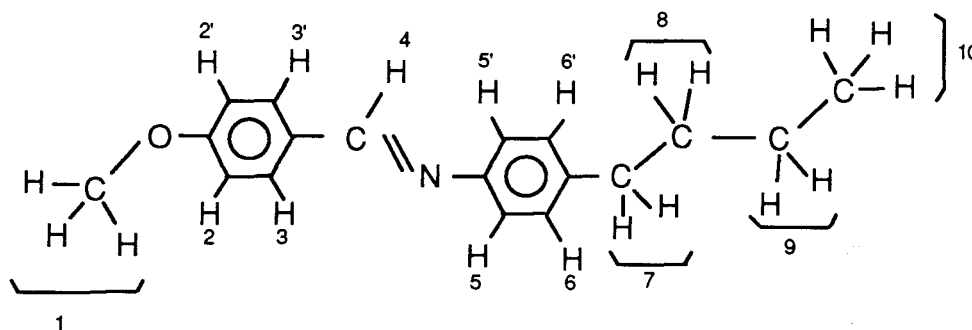


Figure II-3: Structure de la molécule de MBBA.

La molécule possède la formule brute: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$. Les protons du méthoxy portent le numéro 1. Les numéros 2 (2') et 3 (3') désignent les protons ortho et méta respectivement, dans l'anneau benzilidène. Le proton du méthine est noté par 4. Les protons ortho et méta du noyau aniline sont désignés par 5 (5') et 6 (6'). Les numéros 7, 8, 9 représentent les protons des groupements méthylènes et le numéro 10 les protons du méthyle de la chaîne butyle.

Le spectre de RMN du proton de MBBA en phase isotrope à la température de 330K mesuré à 300MHz est représenté sur la figure II-4. Les structures fines qui sont apparues sur

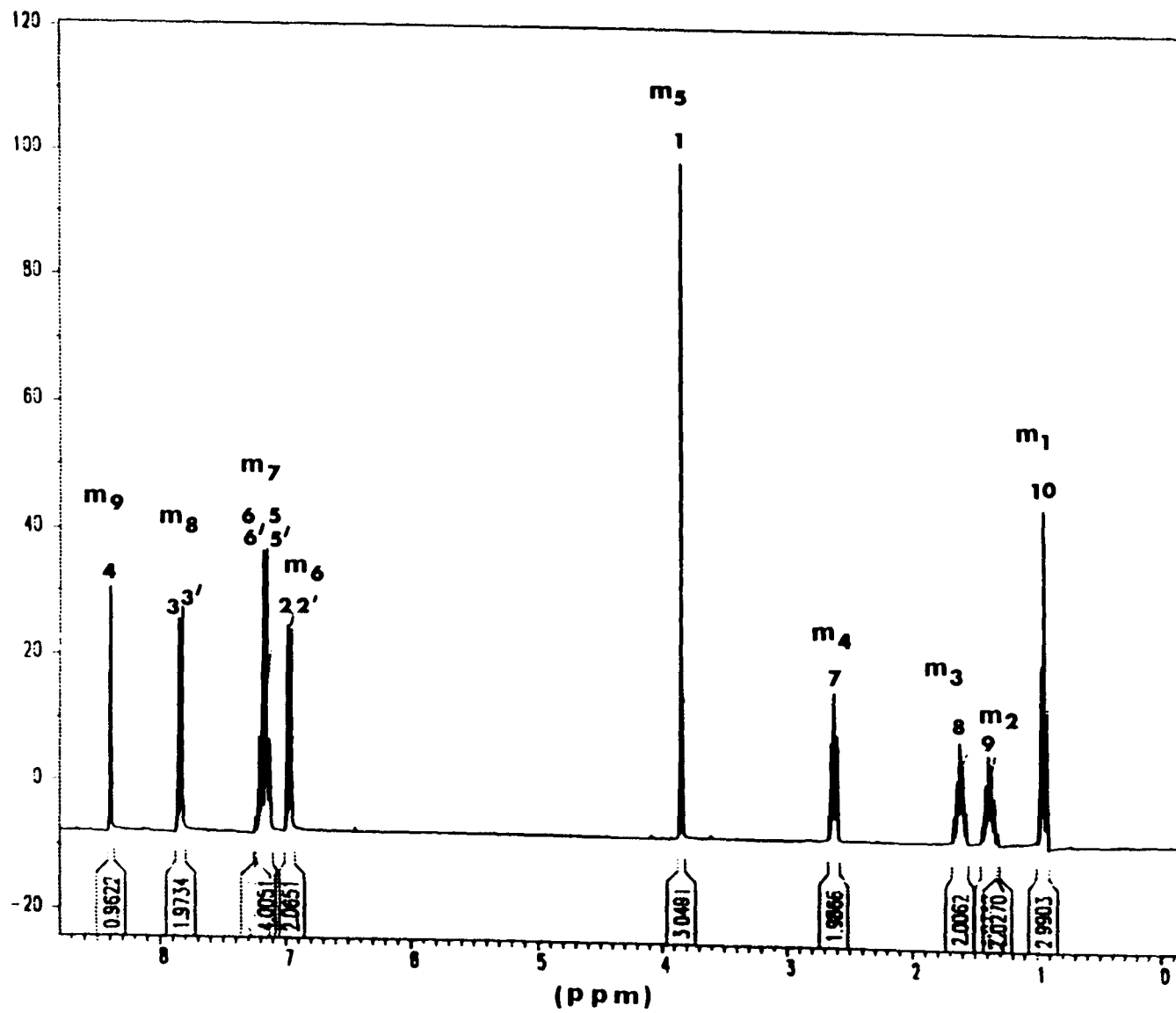


Figure II-4: Spectre de RMN du ^1H à 300MHz de MBBA en phase Isotrope

ce spectre sont dues aux couplages J entre des protons proches voisins. Grâce à la très bonne résolution spectrale (0.05Hz) une détermination précise des déplacements chimiques et des constantes de couplage J est possible.

a) Intégration du signal de résonance

Le spectre de RMN du proton de MBBA montré sur la figure II-4, est caractérisé essentiellement par neuf massifs. L'utilisation du logiciel WINNMR, permet de déterminer au moyen des courbes intégrales (tracés en escaliers) le nombre de protons correspondant à chaque massif. Les valeurs obtenues pour chaque massif sont reportées sur la figure II-4. Les massifs sont désignés par m_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 9$). La somme des intensités des courbes d'intégration pour l'ensemble des massifs est $\sum_{i=1}^9 m_i = 21.1$. Ce qui est en bon accord avec le nombre total de protons dans la molécule de MBBA. On en déduit pour chaque massif le nombre de protons correspondant:

$$m_1 = m_5 = 3 \text{ } ^1\text{H}; \quad m_2 = m_3 = m_4 = m_6 = m_8 = 2 \text{ } ^1\text{H};$$

$$m_7 = 4 \text{ } ^1\text{H}; \quad m_9 = 1 \text{ } ^1\text{H}.$$

On retrouve bien le fait qu'il y a deux groupes CH_3 et cinq groupes CH_2 .

b) Attribution des massifs

L'assignement des pics a été effectué conformément à la structure de la molécule indiquée sur la figure II-1.

b-1)- Groupement méthyle (CH_3).

Les trois protons d'un groupe méthyle (CH_3) sont magnétiquement équivalents. Deux noyaux sont dits magnétiquement équivalents s'ils ont même déplacement chimique et sont également couplés à tous les autres noyaux d'un groupe voisin de la molécule. Ils participent au

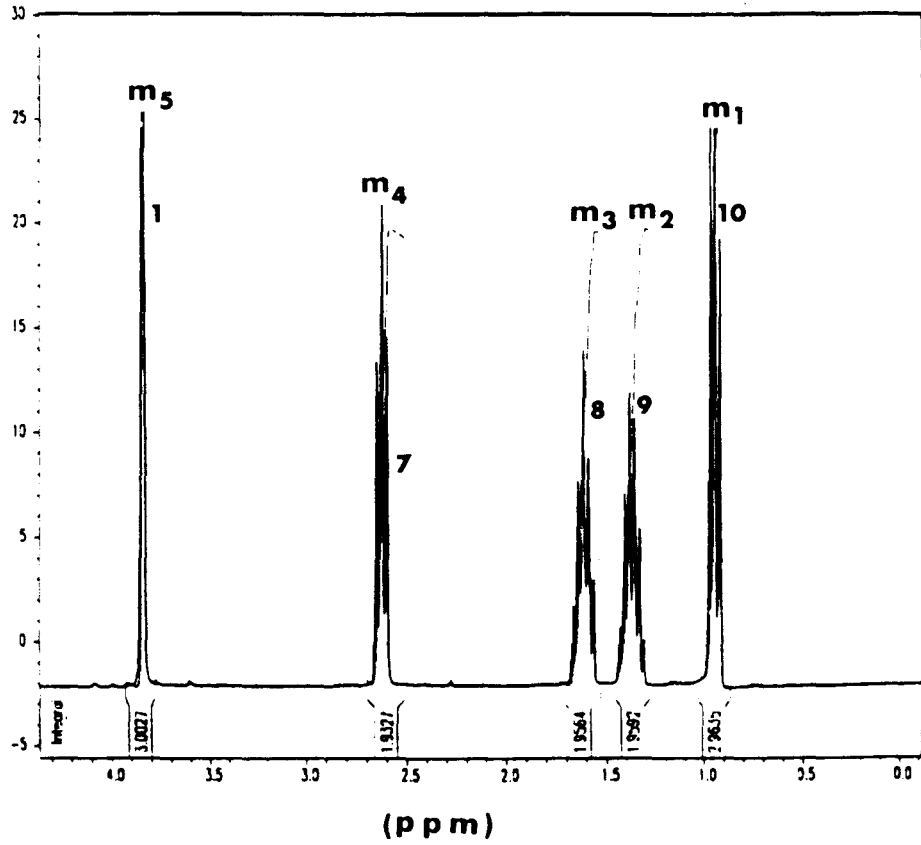


Figure II-5: Spectre étalé de RMN du proton à 300MHz du méthoxy et de la chaîne n-butyle de MBBA en phase isotrope

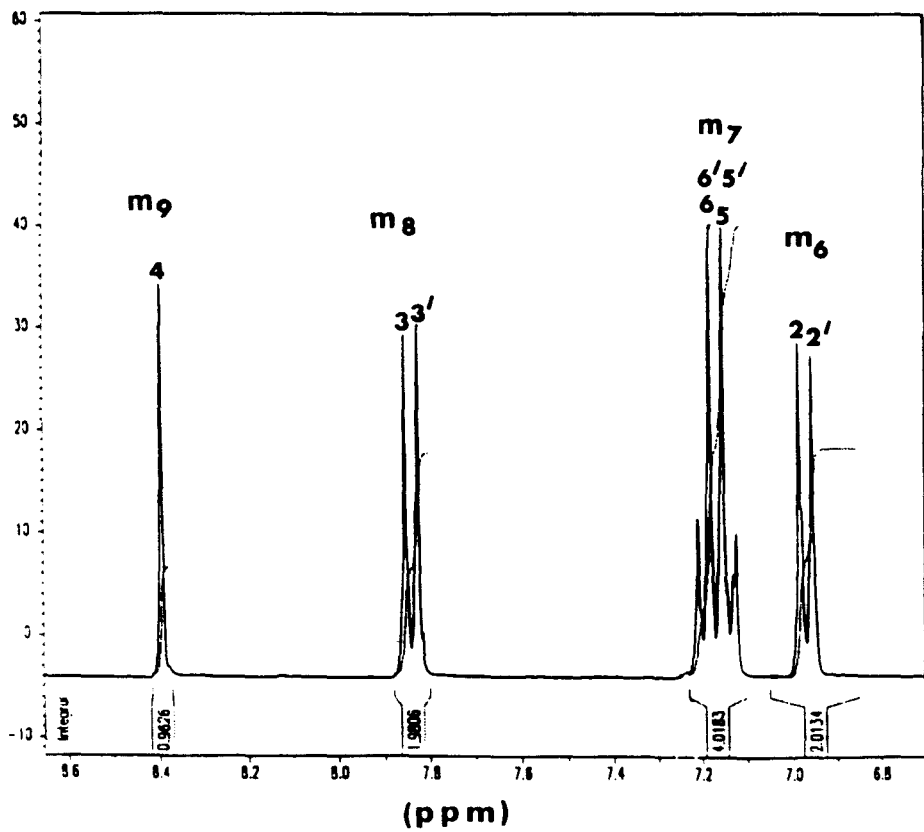


Figure II-6: Spectre étalé de RMN du proton à 300MHz des cycles benzénique et du méthine de MBBA en phase isotrope

même signal sur le spectre de RMN. En utilisant la règle de Schoolery [2], on obtient pour les trois protons du méthyle (10) de la chaîne butyle un déplacement chimique de $\delta = 0.9\text{ppm}$. Ceux du groupe méthoxy (1) résonnent à $\delta (\text{CH}_3\text{-OPh}) = 3.7\text{ppm}$.

Expérimentalement on observe bien, (figure II-5):

- A 0.9ppm , un triplet correspondant aux trois protons du méthyle (10) de la chaîne butyle. Ces trois protons du méthyle (10) sont couplés avec les deux protons du méthylène voisin, donnant ainsi naissance à un triplet, dont les raies d'intensité 1:2:1 sont séparées par $7.32(\pm 0.06)\text{Hz}$.
- A 3.85ppm , un pic correspondant aux trois protons du méthoxy (1). Ce méthyle n'ayant pas de proton proche voisin, il apparaît sous la forme d'un singulet avec un fort déblindage (augmentation de δ) dû à la présence d'un atome d'oxygène.

b-2)- Groupes méthylènes (CH_2)

Les déplacements chimiques des protons du groupe méthylène (CH_2) calculés, en appliquant les formules empiriques et tables de déplacements chimiques [2, 3, 6], sont les suivants: $\delta (7) = 2.55\text{ppm}$; $\delta (8) = 1.55\text{ppm}$; $\delta (9) = 1.25\text{ppm}$. L'écart entre leurs fréquences de résonance (déplacements chimiques) étant grand par rapport à leur constante de couplage mutuel ($|\nu_i - \nu_j| \gg J_{ij} \approx 7.9\text{Hz}$), les noyaux sont dits faiblement couplés et le spectre de RMN correspondant est du premier ordre. Dans ce cas le spectre comporte un certain nombre déterminé de raies dont on peut prévoir l'intensité à l'aide du triangle de Pascal [3].

Ces valeurs permettent de repérer sur le spectre expérimental (figure II-5), les protons des groupes méthylènes de MBBA. Ainsi on trouve:

- A 1.3ppm , un sextuplet qui peut s'expliquer par l'influence des trois protons du méthyle (10) et deux protons du méthylène (8). L'espacement des raies est constant: $J = 7.32\text{Hz}$.
- A 1.6ppm , un quintuplet, d'intensités relatives: 1:4:6:4:1 dont les raies sont séparées par 7.57Hz . Son apparition est due à l'influence des quatre atomes d'hydrogènes des méthylènes (7) et (9) voisins.

- A 2.6ppm, un triplet correspondant à deux protons. L'interaction de couplage ($J=7.57\text{Hz}$) d'un atome d'hydrogène du méthylène (7) avec les deux protons du méthylène (8) voisin a donné naissance à trois raies. Le fort déblindage de ce groupe de méthylène (7) est dû au fait qu'il est au voisinage d'un cycle benzénique.

b-3) Cycles benzéniques.

Les protons des cycles benzéniques résonnent vers 7ppm. En utilisant les tables des déplacements chimiques et des constantes de couplages J [2, 3, 6], on obtient les déplacements chimiques des protons des anneaux aromatiques de MBBA:

$$\delta(2) = \delta(2') = 6.95\text{ppm}; \delta(3) = \delta(3') = 7.45\text{ppm};$$

$$\delta(5) = \delta(5') = 7.21\text{ppm}; \delta(6) = \delta(6') = 7.27\text{ppm}.$$

On remarque que les déplacements chimiques des protons 5(5') et 6(6') sont très proches et on a donc affaire à un système de noyaux fortement couplés [$(\nu_i - \nu_j) \approx 3 \text{ à } 5\text{J}$], ce qui doit donner un spectre de deuxième ordre.

Avec l'aide de ces valeurs on peut analyser le spectre expérimental (figure II-6) suivant plusieurs hypothèses. Celle que nous avons retenue est confirmée par la suite par l'analyse du spectre COSY ^1H , ^1H .

* A $\delta_{\text{exp}}(2(2')) = 6.95\text{ppm}$, il existe un doublet de deux protons, séparés par $J=8.79\text{Hz}$.

L'apparition de ce doublet est dû au couplage J d'un proton en position meta avec un proton en ortho qui donne $J \approx 8\text{Hz}$, [2].

* Pour $\delta_{\text{exp}}(3) = \delta_{\text{exp}}(3') = 7.85\text{ppm}$, il correspond un doublet de deux protons ortho de l'anneau aniline.

* A $\delta_{\text{exp}}(5(5')) = 7.15$ et $\delta_{\text{exp}}(6(6')) = 7.20\text{ppm}$, il apparaît un quadruplet correspondant à quatre protons. On peut expliquer l'apparition de ce quadruplet par le fait que les doublets 5(5') et 6(6') séparés chacun par 8.42Hz ont des déplacements chimiques très proches. Il en ressort que le spectre est bien du deuxième ordre et qu'il se compose de quatre pics, qui sont disposés symétriquement par rapport au centre $(\nu_5 + \nu_6)/2$. Le système de couplage correspondant est de type AB (figure II-7). Les raies externes de ce spectre AB ont des intensités faibles par

rapport aux raies centrales. Cette déformation du quadruplet (distorsion d'intensité appelée effet de toit) est due aux effets dits du second ordre provenant de la faible différence des fréquences de résonance $\nu_5 - \nu_6 = \nu_{5'} - \nu_{6'} = {}^3J_{5-6} = {}^3J_{5'-6'} \approx 8.42\text{Hz}$.

L'attribution des signaux liés aux protons (5,5' et 6,6') du noyau aniline paraît complexe du fait de la faible différence de fréquence qui les sépare. Pour simplifier ce problème et vérifier que l'assignement des pics a été effectué avec exactitude, nous avons eu recours à la spectroscopie de COSY bidimensionnelle de déplacement ${}^1\text{H}$, ${}^1\text{H}$ [2]. Celle-ci permet de reconnaître dans le spectre considéré toutes les relations de voisinage entre les noyaux couplés.

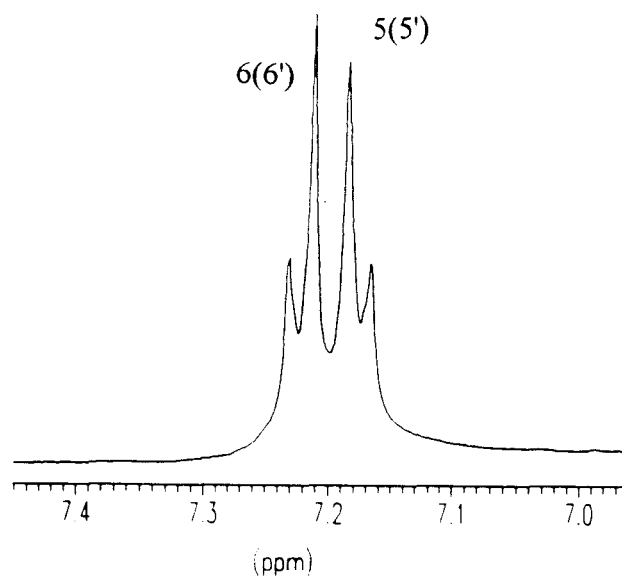


Figure II-7: Partie du spectre étalé des protons 5(5') et 6(6') du noyau aniline de MBBA.

b-4) Groupe méthine(CH)

Dans le spectre de la figure II-6, il reste un singulet à $\delta_{\text{exp}} = 8.40\text{ppm}$, qui correspond donc au proton isolé du CH.

En résumé les valeurs des déplacements chimiques et les constantes de couplage $J^{\text{H-H}}$ correspondant à la molécule de MBBA sont indiquées dans les tableaux II-1-a et II-1-b.

Déplacements chimiques expérimentaux (δ_{exp}) en ppm	Massifs et groupements chimiques	Couplage $J_{H_a H_b}^i$ expérimental [Hz]	Couplage $J_{H_a H_b}^i$ théorique en Hz d'après la référence [2]
0.9	triplet \leftrightarrow CH ₃	$J_{10-9} = 7.32$	7 à 8
1.3	sextuplet \leftrightarrow CH ₂	$J_{9-10} = 7.32$	7 à 8
1.6	quintuplet \leftrightarrow CH ₂	$J_{9-8} = 7.32$	5 à 10
		$J_{8-7} = 7.57$	5 à 10
2.6	triplet \leftrightarrow CH ₂	$J_{8-7} = 7.57$	5 à 10
3.85	singulet \leftrightarrow CH ₃	Isolé	

Tableau II-1-a: Constantes de couplage J expérimentales et théoriques des protons de la chaîne n-butyle de MBBA.

Déplacements chimiques expérimentaux (δ_{exp}) en ppm	Massifs et groupements chimiques	Couplages $J_{H_a H_b}^i$ expérimentaux [Hz]	Couplages $J_{H_a H_b}^i$ théoriques en Hz d'après la référence [2]
6.95	doublet \leftrightarrow 2-CH	$J_{2-3} = J_{2'-3'} = 8.79$	5 à 9
7.2	doublet \leftrightarrow 4-CH	$J_{5-6} = J_{5'-6'} = 8.42$	5 à 9
7.85	doublet \leftrightarrow 2-CH	$J_{2-3} = J_{2'-3'} = 8.79$	5 à 9
8.40	CH isolé		

Tableau II-1-b: Constantes de couplage J expérimentale et théorique des protons des cycles benzéniques de MBBA.

b-5) Expérience de COSY-Corrélation bidimensionnelle du déplacement ^1H , ^1H de MBBA.

Dans cette expérience RMN bidimensionnelle [2], les fréquence de résonance et les fréquences de couplage spin-spin qu'il est difficile de distinguer à priori dans un spectre de RMN unidimensionnel conventionnel, peuvent être représentées sur deux axes de fréquence distincts et ainsi déterminés. Les déplacements chimiques s'y rencontrent sur les deux axes de fréquences. Les signaux nommés pics d'intersection indiquent les noyaux qui sont couplés entre eux. L'expérience sert donc, à l'aide des pics d'intersection à découvrir des relations de voisinage entre noyaux et par conséquent à obtenir des informations sur la structure moléculaire.

Parmi les diverses séquences de COSY [2], nous avons utilisé la variante: COSY-90°. Elle consiste uniquement en deux impulsions de $\frac{\pi}{2}$, séparées par un temps d'évolution t_1 comme l'indique la figure II-8.

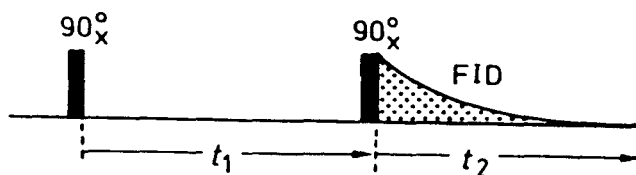


Figure II-8: Séquence d'impulsion COSY-90° [2]

Pour un système AX, on obtient alors dans le spectre 2D sur la diagonale les signaux appelés pics diagonaux centrés respectivement sur les coordonnées ν_A, ν_A et ν_X, ν_X , aussi comme éléments non diagonaux les pics d'intersection centrés en ν_A, ν_X et ν_X, ν_A . Ils indiquent que les noyaux A et X sont couplés entre eux.

La figure II-9 représente le spectre de RMN COSY de corrélation bidimensionnelle du déplacement ^1H , ^1H de MBBA. Les taches observées permettent une attribution directe des

protons voisins. On observe des pics de faible intensité entre les signaux 2,2' et 4; 3,3' et 4. Ce qui montre que les noyaux des protons (2,2' et 3,3') de l'anneau benzilidène sont faiblement couplés au proton du méthine. L'intensité des signaux d'intersection entre les protons 2, 3 et 3', 3' est élevée; ce qui prouve bien que ces noyaux sont fortement couplés entre eux. Les figures II-10 et II-11 représentent les spectres agrandis de COSY-2D de la chaîne -n butyle et des protons des cycles benzéniques et du méthine respectivement. Le fait que l'on observe pas de taches de corrélation entre les protons 6 et 6', 5 et 5', 2 et 2', 3 et 3' confirme l'hypothèse d'attribution du spectre -1D proton.

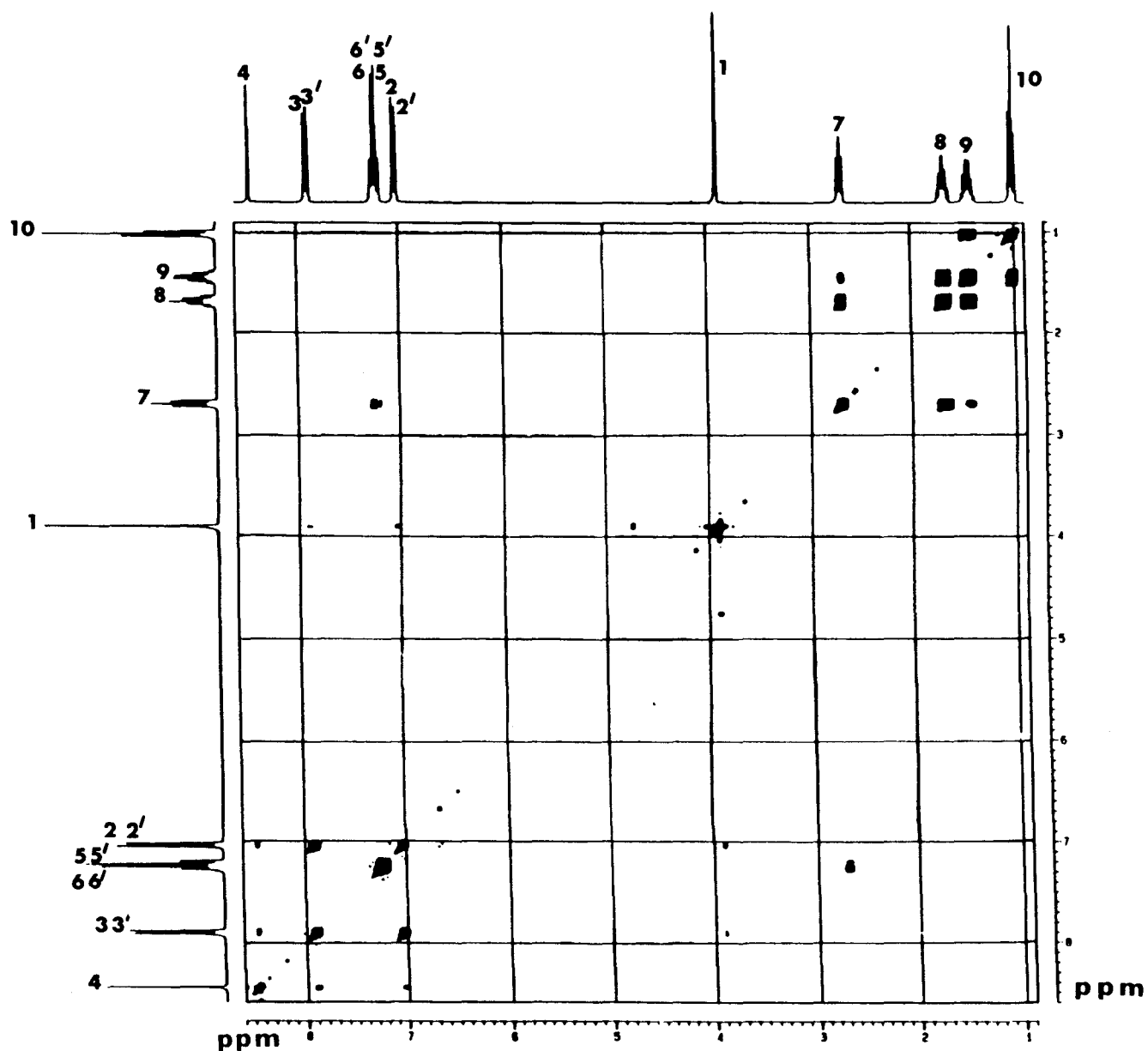


Figure II-9: Spectre COSY- ¹H, ¹H à 300MHz de MBBA

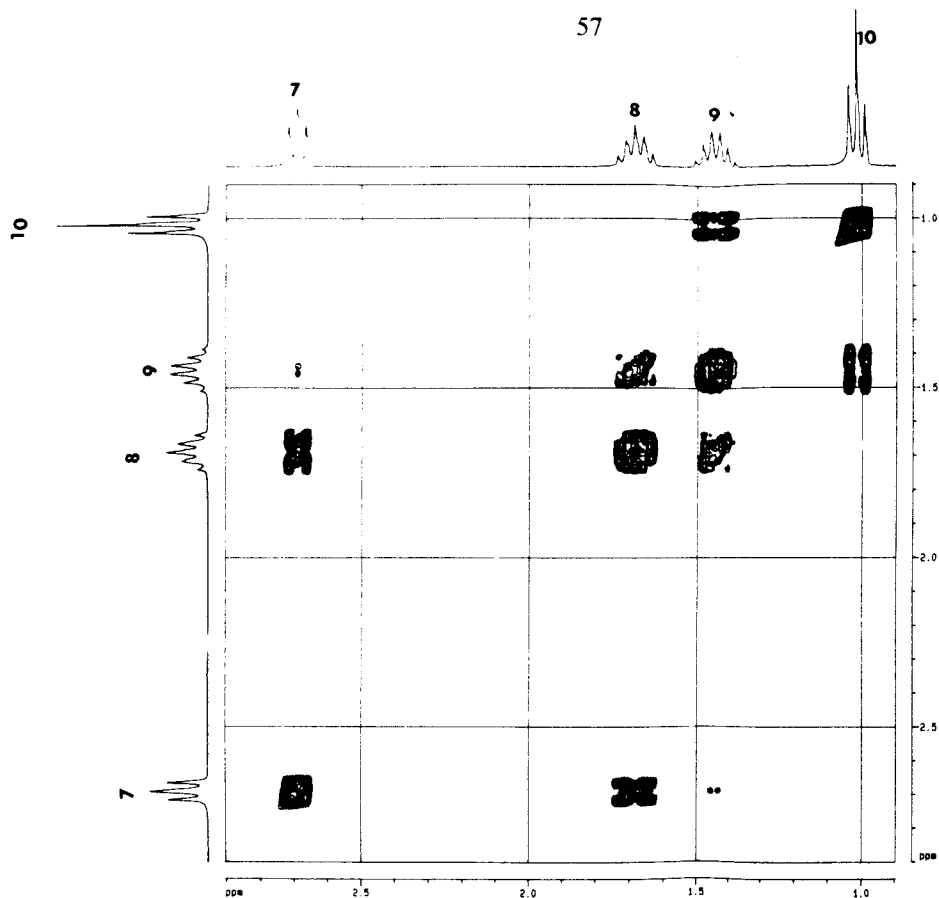


Figure II-10: Spectre agrandi COSY-¹H, ¹H à 300MHz du méthoxy et de la chaîne n-butyle de MBBA.

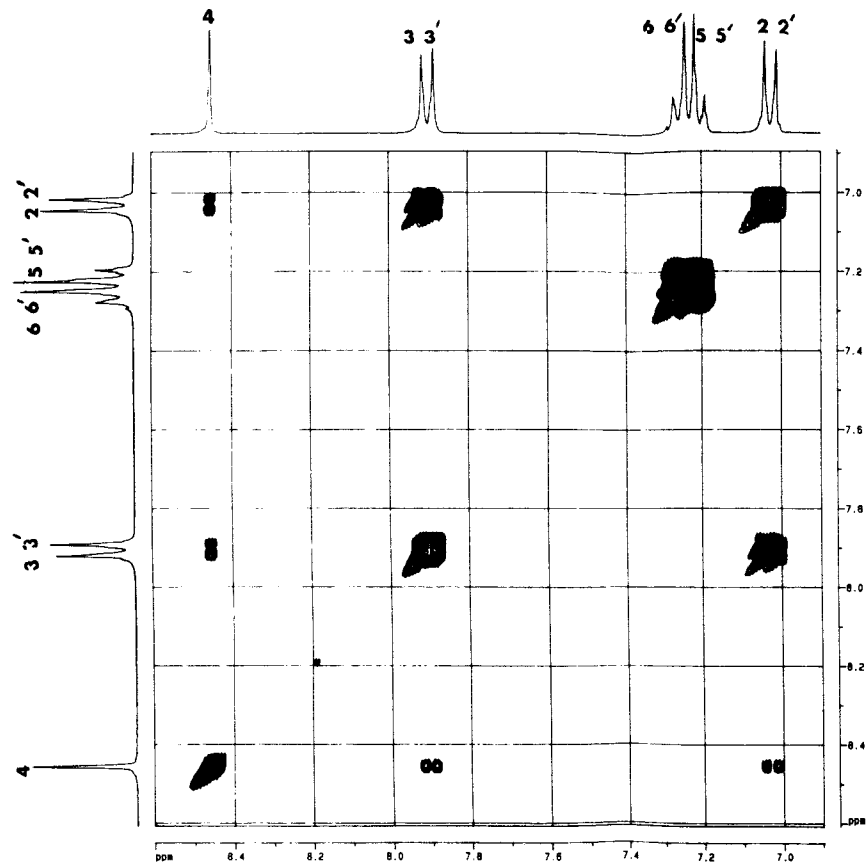


Figure II-11: Spectre agrandi COSY-¹H, ¹H à 300MHz des cycles benzéniques et du méthine de MBBA.

II-2-2-2) Spectres de RMN du ^{13}C .

Nous avons enregistré les spectres de RMN du ^{13}C avec et sans découplage des protons à l'aide des spectromètres AS300 et ASX400 Bruker, à la température de 320K.

Pour simplifier l'interprétation des spectres, nous avons réécrit le schéma de structure de MBBA en désignant seulement les différents carbones qui constituent la molécule, comme le montre la figure II-12.

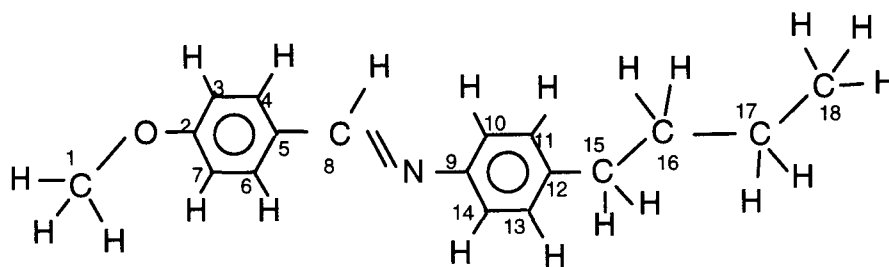


Figure II-12: Schéma de la structure de MBBA:

C_1 : Carbone du groupe méthoxy

C_3 et C_7 , C_4 et C_6 , C_{10} et C_{14} , C_{11} et C_{13} : désignent les paires de ^{13}C des cycles benzéniques. C_8 : indique le carbone du méthine.

C_2 , C_5 , C_9 et C_{12} : sont des carbones des benzènes substitués.

C_{15} , C_{16} , C_{17} et C_{18} représentent les carbones de la chaîne n- butyle

Sur la figure II-13, nous avons représenté le spectre de RMN du ^{13}C couplé-protons de la molécule de MBBA. Elle indique clairement les signaux des CH_3 , CH_2 et CH . L'avantage qu'offre ce spectre est lié au fait qu'il permet de connaître le nombre de protons liés à chaque type de carbone non équivalent. En effet, l'abondance naturelle du ^{13}C étant très faible, on ne peut observer que le couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$.

Le spectre de RMN du ^{13}C de MBBA découplé -protons est indiqué sur la figure II-14. Dans ce cas, les pics se présentent sous la forme de singulet correspondant aux différents ^{13}C

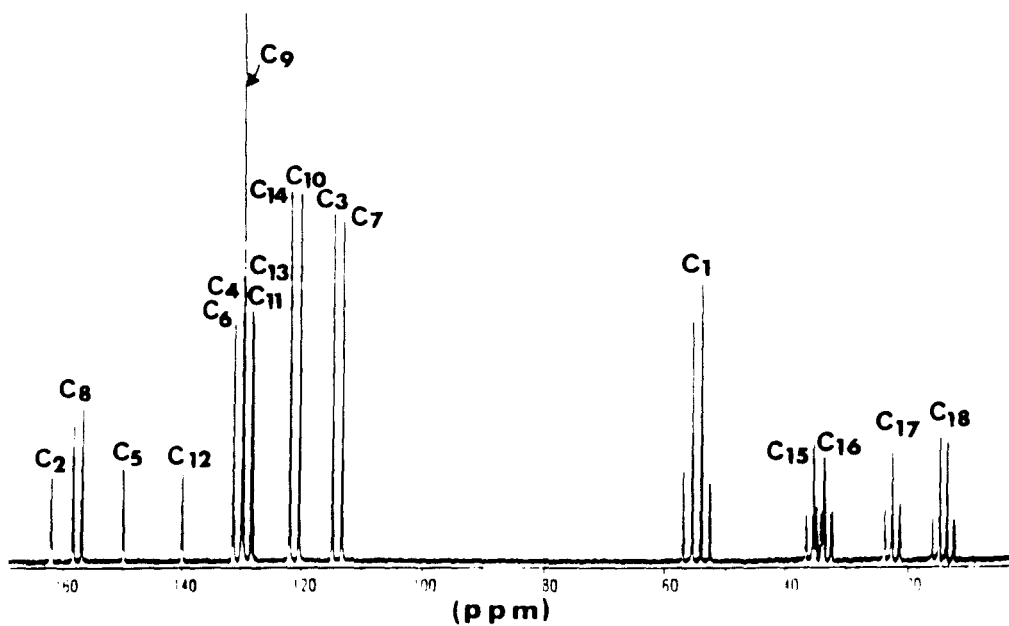


Figure II-13: Spectre de RMN du ^{13}C couplé-protons de MBBA en phase isotrope enregistré sur le spectromètre ASX400 Bruker.

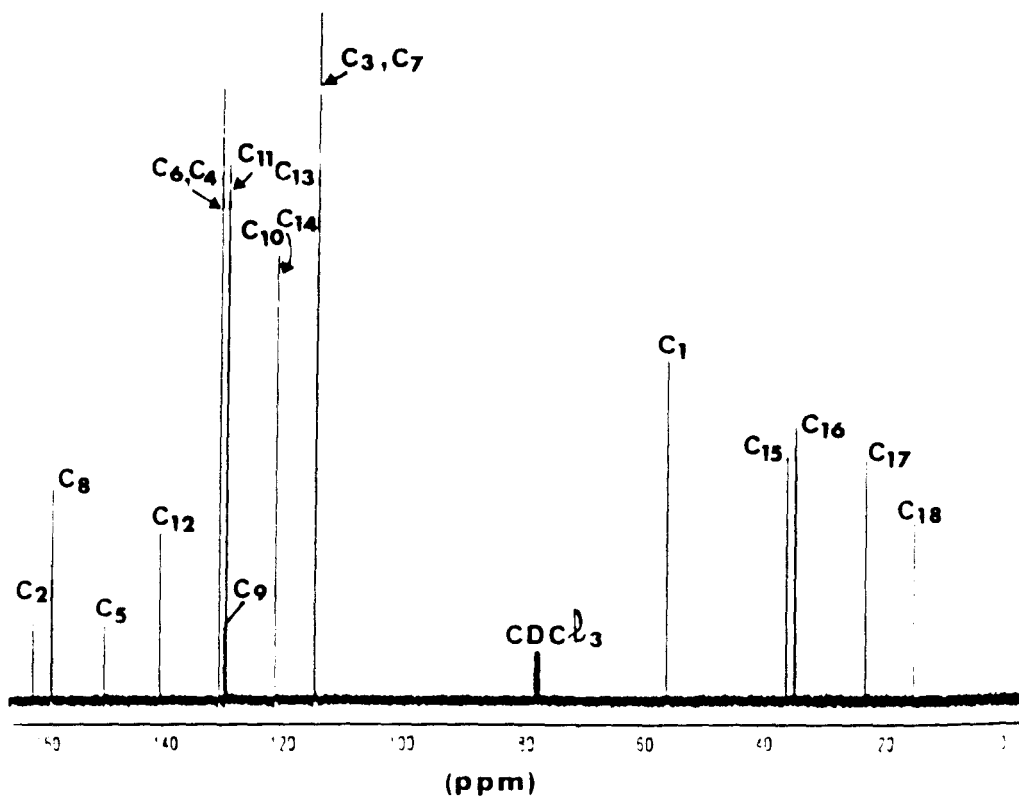


Figure II-14: Spectre de RMN du ^{13}C découplé-protons de MBBA en phase isotrope enregistré à l'aide du spectromètre ASX400 Bruker.

de la molécule. Sur ce spectre expérimental, on distingue clairement quatorze pics dont quatre très intenses qui correspondent chacun à deux carbones.

L'analyse des spectres du ^{13}C a été effectuée conformément au schéma de la structure de MBBA indiqué sur la figure II-12.

En général, dans un spectre de RMN du ^{13}C en abondance naturelle très faible, les couplages ^{13}C - ^{13}C sont difficilement détectables. De ce fait, les structures fines qui sont apparues dans le spectre de RMN du ^{13}C couplé- protons de MBBA (figure II-13) sont dues essentiellement aux effets de couplage J hétéronucléaire entre les atomes de carbone et les protons. Une détermination quantitative de ces couplages J a été faite à l'aide du logiciel WINNMR.

A l'aide des formules empiriques [2, 3, 6], nous avons calculé les déplacements chimiques théoriques des atomes de carbones C_i de MBBA.

Les valeurs des déplacements chimiques calculés (à l'aide des formules empiriques et des table de déplacement chimique [2, 3, 6]) et observés des différents carbones C_i ainsi que les constantes de couplage J_{CH}^1 de MBBA sont donnés dans les tableaux II-3 et II-4.

Déplacements chimiques expérimentaux (δ_{exp}) en ppm	Déplacements chimiques calculés (δ_{th}) en ppm	Carbones C_i	Massifs et groupements chimiques correspondant	Couplages $J_{^{13}\text{C-H}}^1$ expérimentaux en Hz	Couplages $J_{^{13}\text{C-H}}^1$ théoriques en Hz [3]
14	15	C_{18}	quadruplet $\leftrightarrow \text{CH}_3$	124	125
23	22	C_{17}	triplet $\leftrightarrow \text{CH}_2$	124	125
34	33	C_{16}	triplet $\leftrightarrow \text{CH}_2$	124	125
36	35	C_{15}	triplet $\leftrightarrow \text{CH}_2$	124.	125
54.77	57	C_1	quadruplet $\leftrightarrow \text{CH}_3$	142.	141

Tableau II-3: Déplacements chimiques et constantes de couplages hétéronoyaux des ^{13}C et ^1H du groupement méthoxy et de la chaîne butyle de MBBA.

Déplacements chimiques expérimentaux (δ_{exp}) en ppm	Déplacements chimiques calculés (δ_{th}) en ppm	Carbone C_i	Massifs et groupements chimiques correspondant	Couplages $J_{^{13}\text{C-H}}^1$ expérimentaux (δ_{exp}) en Hz	Couplages $J_{^{13}\text{C-H}}^1$ théoriques (δ_{th}) en Hz [3]
114	114	C_3 et C_7	doublet \leftrightarrow CH	158	159
122	124	C_{10} et C_{14}	doublet \leftrightarrow CH	158	159
129	129	C_{11} et C_{13}	doublet \leftrightarrow CH	159	159
132	132	C_4 et C_6	doublet \leftrightarrow CH	159	159
140	141	C_{12}	singulet		
150	157	C_5	singulet		
158		C_8	doublet \leftrightarrow CH	156	159

Tableau II-4: Déplacements chimiques et constantes de couplages hétéronoyaux des ^{13}C et ^1H du méthine et des cycles benzéniques de MBBA.

Les méthodes de couplage carbone-protons ne permettent que l'attribution des signaux de ^{13}C concernant leur multiplicité, en d'autres termes le nombre de protons voisins. Cependant, la corrélation des déplacements ^1H , ^{13}C bidimensionnelle hétéronucléaire présente un grand intérêt dans l'attribution aux éléments de structure chimique.

Dans la plupart des cas, c'est le couplage scalaire hétéronucléaire ^{13}C , ^1H à travers une liaison qui sert de base à la corrélation. On corrèle pour une telle expérience les fréquences de résonance des noyaux à couplage scalaire ^1H et ^{13}C , et on obtient des signaux croisés avec les coordonnées $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C})$. Les noyaux qui présentent des signaux croisés sont alors voisins dans la molécule étudiée et l'attribution des fréquences de résonance obtenues pour le spectre proton peut être directement transposé sur le spectre du ^{13}C .

La figure II-15 montre un spectre bidimensionnel de corrélation hétéronucléaire ^{13}C , ^1H à 300MHz de MBBA, enregistré à l'aide d'une séquence basée sur le transfert de

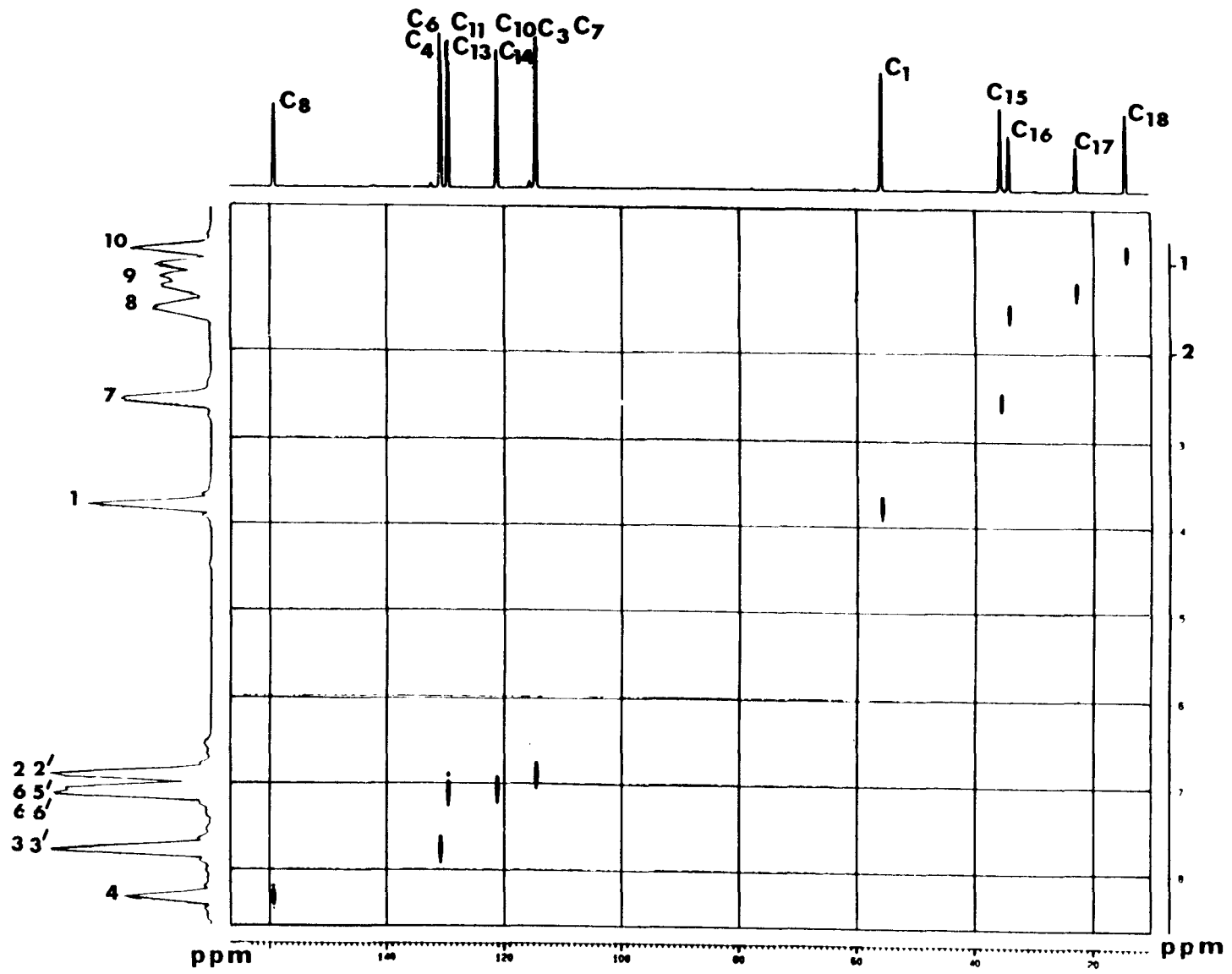


Figure II-15: Corrélation de déplacement 2D- ^1H , ^{13}C de MBBA

polarisation. Dans cette méthode (figure II-16), l'aimantation est transférée du noyau sensible (^1H), au noyau moins sensible (^{13}C).

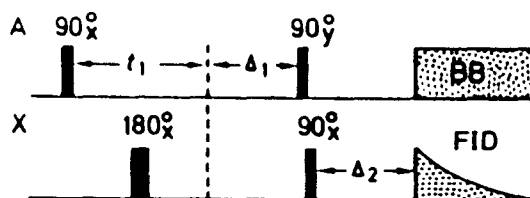


Figure II-16: Séquence d'impulsion pour la corrélation de déplacement hétéronucléaire [2].

Le spectre à la marge gauche du diagramme (figure II-15) est le spectre normal à 1D de RMN du ^1H à 300MHz. A la marge située en haut du diagramme, on observe la projection du spectre 2-D dans lequel la position des pics projetés correspond à ceux du spectre RMN ^{13}C à 1D. Elle permet de vérifier l'attribution des résonances des différents groupements chimiques (CH_3 , CH_2 et CH) dans le spectre de RMN du ^{13}C de MBBA. C'est ainsi que les signaux du méthyle du groupe méthoxy par exemple sont reconnus dans le spectre à ce qu'il présente des signaux croisés avec le carbone C_1 . Le méthyle de la chaîne n-butyle présente des signaux croisés avec le carbone C_{18} . Pour le cas des protons des cycles benzéniques, on observe par exemple que les protons 2 et 2' présentent des signaux croisés avec les carbones C_3 et C_7 , les protons 5(5') et 6(6') ont des signaux croisés avec les paires de carbones C_{10} , C_{14} et C_{11} , C_{13} , respectivement. L'intensité des tâches de corrélation provient de l'efficacité des couplages J qui sont fonction de la nature des liaisons. L'atome de carbone C_8 , fortement déblindé, porte un proton qui est beaucoup influencé par l'azote. Les signaux des carbones quaternaires n'apparaissent pas.

II-2-3)-Spectres de RMN de EBBA

II-2-3-1)- Spectre de RMN du ^1H de EBBA

La structure de la molécule du p-Ethoxybenzilidène-p-butylaniline (EBBA) est représentée sur la figure II-17. La différence par rapport à MBBA provient du fait qu'on a ajouté un méthylène supplémentaire sur le groupement méthoxy. La formule brute devient donc: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$.

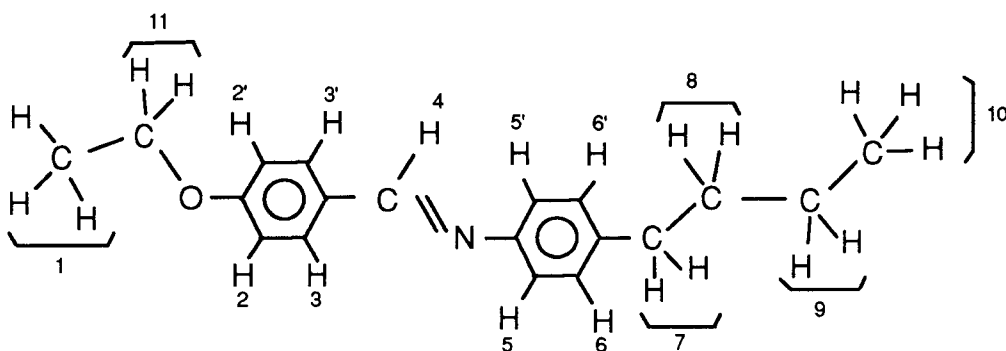


Figure II-17: Schéma de structure de la molécule de EBBA:

1 et 11 : protons du méthyle et du méthylène respectivement, du groupe éthoxy.

2(2') et 3(3') : protons du noyau benzénique.

4: proton du méthine; 5(5') et 6(6'): protons de l'anneau aniline. 8 à 10: protons de la chaîne butyle.

La figure II-18 montre le spectre de RMN du proton de EBBA, à la température de 360K, enregistré à 300MHz. On remarque bien la présence d'un pic supplémentaire à $\delta_{\text{exp}}=2.6\text{ppm}$, par rapport à MBBA. L'assignement des pics et l'attribution du nombre de protons correspondant à chaque massif sont faits conformément au schéma de structure de la molécule. Les figures II-19 et II-20 représentent les parties du spectre étalé correspondant aux protons des chaînes latérales et du coeur de la molécule (cycles benzénique et méthine), respectivement.

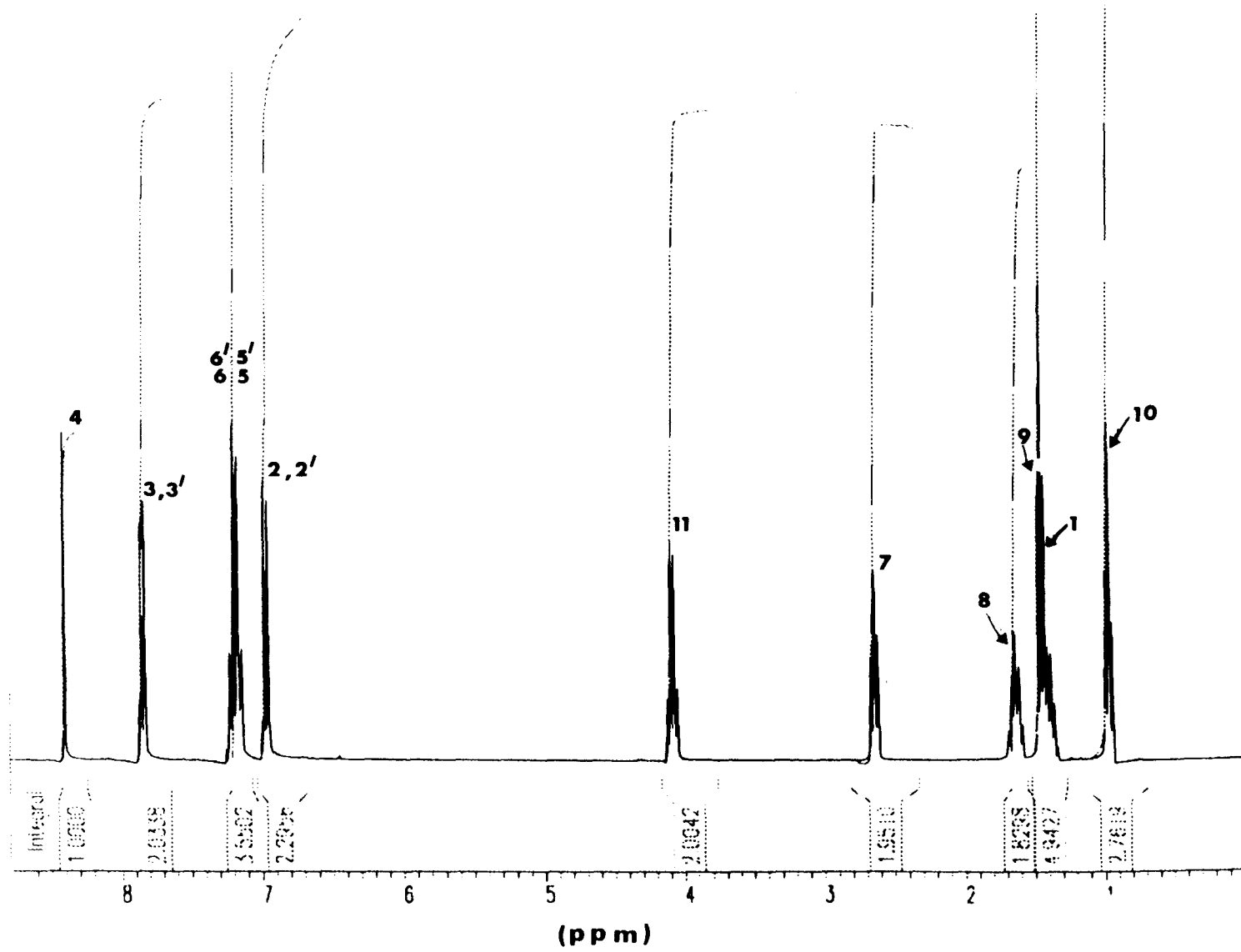


Figure II-18: Spectre de RMN à 300MHz de EBBA en phase isotrope.

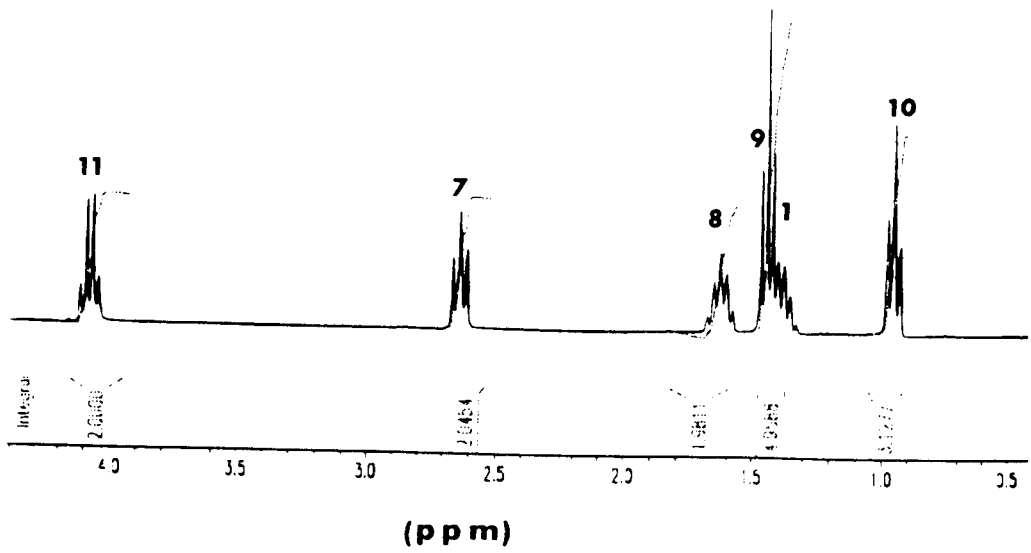


Figure II-19: Spectre étalé de RMN du ^1H du groupe éthoxy et de la chaîne n-butyle de EBBA en phase isotrope.

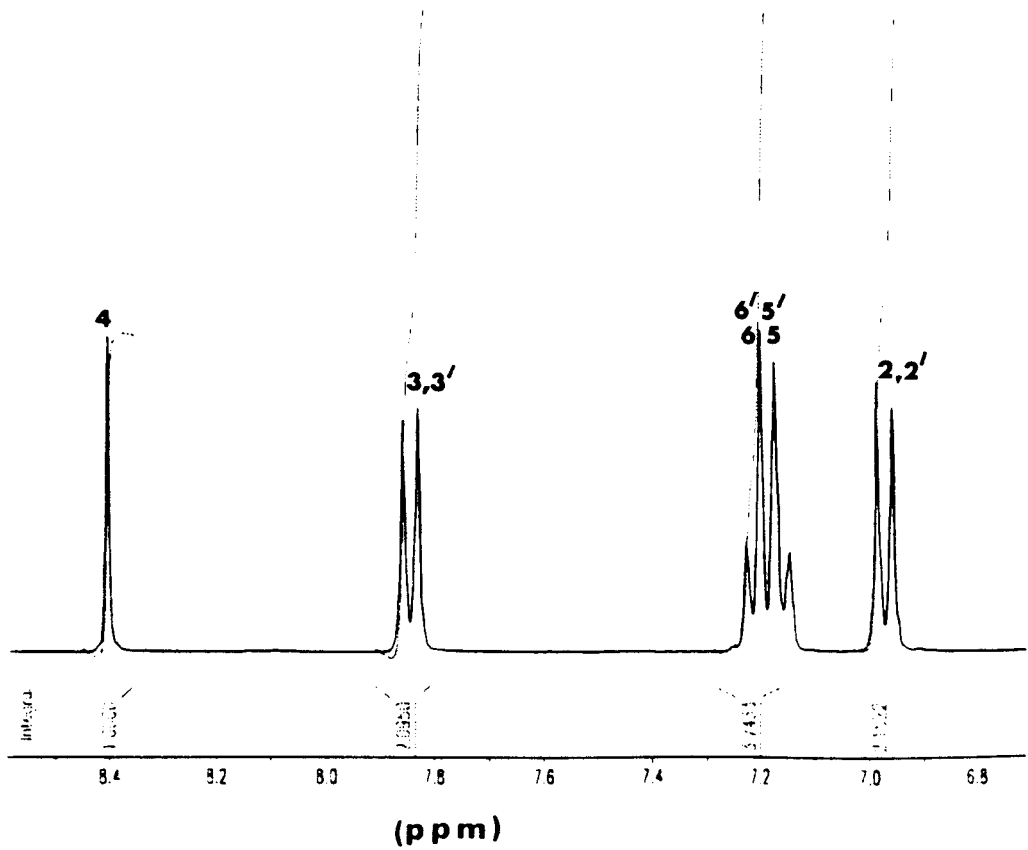


Figure II-20: Spectre étalé de RMN du ^1H à 300MHz des cycles benzéniques de EBBA en phase isotrope.

Les déplacements chimiques observés et calculés, les groupements chimiques correspondant et les constantes de couplage J proton-proton, sont consignés dans les tableaux II-5-a et II-6-b.

Déplacements chimiques observés δ_{exp} (ppm)	Déplacements chimiques théoriques δ_{th} (ppm)	Nombre de protons et groupements chimiques	Constantes de couplage J expérimentales en Hz	constantes de couplage J théoriques en Hz
0.93	0.9	3H \Rightarrow CH ₃ (10)	$J_{10-9}^{H-H} = 7.32$	7-8
1.4	1.1	3H \Rightarrow CH ₃ (1)	$J_{1-11}^{H-H} = 7.08$	7-8
1.5	1.25	2H \Rightarrow (CH) ₂ (9)	$J_{9-10}^{H-H} = 7.56$	7-8
1.7	1.55	2H \Rightarrow (CH) ₂ (8)	$J_{9-8}^{H-H} = 7.56$	5-10
2.7	2.55	2H \Rightarrow (CH) ₂ (7)	$J_{8-7}^{H-H} = 7.60$	5-10
4.10	3.9	2H \Rightarrow (CH) ₂ (11)	$J_{11-1}^{H-H} = 7.08$	7-8

Tableau II-5-a: Déplacements chimiques (δ) et constantes de couplage (J) des protons des chaînes latérales de EBBA. Les chiffres entre parenthèses indiquent les numéros des protons dans le schéma de la molécule.

Déplacements chimiques observés δ_{exp} (ppm)	Déplacements chimiques théoriques δ_{th} (ppm)	Nombre de protons et groupements chimiques	Constantes de couplage J expérimentales en Hz	Constantes de couplage J théoriques en Hz
6.95	6.95	2H \Rightarrow 2-CH (2) et (2')	$J_{2-3}^{H-H} = J_{2'-3'}^{H-H} = 8.79$	5-9
7.15	7.20	4H \Rightarrow 4 - CH (5),(5');(6) et (6')	$J_{5-6}^{H-H} = J_{5'-6'}^{H-H} = 8.43$	5-9
7.82	7.5	2H \Rightarrow 2-CH	$J_{3-2}^{H-H} = J_{3'-2'}^{H-H} = 8.79$	5-9
8.4		1H \Rightarrow CH	isolé	

Tableau II-5-b: Déplacements chimiques (δ) et constantes de couplage (J) des protons des noyaux aromatiques et du méthine de EBBA. Les chiffres entre parenthèses désignent les protons dans le schéma de la molécule.

II-2-3-2)- Spectres de RMN du ^{13}C de EBBA

Les expériences de RMN du ^{13}C de EBBA en phase isotrope, ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour MBBA. Les différents carbones constituant la molécule de EBBA sont numérotés selon le schéma de la figure II-21.

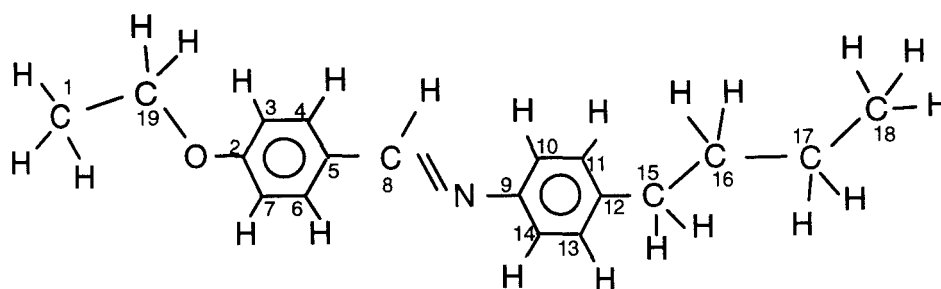


Figure II-21: Schéma de la structure de la molécule de EBBA.

Les spectres de RMN du ^{13}C couplé et découplé-protons de EBBA sont donnés dans les figures II-22-a et b et II-23, respectivement. L'assignement des pics de carbone C_i sur ces spectres est fait selon le schéma de structure de la molécule indiquée sur la figure II-21. Le spectre de RMN du ^{13}C découplé-protons présente une structure presque similaire au spectre de RMN du ^{13}C découplé-protons de MBBA; excepté qu'il apparait un pic supplémentaire à $\delta = 63.50\text{ppm}$, par rapport à MBBA, que l'on attribue au carbone (C_{19}) du méthylène du groupement éthoxy. Aussi, le pic du carbone (C_1) du méthyle du groupe éthoxy se retrouve à 14.6ppm , contrairement au spectre découplé-proton de MBBA où il apparait à 54.77ppm . Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par B.M.Fung et Jalees Afzal [4].

L'analyse des spectres de RMN du ^{13}C couplé-protons des chaînes latérales (figure II-22-a) et du coeur (figure II-22-b) de la molécule de EBBA a conduit aux résultats donnés dans les tableaux II-6-a et II-6-b, respectivement.

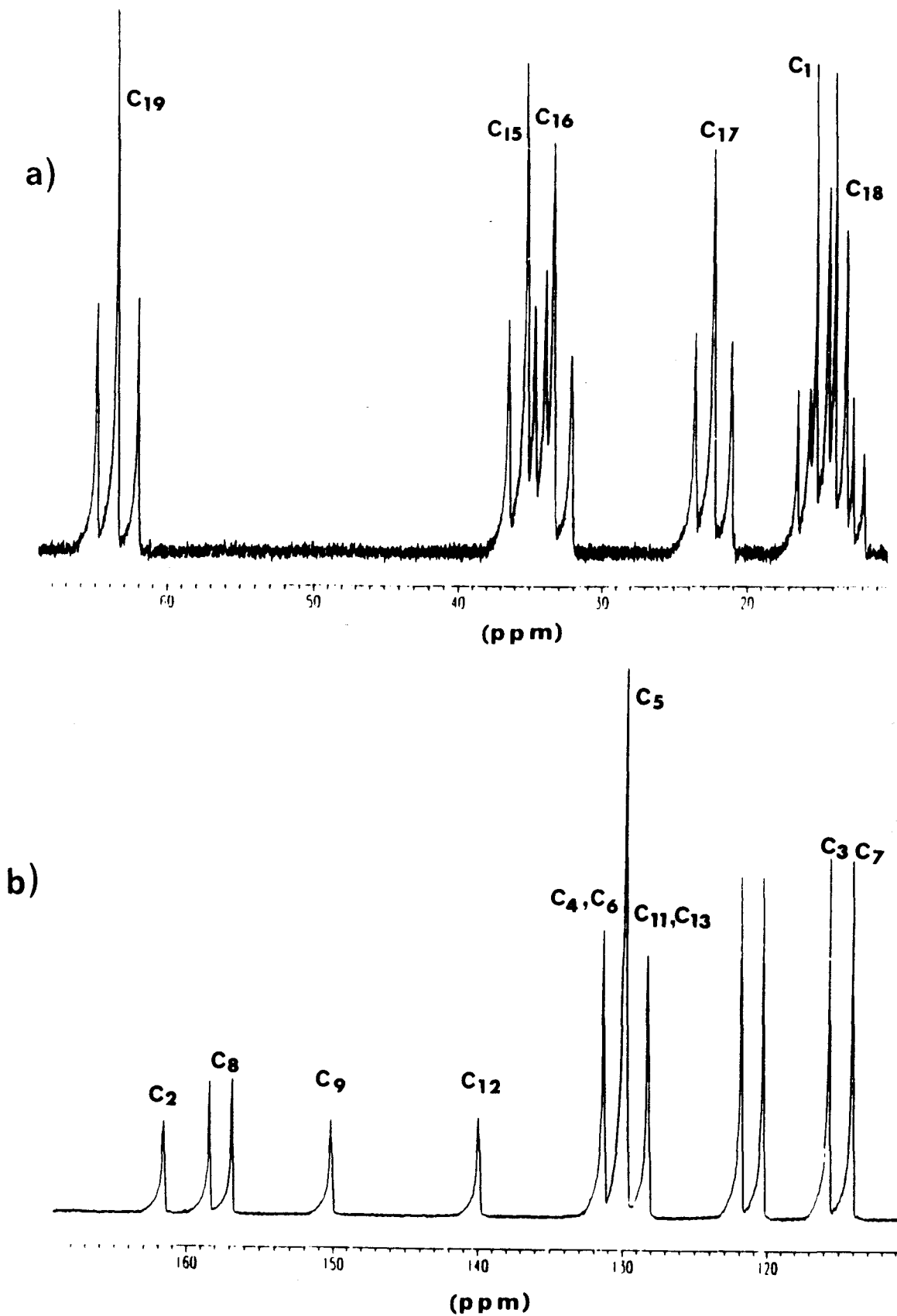


Figure II-22: Spectre de RMN couplé-protons de EBBA enregistré sur le spectromètre ASX100 à 360K: a) Partie du spectre étalé pour le groupe éthoxy et la chaîne n-butyle.

b) Partie du spectre étalé pour les deux cycles benzéniques et le méthine.

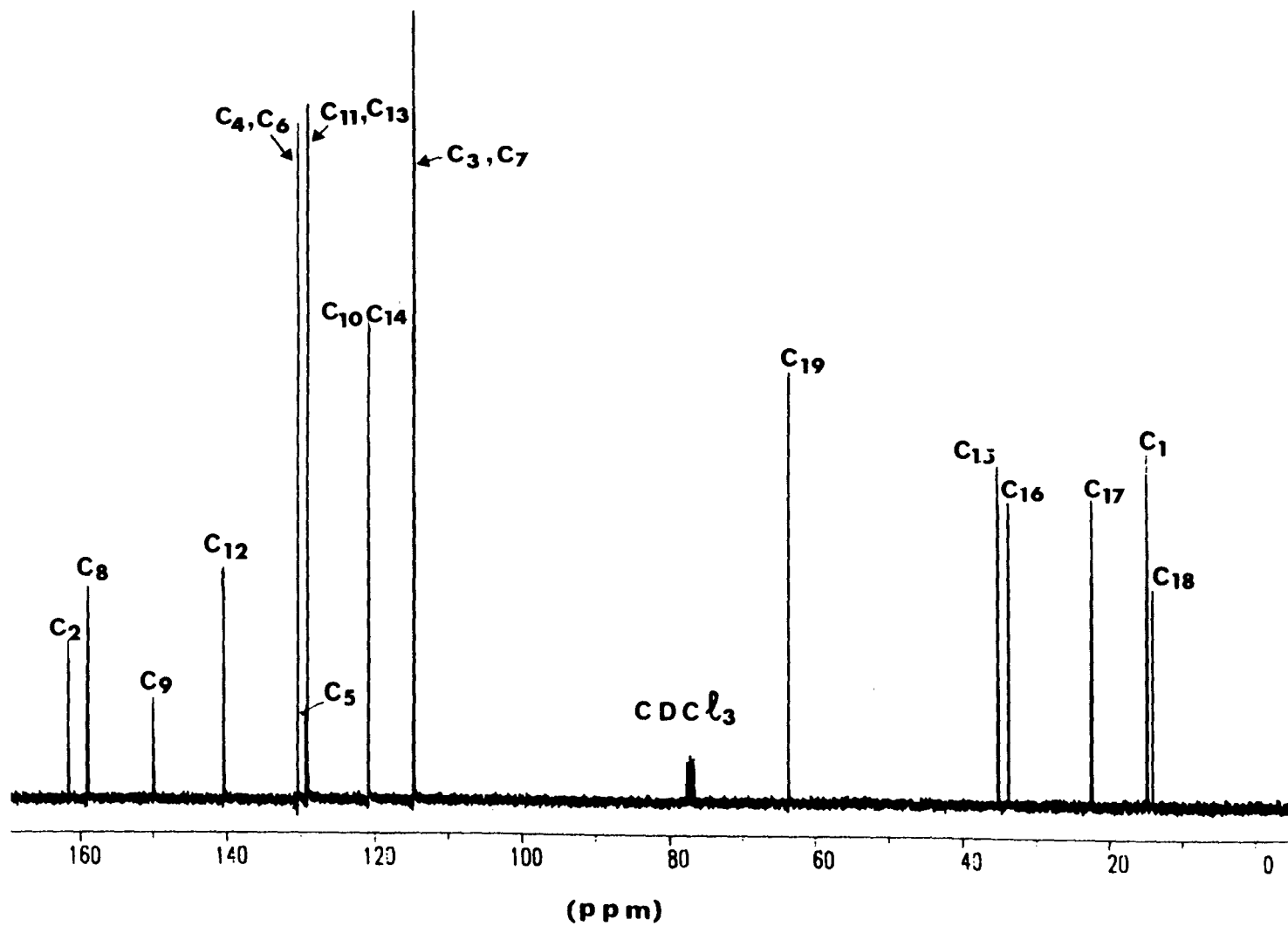


Figure II-23: Spectre de RMN du ^{13}C découplé-protons de EBBA en phase isotrope enregistré sur le spectromètre AS300.

Déplacements chimiques expérimentaux (δ_{exp}) en ppm	Déplacements chimiques théoriques (δ_{th}) en ppm	Carbones C_i	Massifs et groupements chimiques correspondant	Couplages $J_{^{13}C_i-H}$ expérimentaux	Couplages $J_{^{13}C_i-H}$ théoriques
13.7	15.4	C_{18}	quadruplet $\Leftrightarrow CH_3$	124.3	125
14.6	15.4	C_1	quadruplet $\Leftrightarrow CH_3$	124.92	125
22.4	22.52	C_{17}	triplet $\Leftrightarrow CH_2$	124.85	125
33.4	33.55	C_{16}	triplet $\Leftrightarrow CH_2$	124.85	125
35.2	35.2	C_{15}	triplet $\Leftrightarrow CH_2$	123.18	125
63.47		C_{19}	triplet $\Leftrightarrow CH_2$	143.72	125

Tableau II-6-a: Valeurs des déplacements chimiques des carbones C_i et des constantes de découplage $J_{^{13}C_i-H}$ entre les atomes de carbone et d'hydrogène des chaînes latérales de EBBA.

Déplacement chimique expérimentale (δ_{exp}) en ppm	Déplacement chimique théorique (δ_{th}) en ppm	Carbone C_i en	Massif et groupement chimique correspondant	Couplage $J_{^{13}C_i-H}$ expérimental en Hz	Couplage $J_{^{13}C_i-H}$ théorique (δ_{th}) en Hz
114.8	115	C_3 et C_7	doublet $\Leftrightarrow CH$	159.52	159
121	116	C_{10} et C_{14}	doublet $\Leftrightarrow CH$	158.0	159
129	129.5	C_{11} et C_{13}	doublet $\Leftrightarrow CH$	161.06	159
129.8	130	C_5	singulet		
130.87	131	C_4 et C_6	doublet $\Leftrightarrow CH$	160.3	159
140	141	C_{12}	singulet		
150	146.5		singulet		
157.55		C_8	doublet $\Leftrightarrow CH$	155.67	159
161.6	165.5	C_2	singulet		

Tableau II-6-b: Valeurs des déplacements chimiques des carbones et constantes de couplage J entre ^{13}C et 1H des cycles benzéniques et du méthine de EBBA.

Le spectre de corrélation de déplacement ^{13}C , ^1H bidimensionnelle à 300MHz pour le EBBA est représenté sur la figure II-24. Il permet de vérifier que l'attribution des pics de résonance des différents groupes de méthyles, méthylènes et méthine dans le spectre de RMN du ^{13}C est correcte.

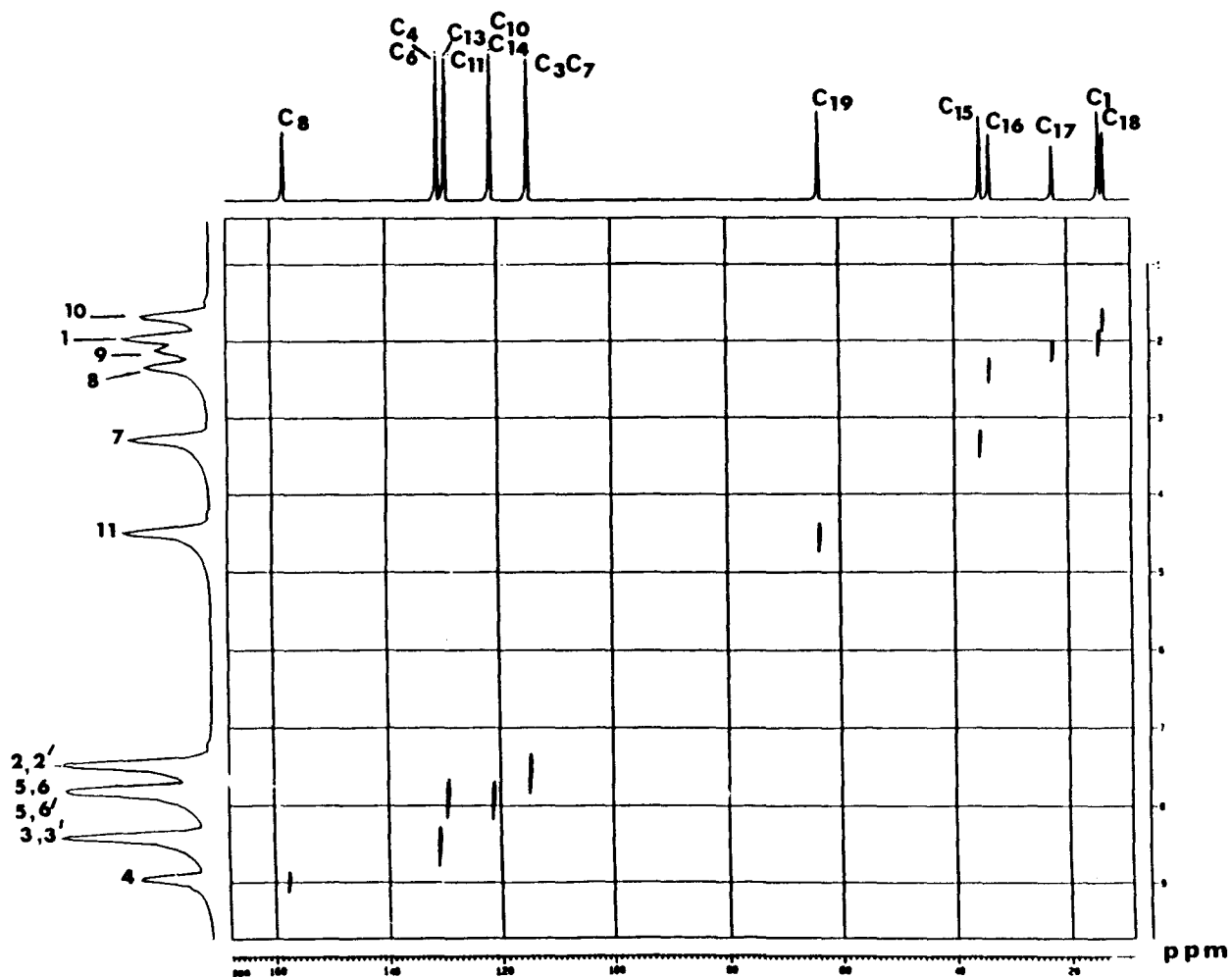


Figure II-24: Corrélation de déplacement 2D- ^1H , ^{13}C de EBBA.

II-2-4) Caractérisation des spectres de RMN de 5CB

II-2-4-1) Spectre de RMN du ^1H

Les expériences de RMN du proton de 5CB ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées aux mésogènes MBBA et EBBA. Les différents atomes d'hydrogènes sont numérotés selon le schéma de structure de la molécule indiqué sur la figure II-25.

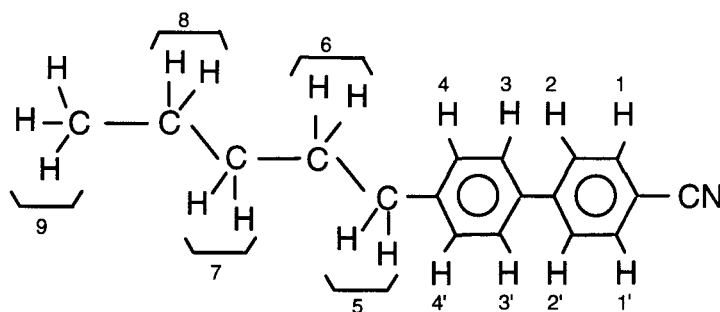


Figure II-25: Schéma de structure de la molécule de 5CB

Le spectre de RMN du proton de ce composé enregistré à 100MHz, à la température de 310K, est donné sur la figure II-26. L'attribution des signaux de résonance est basée sur les calculs théoriques des déplacements chimiques des protons, conformément au schéma de structure de la molécule. Le spectre comporte essentiellement 7 pics qui sont dûs aux différents groupements chimiques (CH_3 , CH_2 et CH). Le recouvrement et la résolution des différents massifs sont tels que la détermination des constantes de couplage J est impossible.

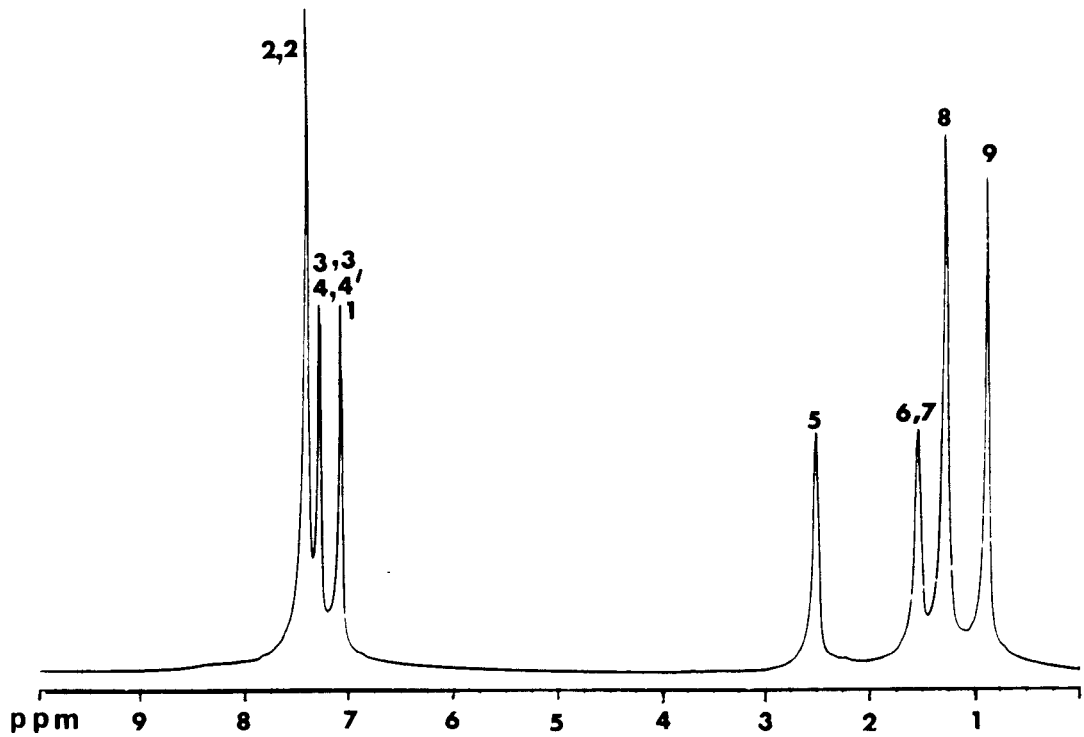


Figure II-26: Spectre de RMN du ^1H de 5CB à 100MHz à la température de 310K

II-2-4-2) Spectre de RMN du ^{13}C

Dans le schéma de structure de 5CB (figure II-27), seuls les carbones des deux cycles benzéniques et de la chaîne aliphatique portent des numéros.

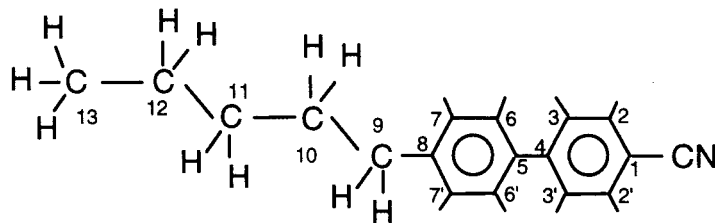


Figure II-27: Schéma de structure de la molécule de 5CB dans lequel:

$\text{C}_2(\text{C}_2')$; $\text{C}_3(\text{C}_3')$; $\text{C}_6(\text{C}_6')$ et $\text{C}_7(\text{C}_7')$ désignent les paires de ^{13}C des cycles benzéniques.

C_1 , C_4 , C_5 et C_8 sont des carbones des benzènes substitués;

C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} et C_{13} représentent les carbones 13 de la chaîne aliphatique.

Le spectre de RMN du ^{13}C découplé- protons de 5CB à 100MHz, est représenté sur la figure II-28. L'attribution des signaux de résonance effectuée par analogie avec les déplacements chimiques des carbones est conforme au schéma de structure de la molécule.

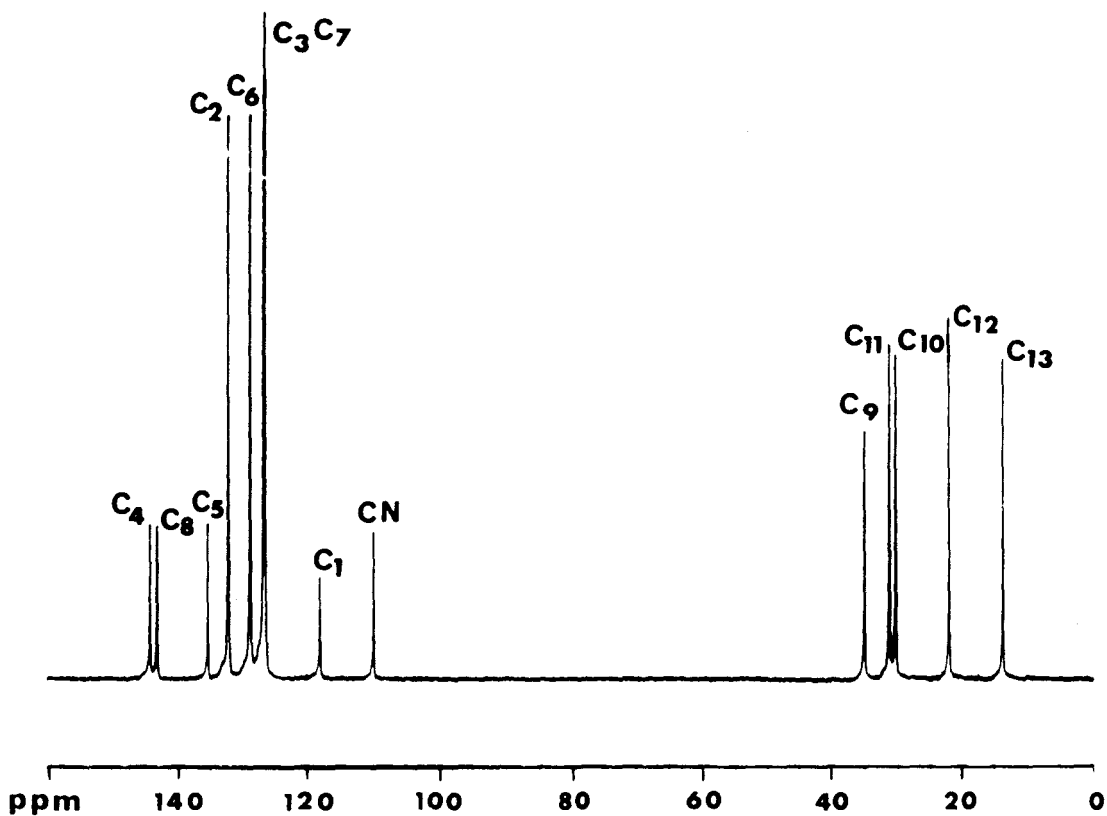


Figure II-28: Spectre de RMN du ^{13}C de 5CB enregistré sur ASX100 à la température de 310K.

II-2-5) Caractérisation des spectres de RMN de OH-MBBA

II-2-5-1) Spectres de RMN du ^1H

Comme nous l'avons dit plus haut, ce mésophase se différencie de MBBA par la présence d'un hydroxyde au niveau du noyau benzénique. Sur le schéma de la structure de cette molécule (figure II-29), seuls les atomes d'hydrogène portent des numéros.

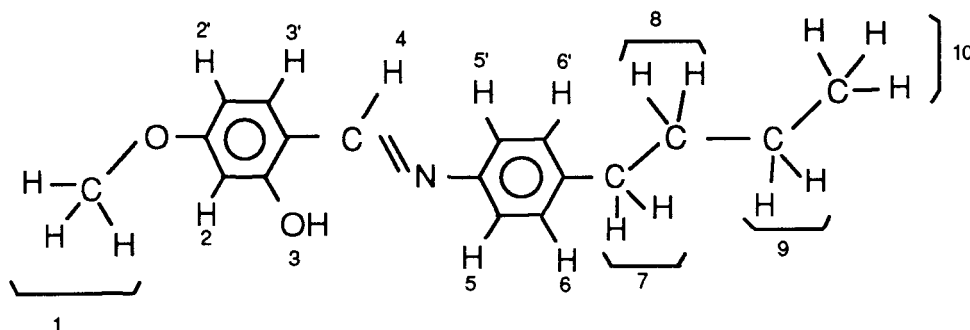


Figure II-29: Schéma de structure de la molécule de OH-MBBA.

Le spectre de RMN du proton à 300MHz de OH-MBBA en solution dans le chloroforme deutérié à 330K est donné sur la figure II-30. Il comporte deux parties principales: la première correspond aux protons du groupe méthoxy et de la chaîne n-butyle; la seconde partie représente le sous spectre des protons des noyaux aromatiques et du groupe méthine. On observe un fort déblindage du déplacement chimique du proton attaché à l'oxygène (OH) par la liaison hydrogène ($\delta(\text{OH})=14\text{ppm}$). Le shift dans la position du signal de OH peut s'expliquer par l'effet de l'interaction du solvant avec la molécule de OH-MBBA. L'assignement du spectre est fait conformément au schéma de structure de la molécule. Les résultats de l'analyse du sous spectre de RMN du proton de la chaîne butyle et du groupement méthoxyle (figure II-31), associée aux déplacements chimique et constantes de couplage scalaire J, sont donnés dans le tableau II-7. Ceux concernant le sous spectre du méthine et des deux cycles benzéniques (figure II-32) sont reportés dans le tableau II-8.

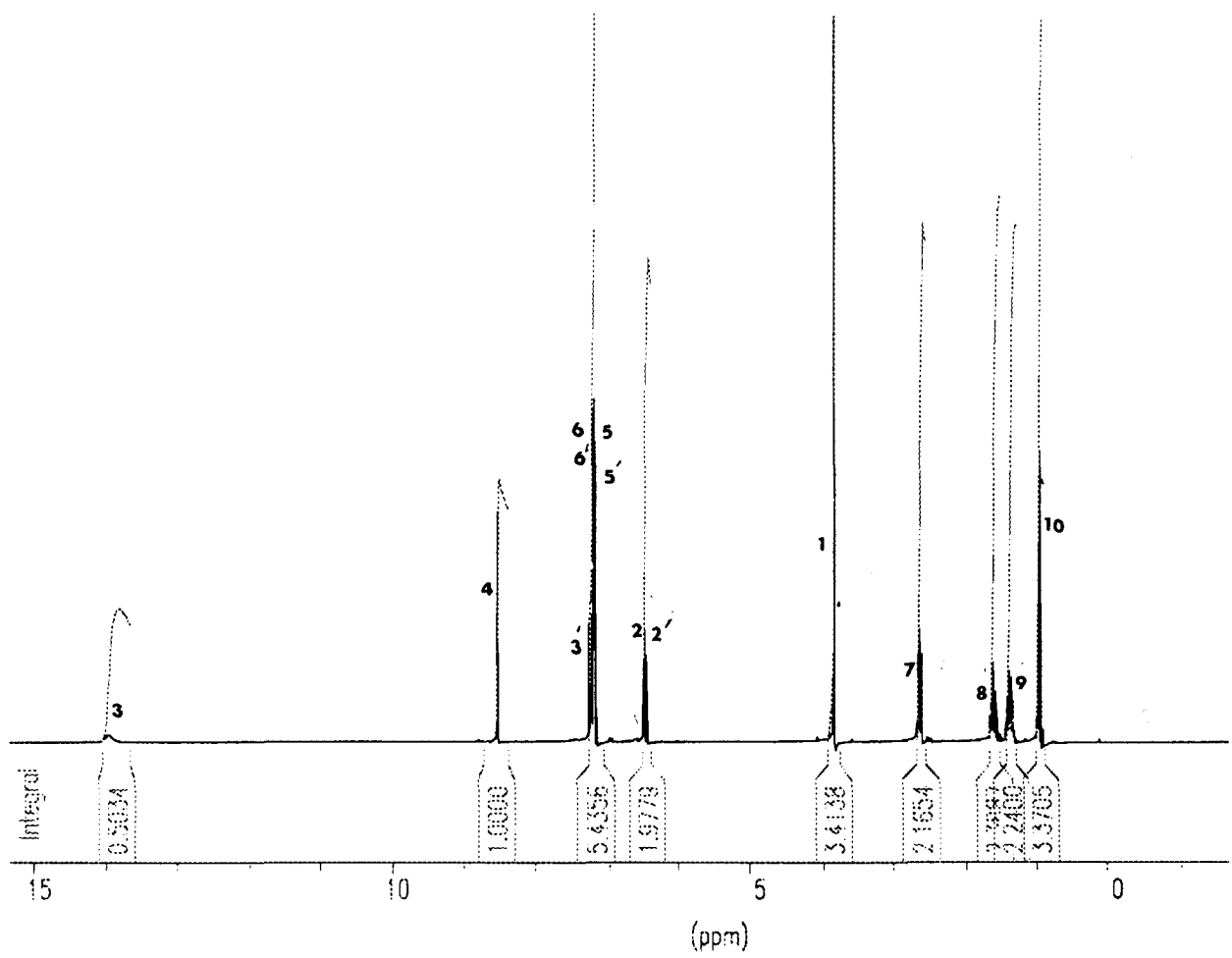


Figure II-30: Spectre de RMN du proton 300MHz de OH-MBBA en solution dans le CDCl₃

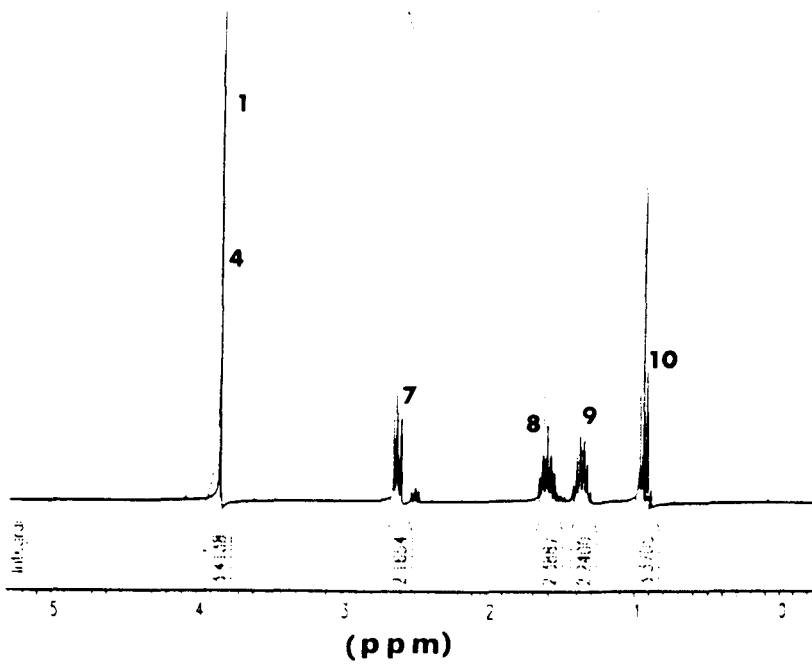


Figure II-31: Spectre étalé de RMN du ^1H de la chaîne butyle et du méthoxy de OH-MBBA

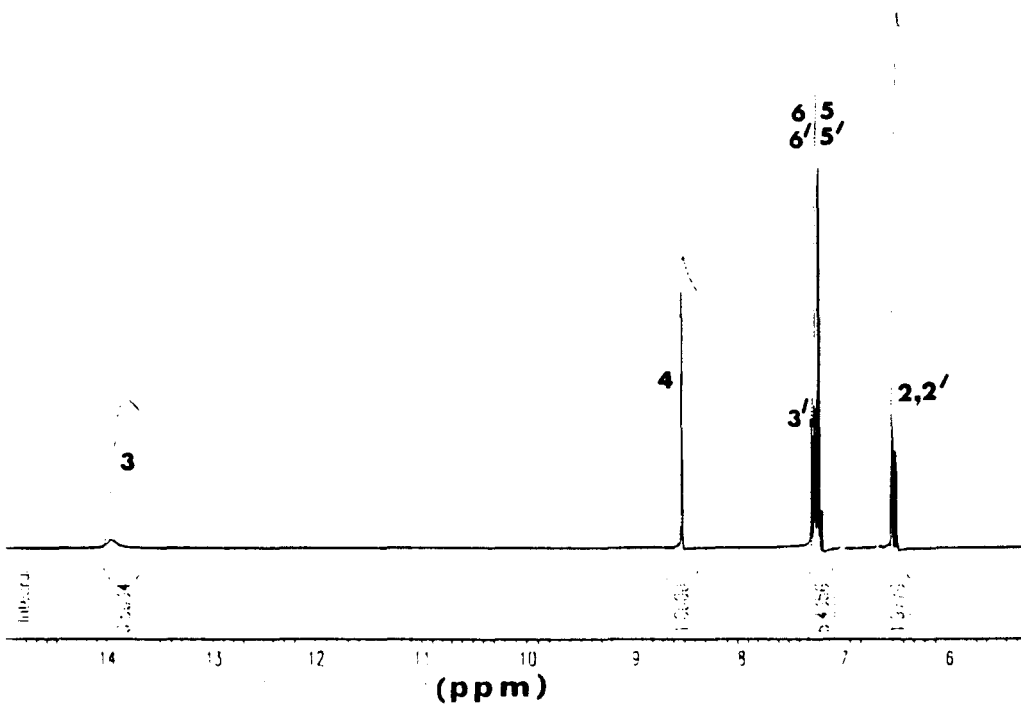


Figure II-32: Spectre agrandi de RMN du ^1H des cycles benzéniques et du méthine de OH-MBBA en phase isotrope

Déplacements chimiques observés δ_{exp} (ppm)	Déplacement chimiques théoriques δ_{th} (ppm)	Nombre de protons et groupements chimiques	Constantes de couplage expérimentales en Hz	constantes de couplage théoriques en Hz
0.91	0.9	3H \Rightarrow CH ₃ (10)	$J_{10-9}^{\text{H-H}} = 7.35$	7-8
1.36	1.25	2H \Rightarrow CH ₂ (9)	$J_{9-10}^{\text{H-H}} = 7.35$	7-8
1.6	1.55	2H \Rightarrow (CH) ₂ (8)	$J_{8-9}^{\text{H-H}} = 7.35$	5-10
2.6	2.55	2H \Rightarrow (CH) ₂ (7)	$J_{7-8}^{\text{H-H}} = 7.72$	5-10
3.9	3.7	3H \Rightarrow CH ₃ (1)	isolé	

Tableau II-7: Déplacements chimiques (δ) et constantes de couplage(J) des protons de la chaîne n-butyle de OH-MBBA. Les chiffres entre parenthèses indiquent les numéros des protons dans le schéma de la molécule.

Déplacements chimiques observés δ_{exp} (ppm)	Déplacement chimiques théoriques δ_{th} (ppm)	Nombre de protons et groupements chimiques	Constantes de couplage expérimentales en Hz	constantes de couplage théoriques en Hz
6.5	6.95	2H \Rightarrow 2-CH 2 et (2')	$J_{2-3}^{\text{H-H}} = J_{2'-3'}^{\text{H-H}} = 8.46$	5-9
7.20	7.21	4H \Rightarrow 4-CH (5);(5');(6) et (6')	$J_{5-6}^{\text{H-H}} = J_{5'-6'}^{\text{H-H}} = 8.42$	5-9
7.3	7.31	1H \Rightarrow 1-CH (3')	$J_{3-2'}^{\text{H-H}} = 8.46$	5-9
8.5		CH	isolé	
14		OH		

Tableau II-8: Déplacements chimiques (δ) et constantes de couplage(J) des protons des deux cycles benzéniques de OH-MBBA. Les chiffres entre parenthèses indiquent les numéros des protons dans le schéma de la molécule.

Tableau II-8: Déplacements chimiques (δ) et constantes de couplage(J) des protons des deux cycles benzéniques de OH-MBBA. Les chiffres entre parenthèses indiquent les numéros des protons dans le schéma de la molécule.

II-2-5-2) Spectre de RMN du ^{13}C

Pour l'attribution des pics de carbone 13, la structure de la molécule de OH-MBBA est réécrite sous la forme schématique indiquée sur la figure II-33. Comme dans le cas de MBBA, tous les numéros qui y figurent sont attribués aux différents carbones de la molécule.

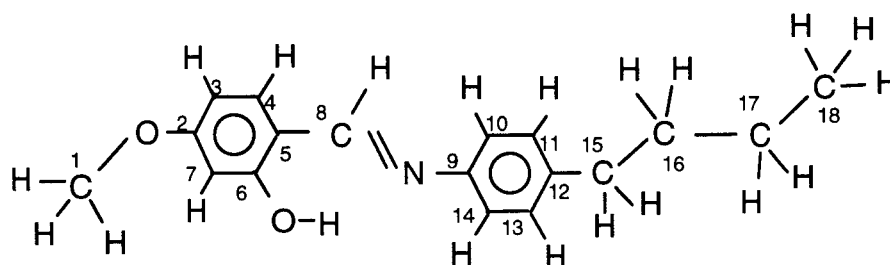


Figure II-33: Schéma de structure de la molécule de O-HMBBA

Le spectre de RMN du ^{13}C découplé- protons est représenté dans la figure II-34. Les pics se présentent sous la forme de singulet correspondant aux différents signaux de carbone 13. L'assignement des pics est fait conformément au schéma de structure de la molécule. Les pics à 77ppm correspondent aux signaux du solvant CDCl_3 . Sur la figure II-35, nous avons représenté un spectre de corrélation de déplacement ^{13}C , ^1H -2D. Ce spectre 2D permet de vérifier l'assignement effectué des spectres protons et carbone établi précédemment.

En conclusion, l'ensemble des résultats associés à l'étude structurale que nous venons de présenter montre que la RMN haute résolution est un outil important pour déterminer la structure chimique d'une molécule de mésogène. Elle permet aussi la vérification de la pureté d'un échantillon.

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage scalaire calculés et observés sont en bon accord. Pour les mésogènes MBBA, EBBA et OH-MBBA, les valeurs des constantes de couplage J sont sensiblement les mêmes.

L'application de la séquence COSY-90° de corrélation de déplacement $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -2D de MBBA, montre des signaux de couplage lointain entre le méthine et les protons 2(2'), 3(3') de l'anneau benzilidène.

Les spectres de RMN du proton et du carbone 13 des trois échantillons de MBBA, EBBA et OH-MBBA sont similaires. Cependant dans le spectre de EBBA, il existe un pic de plus dû à la présence d'un CH_2 supplémentaire par rapport à MBBA. Dans le spectre de OH-MBBA, on observe un signal à 14ppm, attribué à l'hydroxyde (OH).

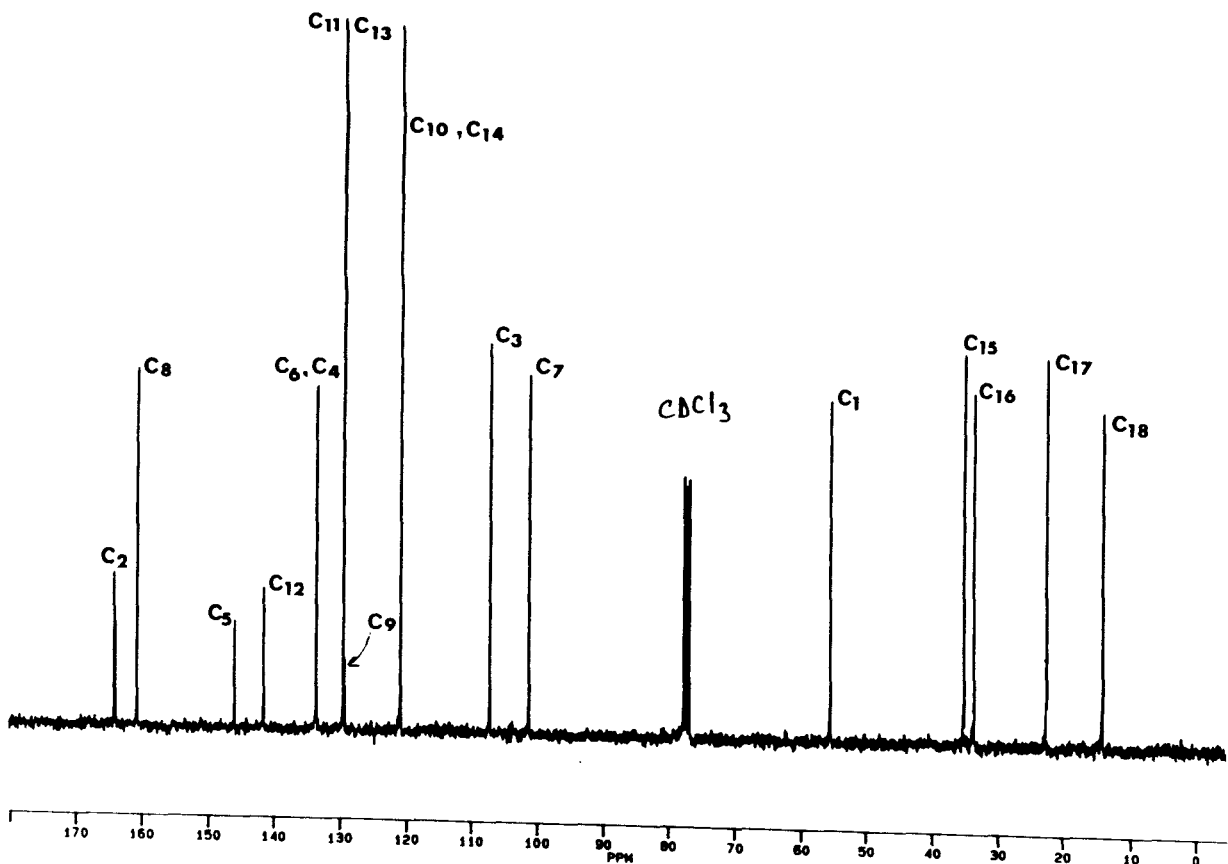


Figure II-34: Spectre de RMN découplé-protons de OH-MBBA.

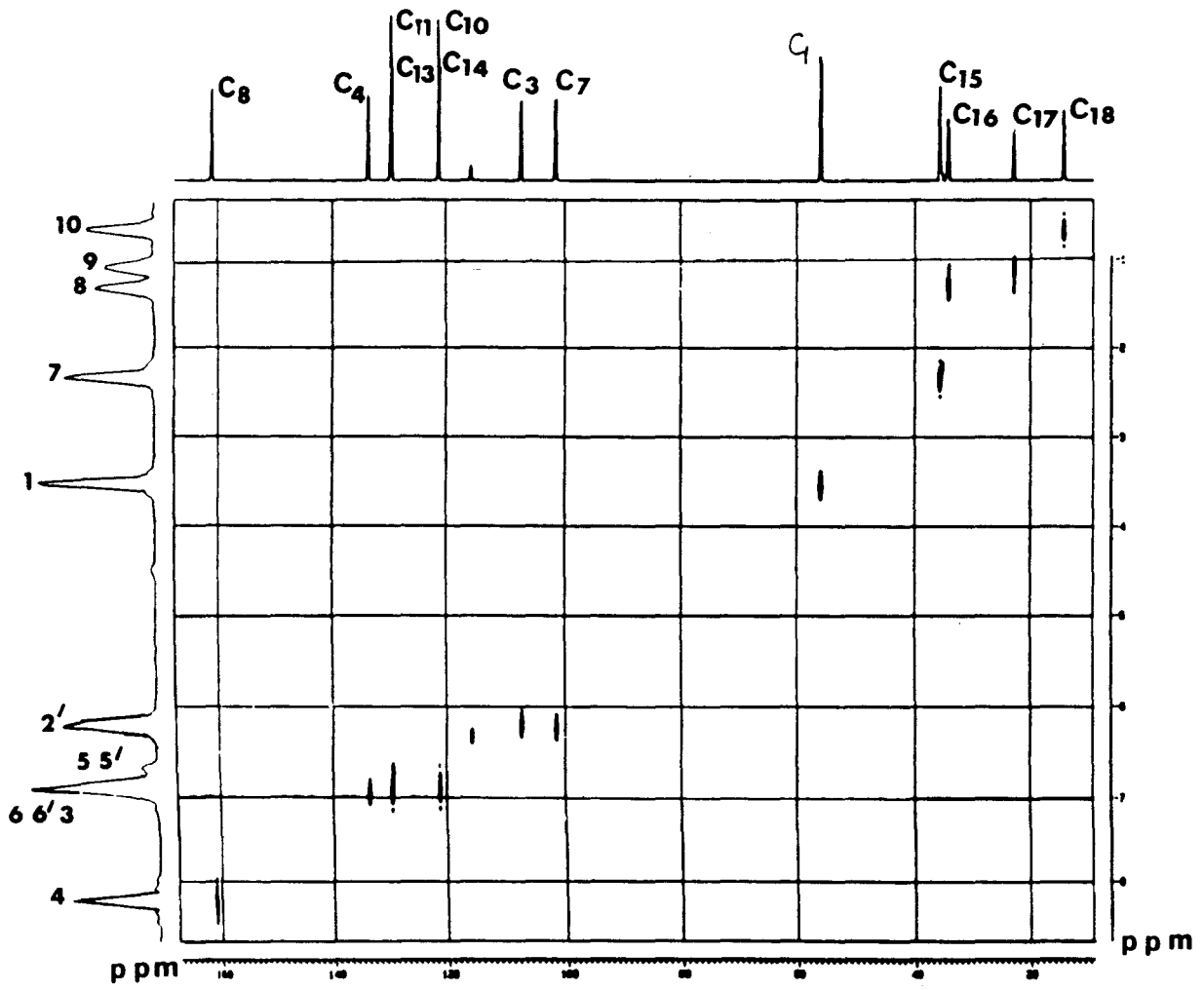


Figure II-35: Corrélation de déplacement 2D- ^1H , ^{13}C de OH-MBBA

II-3) Caractérisation des phases nématiques des composés mésogènes par RMN.

Introduction

Dans leurs phases orientées les cristaux liquides sont caractérisés par un certain ordre d'orientation de leur axe principal ou directeur. Pour caractériser les cristaux liquides il est intéressant de connaître l'évolution de cet ordre d'orientation en fonction des paramètres extérieurs comme la température, le champ magnétique ou électrique, ou la pression....

Pour cela, il existe de nombreuses techniques expérimentales, citons par exemple la mesure de susceptibilité diamagnétique, la mesure de la constante diélectrique, la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X, l'étude des propriétés optiques et la RMN[5].

Parmi toutes ces techniques, la RMN est l'une des plus facile à utiliser pour caractériser le degré d'alignement d'une molécule.

II-3-1) Paramètre d'ordre

II-3-1-1) Définition

On considère un composé mésogène présentant une symétrie cylindrique autour de son axe directeur \vec{n} . Si on place ce composé dans un champ magnétique, suffisamment intense, le directeur a tendance à s'aligner parfaitement avec le champ magnétique qui constitue donc l'axe préférentiel d'alignement. Si on suppose que l'axe moléculaire fait un certain angle θ avec le champ magnétique (figure II-36), on peut alors décrire l'ordre d'orientation d'un cristal liquide par un paramètre d'ordre S [5], défini par :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \langle P_2(t_{nm}) \rangle = \int_0^\pi P_2(\cos \theta) f(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II-1})$$

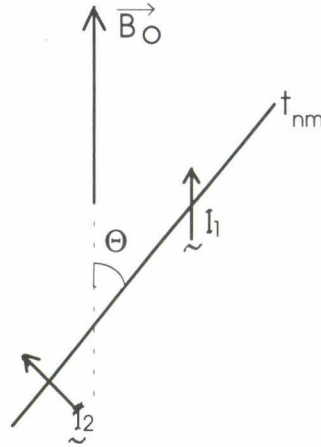


Figure II-36: Géométrie d'une phase nématique: l'axe moléculaire fait un angle θ avec le champ magnétique.

Si l'ordre est parfait, les axes des directeurs sont en moyenne parallèles au champ magnétique et on a $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ et donc $S = 1$. A l'opposé, si le système est complètement désordonné, toutes les orientations du directeur deviennent équiprobables et on a alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ et $S = 0$.

S est donc bien une quantité qui permet de refléter le degré d'alignement d'un composé mésogène dans une phase orientée.

Le paramètre d'ordre peut être exprimé sous la forme d'un tenseur $\overline{\overline{S}}$ de rang-2 [5], dont les éléments sont donnés comme suit:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3a_{\alpha}a_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (\text{II-2})$$

où a est le vecteur unitaire de l'axe long de la molécule, $\alpha, \beta = x, y, z$ et $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. $\overline{\overline{S}}$ est un tenseur symétrique de trace nulle et ainsi il comporte en général cinq éléments différents. Si la molécule a un axe de rang trois (3) ou supérieur le nombre de composantes indépendantes du tenseur $\overline{\overline{S}}$ nécessaires à la description de l'orientation peut être réduit de cinq à une [6]

II-3-1-2) Application à la RMN

a) Noyaux en interaction dipolaire dans une phase orientée.

Dans une expérience de RMN on place l'échantillon dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 . Le spectre de RMN permet d'accéder au paramètre d'ordre S, comme l'on montré de très nombreuses études [7, 8, 9].

Dans une phase nématique, les mouvements de translation des molécules les une, par rapport aux autres sont rapides, ce qui a pour effet de réduire les interactions dipolaires intermoléculaires. Il en résulte que l'on va pouvoir observer des raies de résonance possédant une certaine structure due principalement à l'interaction dipolaire intramoléculaire.

Si le champ magnétique est suffisamment intense, ce qui est toujours le cas sur les spectromètres RMN modernes ($B_0 > 2.35T$), on montre que l'interaction dipolaire entre deux spins distants de r_{jk} crée un champ local qui s'ajoute au champ statique B_0 [10]:

$$B_{eff} = B_0 \pm \alpha(3 \cos^2 \varphi_{jk} - 1) \quad (II-3)$$

φ_{jk} est l'angle entre le champ \vec{B}_0 et le vecteur \vec{r}_{jk} joignant les noyaux en interaction. Le spectre est alors composé de deux raies séparées par:

$$\Delta B_i = 2|B_{eff} - B_0| = 2\alpha(3 \cos^2 \varphi_{jk} - 1) \quad (II-4)$$

Pour deux noyaux de spins $\frac{1}{2}$ équivalents, comme par exemple deux protons[10]:

$$\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{8} \frac{\gamma^2}{\pi^2} \frac{h}{r_{jk}^3} \quad (II-5-a)$$

et pour deux noyaux A et X distincts,

$$\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_A \gamma_X}{4\pi r_{jk}^3} h \quad (\text{II-5-b})$$

Le spectre expérimental de MBBA obtenu en RMN du proton à 298K est représenté sur la figure II-37-a. On observe une structure en forme de triplet. Sur les figures II-37-b et II-37-c on a également représenté le spectre obtenu en procédant à une deutération des protons des cycles (MBBA-d8) [11] et des chaînes latérales (MBBA-d13). En bon accord avec l'équation (II-4), les spectres de MBBA-d13 se présentent sous la forme d'un doublet dû à la forte interaction dipolaire entre les protons ortho des cycles benzéniques. Sur le produit non deutéré, le pic central correspond donc aux protons de la chaîne n-butyle et du groupement O-CH₃. Ce pic présente également une certaine structure due au couplage dipolaire entre les différents protons. Cependant celle-ci, à part quelques cas particuliers (PAA [8]) est plus difficile à étudier du fait à la fois de la réduction de la raie intervenant par la dynamique complexe de la chaîne, mais aussi de la plus faible distance séparant deux noyaux en interaction (exemple: pour les CH₃, $r_{\text{HH}} = 1.75$; pour les protons phényles ortho $r_{\text{HH}} = 2.5\text{\AA}$).

Pour ces deux raisons l'analyse de l'écartement dipolaire en fonction de la température se fait essentiellement sur les protons des cycles benzéniques lorsque ceux-ci existent. La figure II-38 montre l'évolution en fonction de l'angle θ de l'écartement dipolaire des raies de résonance des protons d'un cycle benzénique.

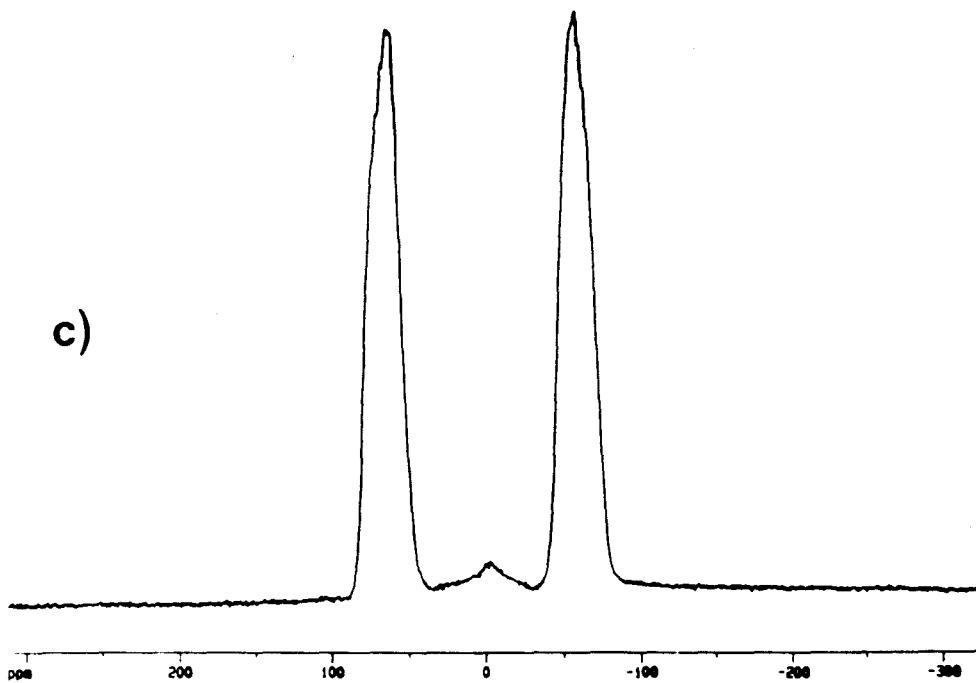
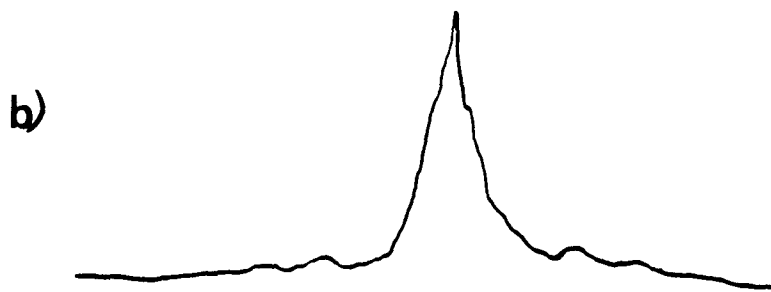
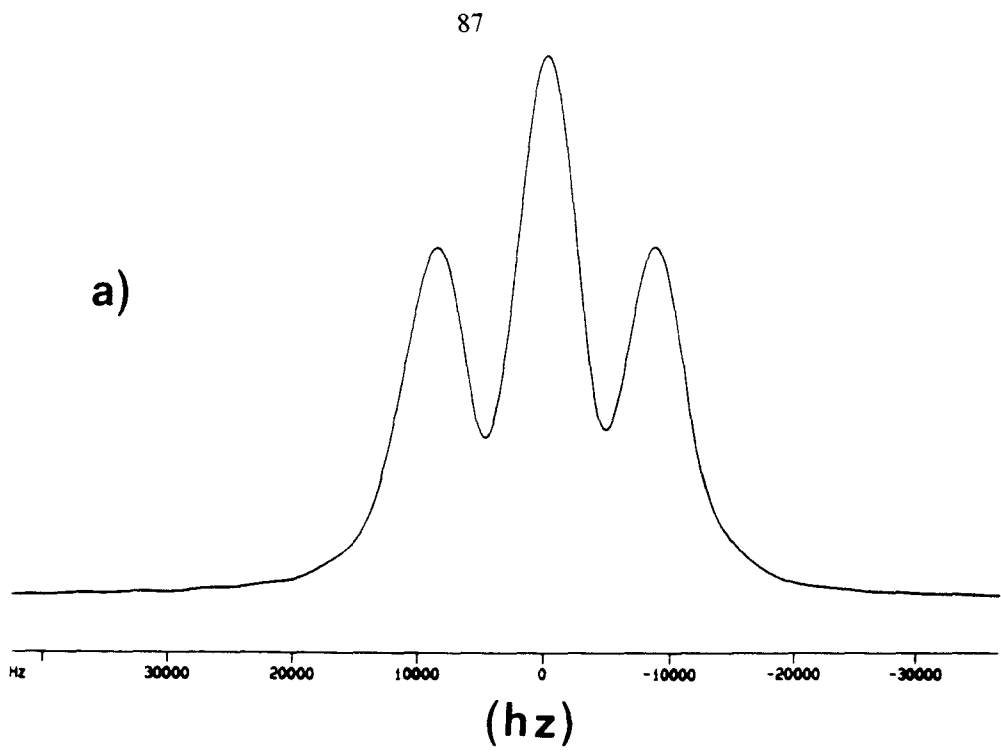


Figure II-37: Spectre expérimental de RMN du proton de: a) MBBA, b) MBBA-d8, c) MBBA-d13.

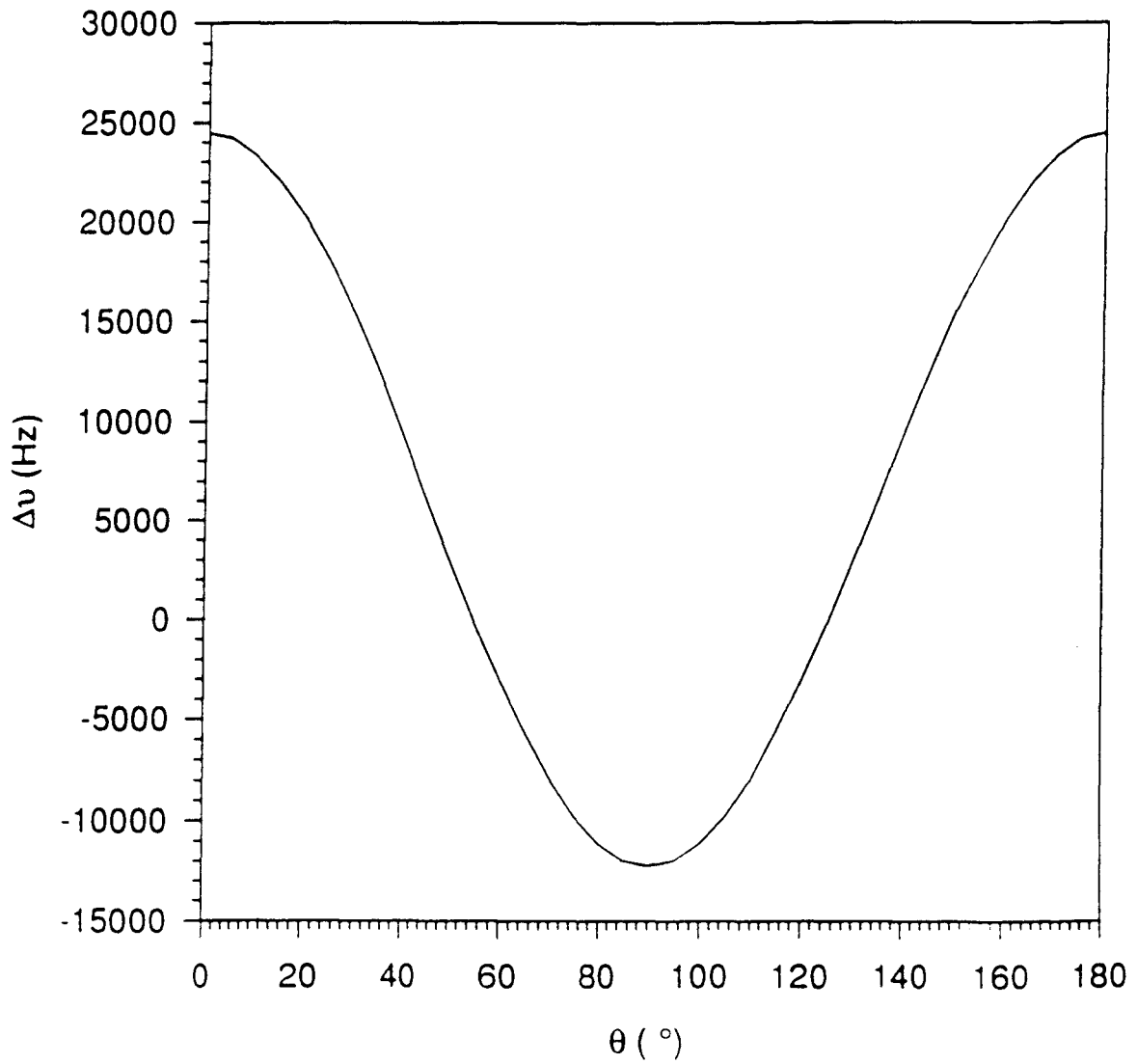


Figure II-38: Evolution en fonction de l'angle θ de l'écartement dipolaire de raies de résonance des protons d'un cycle benzénique.

a-1) Mesure du paramètre d'ordre

Dans l'analyse du spectre RMN, on doit considérer que l'échantillon est constitué d'une infinité de domaines possédant chacun une direction privilégiée mais orientés de façon aléatoire les uns par rapport aux autres. Dans l'équation (II-4), on doit donc faire intervenir une moyenne sur le terme de dépendance angulaire:

$$\Delta B_{kj} = 2\alpha \langle 3 \cos^2 \varphi_{kj} - 1 \rangle \quad (\text{II-6})$$

Il reste maintenant à relier la quantité précédente aux paramètres structuraux décrivant un composé mésogène. Pour cela considérons une molécule (par exemple MBBA-d13), dont l'axe directeur \vec{n} , fait un angle θ avec le champ magnétique \vec{B}_0 (figure II-39).

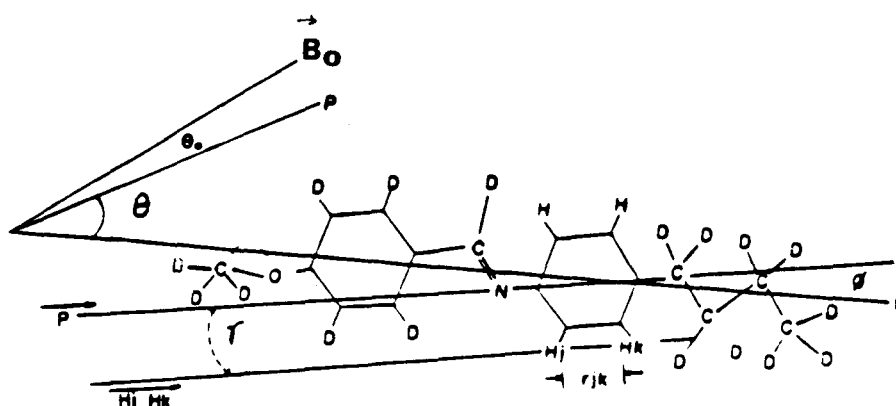


Figure II-39: Représentation schématique d'une molécule de MBBA-d13.

On montre [12, 13] que la moyenne thermodynamique précédente peut être remplacée par :

$$\langle 3 \cos^2 \varphi_{kj} - 1 \rangle = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta_0 - \frac{1}{2} \rangle \quad (\text{II-7})$$

θ_0 est l'angle entre le champ magnétique \vec{B}_0 et l'orientation préférentielle de la molécule. Dans une expérience de RMN, pour un champ suffisamment intense on a toujours $\theta_0 = 0$.

Si on s'intéresse aux protons des cycles benzéniques, γ représente l'angle entre l'axe para du cycle et le vecteur joignant les noyaux en interactions. ϕ représente l'angle entre l'axe para du cycle et le directeur. Le terme en θ dans l'équation (II-7) représente le paramètre d'ordre S , que nous avons défini dans le paragraphe II-3-1-1.

Pour deux protons d'un cycle on aura alors:

$$\Delta B_{kj} = 2\alpha \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \right\rangle \times S \quad (\text{II-8})$$

L'écart entre les raies de transition observées en RMN est sensible à l'orientation moyenne des molécules caractérisée par le paramètre d'ordre S , et l'évolution de ΔB_{kj} en fonction de la température permet donc d'accéder dans une phase orientée au paramètre d'ordre S . Ce résultat n'est cependant vrai que si on suppose qu'il n'y a pas de réduction supplémentaire due à la variation de paramètres dynamiques. Cette condition est généralement toujours remplie dans une phase nématique car on se trouve toujours dans la zone dite de rétrécissement extrême $\Delta\tau \ll 1$.

La détermination de l'angle ϕ se fait généralement en utilisant des modèles moléculaires. Pour MBBA et EBBA, on montre que $\phi \approx 10^\circ$ [11, 14]. Il est également possible de déterminer cet angle à partir de données expérimentales provenant d'autres techniques, en "normalisant" à une température le paramètre d'ordre [5, 15, 16].

a-2) Simulation de spectres protons [17, 18]

Les spectres protons d'échantillon en phase cristal liquide peuvent apporter des informations sur l'orientation et la dynamique des molécules. Les formes de raies en protons de molécules orientées présentent en effet des formes très caractéristiques à l'opposée des raies larges et gaussiennes généralement observés sur des échantillons solides. Cependant peu d'études détaillées ont été tentées car il est très difficile de calculer théoriquement les spectres RMN de systèmes de noyaux couplés.

Pour décrire les spectres protons de phases orientées nous avons développé un programme de simulation basée sur le calcul de l'opérateur densité d'un système de N protons couplés entre eux par l'interaction dipolaire. Le but du calcul est de déterminer le signal d'induction libre $G(t)$ tel que

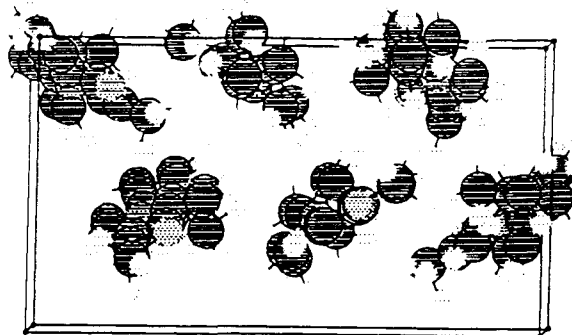
$$G(t) = \text{Tr}(e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt}) \quad (\text{II-9})$$

où $\rho(0)$ est l'opérateur densité à l'instant $t = 0$ (correspondant généralement à une aimantation amenée sur l'axe x), H est l'opérateur Hamiltonien d'interaction du système de spins considérés (appendice B). $\text{Tr}(M)$ est la trace de l'opérateur M.

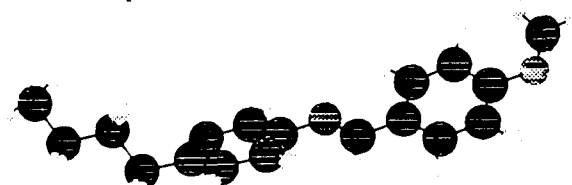
Le calcul du signal d'induction libre nécessite le calcul des opérateurs d'évolution $e^{\pm iHt}$, or ces calculs ne peuvent être menés que dans une base où les opérateurs iHt sont diagonaux. La difficulté du calcul réside dans cette diagonalisation car la taille des opérateurs d'un système de N protons couplés est 2^N . La taille croissante des opérateurs ne nous permet pas actuellement de simuler des systèmes couplés de plus de 8 protons. Nous nous sommes donc limités à la simulation du composé MBBA-d13 qui possède 8 protons répartis sur les deux cycles aromatiques.

Il est intéressant de noter que le paramètre d'ordre S est simplement un facteur d'échelle pour les spectres calculés. En effet les simulations peuvent être menées dans l'hypothèse d'un paramètre d'ordre $S=1$, par la suite si on veut représenter un spectre calculé dans les mêmes conditions par un paramètre d'ordre $S=0.4$ il suffit de multiplier par 0.4 les fréquences obtenues dans le cas $S=1$.

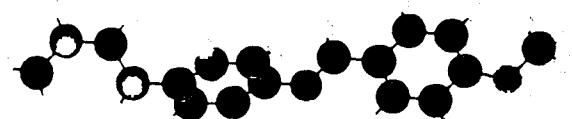
Comme base de départ nous avons simulé les spectres protons de chacun des cycles d'une molécule de MBBA-d13 en négligeant les interactions entre les protons de cycles distincts. La conformation moléculaire est celle de la molécule de type 1 de la phase C4 (figure II-40). Les simulations réalisées dans l'hypothèse d'un paramètre d'ordre $S=1$ sont présentées



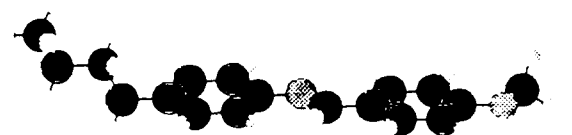
Maille de la phase C4.



Molécule de type 1 de la phase C4



Molécule de type 2 de la phase C4.



Molécule de type 3 de la phase C4.

Figure II-40: Types de conformation moléculaire de MBBA dans la phase C4

sur la figure II-41-a. Les spectres sont représentés sous forme de bâtons et convolués par un élargissement gaussien de 3000Hz. Cet élargissement est nécessaire pour obtenir une forme semblable au spectre expérimental, il doit correspondre en grande partie à l'interaction dipolaire

entre protons et deutériums. Seules des expériences réalisées en protons avec découplage en deutérium auraient permis de réaliser des spectres présentant une structure plus fine.

Si l'on cherche à superposer le spectre expérimental et le spectre simulé précédent, il est nécessaire de pondérer la fréquence du spectre calculé par un facteur: de 0.66 (figure II-41-b) qui correspond au paramètre d'ordre S à une température donnée. Cependant les calculs précédents ont été réalisés dans l'hypothèse où la partie rigide (coeur aromatique) de la molécule était parfaitement alignée sur la direction définissant le directeur. Dans la réalité, si la partie rigide de MBBA-d13 est légèrement inclinée par rapport au directeur on observe un rétrécissement des spectres (figure II-42). L'effet d'une inclinaison dans la partie rigide de la molécule se manifeste par le rapprochement et le rétrécissement des deux massifs du spectre calculé. Il apparait donc clairement dans ces simulations que la position des raies de résonance dépend en plus du paramètre d'ordre et de l'inclinaison du fragment simulé de la molécule par rapport au directeur (figure II-43)

Des simulations ont aussi été entreprises en considérant toutes les interactions dipolaires entre les 8 protons de MBBA-d13. Le spectre calculé dans ces conditions présente de très nombreuses raies (figure II-44-a). Si ce spectre est convolué par un élargissement gaussien (figure II-44-b), il présente un épaulement notable vers l'intérieur alors que dans les simulations où l'interaction dipolaire entre les cycles n'est pas prise en compte il ya un épaulement vers l'extérieur.

La conformation moléculaire adoptée dans la phase nématique peut être différente de celle de la conformation de type 1 de la phase C4. Afin d'apprécier l'influence de la conformation nous avons entrepris des simulations en modifiant l'angle ϕ d'orientation du cycle 1 (figure II-44) autour de l'axe C_5-C_8 par rapport à sa conformation dans la phase C4. On note dans un premier temps que l'écart entre les maximums de ces spectres simulés est plus importante $\Delta\nu = 26\text{kHz}$ au lieu de 21kHz lorsque seules les interactions intra cycles sont

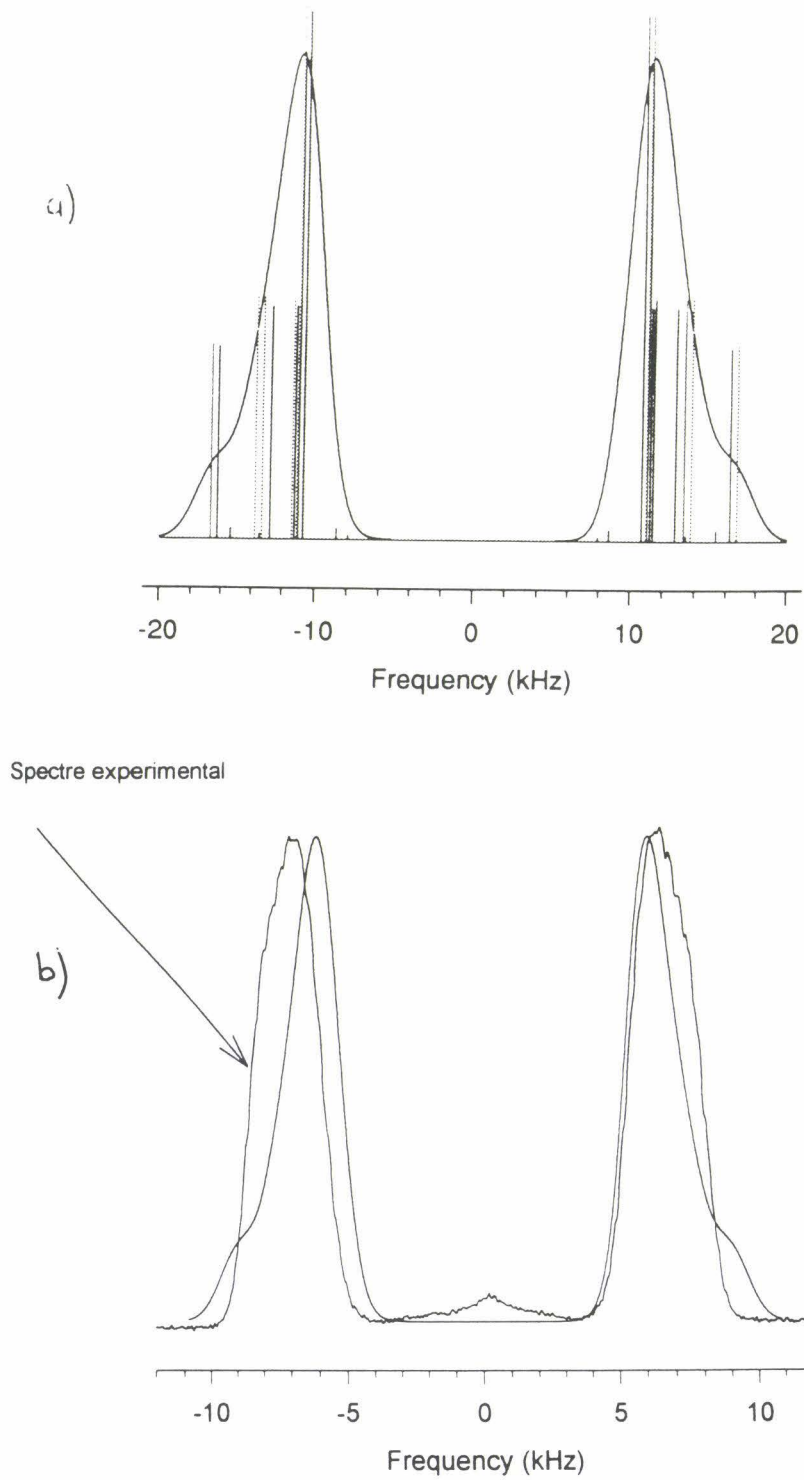


Figure II-41: Simulation du spectre de proton de MBBA en phase nématique

a) Spectre calculé dans les conditions $S=1$; b) Spectre calculé (conditions précédentes et $S=0.66$) et spectre expérimental ($T=294\text{K}$)

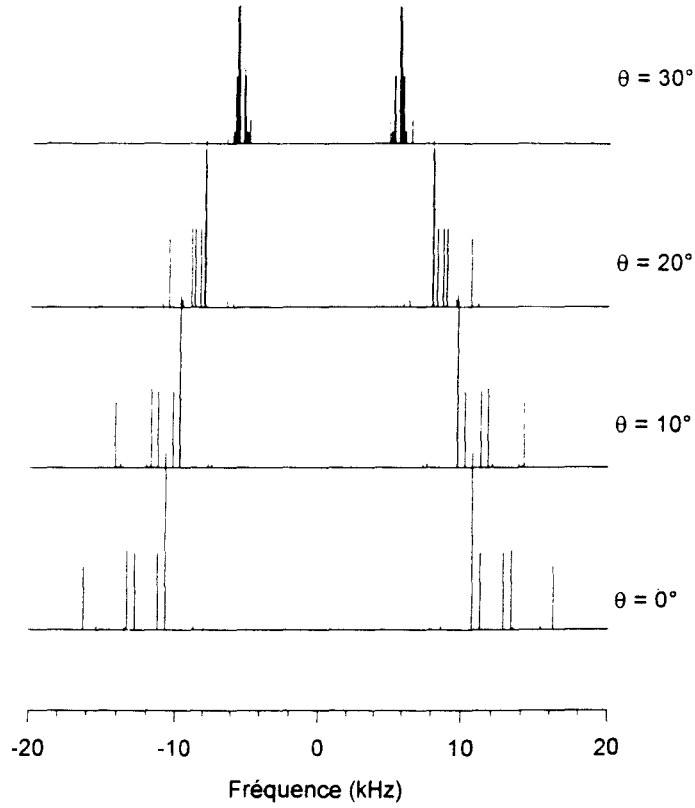


Figure II-42: Spectre simulé de MBBA-d13: seules les transitions correspondantes à un seul cycle sont représentées

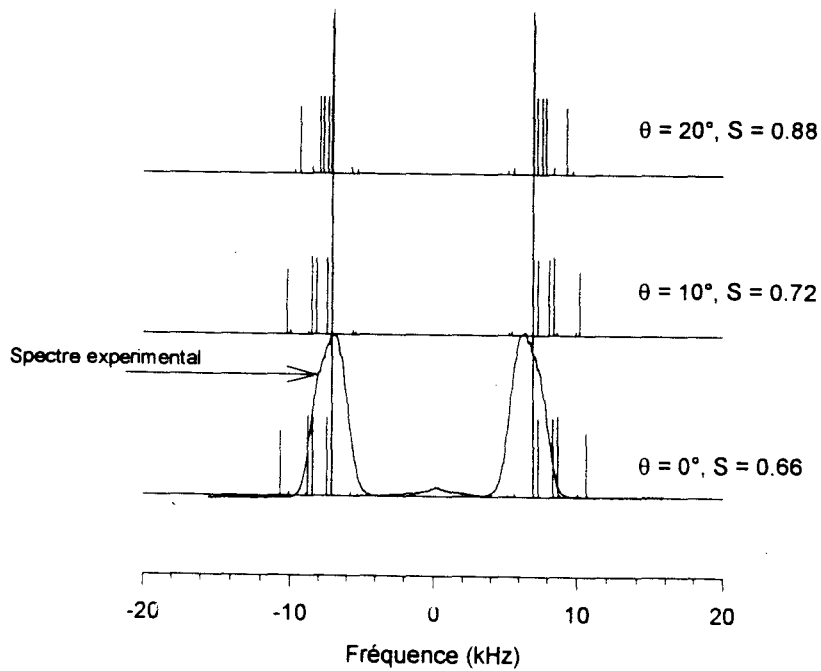


Figure II-43: Simulation du spectre de MBBA-d13 en phase nématique en fonction de l'angle entre la partie rigide et le directeur

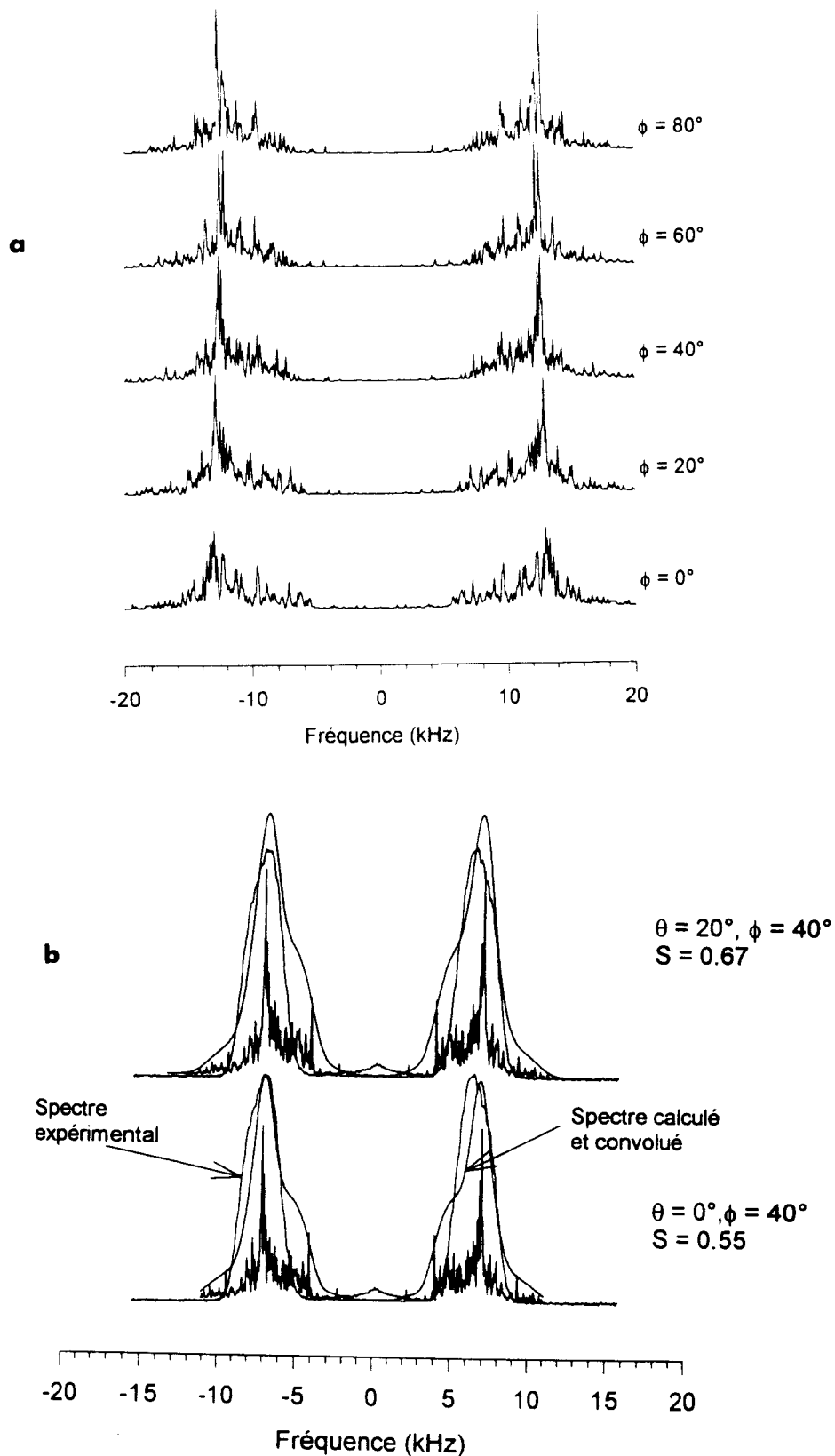


Figure II-44: a) Spectres simulés en fonction de l'orientation d'un cycle aromatique par rapport à l'axe de rotation C-C; b) Spectres calculés et convolués par un élargissement gaussien de 100Hz.

considérées. Cet écart entre les maximums varie légèrement avec l'angle ϕ mais la largeur des deux massifs ne varie pas notablement en fonction de ϕ . Lorsque ces spectres sont convolués par un élargissement gaussien important il devient difficile de percevoir l'influence de cet angle sur le spectre résultant (figure II-45-b).

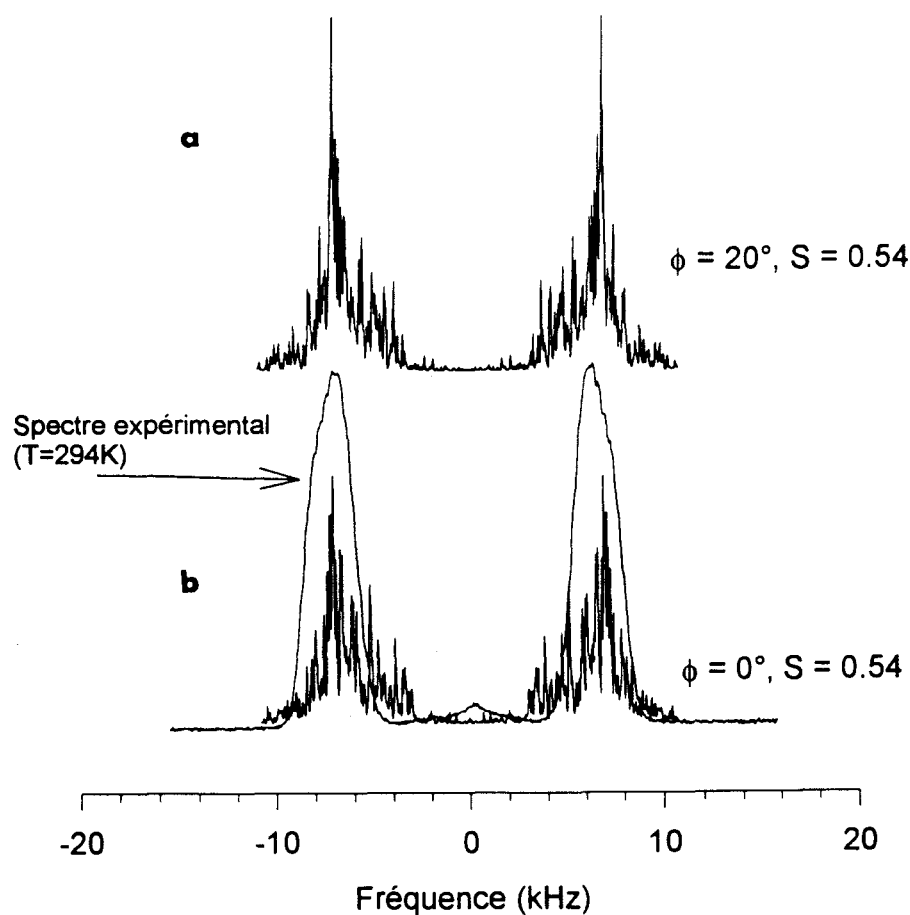


Figure II-45: Simulation de spectres de RMN du proton de MBBA en phase nématique. Influence de l'angle entre les deux noyaux aromatiques.

Pour conclure, nous pouvons affirmer que les spectres protons des cristaux liquides contiennent des informations importantes sur le paramètre d'ordre ou la conformation moléculaire. Cependant, dans les conditions usuelles où une interaction dipolaire hétéronucléaire importante convolue les spectres, ces informations sont difficiles à exploiter de

la façon précise. En effet la position des raies est très sensible au paramètre d'ordre et à l'inclinaison par rapport au directeur ou à la conformation. On ne peut donc pas par exemple extraire directement le paramètre d'ordre des spectres expérimentaux sans faire d'hypothèse sur la conformation et l'orientation de la molécule. Seules les expériences où la source d'élargissement serait contrecarrée pourrait offrir des spectres "haute résolution" à partir desquels, par affinement il serait possible de déterminer le paramètre d'ordre orientationnel et conformation moléculaire.

a-3) Résultats et analyse

Les courbes représentant l'évolution en température de l'écartement dipolaire entre les pics des protons des cycles benzéniques sont représentées sur la figure II-46-a pour MBBA et MBBA-d13. Le paramètre d'ordre calculé à partir de l'équation (II-8) est représenté sur la figure II-46-b. La température de transition vers la phase isotrope a été observée à 316 et 318K, respectivement pour MBBA et MBBA-d13. Sur la figure II-46-a on remarque que pour une même température, l'écartement des raies après déconvolution n'est pas le même pour MBBA et MBBA-d13. Ce résultat montre que le couplage dipolaire entre les protons ortho du cycle benzénique et les protons de la chaîne n-butyle n'est pas négligeable. Comme le montre la figure II-46, il entraîne une importante variation de l'écart entre les deux doublets et donc du paramètre d'ordre à une même température pour MBBA et MBBA-d13. Pour mesurer le paramètre d'ordre, il est donc préférable de travailler avec une molécule partiellement deutériée; sinon on obtiendra un degré d'ordre apparemment plus grand pour MBBA que pour le produit partiellement deutérié.

Si on suppose une symétrie cylindrique et une distribution gaussienne de l'axe moléculaire autour du directeur, on montre que le paramètre d'ordre S peut être relié à un angle moyen de fluctuation $\langle \theta \rangle$ défini par [19]:

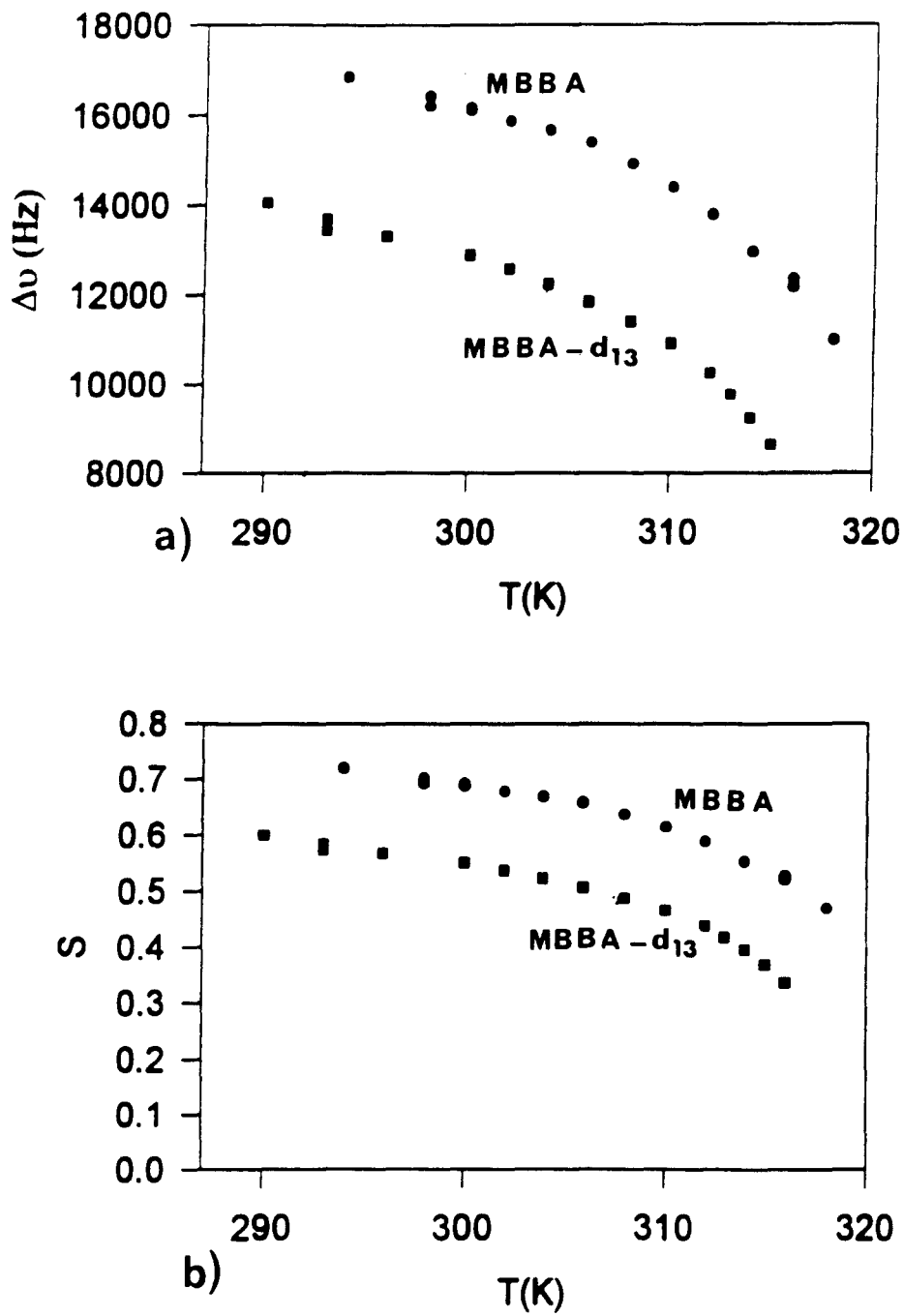


Figure II-46: Evolution en température de l'écartement entre les pics des protons des cycles (a) et du paramètre d'ordre orientationnel (b).



$$S = \frac{\int_0^{\pi} P_2(\cos\theta) \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\langle\theta\rangle^2}\right) \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\langle\theta\rangle^2}\right) \sin\theta d\theta} \quad (\text{II-10})$$

Les valeurs de $\langle\theta\rangle$ calculées à partir de cette relation sont représentées sur la figure II-47-a. Comme pour la courbe donnant $S = f(T)$ on observe une variation continue de $\langle\theta\rangle$ en fonction de la température jusqu'à la transition vers la phase isotrope. Ce résultat confirme qu'il n'y a pas de transition de phase supplémentaire dans cette zone de température. Lorsqu'on se rapproche de la température de transition nématique - isotrope (T_{NI}), l'angle moyen autour de l'axe directeur augmente très rapidement pour atteindre 34° .

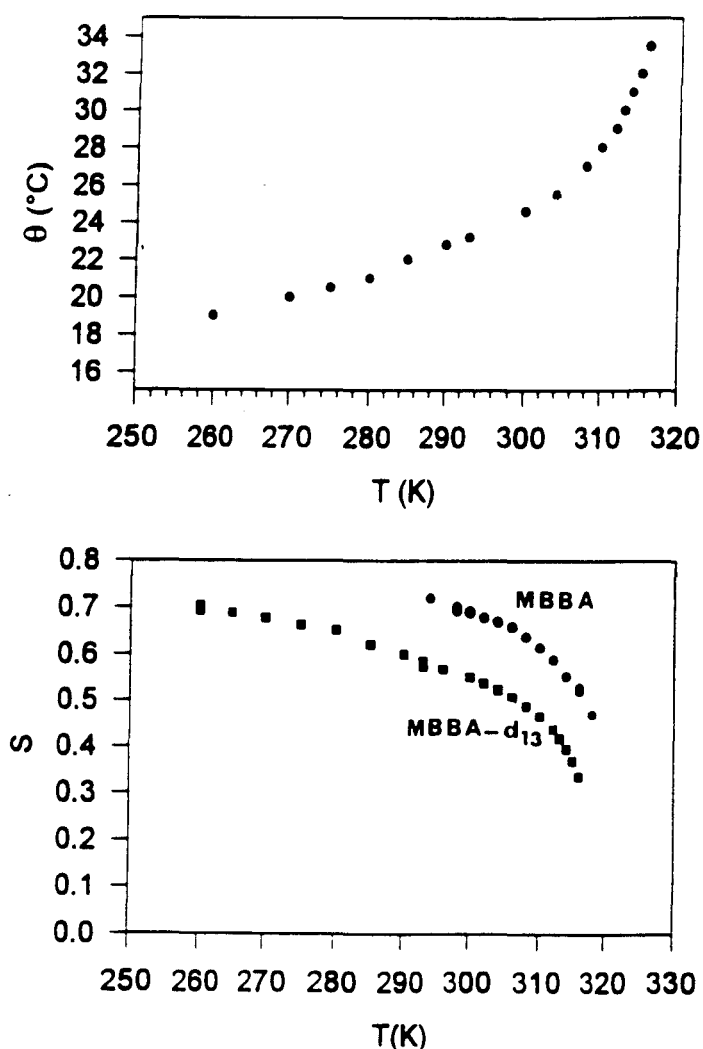


Figure II-47: Dépendance en température du paramètre d'ordre orientationnel S et de $\langle\theta\rangle$ pour MBBA-d13.

Ce type d'analyse est surtout utilisé pour mettre en évidence des séquences de transition de phases de type Smectique-Nématique-Isotrope ou Nématique rentrante-Smectique-Nématique - Isotrope [23].

Remarques:

Il est bien connu que la rotation à l'angle magique $\theta_m = 54^\circ.7$ de l'échantillon a pour effet d'annuler le terme de couplage dipolaire. On observe alors une seule raie de résonance. Il est possible, après arrêt de la rotation en suivant la relaxation du directeur de mesurer le coefficient de viscosité de l'échantillon (figure II-48).

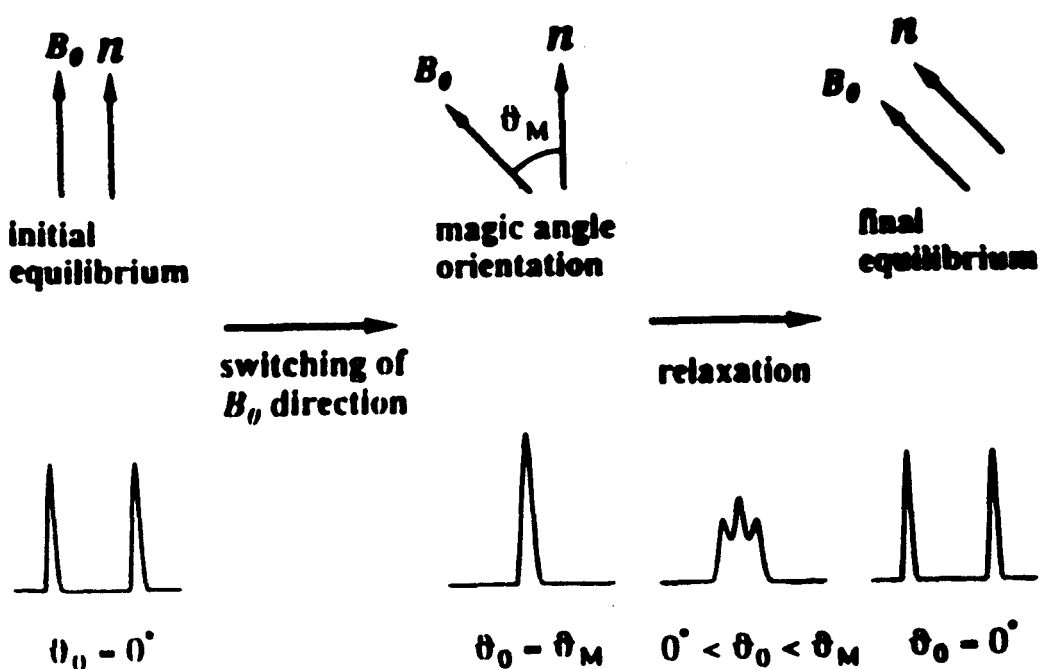


Figure II-48: Illustration schématique en RMN pour détecter le réalignement du directeur dans un champ magnétique \vec{B}_0

Remarques:

L'ordre orientationnel et la direction privilégiée développés dans la phase nématique sous champ magnétique intense semblent en grande partie conservés lors d'un refroidissement rapide. La conservation de la direction privilégiée selon le champ magnétique intense du spectromètre RMN est avérée par la structure des spectres protons du composé MBBA-d13 dans la phase vitreuse C0. Ces spectres sont en effet composés ainsi que les spectres de la phase nématique de deux raies largement espacées (figure II-49). On notera que si le spectre de la phase vitreuse est analysé avec la formule (II-4), on obtient un paramètre d'ordre quasiment égal à l'unité. La direction moléculaire privilégiée est conservée au cours des transitions de phase: C0-C1, C1-C2, C2-C3 comme le montre le spectre de la phase C4 très peu différent de celui de la phase C0. Les spectres de ce composé obtenu après un refroidissement lent de la phase nématique sont très différents des spectres précédents et ne présentent pas la structure particulière de deux raies largement séparées (figure II-50). Ces spectres montrent donc que lors de la transition de la phase nématique vers les phases stables basse température C6 et C5 la direction moléculaire privilégiée le long du champ magnétique n'est pas conservée.

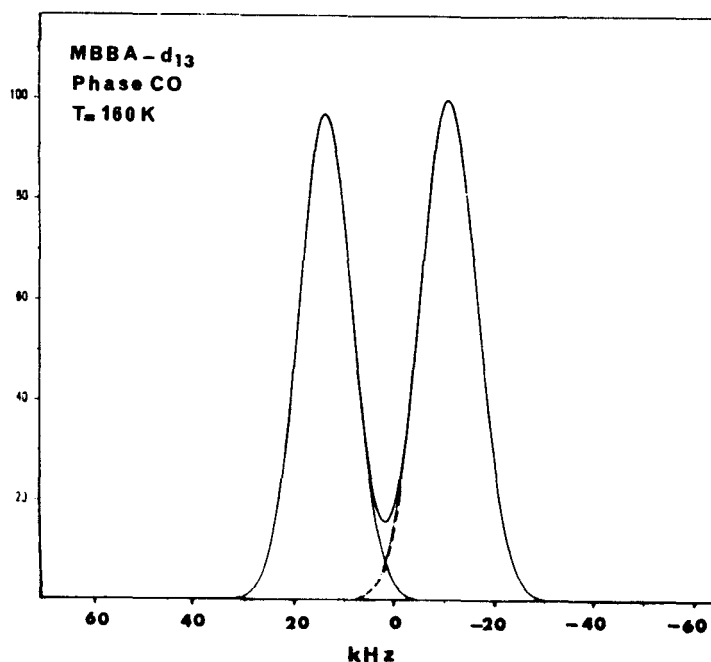


Figure II-49-a: Spectre de RMN du proton de la phase C0 de MBBA-d13

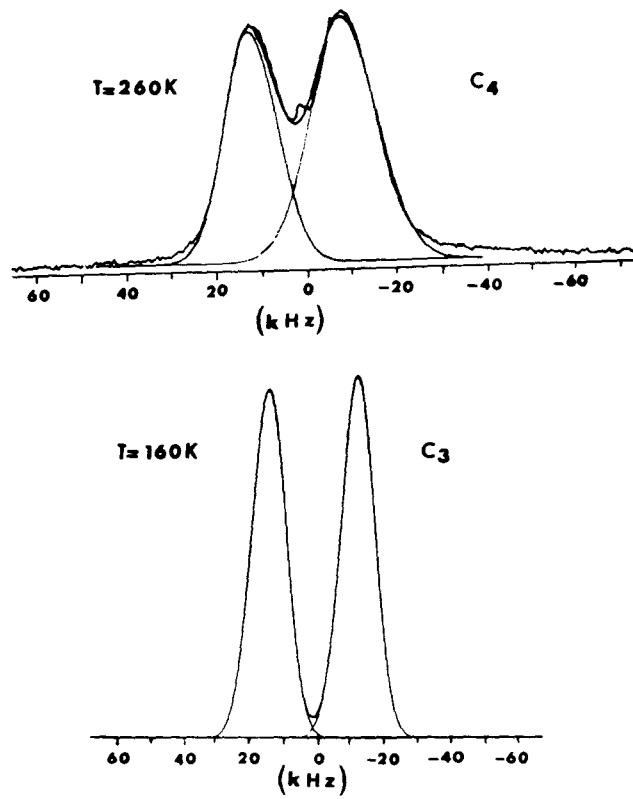


Figure II-49-b): Spectres de RMN du proton de MBBA-d13 dans les phases C3 et C4.

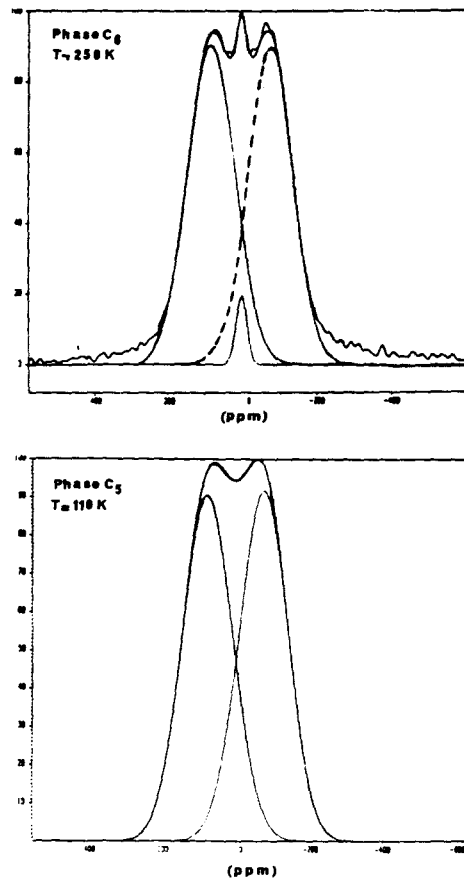


Figure II-50: Spectres de RMN du proton de MBBA-d13 dans les phases C5 et C6

L'évolution avec la température de l'écartement des raies de résonance pour MBBA-d13 dans les phases N, C0, C3, C4, C5 et C6 est donnée sur la figure II-51.

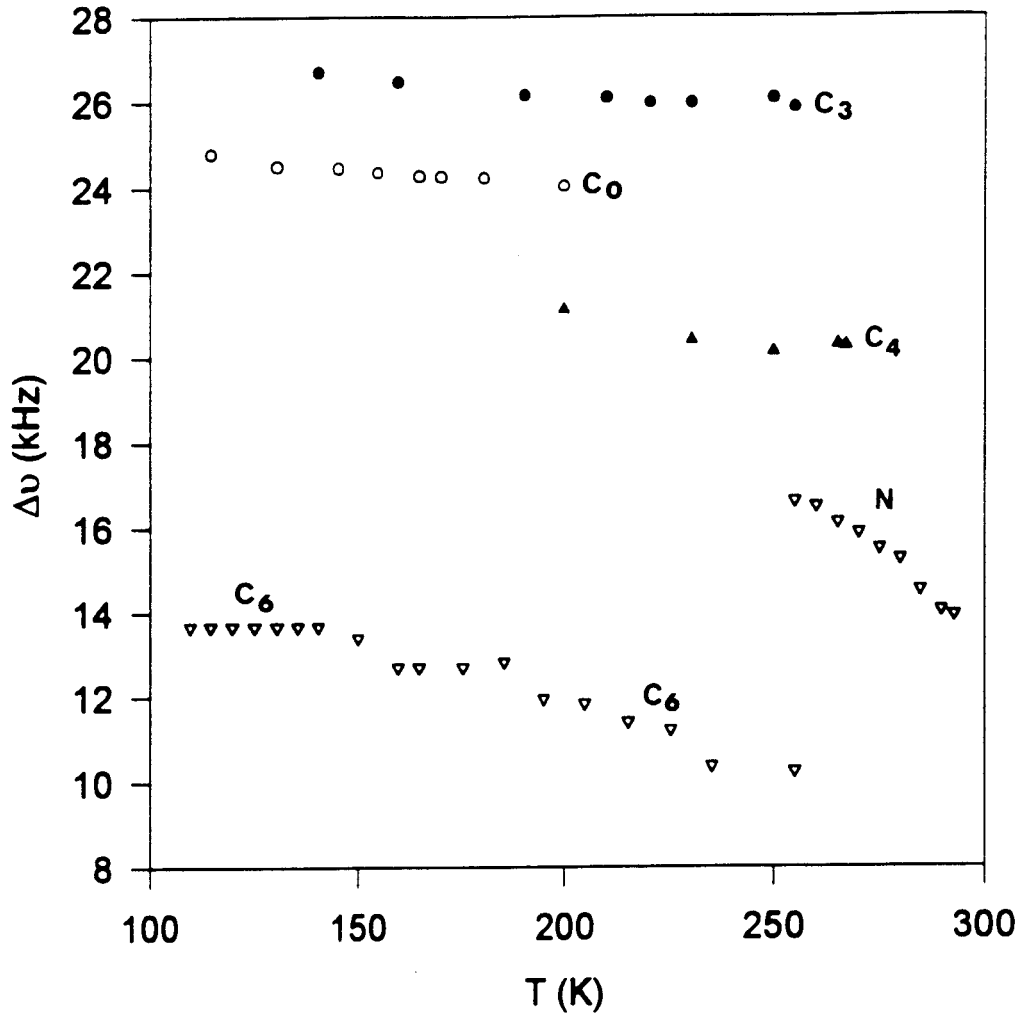


Figure II-51: Dépendance en température de l'écartement des raies de résonance pour MBBA-d13 dans les phases N, C0, C3, C4, C5 et C6.

b) Noyaux en interactions quadrupolaires: RMN du ^2H [20, 21].

b-1) Détermination du paramètre d'ordre

La RMN du deutérium peut également fournir des informations sur le paramètre d'ordre. Le deutérium est un noyau de spin 1 qui possède un moment quadrupolaire non nul.

En plus des interactions dipolaires entre les deutériums on doit considérer le couplage quadrupolaire de chaque noyau avec le gradient de champ électrique existant à son site. Dans les champs magnétiques usuels, le couplage quadrupolaire est faible devant l'énergie Zeeman, et il peut être traité par une méthode de perturbation. Au premier ordre pour un spin 1, on montre que la raie de résonance se sépare en deux composantes disposées symétriquement par rapport à la raie originelle. Si on suppose que le gradient est à symétrie axiale la distance séparant ces deux raies est donnée par:

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II-11})$$

où la quantité $\frac{e^2 q Q}{h}$ est la constante quadrupolaire. Le spectre d'un échantillon polycristallin est représenté sur la figure II-52.

Si l'axe du gradient de champ électrique est en mouvement rapide, c'est à dire si la fréquence du mouvement est plus grande que la largeur du spectre en l'absence de mouvement, le facteur $(3 \cos^2 \theta - 1)$ est fonction du temps. Le noyau est alors soumis à un couplage quadrupolaire dépendant du temps et on doit prendre la valeur moyenne de l'équation (II-11).

Pour une réorientation moléculaire autour d'un axe, la relation (II-7) est toujours valable et on a :

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) (3 \cos^2 \theta' - 1)$$

$\alpha \equiv$ angle entre l'axe de rotation et l'axe du gradient; $\theta' \equiv$ angle entre l'axe de rotation et le champ extérieur. Dans ce cas le spectre prend la forme de la figure II- 53. Mais la distance entre les pics est réduite de $\frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1)$. Cette réduction peut varier considérablement en fonction du désordre interne et permet donc par exemple d'identifier chacun des deutériums dans une chaîne n-butyle [20].

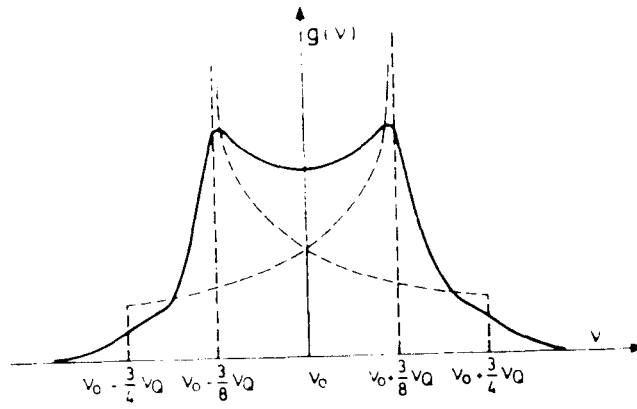


Figure II-52: Spectre de poudre. La courbe en tirets est la fonction théorique du spectre de poudre, l'introduction d'un élargissement donne la courbe en trait plein.

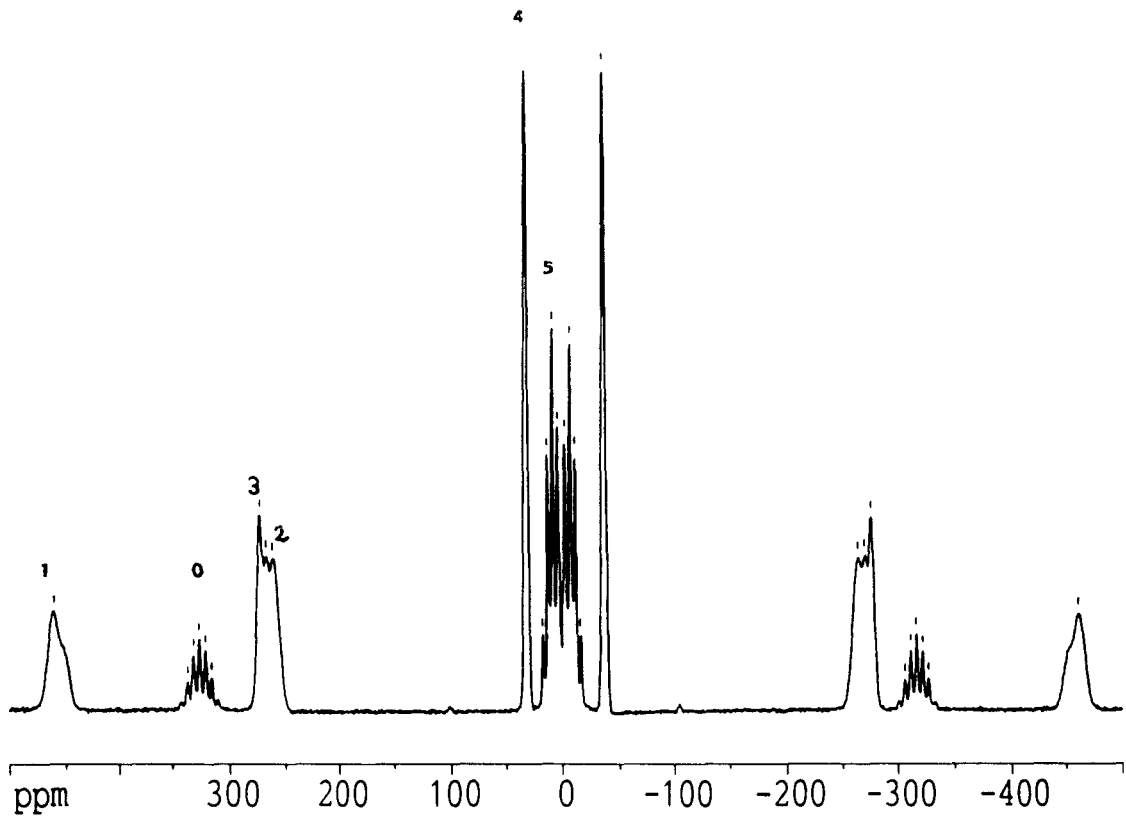


Figure II-53: Spectre de RMN du deutérium de MBBA-d13 en phase nématique.

Du point de vue du paramètre d'ordre, on va pouvoir accéder à l'ordre d'une liaison C-D donnée. On écrit alors:

$$\Delta v_{Qi} = \frac{3 e^2 Qq}{2 h} \langle P_2(t_{nfi}) \rangle \quad (\text{II-12})$$

Pour un champ B_0 intense, n est parallèle à B_0 et l'angle intervenant est celui entre la liaison CD et le directeur.

Si les mouvements de l'axe moléculaire autour du directeur, et le mouvement interne de la chaîne sont non corrélés, on montre que:

$$\langle P_2(t_{nfi}) \rangle = \langle P_2(t_{nm}) \rangle \langle P_2(t_{mfi}) \rangle = S_0 \cdot S_i \quad (\text{II-13})$$

et

$$\Delta v_{Qi} = \frac{3 e^2 Qq}{2 h} S_0 \cdot S_i \quad (\text{II-14})$$

où $S_i = \langle P_2(t_{mfi}) \rangle = \langle P_2(\cos \psi_i) \rangle$ est le paramètre d'ordre du $i^{\text{ème}}$ segment CD.

b-2) Résultats et analyse

Le spectre de RMN du deutérium de MBBA-d13 est représenté sur la figure II-54-a. Les doublets associés aux groupes O-CD₃ et CD présentent une structure en multiplet due à une interaction dipolaire avec les protons des cycles voisins. Ceci a été vérifié en enregistrant le spectre en présence d'un découplage de protons (figure II-54-b) où on observe bien la disparition des multiplets.

L'attribution des raies de résonance a été précédemment établie par Dong [21].

Les raies correspondant aux deutérons liés aux carbones C₂ et C₃ sont très proches. La raie n°1 présente un aspect disymétrique probablement dû au couplage dipolaire entre les deux deuteriums et les protons des cycles benzéniques. La variation de Δv_{Qi} en fonction de la température est représentée sur la figure II-55-a.

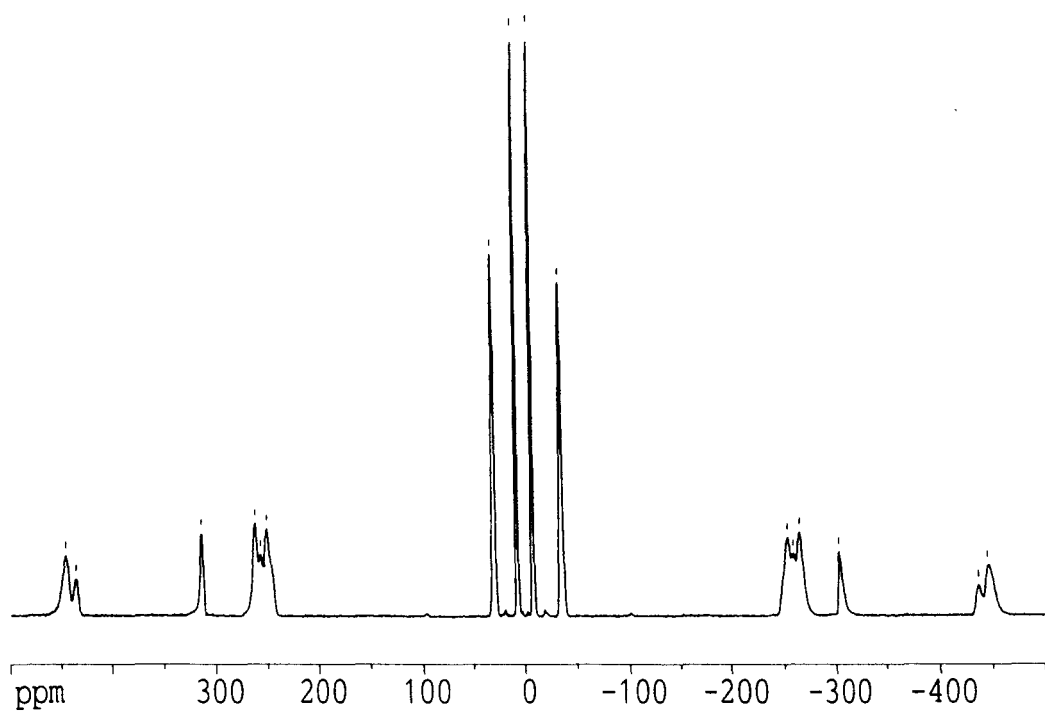
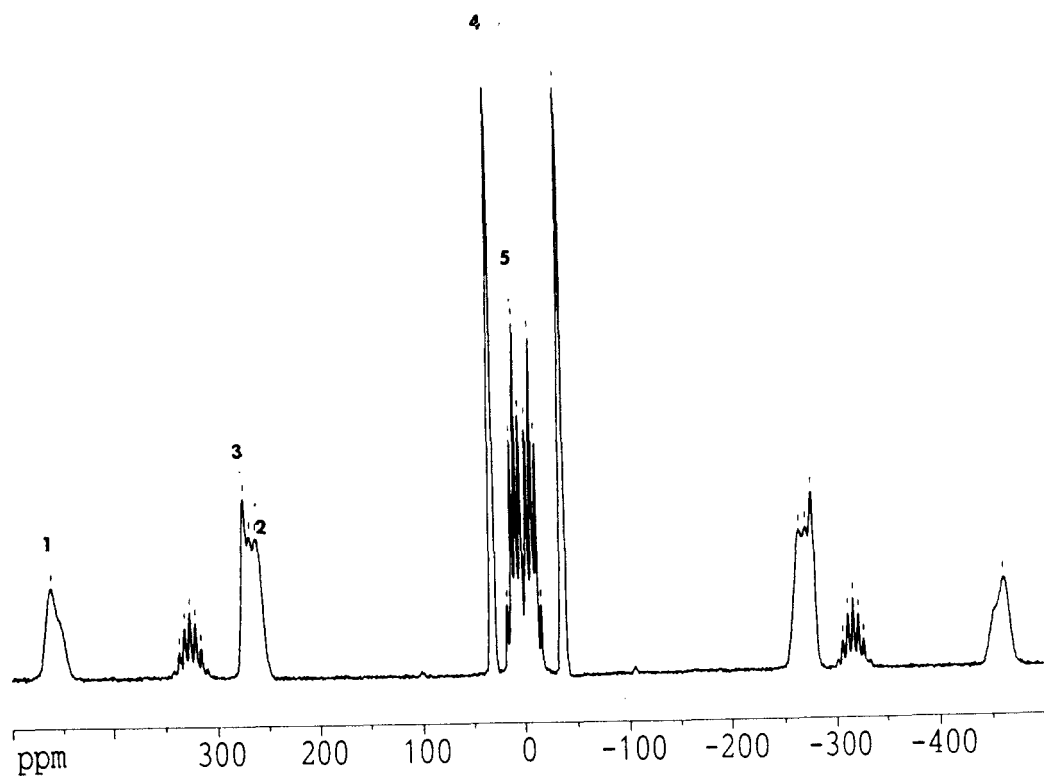


Figure II-54: Spectre de RMN du deutérium de MBBA-d13;

a) sans découplage des protons; b) avec découplage des protons.

La valeur du paramètre d'ordre S_i peut être calculée à partir de l'équation (II-14) en utilisant les valeurs du paramètre d'ordre S_0 mesurées en RMN du proton et une constante quadrupolaire égale à 168KHz [21]. Les résultats sont représentés sur la figure II-55-b. Le paramètre S_{CD} est approximativement constant pour les deutériums dans la phase nématique. Cela indique que la variation des écarts est principalement liée au paramètre d'ordre S . La valeur du paramètre $S_1 = 0.40$ indique que la liaison CD de ce groupe attaché au cycle aromatique effectue une faible fluctuation angulaire autour d'un axe à 105° de l'axe moléculaire. Cette valeur est peu différente de la valeur théorique de 108.5° . La RMN du deutérium permet donc simultanément d'obtenir des informations sur le paramètre d'ordre et sur la structure de la molécule.

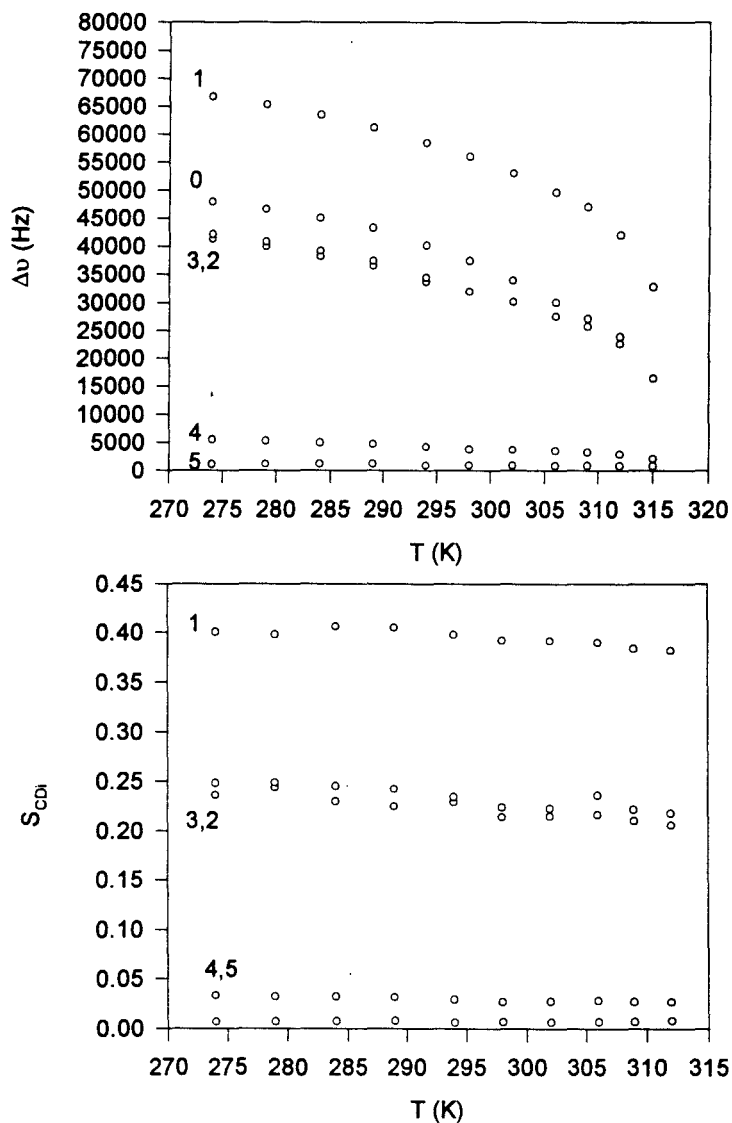


Figure II-55: Dépendance en température du paramètre d'ordre du segment CD_i

II-4) Etude dynamique .

Introduction

Dans cette partie nous allons étudier les mouvements de réorientation dans les phases cristallines des composés mésogènes en utilisant la Résonance Magnétique Nucléaire.

La RMN, est une technique expérimentale essentiellement microscopique qui devrait pouvoir nous apporter de précieux renseignements sur la nature des mouvements dans les différentes phases des composés mésogènes.

Dans un premier temps nous allons utiliser le signal d'absorption RMN afin d'identifier les phases observées en Rayons-X. Ensuite, pour obtenir des informations sur le comportement dynamique des systèmes étudiés nous examinerons la dépendance en température du second moment de la raie d'absorption et du temps de relaxation spin-réseau T_{1z} .

L'analyse de la dépendance en température des temps de relaxation permet à l'aide des modèles mathématiques[22], de déterminer les temps de corrélation relatifs aux divers mouvements moléculaires. Les mouvements peuvent être soit des mouvements d'ensemble des molécules tels que la translation ou la rotation régis par le volume de la molécule ou la viscosité du milieu [6]; soit des mouvements internes ou segmentaires comme la rotation autour d'une liaison C-C.

II-4-1)- Analyse de la forme de la raie d'absorption RMN.

II-4-1-1)- Généralités

La RMN est une technique très sensible aux réorientations moléculaires. Dans les composés mésogènes, elle permet en suivant l'évolution en température du signal d'absorption d'obtenir des renseignements sur la nature des différentes phases nématique, smectique et solide.

Le spectre d'absorption peut être obtenu soit directement (RMN à "raies larges"), soit en effectuant la transformation de Fourier du signal d'induction libre obtenu dans le domaine temporel ou FID (RMN en mode pulsé). Mathématiquement, la transformée de Fourier $F(\omega)$ du signal temporel $G(t)$ est donnée par la relation suivante:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt \quad (\text{II-14})$$

Réciproquement,

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)e^{i\omega t} dt \quad (\text{II-15}),$$

où $F(\omega)$ est la forme de la raie d'absorption. Les deux signaux $G(t)$ et $F(\omega)$ contiennent la même information.

La forme de la raie d'absorption RMN du proton peut fournir des informations sur l'ordre d'orientation et la dynamique des cristaux liquides gelés dans leurs différentes phases. En général on utilise la RMN du proton pour faire une étude qualitative des mouvements moléculaires, soit par la méthode des moments, soit par la mesure de la largeur des raies de résonance à mi-hauteur FWHM.

II-4-1-2)- Caractérisation par RMN des phases basses températures de MBBA

Les raies d'absorption obtenues par transformée de Fourier du signal de précession libre après une impulsion de 2 μ s sont représentés sur les figures II- 56-a et II- 56-b.

A la température de 323K, on observe le spectre correspondant à la phase isotrope de MBBA.

Le refroidissement par paliers à partir de la phase isotrope conduit vers 316K à la phase nématique. Le spectre de cette phase orientée présente une forme caractéristique en triplet. Si on continue à descendre en température, on observe un changement de l'allure de la raie de résonance, qui devient plus large et de forme approximativement gaussienne vers 260K

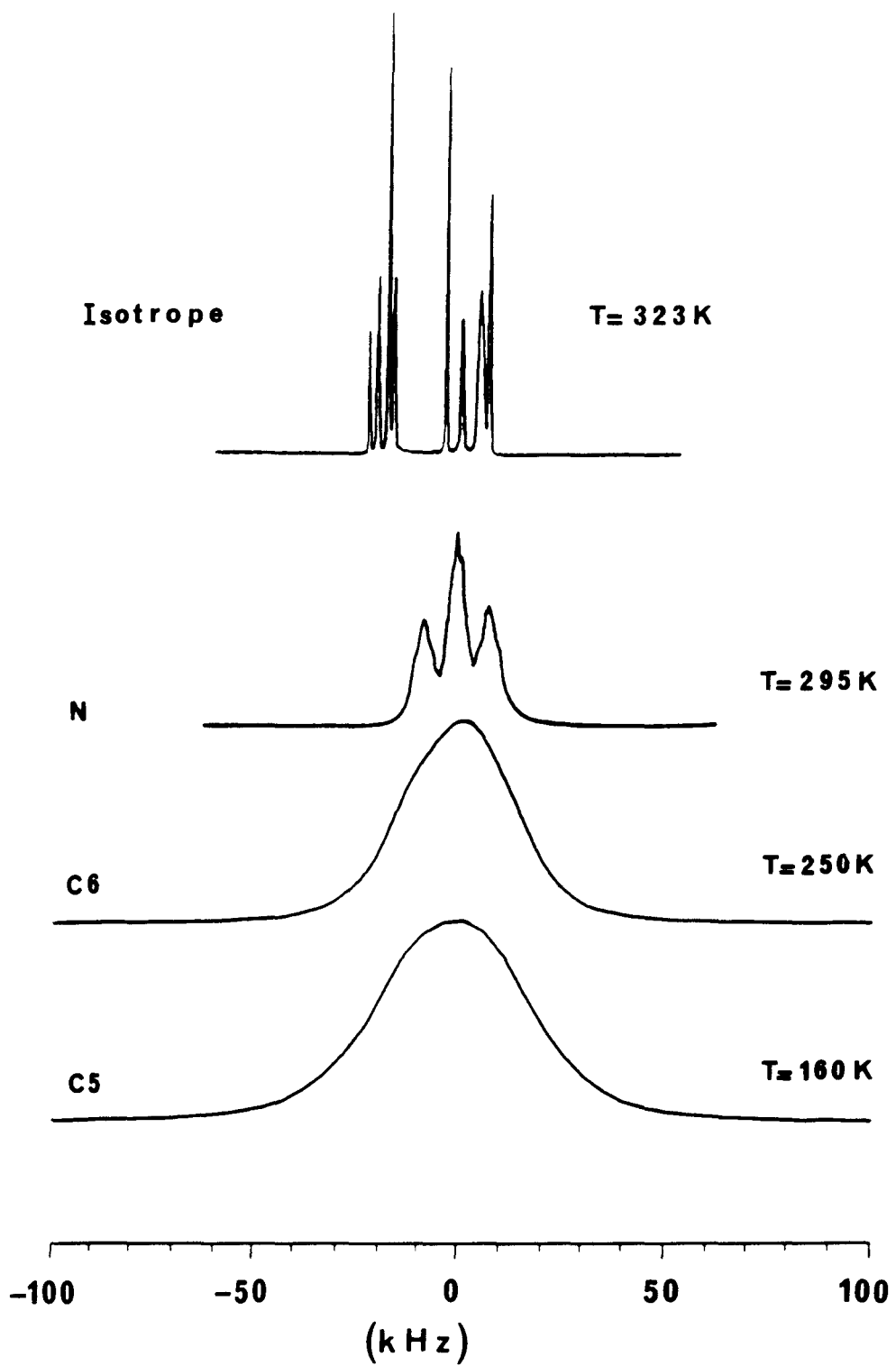


Figure II-56-a: Spectres de RMN du proton de MBBA, phases obtenues au refroidissement "lent".

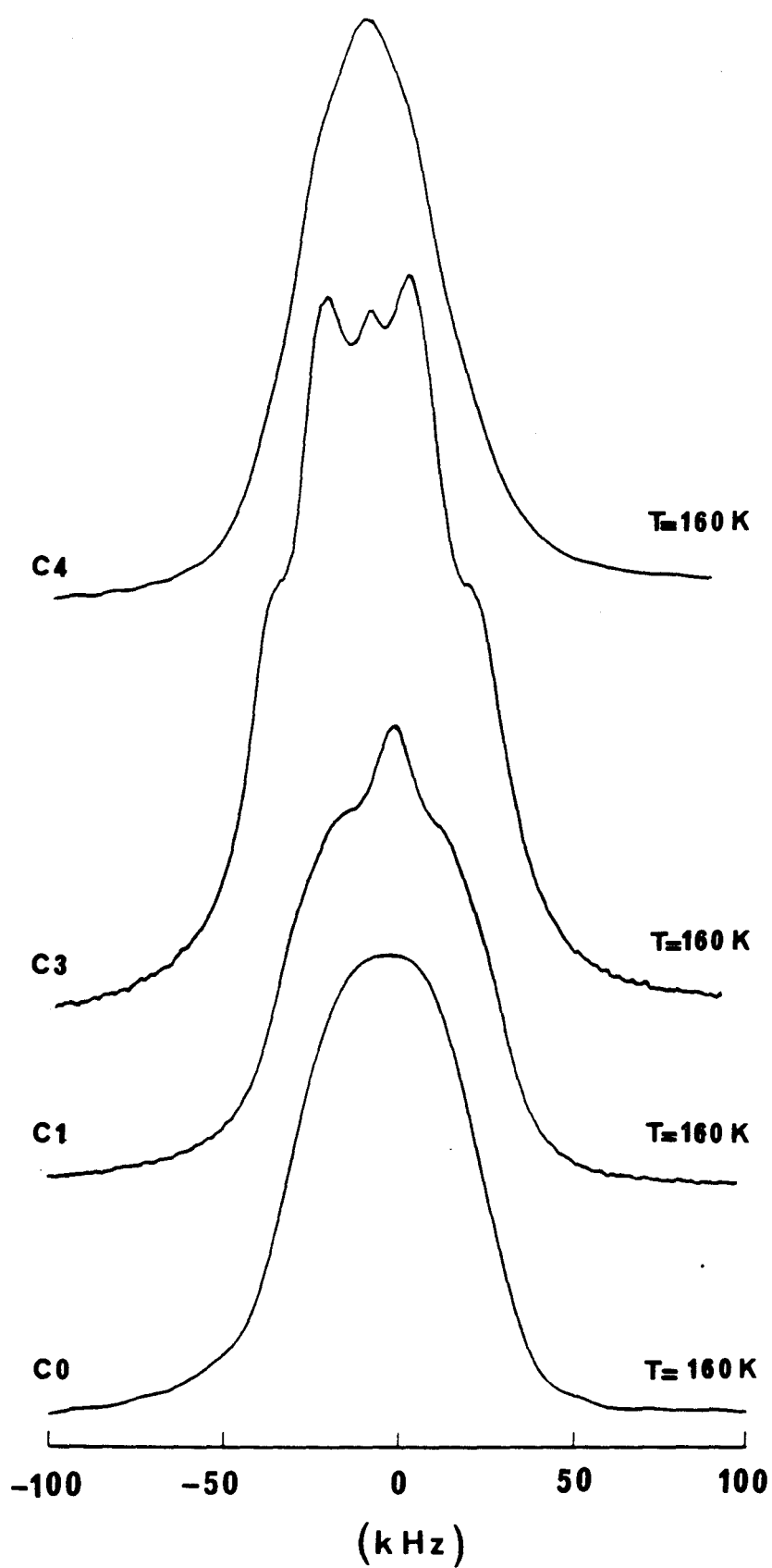


Figure II-56-b: Spectres de RMN du proton de MBBA, phases obtenues au réchauffement de la phase trempée

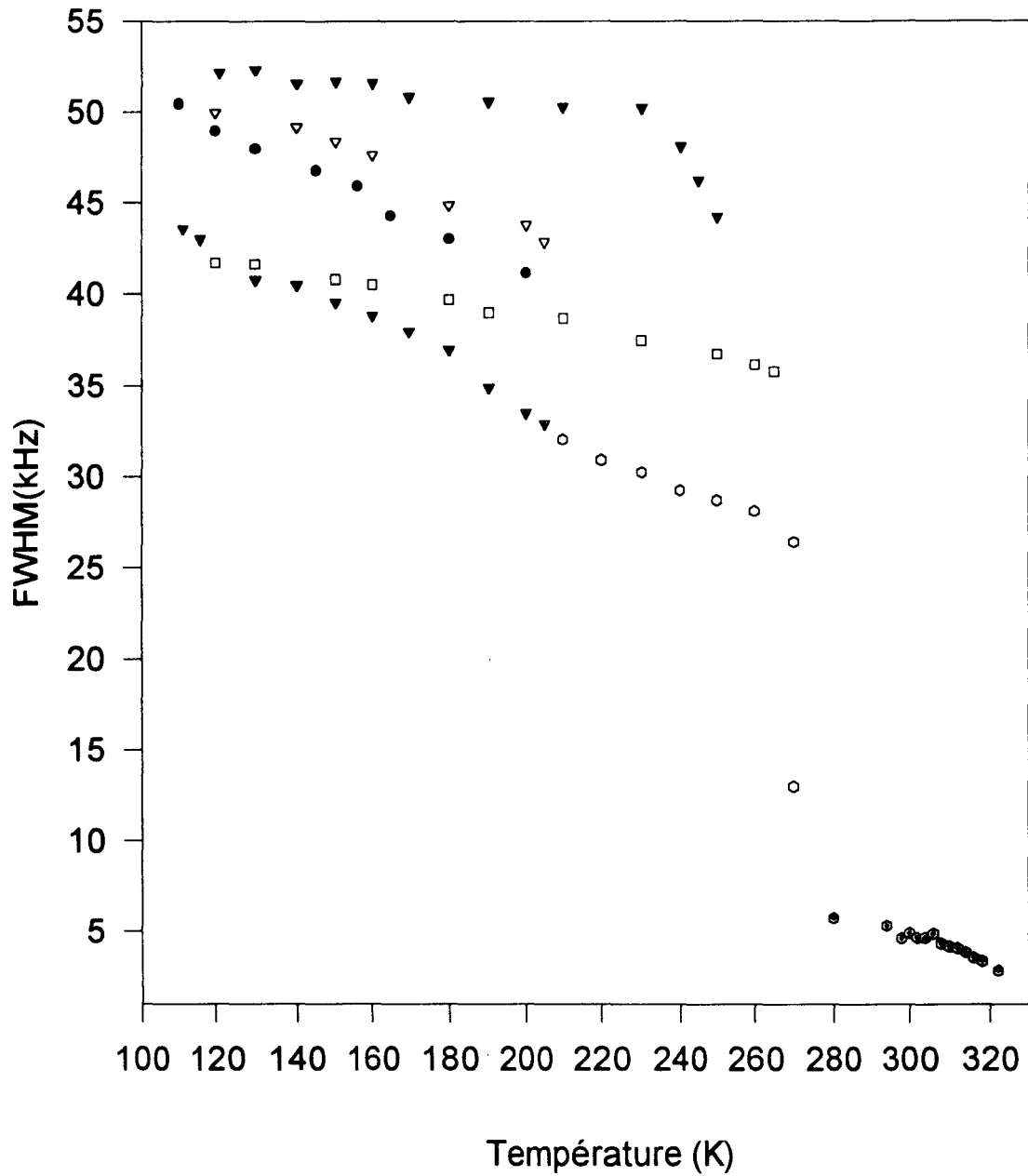


Figure II-57: Evolution en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance dans MBBA.

(○): Phase nématique; (●): Phase C0; (▽): Phase C1; (▼): Phase C3; (◻): Phase C4

(▽)Phase C5; (○): Phase C6.

La transition vers la phase cristalline C6 intervient avec un retard important de l'ordre de 16K. Ce phénomène a été également observé lors de l'analyse de MBBA par d'autres techniques expérimentales[23].

Dans la phase C6, l'ordre d'orientation présent dans la phase nématique disparaît, et le spectre RMN ressemble à celui généralement observé sur un échantillon de poudre.

Si on continue à descendre en température, on observe pas de changement important de la forme de la raie jusqu'à 110K.

La dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est représentée sur la figure II- 57. On observe une variation linéaire de la largeur à mi-hauteur de la raie en fonction de la température dans les phases C5 et C6.

Les spectres enregistrés après une trempe rapide ($v > 40\text{K/mn}$) sont représentés sur la figure II-56-b. La raie d'absorption de la phase nématique trempée est approximativement gaussienne. A 150K, la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est de 47kHz, au lieu de 40kHz dans la phase C5, ce qui montre que la phase obtenue est différente de celle observée en descente lente.

Conformément au diagramme de phase de MBBA [23], nous sommes remontés jusqu'à 205K afin d'observer la transition vers la phase C1. Après un recuit de 2 heures à cette température, le spectre enregistré présente une structure différente de celle obtenue dans la phase C0. De plus on observe un léger élargissement de la raie; ce qui confirme bien l'existence d'une transition de phase.

De la même façon après une remontée lente en température à 245K et un recuit de quelques heures (3h) on obtient le spectre correspondant à la phase C3. Ce spectre a la forme caractéristique d'un doublet de Pake [10], dont les pics sont séparés par 24450Hz, surmonté d'un pic plus étroit.

Pour deux noyaux de spins $\frac{1}{2}$ équivalents, interagissant par couplage dipolaire, l'écart entre les deux raies est donné par la relation (II-4).

Si on admet que la distance entre les deux protons du benzène est de 2.45\AA , pour une molécule orientée parallèlement au champ magnétique \vec{B}_0 on obtient un écartement de 24486Hz . Cette valeur est en bon accord avec l'écart observé expérimentalement.

En remontant en température, la structure en doublet de Pake disparaît vers 270K et , après un recuit d'une heure, le système transite dans la phase C4 dont le spectre ressemble à un spectre de poudre classique (forme gaussienne).

Les différentes phases de MBBA peuvent donc être facilement repérées en RMN du proton large bande et les températures de transition observées sont en bon accord avec les données calorimétriques et de la diffraction des rayons-X.

Remarques:

Dans la phase C6, et ce jusqu'à la température de 230K environ, il apparaît nettement, au dessus de la raie large, une structure fine.

La figure II-58 représente l'évolution de la raie spectrale dans la phase C6 quand on se rapproche de la température de transition C6-nématique

On remarque que la raie large disparaît graduellement, alors que le pic fin augmente en intensité sans que sa largeur ne soit modifiée avec la température.

Nous pensons qu'elle correspond à un processus d'autodiffusion des molécules. Ce processus observable dans certains cristaux plastiques [24], se caractérise par une diffusion rapide de certaines molécules, probablement situées aux joints de grains ou au voisinage de dislocations. Ce comportement, analogue à celui observé dans les cristaux plastiques a entraîné la publication d'un article dans lequel cette particularité est associée par erreur à l'existence d'une "nouvelle" phase plastique [25].

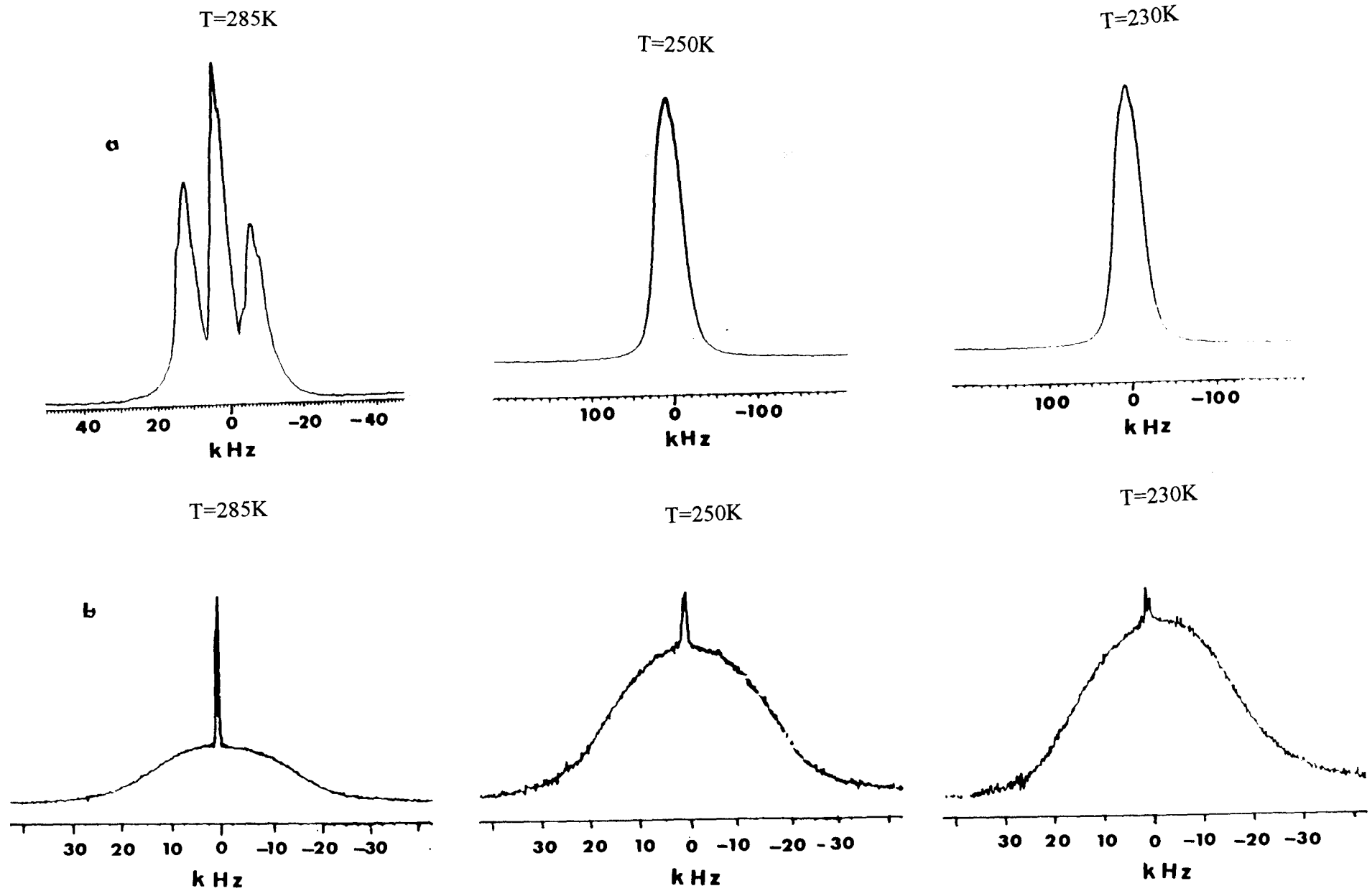


Figure II-58 : a) Evolution avec la température des spectres de raie de résonance de MBBA au voisinage de la transition N-C6
 b) Spectres de la phase C6 comportant une structure fine jusqu'à 230K

II-4-2) Second moment de la raie d'absorption

II-4-2-1) Définitions

Dans les phases solides des cristaux liquides, étudiés ici, la forme $F(\omega)$ des spectres de résonance est essentiellement déterminée par les interactions dipôle-dipôle. La raie de résonance est plus ou moins large selon que le champ local dû aux interactions dipolaires est plus ou moins moyenné par les mouvements moléculaires.

En RMN du solide, du fait des nombreuses interactions entre spins, il est impossible de calculer la forme explicite de $F(\omega)$. On relie alors $F(\omega)$ aux propriétés structurales et dynamique du système en utilisant la méthode des moments développée par Van Vleck [26]. D'après cette méthode, le moment d'ordre n (M_n) d'une raie d'absorption $F(\omega)$ dont le maximum est à la fréquence de résonance ω_0 est défini par la relation suivante:

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^n F(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} F(\omega) d\omega} \quad (\text{II-17})$$

Généralement, on étudie le second moment M_2 de la raie d'absorption $F(\omega)$ normalisée à l'unité:

$$M_2 = \int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 F(\omega) d\omega \quad (\text{II-18}),$$

où M_2 représente en quelque sorte l'amplitude quadratique moyenne de la distribution des fréquences de Larmor.

Dans le domaine temporel, le moment d'ordre n d'une fonction $G(t)$ normalisée à l'unité s'écrit, [26]:

$$M_n = (-1)^n \left[\frac{d^n G(t)}{dt^n} \right]_{t=0} \quad (\text{II-19}).$$

Les fonctions que l'on rencontre le plus souvent en RMN sont: les fonctions de la forme Gaussienne, Lorentzienne et Abragam. Dans le domaine temporel et fréquentiel les expressions mathématiques du second moment correspondant à ces fonctions sont données dans le tableau II-9.

Nature de la fonction	Forme de raie dans le domaine temporel $G(t) ; t \geq 0$	Forme de raie dans le domaine fréquentiel $F(\omega)$	Second moment M_2
Gaussienne	$e^{-\frac{1}{2}(at)^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{a}\right)^2\right]$	a^2
Lorentzienne	e^{-at}	$\frac{1}{\pi} \frac{a}{a^2 + \omega^2}$	non applicable
Abragam	$e^{-\frac{1}{2}(at)^2 \frac{\sin(bt)}{bt}}$	$\frac{1}{2b} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b+\omega}{\sqrt{2a}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{b-\omega}{\sqrt{2a}}\right) \right]$	$a^2 + b^2/3$

Tableau II-9: Forme de raie Gaussienne, Lorentzienne et Abragam dans les domaines temporels et fréquentiels et le second moment M_2 correspondant ($\operatorname{erf} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$).

II-4-2-2) Expressions théoriques du second moment d'une raie d'absorption.

Dans un échantillon monocristallin dans lequel les atomes identiques sont fixes, le second moment lié à l'interaction dipolaire entre N spins identiques I est d'après la théorie de Van Vleck [26],

$$M_2 = \frac{3}{4N} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (\text{II-20})$$

où θ_{jk} est l'angle formé entre le vecteur \vec{r}_{jk} joignant les spins j et k et le champ magnétique \vec{B}_0 .

N est le nombre d'atomes.

a) Molécules fixes

Dans un échantillon de poudre, pour lequel les spins sont répartis de manière isotrope dans l'espace, le second moment correspondant s'obtient en prenant la valeur moyenne du terme $(3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2$ de l'équation (II-20) sur toute les orientations de \vec{B}_0 dans l'espace; ce qui conduit à l'expression suivante, pour des noyaux de spins identiques:

$$M_2 = \frac{3}{5N} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (\text{II-21})$$

Cette expression en gauss au carré(G^2) devient:

$$M_2 = \frac{716.164}{N} \sum_k r_{jk}^{-6} \quad (\text{II-22})$$

Remarques:

α) Le second moment est généralement décomposé en deux contributions intra et inter moléculaire:

$$M_2 = M_2 \text{ intra} + M_2 \text{ inter} = \frac{3}{5} \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j < k}^{k \leq n} \frac{1}{r_{jk}^6} + \sum_{j < n}^{n < k \leq N} \frac{1}{r_{jk}^6} \right\} \quad (\text{II-23})$$

La contribution intra moléculaire peut être calculée facilement à partir de la structure moléculaire, car $M_2 \text{ intra}$ ne dépend que des vecteurs internucléaires liés à une seule molécule.

La contribution intermoléculaire fait intervenir des interactions entre les spins appartenant à des molécules différentes. Le calcul rigoureux de ce terme nécessite une connaissance précise de la structure cristallographique.

β) Pour une interaction dipolaire entre spin I et S différents appartenant à des molécules fixes, le second moment intra des noyaux I s'écrit:

$$M_2^{(S-I)} = \frac{1}{3} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \sum_{k \neq j} \frac{(1 - \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (\text{II-24})$$

Si l'échantillon est une poudre, alors:

$$M_2^{(S-I)} = \frac{4}{15} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \sum_{k \neq j} \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (\text{II-25})$$

Le second moment dû à l'interaction dipolaire hétéronucléaire est différent du second moment lié à l'interaction dipolaire homonucléaire par le facteur,

$$\frac{4}{9} \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right)^2 \frac{S(S+1)}{I(I+1)}.$$

Il s'ensuit que, si les deux noyaux ont un rapport gyromagnétique similaire et le même spin, le second moment lié à l'interaction dipolaire hétéronucléaire diffère par un facteur de $\frac{4}{9}$ du second moment dû à l'interaction dipolaire homonucléaire. C'est ainsi que lorsque l'on analyse la raie d'absorption à la fréquence de Larmor ν_I , son second moment s'écrit:

$$M_2^I = M_2^{(I-I)} + \frac{4}{9} M_2^{(S-I)} \quad (\text{II-26})$$

b) Molécules en mouvement.

Dans le cas où des noyaux ou des groupements moléculaires sont en mouvement, contrairement à la situation des molécules rigides, l'interaction dipolaire est moyennée; ce qui conduit à un rétrécissement plus ou moins important de la largeur de raie, connu sous le nom de "rétrécissement" par le mouvement. Le rétrécissement de la raie d'absorption a lieu lorsque la fréquence du mouvement considéré devient supérieure à :

$$v_m = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\Delta M_2}$$

où ΔM_2 est la variation du second moment M_2 par rapport à sa valeur lorsque ce mouvement considéré n'existe pas.

Les mouvements moléculaires ont pour effet de moduler les angles θ_{jk} et les distances r_{jk} . De ce fait, lorsque les variations deviennent rapides, le second moment est moyenné et prend la forme:

$$\langle M_2 \rangle_{mvt} = \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \sum_j \sum_{k \neq j} \left\langle \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \right\rangle_{mvt} \quad (\text{II-27}).$$

$$\Delta M_2 = M_{2\text{rigide}} - \langle M_2 \rangle_{mvt}$$

L'évolution en température du second moment permet d'étudier qualitativement la dynamique moléculaire. Lorsque la température augmente, la courbe $M_2 = f(T)$ décroît par paliers plus ou moins marqués (figure II-59). Les variations du second moment peuvent être interprétées par le blocage ou le déblocage de mouvements moléculaires. Cependant au sens strict, ce n'est pas l'apparition d'un nouveau type de mouvement qui fait décroître le second moment, mais le fait que celui-ci se produise à une fréquence supérieure à la largeur de raie existant avant sa libération.

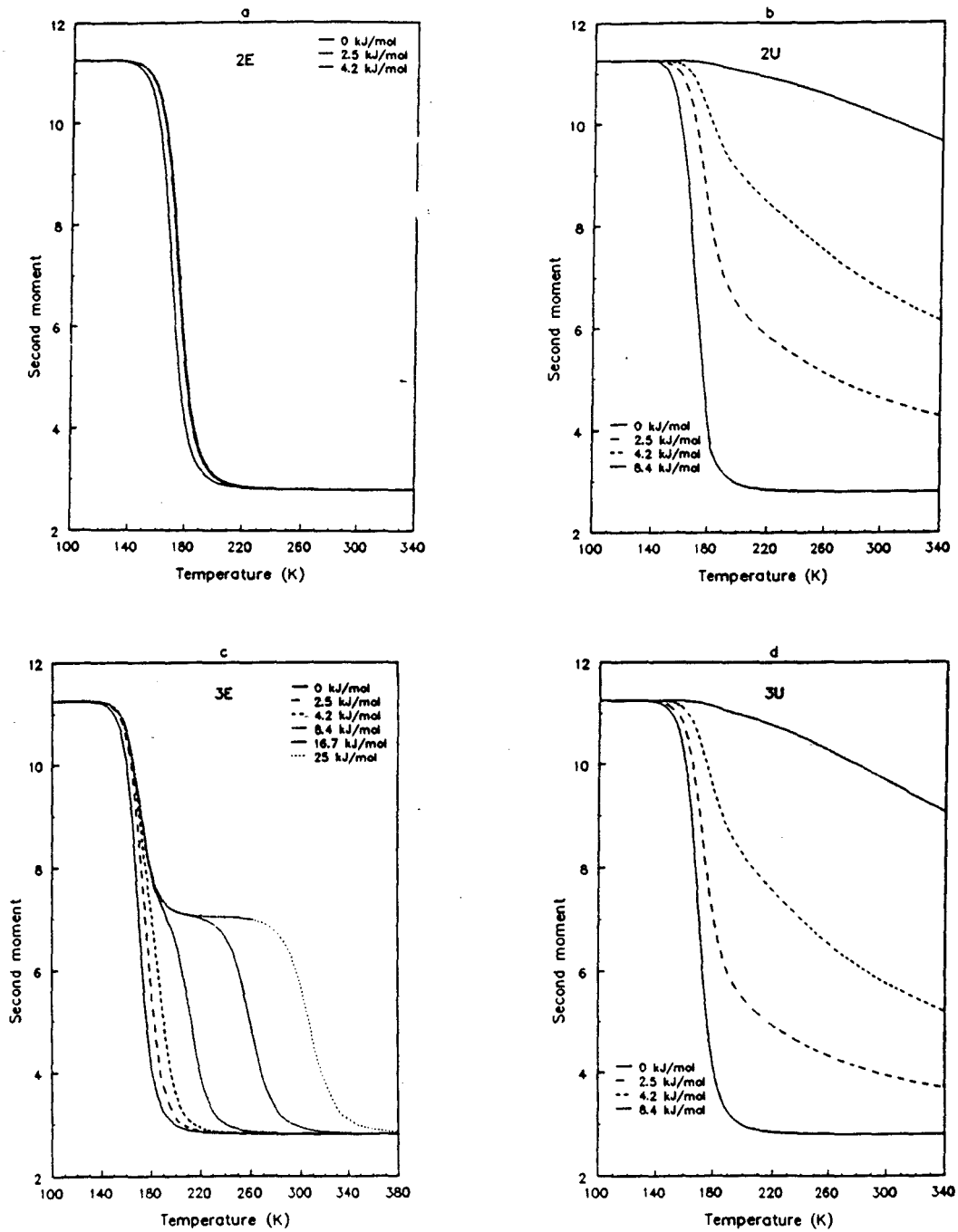


Figure II-59: Evolution de M_2 en fonction de la température et pour différentes énergies. La décroissance de M_2 est observée pour $M_2 \frac{1}{2} \tau \neq 1 \neq \Delta M_2 \neq (M_{2_{mvt}} - M_{2_{fixe}}) \frac{1}{2} \tau$; où τ est le temps de corrélation défini par la loi d'Arrhénius [26].

Remarques:

Lorsque $M_2^{\frac{1}{2}}\tau \ll 1$, correspondant au cas du retrécissement extrême, la raie de résonance devient une Lorentzienne et M_2 n'est plus défini. Dans ce cas on peut suivre l'évolution en température de la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption (FWHM).

$$\Delta\omega^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{T_2}; \quad \Delta\nu^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi \times T_2}$$

Les molécules de ces mésogènes sont en majorité constituées par des atomes d'hydrogène et de carbones. Le second moment de la raie d'absorption en proton de ces composés s'écrit donc

$$\langle M_2 \rangle = \langle M_2^{(H-H)} \rangle + \langle M_2^{(H-C)} \rangle = \frac{3}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \sum_{k \in H, k \neq j} \Gamma_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \gamma_H^2 \gamma_{^{13}C}^2 \hbar^2 I_{^{13}C} (I_{^{13}C} + 1) \sum_{k' \in ^{13}C} \Gamma_{jk'}^{-6}$$

L'isotope du ^{12}C ayant un spin nul, la faible valeur de $\gamma_{^{13}C}$ ainsi que la très faible abondance naturelle des atomes de ^{13}C (1%) permettent de ne tenir compte que du terme $\langle M_2^{(H-H)} \rangle$.

II-4-3) Analyse des mouvements moléculaires de MBBA et EBBA par le second moment M_2 d'une raie d'absorption.

Avant de procéder à l'étude du second moment d'une raie d'absorption de ces composés mésogènes, nous allons décrire d'abord la procédure expérimentale utilisée pour la mesure du second moment. Dans le cas de MBBA, nous ferons un bref rappel des résultats antérieurs [27,28], avant d'exposer ceux de nos propres expériences.

Toutes nos expériences de mesure du second moment ont été réalisées sur le spectromètre ASX100 Bruker.

II-4-3-1)- Méthode de mesure expérimentale du second moment.

Le signal d'absorption RMN du ^1H dans le domaine temporel $G(t)$, peut être obtenu au moyen d'un spectromètre par impulsion, en utilisant la séquence de mesure suivante:

$$\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_x, \text{Acq}\right].$$

Cependant l'existence d'un temps mort (lié à l'électronique de l'appareil) de l'ordre de $9\mu\text{s}$ en RMN du proton fait que la partie initiale du FID (figure II-60) est inexploitable. Cela conduit à une perte importante d'information qui nous empêche d'obtenir directement le second moment M_2 .

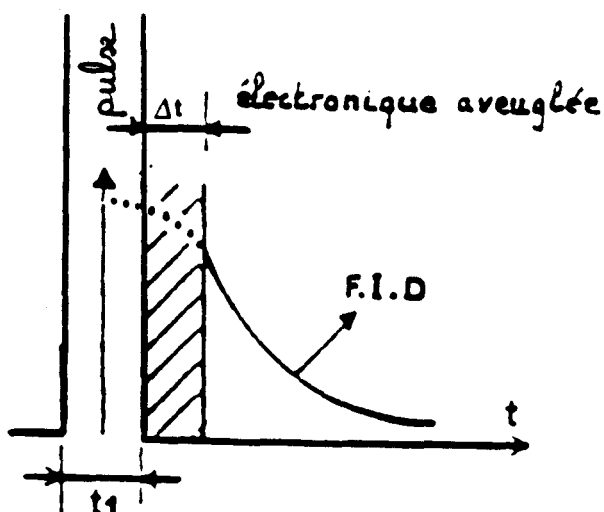


Figure 2 Acquisition d'un F.I.D.

Figure II-60: FID obtenu par la séquence $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x, \text{Acq}$, [29].

Pour remédier à ce problème de temps mort, on peut enregistrer le FID (figure II-61) en utilisant la séquence d'écho de spin qui s'écrit: $\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_x, \tau, \left(\frac{\pi}{2}\right)_y\right], \text{Acq}$. Le temps τ de l'ordre de 10 à $15\mu\text{s}$, devrait toujours être très petit devant T_2 pour assurer une refocalisation de l'aimantation.

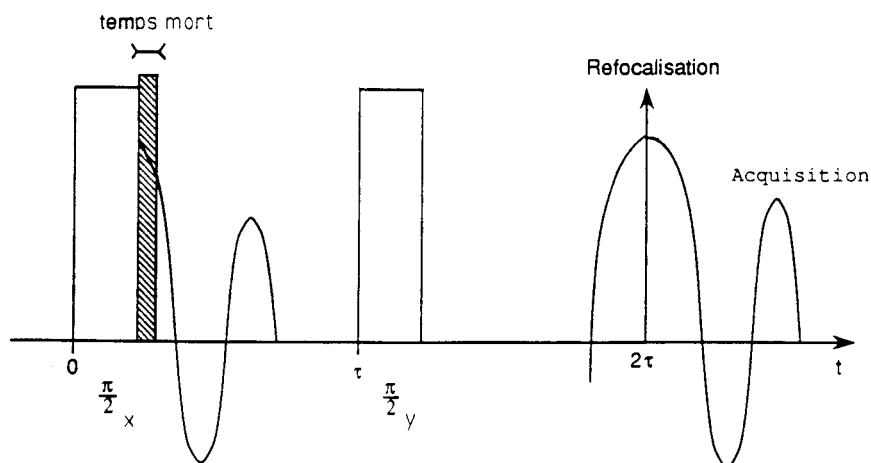


Figure II- 61: FID obtenu par la séquence d'écho de spins $\left[\left(\frac{\pi}{2} \right)_x, \tau, \left(\frac{\pi}{2} \right)_y \right], \text{Acq}$, [29].

Pour déterminer le second moment d'une raie d'absorption de forme approximativement gaussienne on procède de la façon suivante:

- soit on enregistre un FID normal. Ensuite, on détermine M_2 par un affinement à l'aide d'une fonction exponentielle $e^{-\frac{1}{2}(at)^2}$ ou d'un polynôme en reconstruisant le début du FID. L'origine des temps est prise à la moitié de l'impulsion radio-fréquence (RF).

- Soit on utilise la séquence d'echos, M_2 est alors déterminé par un affinement du signal temporel, l'origine étant prise au maximum observable du signal.

II-4-3-2) Second moment de la raie d'absorption de MBBA

a)- Résultats antérieurs

En ce qui concerne MBBA, il existe des mesures antérieures de second moment en RMN du proton. Ces études ont été faites en RMN large bande par B.Kronberg en 1976, [27] et par M.Kumagai et al en 1980, [28].

Dans la première étude, les auteurs ont rapporté des mesures de M_2 dans les phases dénommées: nématique, stable et métastable. La procédure expérimentale utilisée pour obtenir la phase métastable est la suivante: l'échantillon est trempé directement dans l'azote liquide puis

il est placé dans la sonde. Les spectres sont alors enregistrés par réchauffement jusqu'à la température de transition solide-nématique. La phase stable est obtenue en laissant à la température de 280K, un échantillon préalablement trempé, pendant 24h.

La dépendance en température du second moment mesuré dans ces phases est donnée sur la figure II-62, [27].

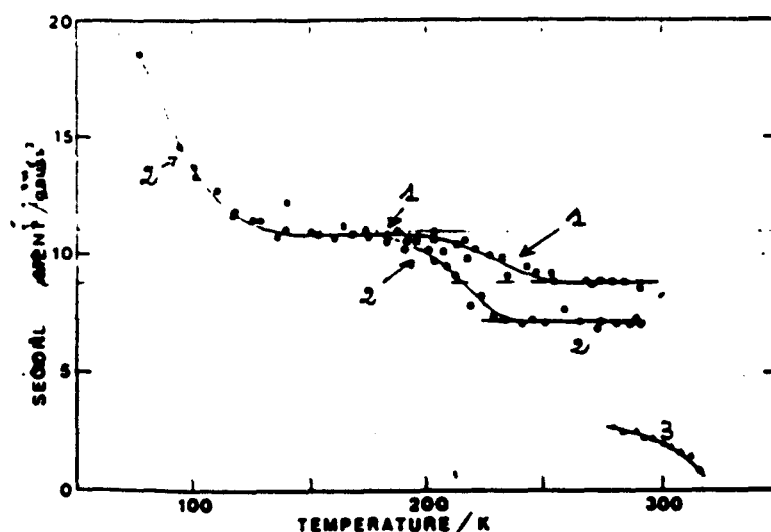


Figure II-62: Dépendance en température de M_2 de MBBA.

Phases: stable (1); métastable (2) et nématique (3), [27].

La connaissance actuelle des méthodes de traitement thermique et l'identification des différentes phases de MBBA nous permettent de penser que ces mesures correspondent probablement à la phase nématique gelée (C0) pour la phase métastable et à la phase cristalline C4 pour la phase stable.

Les auteurs ont également effectué un calcul théorique du second moment intra et intermoléculaire à partir des angles de liaisons et des distances interatomiques obtenus sur des dérivés analogues. En prenant une valeur de 1.095\AA pour les liaisons C-H, une géométrie tétraédrique pour les méthyles et une distance C-C de 1.54\AA , il est possible d'évaluer la

contribution intramoléculaire pour une molécule rigide. La contribution intermoléculaire est calculée comme le 1/3 de la partie intramoléculaire.

Les valeurs de M_2 calculées pour une molécule rigide ainsi que pour les mouvements suivants:

- rotation des méthyles;
- rotation du groupement méthoxy;
- rotation des phenyls autour de l'axe para;
- mouvement de la chaîne n-butyle;

sont rassemblées dans le tableau II-10 [27].

	M_2 Intra	M_2 Inter	M_2 total
molécule rigide	14.6	4.0 - 7.0	18.6 - 21.6
méthyle méthoxy	11.6	3.6 - 6.3	15.2 - 17.9
méthyle n-butyle	11.5	3.6 - 6.3	15.1 - 17.8
deux groupes méthyles	8.5	3.2 - 5.6	11.7 - 14.1
deux groupes méthyles + cycle benzénique	7.8	2.6 - 4.7	10.4 - 12.5
deux groupes méthyles + n-butyle $C_{16} - C_{17}$	7.1	2.7 - 4.9	9.8 - 12.0
deux groupes méthyles + n-butyle $C_{16} - C_{17}$ + cycle benzénique	6.4	2.1 - 4.0	8.5 - 10.4
deux groupes méthyles + n-butyle $C_{12} - C_{15}$	3.0	2.0 - 3.5	5.0 - 6.5
méthoxy ^{a)} + méthyle	7.7	3.0 - 5.1	10.7 - 12.8
méthoxy ^{a)} + méthyle + cycle benzénique	7.0	2.4 - 4.4	9.4 - 11.4
méthoxy ^{a)} + méthyle + n-butyle $C_{16} - C_{17}$	6.3	2.5 - 4.6	8.8 - 10.9
méthoxy ^{a)} + n-butyle $C_{16} - C_{17}$ + cycle benzénique	5.6	1.9 - 3.7	7.5 - 9.3
méthoxy ^{a)} + n-butyle $C_{12} - C_{15}$	2.3	1.7 - 3.0	4.0 - 5.3
deux groupes méthyles + deux cycles benzéniques	7.0	2.0 - 3.8	9.0 - 10.8
méthoxy + méthyle + deux cycles benzéniques	6.2	1.8 - 3.5	8.0 - 9.7
deux groupes méthyles + la molécule entière.	2.6	1.3 - 2.3	3.9 - 4.9

^{a)}: rotation du méthoxy = rotation autour des liaisons $C_1 - O$ et $O - C_2$

Tableau II-10: Valeurs des second moments $M_2(G^2)$ calculées de MBBA par B. Kronberg et D.F.R. Gilson [27].

La seconde étude a été faite simultanément sur OH-MBBA et MBBA [28]. Les résultats obtenus pour les deux composés sont similaires aux incertitudes de mesures près. Bien qu'il ne soit pas fait mention de trempe, ils sont analysés comme étant ceux correspondant à la phase nématique gelée. Dans cette phase, M_2 décroît linéairement de $12G^2$ à 100K jusqu'à $10G^2$ à 205K. Comme le second moment est toujours inférieur à $15G^2$, la rotation des méthyles est toujours présente dans la gamme des températures étudiées. La décroissance observée au réchauffement est attribuée à une mise en mouvement des groupes méthoxy - éthyle et méthylène.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces deux analyses de M_2 sont:

- En dessous de 100K le second moment augmente rapidement vers une valeur impliquant le gel de la rotation des méthyles.
- Les valeurs du second moment inférieures à $15G^2$ au-dessus de 120K indiquent que la rotation des méthyles est toujours présente à plus haute température. Elle est associée à une réduction de M_2 estimée à $4.5G^2$.

Cependant, à cause de la méconnaissance des traitements thermiques appliqués, il est difficile de tirer des conclusions sur la nature des mouvements moléculaires dans MBBA à partir de ces données. Pour cette raison il nous a semblé intéressant de reprendre et de compléter les mesures de M_2 dans les différentes phases de MBBA.

b) Résultats et analyses

b-1) Calcul théorique du second moment dans la phase C4

En l'absence de toutes données expérimentales sur les configurations moléculaires et l'arrangement cristallin des phases solides de MBBA les calculs antérieurs de second moment sont basés sur des considérations moléculaires prises à priori. Depuis peu cependant, la structure d'une phase cristalline a été résolue [30] et attribuée [31] à la phase cristalline C4.

Dans cette phase la molécule de MBBA présente trois configurations moléculaires nettement différentes, en particulier de par la configuration de la chaîne alkyle (figure II-40).

A partir de cette structure nous avons donc pu calculer rigoureusement la valeur du second moment observée en RMN du proton, en effet celui-ci est simplement fonction de l'inverse des distances entre protons à la puissance -6 (relation II-22). Le calcul des distances a été réalisé en considérant toutes les distances protons-protons à l'intérieur d'une même maille ou de mailles voisines. A priori ce calcul devrait être mené en considérant de nombreuses mailles, mais la très forte décroissance de la quantité calculée (r_{jk}^{-6}) assure une convergence très rapide de la sommation. Les calculs font apparaître que le fait de négliger les interactions entre protons distant de plus de 10Å entraîne une très faible erreur sur le second moment (10^{-6}). Outre ce calcul réalisé dans l'hypothèse d'une absence de mouvement intramoléculaire, nous avons aussi calculé le second moment dans l'hypothèse de mouvements réalistes tel la rotation des groupements méthyles de bout de chaîne alkyle, du méthyle lié au groupement méthoxy ou une rotation simultanée de ces deux groupes. On notera que la réorientation rapide d'un seul type de groupement méthyle fait chuter d'à peu près $5G^2$ la valeur du second moment rigide et une réorientation rapide de tous les groupements méthyles fait chuter d'à peu près de $10G^2$ le second moment rigide.

Des mouvements impliquant de plus large groupements moléculaires, derniers segments de la chaîne alkyle, ou réorientation du groupement CH_3 autour de la liaison O-phenyl pourraient être envisagés pour réduire encore le second moment calculé. Cependant ces mouvements doivent sans doute s'effectuer entre les configurations équivalentes en énergie interne tel des changements de conformation de la chaîne alkyle. Dans ces conditions un calcul rigoureux du second moment ne peut pas être mené sans construire à priori un modèle de la dynamique de ces segments. Pour cette raison nous n'avons pas cherché à calculer le second moment dans l'hypothèse de mouvements impliquant, des unités plus larges que les groupements méthyles.

On notera simplement que la présence de mouvement moléculaires entre configurations de différentes énergies se manifeste expérimentalement par des variations très étalées en

températures des courbes de second moment [32]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-11.

Second moment calculé (Gauss ²)	Molécule de type 1	Molécule de type 2	Molécule de type 3	Cristal phase C4
Molécule rigide	14.67	16.07	15.30	24.27
Rotation méthyle de la chaîne alkyl	12.33	13.67	13.04	18.91
Rotation méthyle du groupe méthoxy	11.76	11.79	11.91	19.14
Rotation des deux groupes méthyles	9.42	9.39	9.66	13.86

Tableau II-11: Valeurs du second moment calculées dans la phase C4 de MBBA

b-2) Etude expérimentale du second moment de MBBA.

Les variations du second moment de la raie de résonance en fonction de la température sont représentées sur la figure II-63.

A cause du temps d'incubation très long nécessaire à son obtention la phase C2 n'a pas pu être étudiée.

En raisons des limites expérimentales (120K-400K), il n'a pas été possible d'accéder à la valeur correspondant au réseau rigide du composé. Le second moment mesuré étant toujours inférieur à $15G^2$, la rotation des méthyles est toujours présente dans la gamme des températures explorées.

b-2-1)- Phases observées en descente lente

Dans la phase nématique le second moment est de l'ordre de $3G^2$ à $2G^2$. Cette valeur, la plus faible dans la gamme de température étudiée, correspond au cas où la molécule effectue des mouvements de rotations rapides autour de son axe directeur ($3.3G^2$). Dans cette phase les interactions intermoléculaires disparaissent par effet de moyenne à cause de la translation rapide des molécules les unes par rapport aux autres. A la transition vers la phase C6 on observe une augmentation du second moment qui devient supérieur à $5G^2$.

Dans la phase C6, le second moment varie linéairement en fonction de la température de $5.6G^2$ à 270K jusqu'à $7G^2$ à 205K. Contrairement à ce qui était observé sur la courbe représentant l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température, on observe ici un changement de pente très net à la température de transition vers la phase C5. Dans C5, on observe à nouveau une variation linéaire de M_2 qui croit jusqu'à $10.2G^2$ à 150K. Ensuite, il existe un plateau où M_2 dépend très faiblement de la température jusqu'à 110K. Ces valeurs diffèrent notablement de celles obtenues lors des études antérieures de MBBA. Ce qui montre que les phases C5 et C6 n'ont probablement pas été observées au cours de ces études.

Du point de vue du désordre, les valeurs de M_2 étant les plus faibles à toute température, les phases C5 et C6 sont certainement les plus dynamiquement désordonnées. De plus le changement de pente à la transition C5-C6 indique une modification importante de la dynamique des mouvements lents (10^{-5} s) contribuant aux variations linéaires du second moment dans ces phases. Ces mouvements: rotation du groupe méthoxy, changement de configuration dans la chaîne butyle sont sans doute responsables de la transition de phase C5-C6. Si on se réfère au tableau II-10, le second moment mesuré à 120K peut correspondre à la rotation des deux cycles et des méthyles. La décroissance de M_2 observée lors du réchauffement étant alors associée au déblocage de la chaîne n-buthyle.

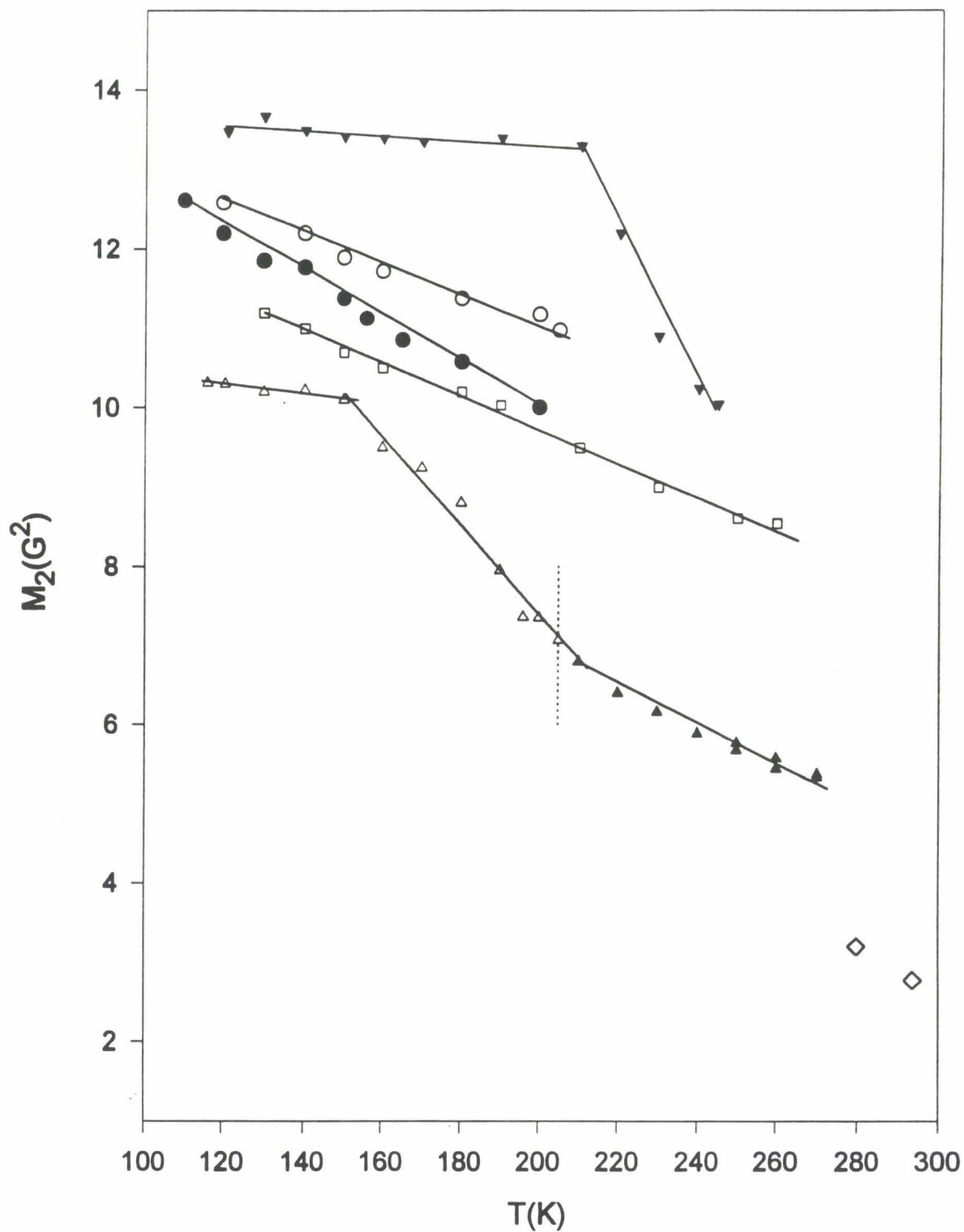


Figure II-63: Second moment $M_2(G^2)$ de MBBA en fonction de la température

(◇): Phase N; (▲) Phase C6; (△) Phase C5; (□): Phase C4; (▼) Phase C3; (○) Phase C1;
 (●) Phase C0.

b-2-2) Phase trempée C0 et Phases observées à la remontée en température après trempe.

α) Phase C0

Dans la phase nématique gelée C0, les mesures des seconds moment ont été effectuées en remontant en température après une trempe à 110K. On observe une variation linéaire de M_2 de $10.2G^2$ à 205K jusqu'à $12.5G^2$ à 110K. Ces résultats sont différents de ceux observés dans la phase C5 et sont en bon accord avec ceux mesurés par B.Kromberg et al [27]. Ceci nous confirme que l'échantillon a bien été trempé. D'après les valeurs calculées de M_2 (Tableau II-10), il existe en plus de la rotation des méthyles soit une rotation d'un cycle, soit un mouvement du O-CH₃. Compte tenu des ordres de grandeur très proches il est impossible de trancher entre les deux hypothèses.

β) Phase C₁.

Comme dans la phase C0, le second moment varie linéairement en fonction de la température de $11G^2$ (205K) à $12.5G^2$ (120K). L'accroissement de la valeur de M_2 montre que le désordre dans la phase C₁ est légèrement moins important que dans la phase C0. Cette légère variation est sans doute liée au changement de structure dû au fait que la phase C1 est une phase smectique. Cette mise en ordre entraîne probablement une augmentation des distances intermoléculaires, mais pas de profondes modifications sur la dynamique.

γ) Phases C3 et C4

La transition vers la phase C3 s'accompagne d'une augmentation importante de M_2 qui passe à $13.5G^2$ à 120K. Le second moment reste ensuite constant jusqu'à la température de 205K. A partir de cette température on observe une décroissance rapide de M_2 ($11G^2$ à 230K) liée au déblocage d'un mouvement, qui s'accélère ensuite, jusqu'à la transition vers la phase C4.

Cette valeur est en bon accord avec celle calculée lorsque uniquement les méthyles sont en mouvement (tableau II-11).

Dans la phase C4 on observe à nouveau une variation linéaire de M_2 de $9G^2$ à $11G^2$ (entre 265K et 120K). De par la valeur de M_2 , cette phase est plus désordonnée que les phases C0, C1, et C3. Par contre le désordre est moins important que dans les phases C5 et C6.

II-4-3-3) Second moment de la raie d'absorption de EBBA.

Les expériences de mesure du second moment de la raie de résonance de EBBA ont été effectuées d'abord sur l'échantillon refroidi lentement à partir de la phase isotrope, puis trempé à 120K, à partir de l'état liquide. L'évolution avec la température du second moment pour les deux phases : trempée (C1) et descente lente (C2) est représenté sur la figure II- .

La valeur du second moment correspondant à un réseau rigide n'a pas été atteinte dans le domaine de températures étudiées

Dans la phase C2, le second moment varie pratiquement linéairement en fonction de la température de $5G^2$ à 294K à $10.5G^2$ à 120K. Contrairement au cas de MBBA, et en accord avec le polymorphisme de EBBA, on observe aucun changement de pente dans la courbe expérimentale. Ce résultat confirme le fait qu'il n'y a pas d'autre phase à la descente lente dans EBBA.

Pour la phase trempée C1, les seconds moments ont été mesurés en réchauffant lentement l'échantillon à partir de 120K. Sur la courbe $M_2 = f(T)$ représentée dans l'intervalle de température allant de 120K à 220K, on observe un comportement très différent de celui de MBBA. En particulier au dessus de 150K, la phase trempée est plus désordonnée que celle observée à la descente lente. Cette phase présente donc un caractère très différent de celle observée dans la phase trempée de MBBA. De plus il semble que les mouvements se bloquent très rapidement au dessous de 120K.

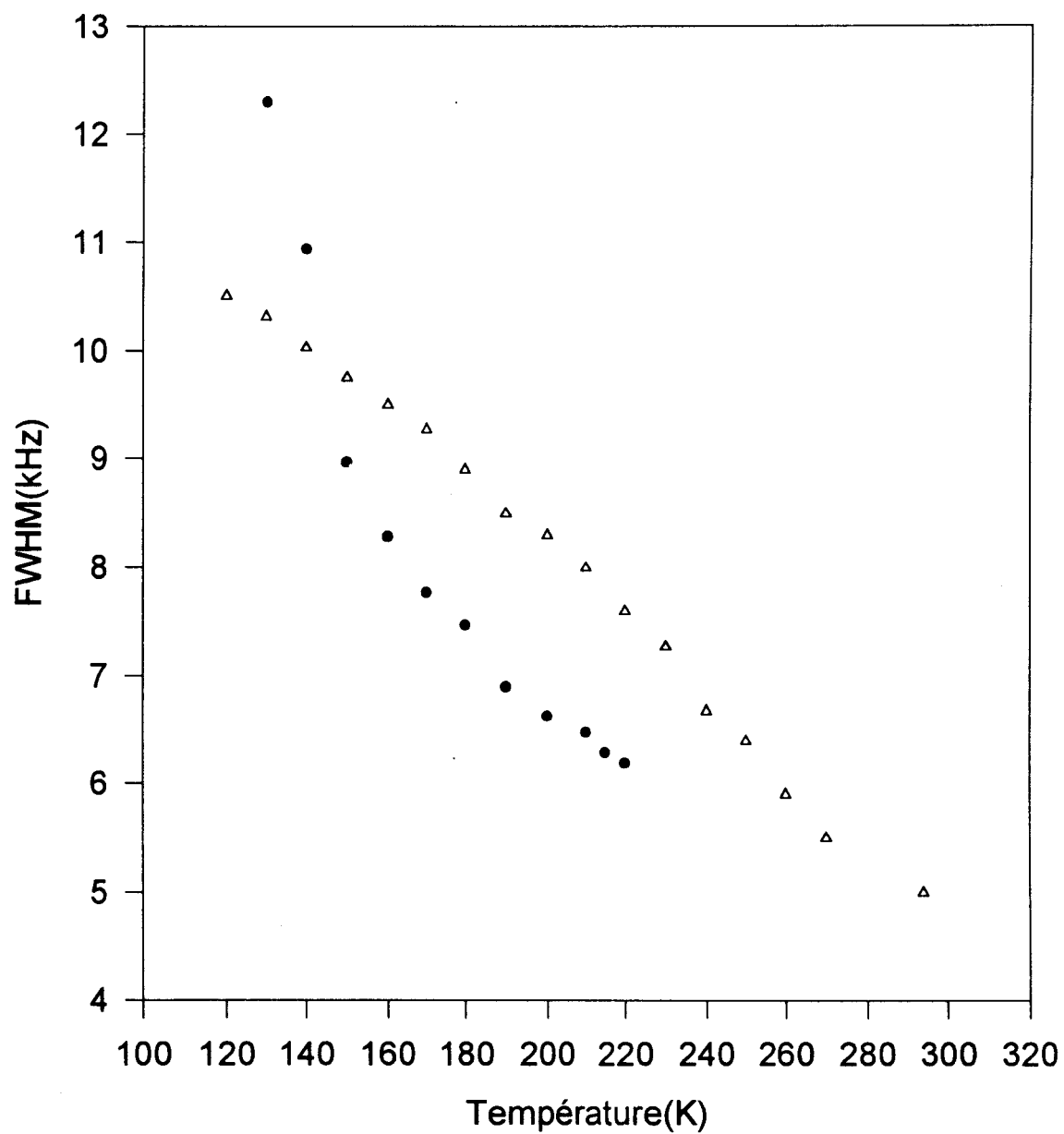


Figure II-64: Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance de EBBA dans les phases C2 (●) et C1 (△).

II-4-3-4) Résumés des résultats obtenus par RMN à raies larges.

Nous n'avons pu atteindre expérimentalement la valeur du second moment en réseau rigide pour aucune des phases de MBBA et EBBA. Les valeurs mesurées de M_2 sont toujours très inférieures sauf dans C3 à la valeur calculée en supposant une rotation des groupements méthyles. La rotation de ces groupements existe donc toujours dans chacune des phases de ces deux composés.

En dépit du fait qu'il est parfaitement possible de différencier les phases de MBBA par RMN large bande, il est très difficile d'établir une relation entre la réduction du second moment et la dynamique interne de MBBA. Ceci est dû à la très faible variation en température du second moment. Par exemple dans les phases C0, C1, on observe en effet une variation linéaire du second moment qui s'étend sur une centaine de degrés. Cette faible variation continue sur un très large domaine de température peut être interprété soit en termes de ralentissement progressif du mouvement de réorientation tout au long des différentes successions de phases, soit en supposant que les mouvements de rotations s'effectuent entre des sites non équivalents [32].

L'étude suivante, où nous avons examiné l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température devrait permettre de préciser la nature de la dynamique ainsi caractérisée.

II-4-4) Etude des mouvements moléculaires par les temps de relaxation spin-réseau(T_{1z}).

Les mesures de relaxation nucléaire permettent d'étudier la dynamique des mouvements moléculaires. Le temps de relaxation spin-réseau décrit la relaxation de l'énergie Zeeman du système de " spins " vers l'énergie thermique du réseau.

Différents mécanismes permettent cet échange d'énergie à l'intérieur du système, mais les mouvements moléculaires représentent le principal processus de relaxation.

Dans ce chapitre nous allons donner les expressions des temps de relaxation pour différents modèles, puis nous utiliserons ces modèles pour déterminer les variables du mouvement moléculaire.

II-4 - 4 -1)- Temps de relaxation pour un système de spins couplés par des interactions dipolaires (RMN ^1H)

La relaxation des protons est dominée par la modulation des interactions dipolaires par les mouvements de rotation des molécules et quelques fois par la diffusion observée dans les phases isotropes. Le mouvement des spins crée des fluctuations de l'interaction dipolaire qui, par échange d'énergie entre les spins et le réseau, induisent des transitions entre les niveaux de spins, responsables de la relaxation. Les mesures des temps de relaxation s'effectuent à l'aide des champs nettement supérieurs aux champs locaux dipolaires que l'on peut considérer comme une petite perturbation dépendant du temps. Dans ce cas c'est la théorie des "collisions faibles" développée par Bloembergen, Purcell et Pound (théorie BPP) [22] qui s'applique.

Pour un système composé de spins identiques I, les expressions du temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2) peuvent s'écrire:

$$T_{1z}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \left[J_{kj}^1(\omega_0) + 4J_{kj}^2(2\omega_0) \right] \quad (\text{II-28})$$

$$T_{1p}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_I^4 I(I+1) \sum_{k \neq j} \left[\frac{3}{2} J_{kj}^0(2\omega_1) + \frac{5}{2} J_{kj}^1(\omega_0) + J_{kj}^2(2\omega_0) \right] \quad (\text{II-29})$$

$$T_2^{-1} = \frac{3}{8} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \left[J_{kj}^0(0) + 10J_{kj}^1(\omega_0) + J_{kj}^2(2\omega_0) \right] \quad (\text{II-30})$$

Les fonctions $J_{kj}^m(\omega)$ sont les densités spectrales associée aux fonctions de corrélation $G^m(\tau)$ pour les interactions dipolaires, soit:

$$J^m(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^m(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{II-31})$$

$$\text{On a: } G^m(\tau) = \sum_j \langle F_{kj}^m(t) F_{kj}^{m*}(t+\tau) \rangle \quad (\text{II-32})$$

$$\text{où } \begin{cases} F_{kj}^0(t) = r_{kj}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kj}) \\ F_{kj}^1(t) = r_{kj}^{-3} \sin \theta_{kj} \cos \theta_{kj} \exp(i\phi_{kj}) \\ F_{kj}^2(t) = r_{kj}^{-3} \sin^2 \theta_{kj} \exp(2i\phi_{kj}) \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

r_{kj} , θ_{kj} , et ϕ_{kj} sont les coordonnées sphériques du vecteur \vec{r}_{kj} joignant les deux spins k et j .

Ces coordonnées d'espace deviennent, du fait de l'existence des mouvements moléculaires, des fonctions aléatoires du temps. C'est leur dépendance en fonction du temps qui déterminera la relaxation.

En supposant une fonction de corrélation simplement exponentielle (modèle BPP), on obtient une expression des densités spectrales de type Debye:

$$J^1(\omega) = \frac{1}{6} J^0(\omega) = \frac{1}{4} J^2(\omega) = \frac{4}{15} \frac{1}{r_{kj}^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{II-34})$$

où τ_c est le temps de corrélation associé aux fonctions F_{kj}^m , mais en général attribué au temps de corrélation réorientationnel. La description du mouvement de réorientation fait intervenir la notion de barrière de potentiel: le passage d'une position à une position proche voisine se fait par le franchissement d'une barrière de potentiel par fluctuation de l'énergie thermique avec une fréquence de sauts égale à:

$$v = v_0 \exp(-E_a/kT)$$

Ce qui donne pour le temps de corrélation ($\tau_c = \frac{1}{2\pi v_s}$) une dépendance en température qui s'écrit sous la forme de la loi d'Arrhénius:

$$\tau_c = \tau_\infty \exp(E_a/kT) \quad (\text{II-35})$$

où E_a est l'énergie d'activation du mouvement; elle correspond donc à la barrière de potentiel que la molécule doit franchir pour se réorienter. τ_∞ est un facteur pré-exponentiel.

L'expression du temps de relaxation T_{1z} devient:

$$\frac{1}{T_{1z}} = \frac{2}{3} \gamma^2 \langle \Delta M_2 \rangle \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + 4 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_0^2} \right\} \quad (\text{II-36})$$

où $\Delta M_2 = M_2(\text{fixe}) - M_2(\text{rotation})$ est la variation du second moment associé à la

variation de l'interaction dipolaire consécutive au déblocage du mouvement.

A mesure que les mouvements moléculaires se ralentissent, le temps de relaxation décroît d'abord, passe par un minimum, puis augmente à nouveau. Le comportement des temps de relaxation est illustré sur la figure II-65 . On y distingue deux régions:

- région du retrécissement extrême (τ_c court): $\omega\tau \ll 1$.

Ce cas correspond à des réorientations très rapides (aux températures élevées). Les temps de relaxation sont égaux et inversement proportionnels à τ_c ; ils sont indépendants du champ statique \bar{B}_0

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{1z}} = \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_c \quad (\text{II-37})$$

-région des longues corrélations $\omega\tau \gg 1$; (mouvements plus lents).

Dans ce cas on obtient:

$$\left(\frac{1}{T_{1z}} \right)_{I-I} \# \frac{4}{3} \frac{\Delta M_2}{\omega_0^2 \tau}; \quad \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{\Delta M_2}{4\omega_1} \quad (\text{II-38})$$

où ω est la vitesse angulaire dans le repère tournant.

-Zone intermédiaire (entre les deux régions extrêmes):

Dans la région intermédiaire, le temps de relaxation T_{1z} présente un minimum:

$$T_{1z}^{\min} = \frac{\omega_0}{\Delta M_2} \text{ pour } \omega_0 \tau_c = 0.616 \quad (\text{II-39-a})$$

$$T_{1\rho} = \frac{4\omega_1}{\Delta M_2} \text{ pour } \omega_1 \tau_c = 0.5 \quad (\text{II-39-b})$$

L'existence de ce minimum permet donc un calcul direct à une température du temps de résidence τ_c . On remarque que dans la partie basse température par rapport au minimum le T_{1z} varie comme ω_0^2 , alors que du côté des hautes températures, il devient indépendant de la fréquence. Les valeurs de la pente de part et d'autre du minimum sont reliées à l'énergie d'activation E_a du mouvement. On aura donc toujours intérêt expérimentalement à essayer d'observer un minimum en changeant la valeur de $B_0(T_{1z})$ soit en modifiant celle de $B_1(T_{1\rho})$.

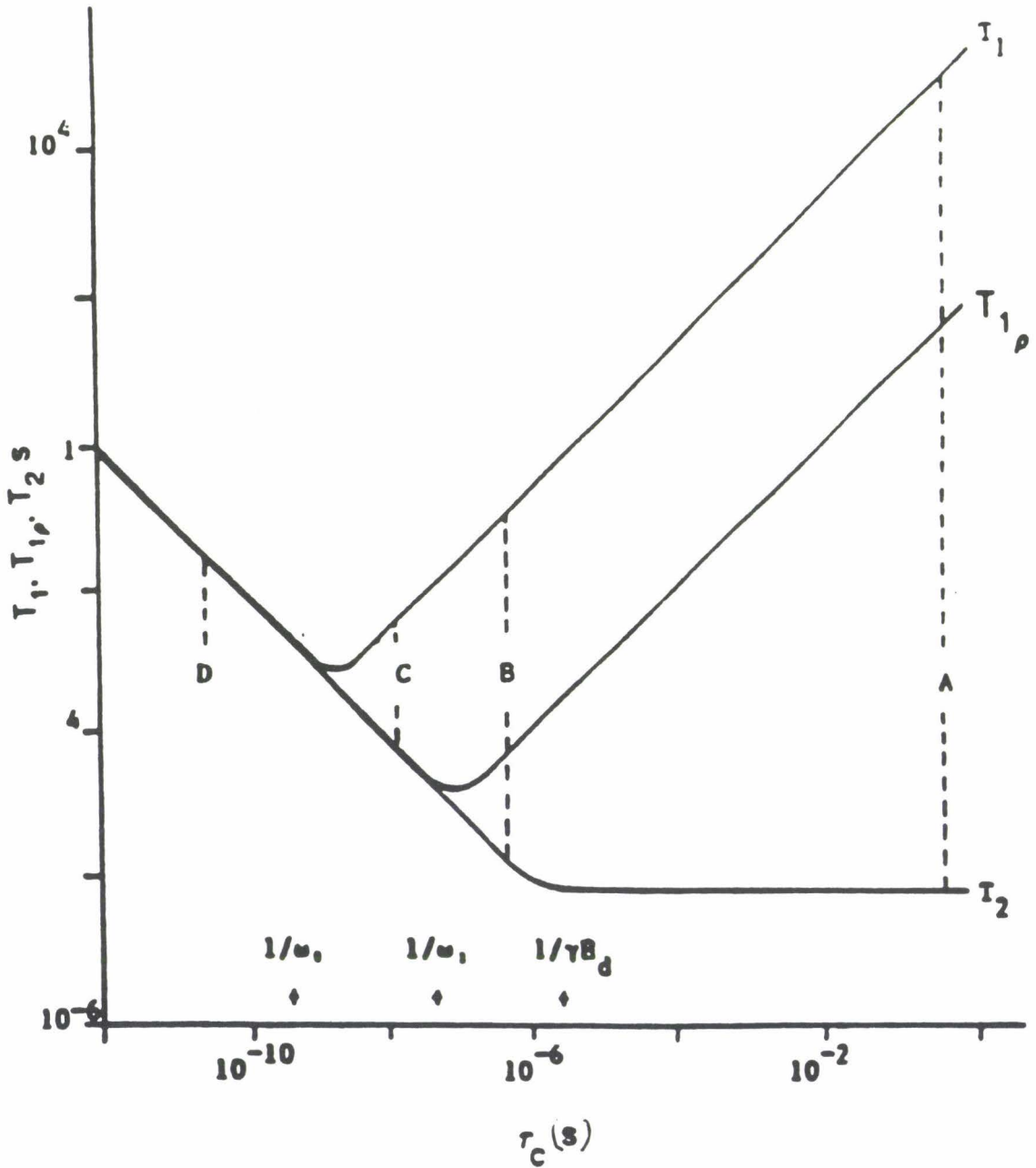


Figure II-65: Représentation schématique du temps de relaxation en fonction du temps de corrélation pour une relaxation déterminée par des interactions dipolaires

A) réseau rigide ($T_1 \gg T_{1\rho} \gg T_2$); B) solide non rigide ($T_1 \gg T_{1\rho} \gg T_2$);

C) Visqueux ($T_1 > T_{1\rho} = T_2$); D) liquide ($T_1 = T_{1\rho} = T_2$).

De façon générale en RMN, on cherche toujours à mesurer les temps de relaxation les plus courts afin de pouvoir négliger l'effet sur la relaxation des couplages autres que le couplage dipolaire, des impuretés ou des erreurs expérimentales. De plus lorsque la fréquence du mouvement à analyser est au voisinage de celle de Larmor, en tenant compte des valeurs de ν_0 (10 à 700MHz) et de ν_1 (10 à 100kHz), les mouvements rapides ($>1\text{MHz}$) doivent être analysés par le T_{1z} et ceux lents ($<1\text{MHz}$) par le $T_{1\rho}$. Lorsqu'il existe plusieurs mouvements de fréquences très différentes (exemple des polymères) une étude de T_{1z} et de $T_{1\rho}$ permet d'obtenir simultanément des temps de résidences caractéristiques de ces différents mouvements. Il est également possible de mesurer les T_{1z} de noyaux différents du proton, tel que le ^{13}C . Par comparaison entre ces résultats on obtient une vision très détaillée de la dynamique moléculaire.

L'évolution de la densité spectrale $J(\omega)$ avec la fréquence de mesure ω est illustrée sur la figure II 66.

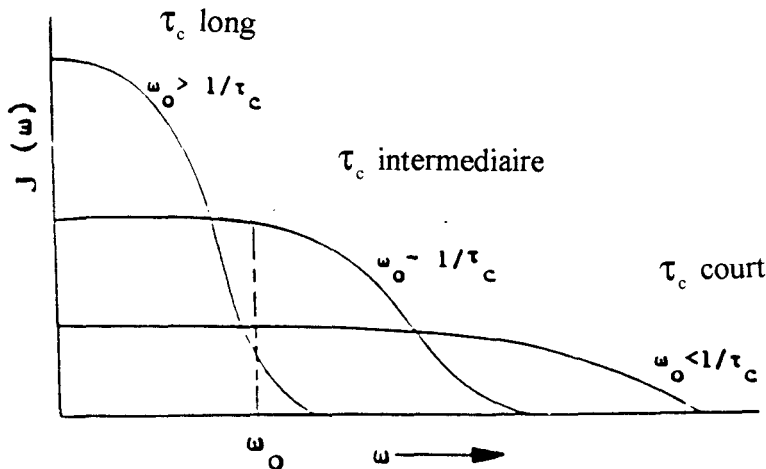


Figure II-66: Allure de la courbe de $J(\omega)$ en fonction de la fréquence ω .

Elle montre que la densité spectrale et donc la probabilité d'induire une transition est maximale pour un temps de corrélation $\tau_c = \frac{1}{\omega}$. Si on cherche à mesurer le profil des densités spectrales, les mesures doivent être effectuées en faisant varier les fréquences ω , autrement dit en faisant varier le champ magnétique.

En plus du modèle BPP, nous avons appliqué le modèle mathématique de P.A. Beckmann et al[33]. Il consiste à ajouter aux paramètres dynamiques un temps de corrélation supplémentaire τ_{jk} . Pour des noyaux identiques, l'expression mathématique de ce modèle peut s'écrire sous la forme[33]:

$$\frac{1}{T_{1m}} = \frac{2}{N} 3n \frac{3}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_m^6} \left[\frac{2}{9} q(\omega, \tau_m) + \frac{2}{9} q(\omega, \tau_e) + \frac{1}{3} \frac{9}{6} q(\omega, \tau_{me}) \right] \quad (\text{II-40})$$

où n est le nombre de méthyles ou groupes éthyles et N le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule. La fonction q est donnée par [29]:

$$q(\omega, \tau) = J(\omega, \tau) + 4J(\omega, \tau) \quad (\text{II-41})$$

où J est la densité spectrale normalisée[34].

La relation (II-40) permet ainsi de prendre en compte la réorientation du méthyle caractérisé par le temps de corrélation τ_m et la réorientation du groupe éthyle caractérisée par le temps de corrélation τ_e .

L'expression de τ_{me} donnée dans l'équation (II-40) peut s'écrire en deux termes:

$$\tau_{me}^{-1} = \tau_m^{-1} + \tau_e^{-1} \quad (\text{II-42})$$

Si la réorientation du groupe éthyle n'existe pas, alors $\tau_e = 0$, $q(\omega, \tau_e) = 0$, $\tau_{me} = \tau_m$ et l'équation (II-40) devient:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{2}{N} 3n \frac{3}{20} \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_m^6} q(\omega, \tau_m) \quad (\text{II-43})$$

Cette relation exprime la vitesse de relaxation pour la réorientation du groupe méthyle dans une molécule qui a au total n groupes méthyles et N protons.

Remarque: En RMN du solide, il existe un autre modèle d'analyse des courbes de relaxation prenant en compte les positions d'équilibre de la molécule; il s'agit du modèle de Frenkel. Mais l'application de ce modèle nécessite une connaissance approfondie de la structure et en particulier du groupe de symétrie de la molécule afin de déterminer $J(\omega)$ par la théorie des groupes.

d) Méthode de détermination expérimentale de T_{1z}

Toute méthode expérimentale visant à mesurer un paramètre dynamique débute par une perturbation, déplaçant le système hors de son état d'équilibre, suivie d'une période d'évolution de durée τ , durant laquelle se manifestent le ou les paramètres dynamiques d'intérêt. Une dernière étape de détection consiste à lire l'état du système. Cette lecture doit être effectuée pour différentes valeurs de τ de manière à apprécier au mieux l'évolution temporelle du système, et, partant la valeur du ou des paramètres dynamiques.

Selon les conditions expérimentales on peut mesurer les temps de relaxation longitudinale spin-réseau (T_{1z}), le temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$, etc.... Compte tenu de l'indisponibilité d'une sonde de carbone 13 à température variable et du polymorphisme riche des mésogènes à étudier, nous nous sommes limités à la mesure des temps de relaxation T_{1z} du proton. Suivant la valeur du T_{1z} dans une phase donnée de la molécule, nous avons utilisé l'une des séquences d'impulsion radiofréquence [29] qui suit:

d-1) Méthode d'Inversion-Récupération $[(\pi, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)]$

Cette séquence peut être analysée comme suit: La première impulsion $(\pi, 0)$ inverse complètement l'aimantation sur l'axe $(-Oz)$ par rapport à son état d'équilibre: $+\vec{M}_0 \rightarrow -\vec{M}_0$ comme l'indique le schéma de la figure II- 67. Sous l'effet des différents couplages l'aimantation relaxe vers sa valeur initiale $(+\vec{M}_0)$ avec la constante de vitesse T^{-1} . Au bout d'une période d'évolution τ , l'état de l'aimantation longitudinale $M_z(\tau)$ est lu au moyen de la deuxième

impulsion à $(\frac{\pi}{2}, 0)$ qui la convertit en aimantation transversale, propice à la détection. Le FID associé à $M_z(\tau)$ est alors enregistré puis converti en signal d'absorption.

On peut donc suivre le retour de $M_z(\tau)$ vers son état d'équilibre, en mesurant l'intensité du signal d'absorption pour différentes valeurs de τ . Dans l'hypothèse où l'aimantation nucléaire obéit aux équations de Bloch, la composante longitudinale relève d'une seule équation

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T}$$

L'intégration de cette équation donne pour solution

$$M_z(\tau) = M_0 + [M_z(0) - M_0] \exp(-\tau/T)$$

Pour $\tau = 0$, $M_z(\tau) = M_z(0)$ et pour $\tau = \infty$, $M_z(\tau) = M_0$. Dans le cas idéal où l'impulsion à $\frac{\pi}{2}$ est parfaite, on obtient $M_z(0) = -M_0$. Cela signifie que l'aimantation qui tourne autour de Oz à la fréquence de Larmor ν_0 , induit dans la bobine réceptrice placée dans le plan xoy une force électromotrice proportionnelle à:

$$M_z(\tau) = M_0 [1 - 2 \exp(-\tau/T)]$$

Sous forme logarithmique cette équation devient

$$\ln \left[\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right] = -\frac{\tau}{T}$$

Elle rend particulièrement aisée une détermination rapide de T_{1z} , qui s'identifie à l'inverse de la pente de la représentation linéaire $\ln \left[\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right]$ en fonction de τ .

L'intervalle de temps entre deux mesures de T_{1z} ou deux accumulations de spectres doit être au moins de $5 \times T_{1z}$; cela afin qu'entre deux séquences d'impulsion, l'aimantation ait le temps de regagner sa valeur initiale.

La figure II-67 montre quelques étapes d'évolution de la relaxation du vecteur d'aimantation \vec{M} pour différentes valeurs de τ .

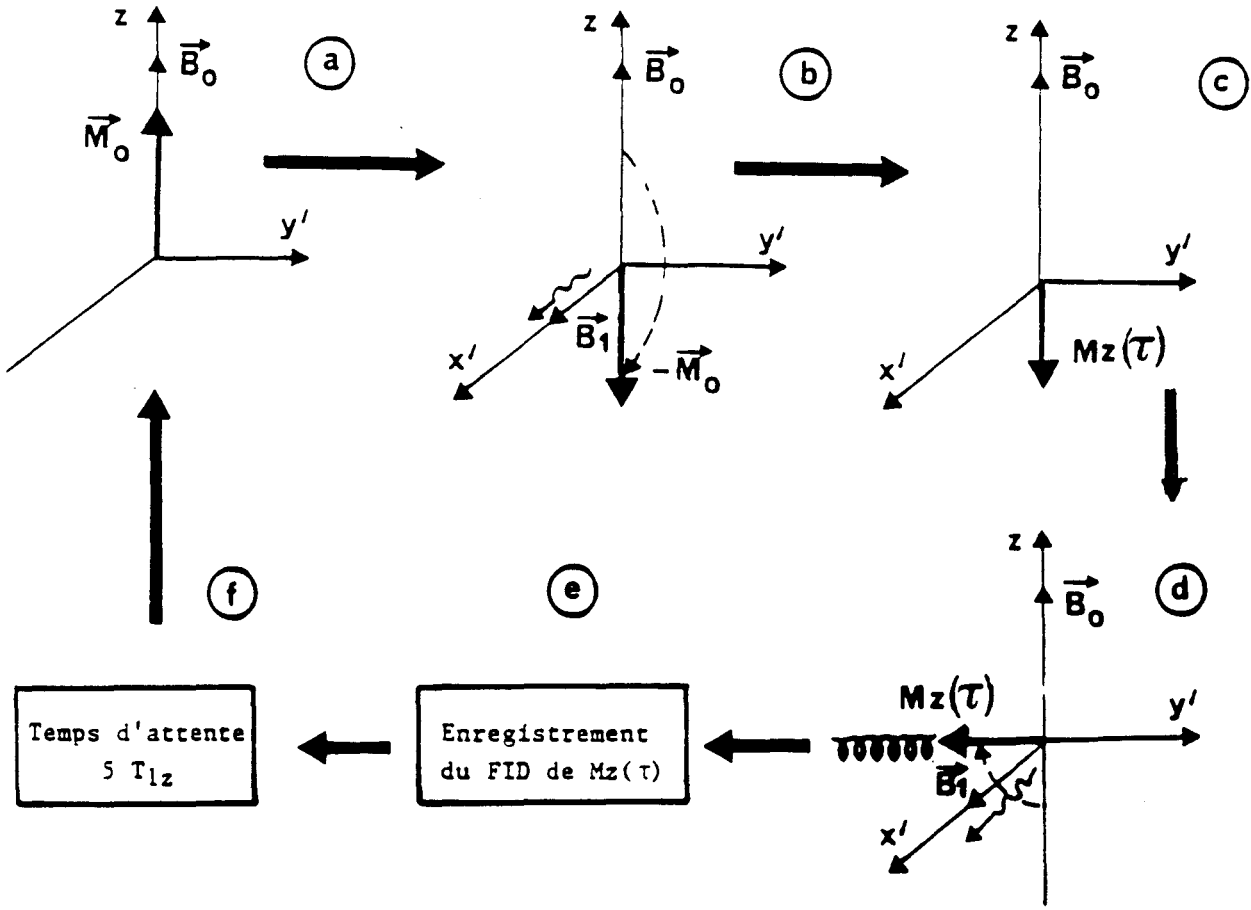


Figure II-67: Détermination du temps de relaxation spin-réseau T_{1z} par la séquence

$$[(\pi, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)].$$

- Correspond à l'instant où le système est en équilibre: \vec{M}_0 est suivant Oz
- On perturbe le système par une impulsion $(\pi, 0)$: \vec{M}_0 est complètement renversé
- Après un temps de relaxation τ , l'aimantation suivant Oz est $M_z(\tau)$
- Une impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ ramène $M_z(\tau)$ dans le plan de détection
- Le signal FID de $M_z(\tau)$ est enregistré puis on fait sa transformée de Fourier
- Période d'attente pour que le système revienne à son état initial.

Remarque: La détermination de T_{1z} à partir du temps τ caractérisant l'annulation de l'aimantation longitudinale ($T_{1z} = \tau_0 / \ln 2$) s'avère imprécise. De ce fait elle est peu utilisée. En effet si la valeur instantanée de l'aimantation après la première impulsion n'est pas exactement

égale à $-M_0$, ce qui est souvent le cas, la pente (figure II-) du graphe $\ln\left[\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0}\right] = f(\tau)$

donnera une valeur exacte de T_{1z} , alors que le passage à zéro donnera une valeur erronée.

d-2) Méthode de saturation -progressive $[(\frac{\pi}{2}, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)]_n$

Dans cette séquence , une impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ amène l'aimantation transversalement suivant oy' , où elle s'annule très rapidement (T_2). La composante longitudinale augmente plus lentement à partir de zéro. Au bout d'un temps τ , une deuxième impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ renvoie alors l'aimantation longitudinale ($<$ à M_0) sur oy' et le processus précédent recommence. Si l'expérience est répétée à des intervalles de temps τ égaux, l'aimantation longitudinale juste avant l'impulsion évolue vers la valeur stationnaire:

$$M_z(\tau) = M_0[1 - \exp(-\tau/T_{1z})]$$

En pratique on commence à accumuler les FID au bout de quelques impulsions ($n=3$ suffisent pour atteindre l'état stationnaire). Ensuite on réalise sa transformée de Fourier et reprend pour diverses valeurs de τ . L'avantage de cette méthode par rapport à la séquence d'impulsion- récupération est qu'elle permet d'éviter une attente prohibitive entre deux accumulations ($5 \times T_{1z}$) lorsque le T_{1z} est très long.

II-4-4-2) Etude des temps de relaxation Zeeman (T_{1z}) de MBBA, EBBA et 5CB en RMN du proton.

Les mesures des temps de relaxation ont été effectuées sur le spectromètre Bruker ASX100 pour une gamme de température comprise entre 110K et 400K. En fonction de la valeur du T_{1z} , nous avons utilisé soit la séquence d'inversion-récupération $(\pi, \tau, \frac{\pi}{2})$, soit la séquence de saturation-récupération $(\frac{\pi}{2}, \tau, \frac{\pi}{2})_n$. T_{1z} est alors déterminé en effectuant un affinement de la courbe $M_2 = f(\tau) = A_0[1 - A_1 \exp(-\tau/T_1)]$. En utilisant 25 valeurs de τ

nous avons mesuré T1z avec une précision inférieure à 5%. L'incertitude sur la température est de l'ordre de 0.01K

II-4-4-2-1) Analyse des temps de relaxation de MBBA

a) Phases observées au cours du refroidissement lent: C6 - C5

Les mesures du T1z enregistrés lors d'une descente lente sont représentées sur la figure II-68. On remarque que la transition de la phase nématique vers la phase C6, est accompagnée d'une augmentation importante de la valeur du T1z qui passe de 0.3s à 2s.

Dans la phase C6, le temps de relaxation T1z décroît linéairement jusqu'à la température de 200K. L'énergie d'activation du mouvement observé dans cette phase, donnée par la pente de la courbe est de 1630K (≈ 3.24 Kcal/mole). La transition vers la phase C5 se fait sans discontinuité dans la valeur de T1z.

Dans la phase C5, la dépendance en température de T1z passe par un minimum à la température de 145K. De par son amplitude, nous avons attribué ce minimum au mouvement de rotation des méthyles autour de leur axe C3 de symétrie. En effet en utilisant la relation (II-39) avec $n=6$ et $N=21$, on obtient une amplitude théorique de 0.24s qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 0.245s. A la remontée en température on observe un phénomène d'hystérésis au voisinage de la température de transition vers la phase C6. Les résultats de l'affinement des données expérimentales à l'aide du modèle de diffusion rotationnelle isotrope (BPP) à un seul temps de résidence sont:

$$\Delta M_2 = 3.62G^2;$$

$$\tau_c^\infty = 0.860 \times 10^{-12} (\pm 0.142 \times 10^{-12}) \text{ s};$$

$$E_a = 1040 (\pm 22) \text{ K} \approx 2.06 \text{ Kcal/mole}$$

Ce modèle décrit parfaitement les résultats expérimentaux en basse température ($T < 165\text{K}$), cependant au fur et à mesure que l'on se rapproche de la température de transition vers la phase C6 l'accord devient de moins en moins bon. Ceci montre que le mouvement de plus forte

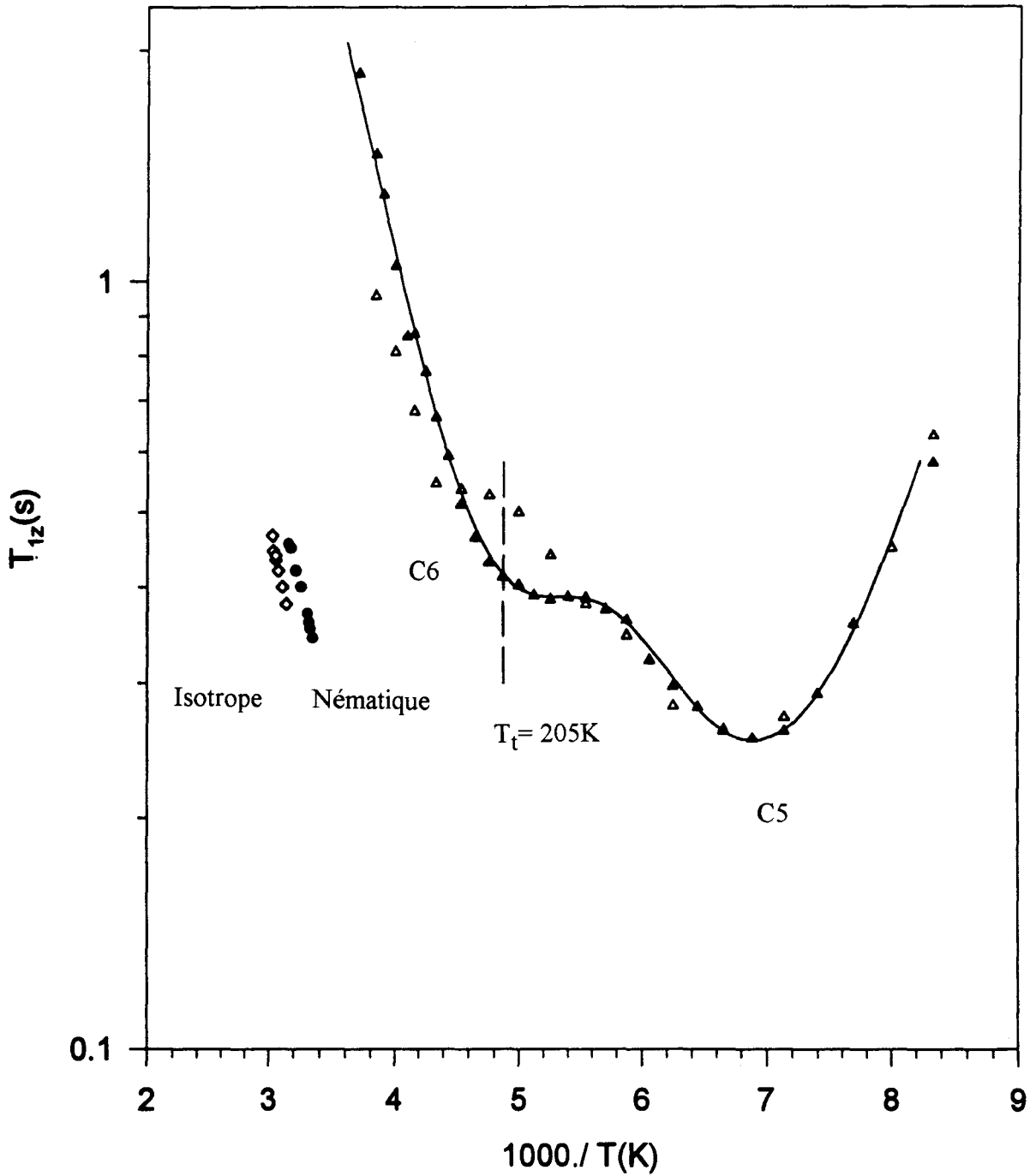


Figure II-68: Dépendance en température de T_{1z} en RMN du ^1H de MBBA.

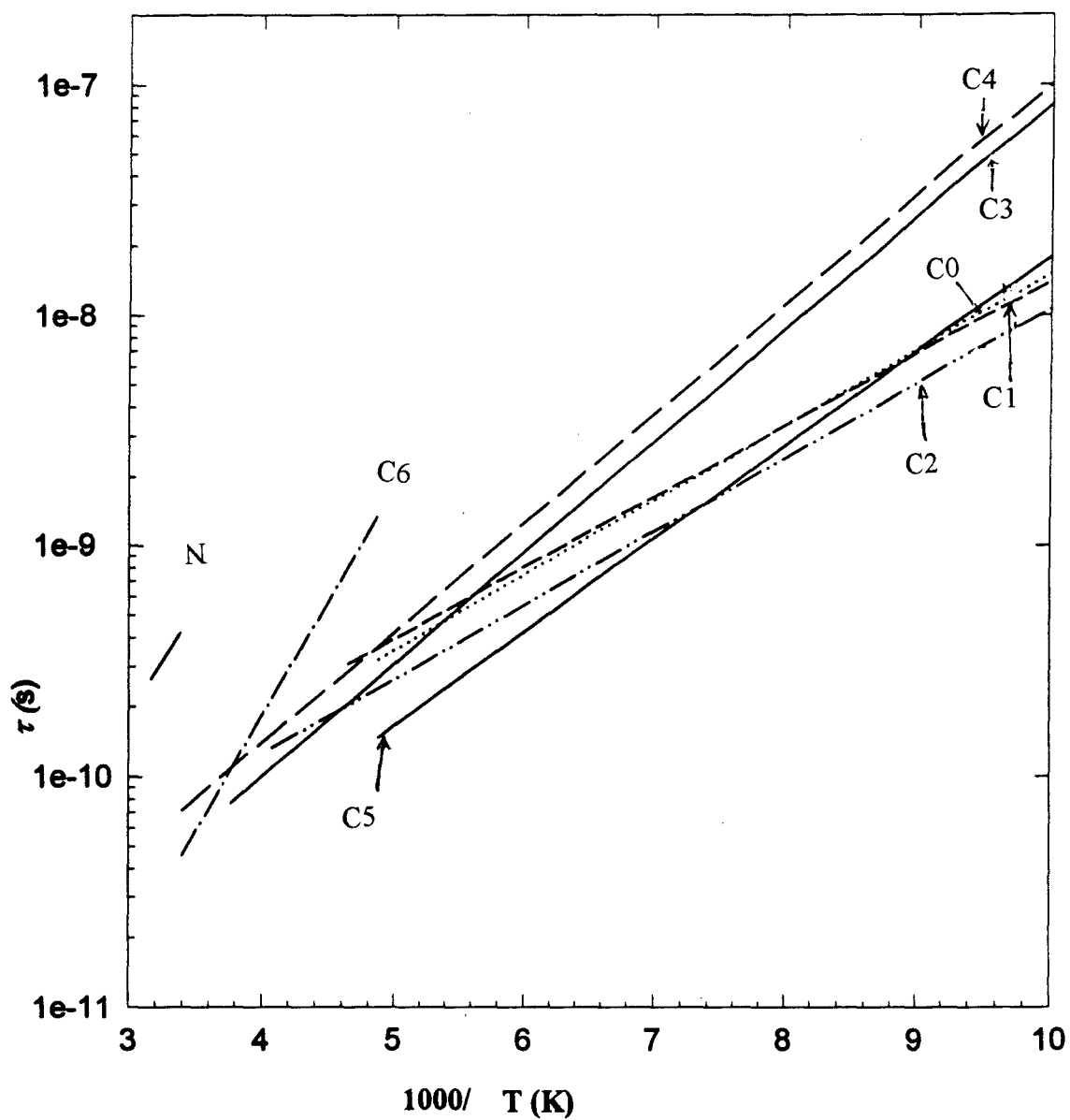


Figure II-69: Dépendance en température des temps de résidence de MBBA.

amplitude existant dans la phase C6 ne se bloque pas de façon brutale, mais qu'il persiste à la descente quelque degrés en dessous de la température de transition mesurée en DSC. Ce résultat en bon accord avec ceux obtenus sur le second moment, où on observe pas de gap montre qu'il est nécessaire d'utiliser un modèle avec deux temps de résidence (II-40). Dans ce cas l'accord entre les courbes expérimentale et théorique est très bon dans tout le domaine de température étudiée et on obtient les paramètres suivants:

$$\text{Phase C6} \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 1.6 G^2 \\ \tau_0 = 0.147 \times 10^{-12} (\pm 0.624 \times 10^{-13}) s \\ E_a = 1790 (\pm 96) K \approx 3.56 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

$$\text{Phase C5} \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.55 (\pm 0.09) G^2 \\ \tau_0 = 0.209 \times 10^{-12} (\pm 0.471 \times 10^{-13}) s \\ E_a = 1220 (\pm 31) K \approx 2.42 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

Les temps de résidence (figure II-69) obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par Dolganov et al [35]..

L'énergie d'activation plus élevée montre que le mouvement observé dans la phase C6 est différent. Dans la phase C5, T1z est sensible à la rotation autour de l'axe d'ordre C3 des méthyles, alors que dans la phase C6, il s'agit d'un mouvement de plus forte amplitude; qui peut être soit un mouvement d'ensemble du directeur, soit plus probablement un mouvement des extrémités de la chaîne n-butyle (rotation d'ordre C'3 autour de la liaison C-C ou C-O). probablement une rotation d'ordre C'3 autour de la liaison C-C ou C-O.

b)- Phase vitreuse C0.

Comme le montre la figure II-70, on observe dans cette phase un minimum à la température de 156K. Bien que l'amplitude de ce minimum soit légèrement supérieure à celle observée dans la phase C5, il peut de nouveau être attribué au mouvement de rotation des méthyles. Le comportement symétrique du T1z en fonction de la température est conforme à la

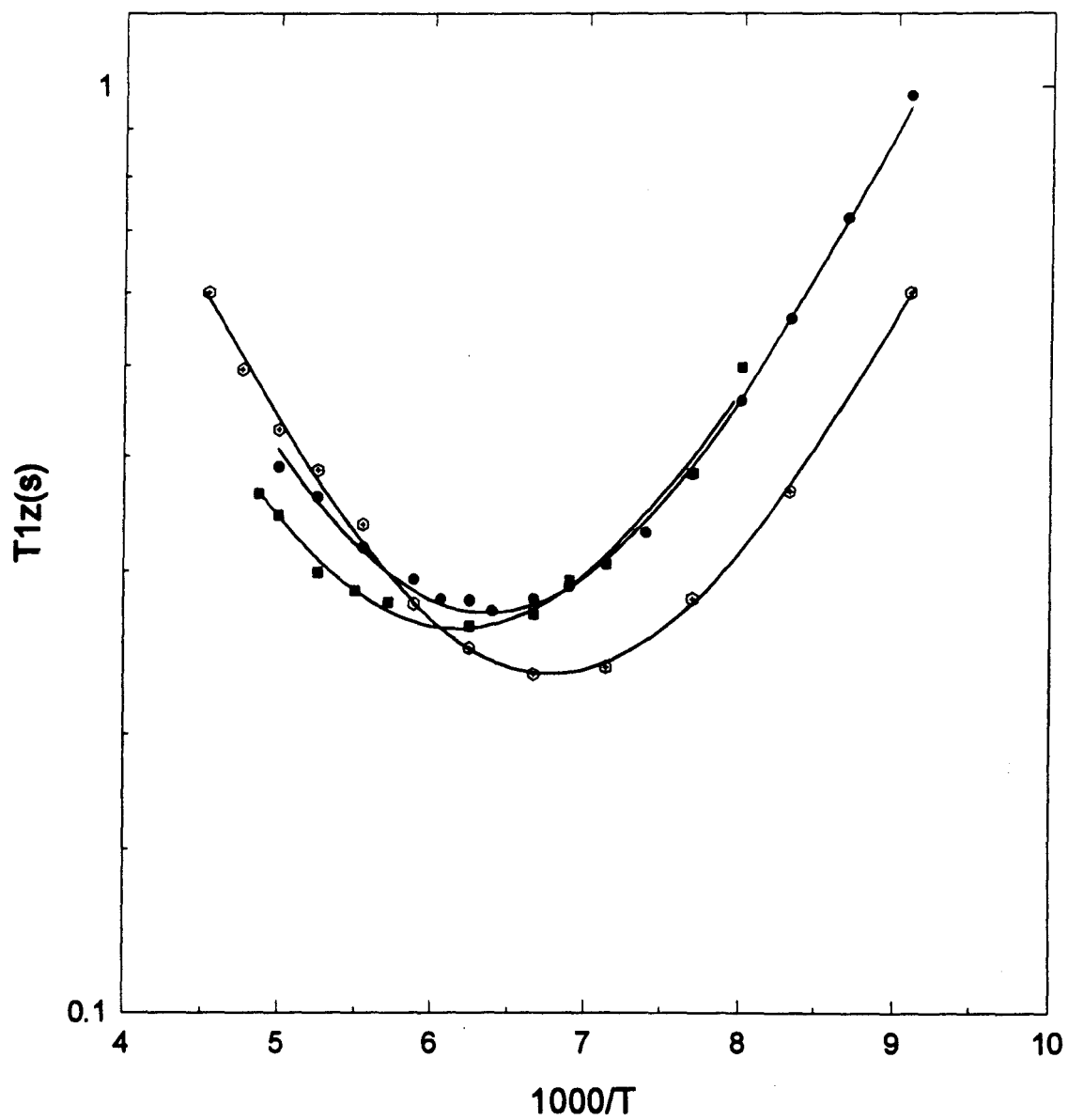


Figure II-70: Evolution des temps de relaxation T_{1z} en RMN du ^1H de MBBA.

(●) Phase C0; (■) Phase C1; (○) Phase C2.

théorie de BPP. L'affinement de la courbe expérimentale avec ce modèle a donné les résultats suivants:

$$\Delta M_2 = 3.4(\pm 0.2)G^2;$$

$$\tau_0 = 0.813 \times 10^{-11} (\pm 0.532 \times 10^{-12}) s;$$

$$E_a = 753(\pm 9)K = 1.49 \text{Kcal / mole}.$$

Le bon accord avec ce modèle montre que contrairement à la phase C5, il n'existe pas de déblocage de mouvement supplémentaire lors de la remontée en température. De plus contrairement à ce que l'on observe dans les phases trempées des cristaux plastiques [24], il n'est pas nécessaire d'utiliser un modèle de distribution des temps de résidence dans cette phase trempée d'un cristal liquide. La réduction des valeurs du second moment montre que la dépendance en température du T1z est gouvernée par la rotation des méthyles. L'énergie d'activation est plus faible que dans la phase C5, mais par contre le temps de résidence est plus court. Ceci montre que le mouvement de réorientation des méthyles est plus rapide et donc que la nature de cette phase est différente de celle observée en descente lente.

c) Phases C₁-C₂

Les temps de relaxation Zeeman dans les phases C₁ et C₂ sont représentés sur la figure II-70.

Dans ces deux phases la courbe T1z = f(1000/T) présente un minimum observé pour des températures différentes. Les pentes des courbes (énergie d'activation) ont des valeurs comparables à celle obtenue dans la phase C0. Ceci indique que la nature du mouvement est le même, c'est à dire que l'on suit toujours le mouvements des méthyles.

L'affinement des données expérimentales avec le modèle BPP donne d'excellent résultats:

$$C_1 \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.55(\pm 0.04)G^2 \\ \tau_0 = 0.11 \times 10^{-10} (\pm 0.13 \times 10^{-11})s \\ E_a = 715(\pm 17)K \approx 1.42 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

$$C_2 \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.98G^2 \\ \tau_0 = 0.69 \times 10^{-11}s \\ E_a = 742K \approx 1.47 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

La différence de température observée pour les minimums, et donc pour les temps de résidence τ_0 , indique que dans la phase C2 le mouvement des méthyles s'accélère légèrement. Ce résultat est sans doute lié au fait que l'on a transité d'une phase de type smectique A vers une phase de type smectique C

d) Phases C3 et C4

Les données expérimentales concernant les phases C3 et C4 sont représentées sur la figure II-71. L'examen de cette figure montre qu'il existe peu de différence entre ces deux courbes qui présentent un comportement quasi identique en fonction de la température.

L'affinement de la courbe expérimentale avec le modèle BPP conduit aux résultats suivants:

$$C_3 \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.7(\pm 0.10)G^2 \\ \tau_0 = 0.112 \times 10^{-11} (\pm 0.20 \times 10^{-12})s \\ E_a = 1120(\pm 31)K \approx 2.23 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

$$C_4 \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.9(\pm 0.2)G^2 \\ \tau_0 = 0.172 \times 10^{-11} (\pm 0.14 \times 10^{-12})s \\ E_a = 1040(\pm 4)K \approx 2.06 \text{Kcal / mole} \end{array} \right.$$

L'énergie d'activation obtenue dans la phase C3 est plus grande que celle dans les phases C0, C1 et C2. De plus on observe une augmentation du temps de résidence toujours par rapport aux phases précédentes. Ce résultat qui indique un ralentissement des mouvements, est

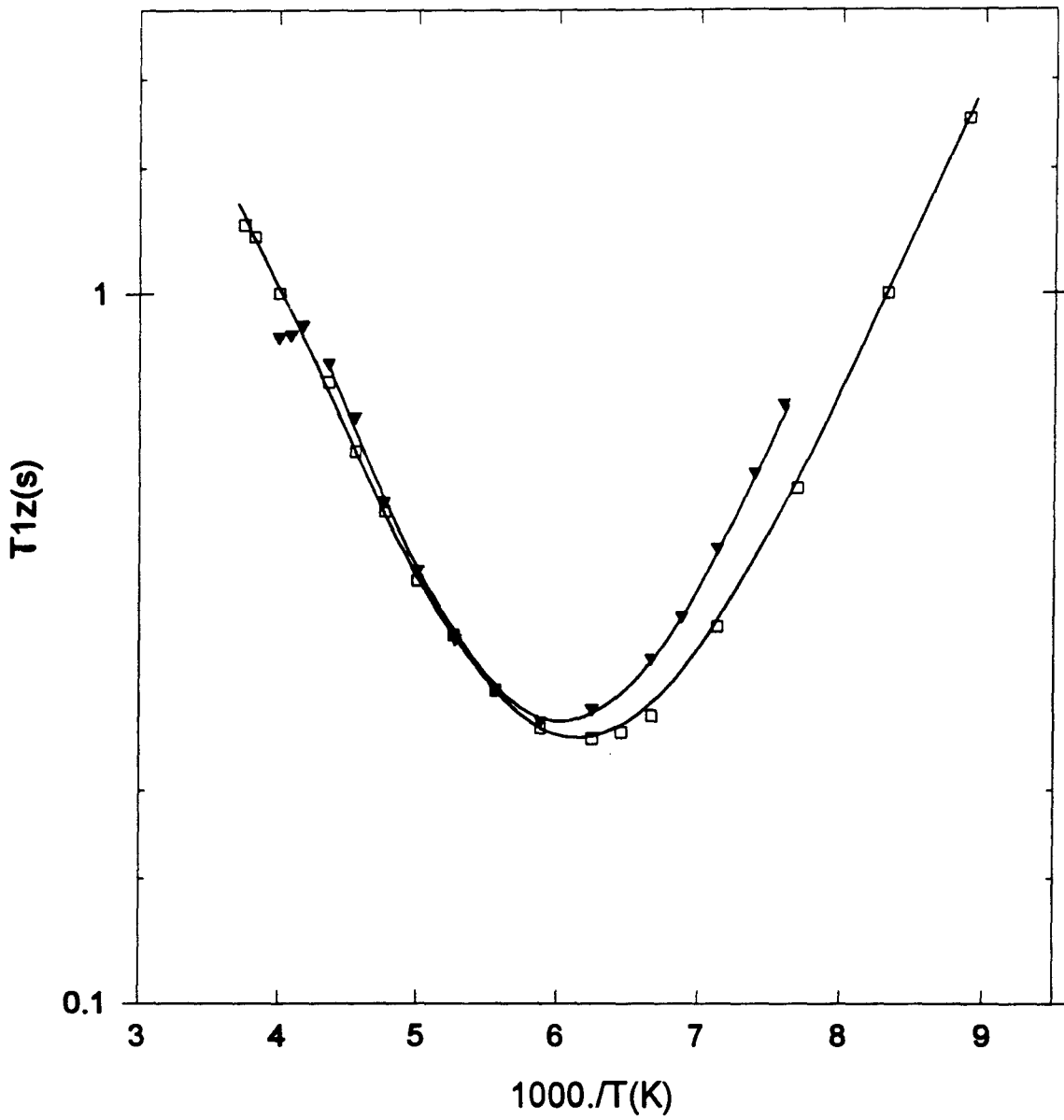


Figure II-71: Dépendance en température de T_{1z} de MBBA en RMN du ^1H .

(□) Phase C3; (▲) Phase C4.

sans doute dû au fait que l'on a transité d'une phase de type smectique C vers une phase cristalline qui conserve un ordre moléculaire très voisin, avec cependant une importante diminution des distances entre les couches (de 30Å à 15Å) [31]. De ce fait, l'inclinaison des molécules entraîne une certaine gêne stérique et donc un ralentissement des mouvements.

L'analyse montre que les paramètres dynamiques sont quasi identiques dans la phase C4. Ceci indique que bien que le désordre soit plus important dans cette phase, la dynamique des CH₃ est peu modifiée. L'augmentation du désordre peut donc être probablement associée à la mise en mouvement des cycles benzéniques.

Conclusion

Nous avons pu étudier la dépendance en température des T_{1z} dans les différentes phases de MBBA. Cependant la RMN du proton n'apporte qu'une vue d'ensemble des processus de réorientation et dans les phases basse température, nous n'avons pu étudier que le mouvement des groupements terminaux. Cette étude a permis de déterminer le temps de résidence des méthyles dans chacune des phases de MBBA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II- 12 . On remarque une similitude de comportement, entre les phases C3 et C4 de même que pour les phases C0, C1 et C2.

Dans la phase C6 la dépendance en température du temps de résidence est supérieur à celle des autres phases; ce qui montre que le mouvement observé en RMN est différent. De plus l'énergie d'activation plus importante montre qu'il s'agit probablement d'un mouvement faisant intervenir l'extrémité de la chaîne n-butyle. Cependant compte tenu de nos résultats et du fait que la RMN du proton n'apporte qu'une vision globale de la dynamique, il ne nous est pas possible d'obtenir d'information plus précise sur le désordre dans cette phase. Pour cela il serait nécessaire d'étudier soit le désordre sur des produits partiellement deutériés, soit de mesurer des temps de relaxation sur d'autres noyaux comme par exemple le carbone qui permet d'accéder directement au désordre du ou des protons auxquels il est lié grâce à la RMN haute résolution.

Phases	$\Delta M_2 (G^2)$	$\tau_0 (s)$	$E_a (K \text{ ou } Kcal/mole)$
N			1200K \approx 2.38Kcal/mole
C0	3.4(\pm 0.2)G ²	0.813 \times 10 ⁻¹¹ (\pm 0.532 \times 10 ⁻¹²)s	753(\pm 9)K \approx 1.5Kcal/mole
C1	3.55(\pm 0.04)G ²	0.11 \times 10 ⁻¹⁰ (\pm 0.13 \times 10 ⁻¹¹)s	715(\pm 17)K \approx 1.43Kcal/mole
C2	3.98(\pm 0.01)G ²	0.69 \times 10 ⁻¹¹ s	742K \approx 1.48Kcal/mole
C3	3.7(\pm 0.10)G ²	0.112 \times 10 ⁻¹¹ (\pm 0.20 \times 10 ⁻¹²)s	1120(\pm 31)K \approx 2.23Kcal/mole
C4	3.9G ²	0.172 \times 10 ⁻¹¹ (\pm 0.142 \times 10 ⁻¹²)s	1030K \approx 2.05Kcal/mole
C5	3.55(\pm 0.09)G ²	0.209 \times 10 ⁻¹² (\pm 0.413 \times 10 ⁻¹³)s	1220(\pm 31)K \approx 2.43Kcal / mole
C6	1.6G ²	0.147 \times 10 ⁻¹² (\pm 0.624 \times 10 ⁻¹³)s	1790(\pm 96)K \approx 3.59Kcal / mole

Tableau II- 12: Récapitulatif des valeurs des paramètres dynamiques dans les différentes phases de MBBA.

II-4-4-2-2) Analyse des temps de relaxation T_{1Z} de EBBA

En ce qui concerne l'étude de la dynamique moléculaire de EBBA par les temps de relaxation spin-réseau, nous nous sommes limités à l'analyse des T_{1Z} dans la phase trempée C1 et les phases obtenues en descente lente: nématique et C2.

a) Phase C2.

Dans le domaine de température (350K-309K) où EBBA est nématique, les temps de relaxation diminuent de façon linéaire avec la décroissance de la température. Vers 306K, on observe une augmentation brusque de la valeur de T_{1Z} (1.93s). En tenant compte des résultats de DSC et de Diffraction X [36], cette augmentation est due au fait que le système a transité de la phase nématique vers la phase cristalline C2.. Le changement de pente observé à 210K, pourrait correspondre à un changement structural ou de conformation. Les mesures des temps

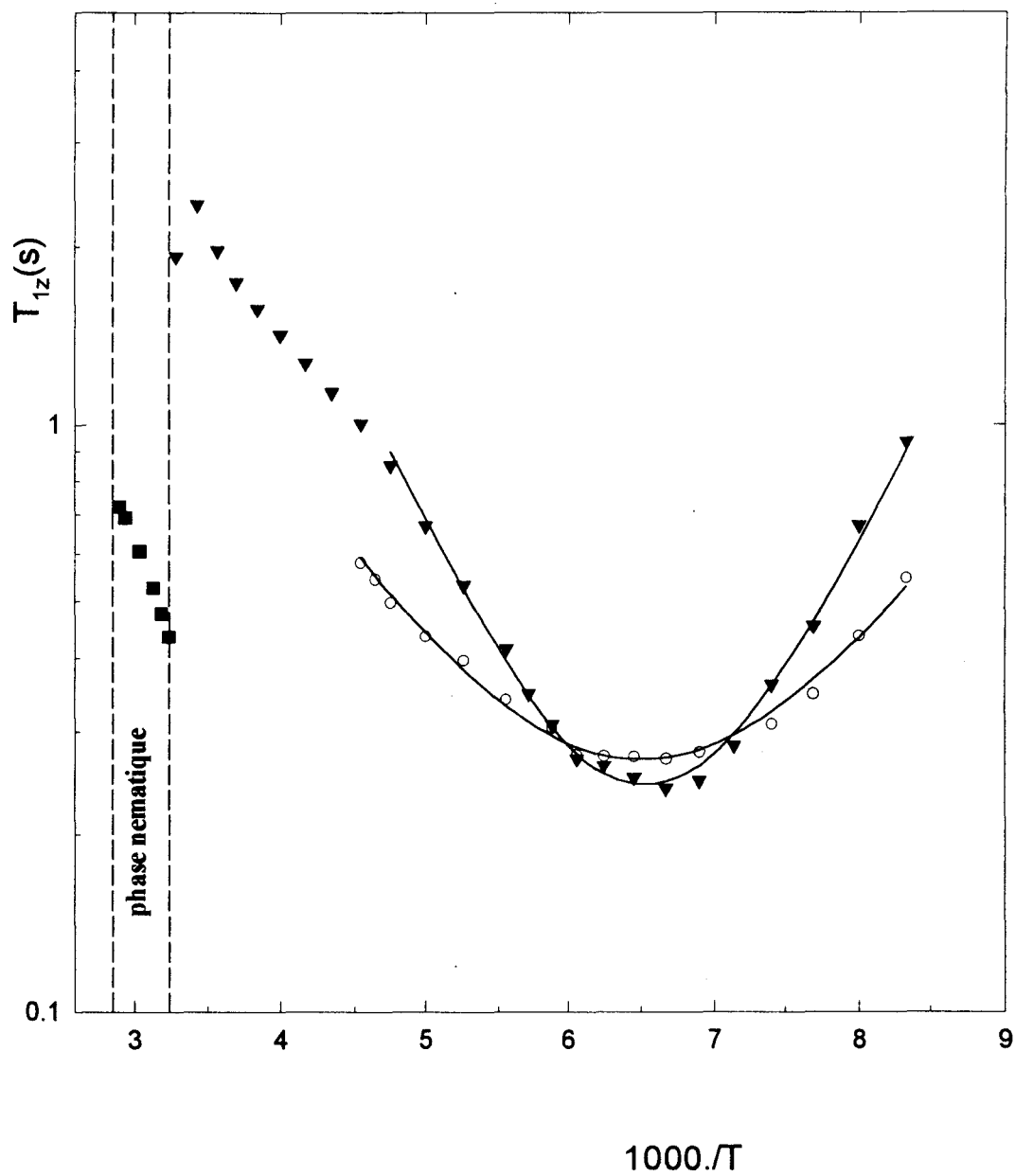


Figure II-72: Evolution avec la température des temps de relaxation T_{1z} de EBBA

(○) Phase trempée; (▼) Phase descente lente (C2); (■) Phase nématique.

de relaxation spin-réseau (T_{1Z}) dans cette phase sont représentées sur la figure II-72. La courbe $T_{1Z} = f(T)$ présente un minimum à 155K, d'amplitude $T_{1Z\min} = 0.25s$. Comme pour MBBA l'apparition de ce minimum est liée à la rotation des méthyles des chaînes latérales autour d'un axe d'ordre 3 ou de la liaison C-C.

Nous avons vu que la dynamique locale de MBBA peut être traitée de façon très satisfaisante par le modèle de diffusion rotationnelle isotrope. Ainsi, l'usage du modèle BPP dans le cas de EBBA a permis de trouver les valeurs des paramètres dynamiques τ_0 , ΔM_2 et E_a , dans l'intervalle de températures comprises entre 210K et 120K. Ces valeurs sont reportées dans le tableau II-13. La courbe d'évolution avec la température des temps de corrélation τ_c est représentée dans la figure II-73.

Phases	$\Delta M_2 (G^2)$	$\tau_0 (s)$	$E_a (K \text{ ou } Kcal/mole)$
C1	$3.35G^2$	$0.853 \times 10^{-11} (\pm 0.674 \times 10^{-12})s$	$734K (\pm 12)$
C2	$3.7G^2$	$0.508 \times 10^{-12} (\pm 0.664 \times 10^{-13})s$	$1160K (\pm 20)$

Tableau II-13: Valeurs des paramètres d'ajustement de la courbe expérimentale des T_{1Z} à l'aide du modèle BPP, dans les phases trempée C1 et descente lente C2 de EBBA.

b) Phase trempée C1.

Les expériences de mesure de T_{1Z} dans cette phase ont été réalisées dans l'intervalle de température compris entre 220K et 125K. La courbe d'évolution avec la température de T_{1Z} est représentée dans la figure II-72. Elle comporte un minimum à 155K, d'amplitude $T_{1Z\min} = 0.27s$. On constate donc, que dans les deux phases les minimums apparaissent à la même température mais avec des amplitudes différentes. Cela peut s'expliquer probablement par le fait que les mouvements moléculaires dans les deux phases sont distincts. Les résultats de l'affinement de la courbe expérimentale avec le modèle BPP sont reportés dans le tableau II-13.

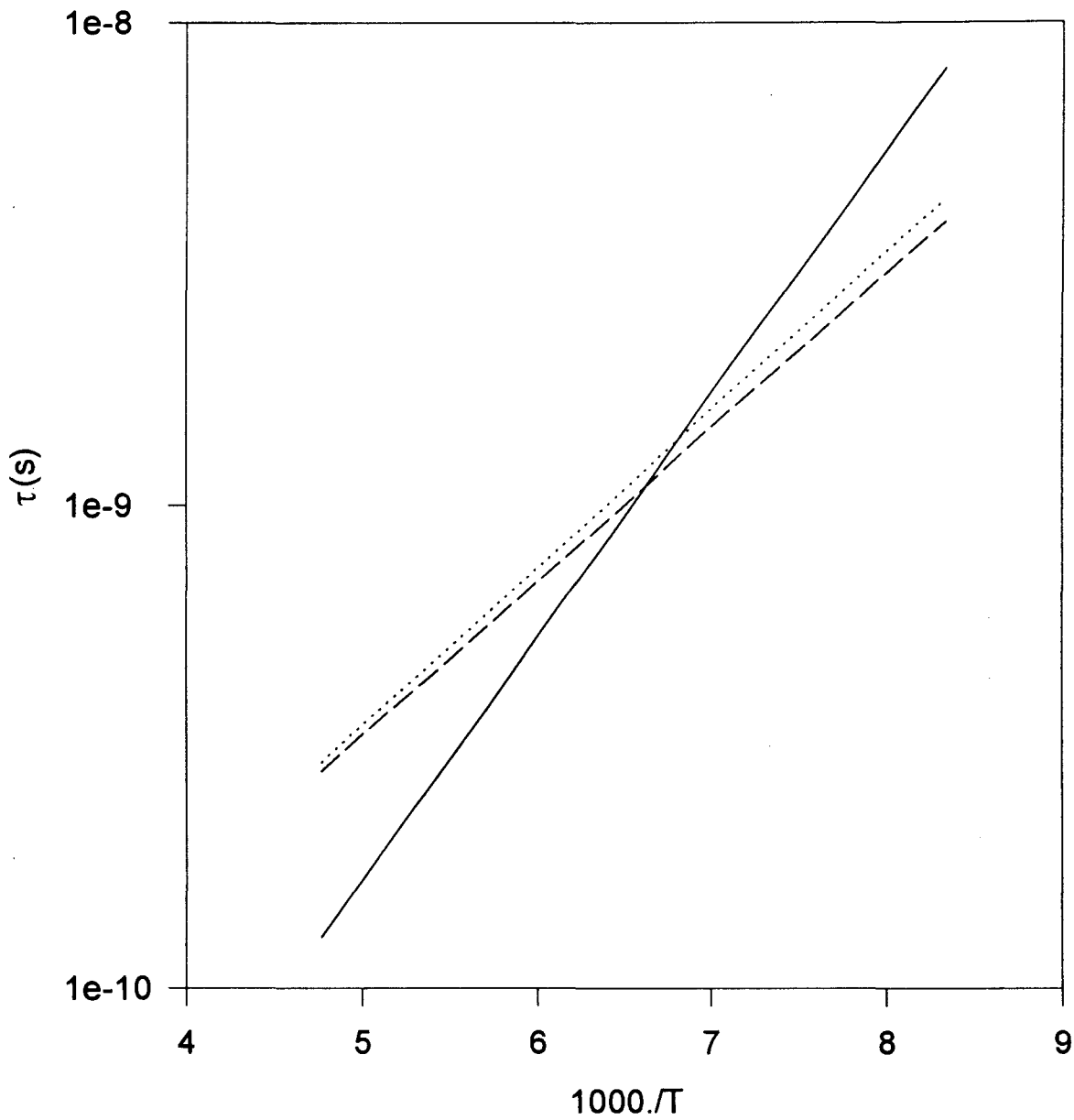


Figure II-73: Dépendance en température des temps de résidence de EBBA.

(—) Phase C2; (---) Phase C1; (-·-·-) Phase C0 de MBBA.

On peut remarquer que les énergies d'activation, l'évolution des temps de résidence avec la température de la phase trempée de EBBA et de la phase gelée de MBBA sont presque identiques aux incertitudes de mesure près. Cela signifie probablement que le mouvement moléculaire associé à la rotation des méthyles autour de la liaison C-C est similaire dans les deux phases. La courbe $\tau_c = f(T)$ est représentée dans la figure II-73.

II-4-4-2-3) Analyse des temps de relaxation de 5CB

Les études calorimétrique (DSC) et de Diffraction X, ont permis d'identifier une phase vitreuse notée C0 et deux phases cristallines (C1 obtenue par réchauffement à partir de la phase C0 et C2 enregistrée au cours de la descente lente) du cristal liquide 5CB, selon le traitement thermique appliqué.

Comme dans le cas des mésogènes dont MBBA et EBBA, nous allons tenter de caractériser par RMN du proton, ces phases basses températures.

Dans ce but, nous allons étudier l'évolution en température des temps de relaxation spin-réseau (T_{1Z}). Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment.

a) Etude par refroidissement lent (C2).

Les mesures des temps de relaxation spin-réseau (T_{1Z}) de 5CB obtenus par refroidissement lent à partir de la température ambiante sont représentées sur la figure II-74. La courbe $T_{1Z} = f(T)$ montre une discontinuité franche à la température de 252K; la valeur de T_{1Z} passe de 0.26s à 265K, à 2.87s à 252K. Cette augmentation brusque de la valeur de T_{1Z} correspond à la transition de la phase nématique vers la phase cristalline C2. Ce résultat est en bon accord avec la température de transition mesurée en Diffraction X (Chapitre I). La courbe de relaxation présente un minimum à la température de 145K avec une amplitude de 0.3s. Comme pour les composés précédemment étudiés nous pouvons supposer que ce minimum est

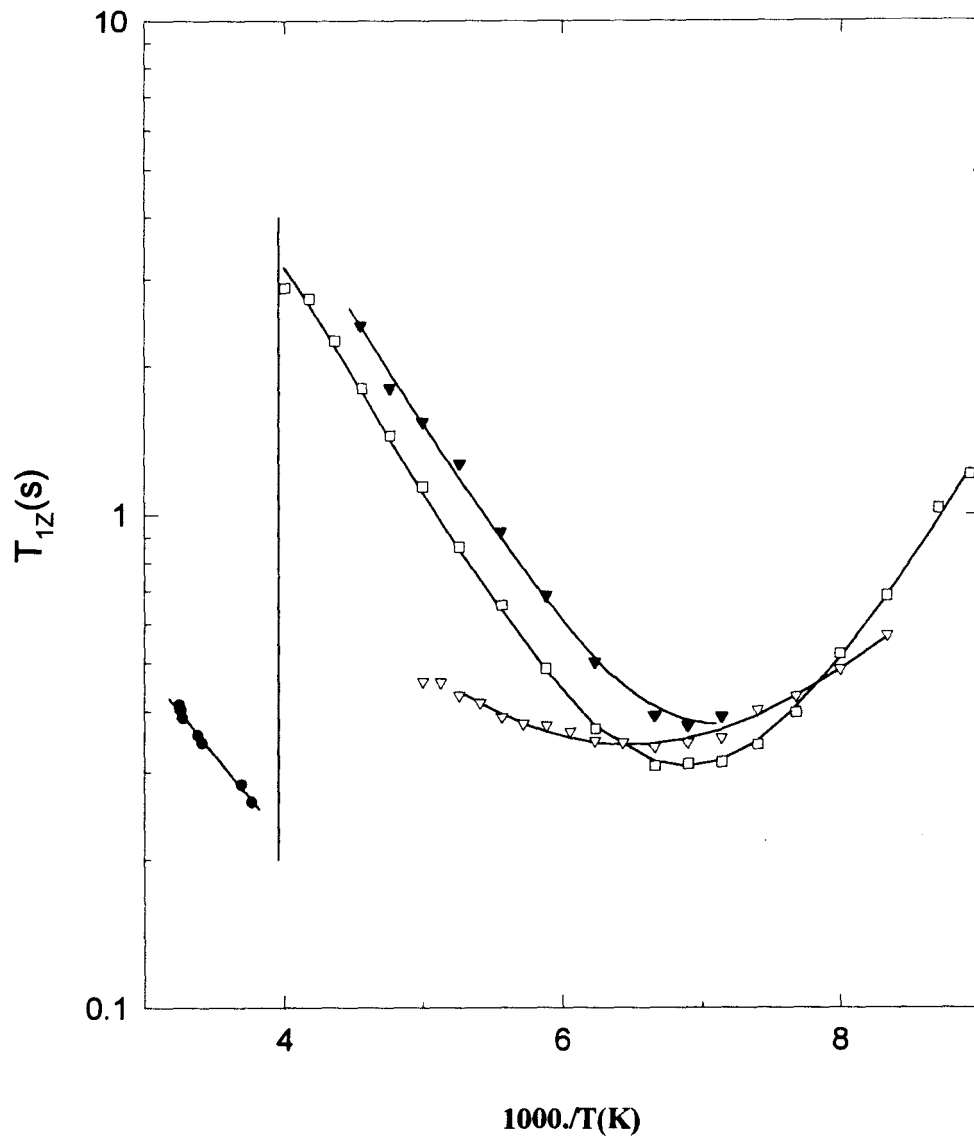


Figure II-74: Evolution avec la température des temps de relaxation T_{1z} en RMN du proton de 5CB: (▽) Phase trempée; (▼) Phase C1; (□) Phase C2; (●) Nématique.

dû à la rotation du méthyle autour de la liaison C-C ou d'un axe de symétrie d'ordre 3. L'affinement de la courbe expérimentale à l'aide du modèle de diffusion rotationnelle isotrope (BPP) est représentée en trait plein sur la figure II-74. L'accord est excellent dans tout le domaine de températures étudiées. Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau II-14.

La courbe d'évolution des temps de corrélation avec la température est représentée dans la figure II-75.

Phases	$\Delta M_2(G^2)$	$\tau_0(s)$	Ea(K ou Kcal/mole)
C0	$2.7(\pm 0.2)G^2$	0.151×10^{-10} $(\pm 0.156 \times 10^{-11})s$	643K(± 15) ≈ 1.27 Kcal/mole
C1	$2.45(\pm 0.09)G^2$	0.694×10^{-12} $(\pm 1.3 \times 10^{-12})s$	1020K(± 39) ≈ 2 Kcal/mole
C2	$2.9(\pm 0.04)G^2$	0.608×10^{-12} $(\pm 0.375 \times 10^{-13})s$	1070(± 06)K ≈ 2.13 Kcal/mole

Tableau II-14: Valeurs des paramètres dynamiques d'affinement des courbes expérimentales de T_{1z} dans les phases C0, C1 et C2 de 5CB.

b) Phases C0 et C1.

Dans la phase trempée, comme nous l'avons déjà observé pour MBBA, la courbe $T_{1z} = f(T)$ a tendance à s'aplatir par rapport à celle observée lors d'une descente lente en température. Ceci indique que l'énergie d'activation du mouvement étudié par le T_{1z} diminue. De plus on observe un léger décalage à la fois en température ($\Delta T = 10K$) et en amplitude (0.33s) du minimum, ceci toujours par rapport à la phase C2. Comme précédemment ce minimum peut être attribué à la rotation des méthyles, et il est donc possible d'affiner la courbe expérimentale par un modèle BPP à un seul temps de résidence (tableau II-14). Comme le montre la figure II-74, l'accord entre la courbe expérimentale et théorique est parfait.

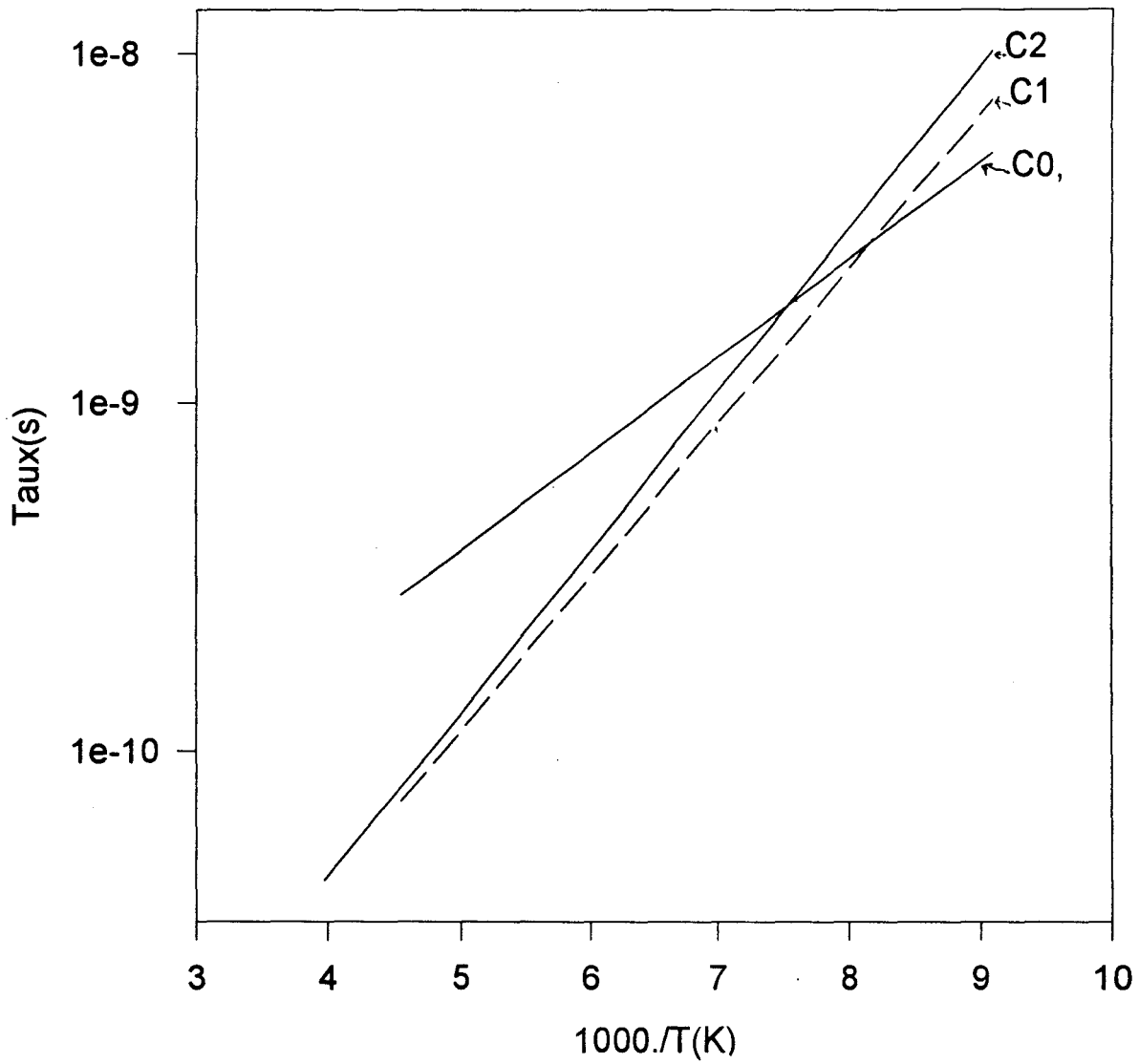


Figure II-75: Evolution avec la température des temps de corrélation dans les phases C0, C1 et C2 de 5CB.

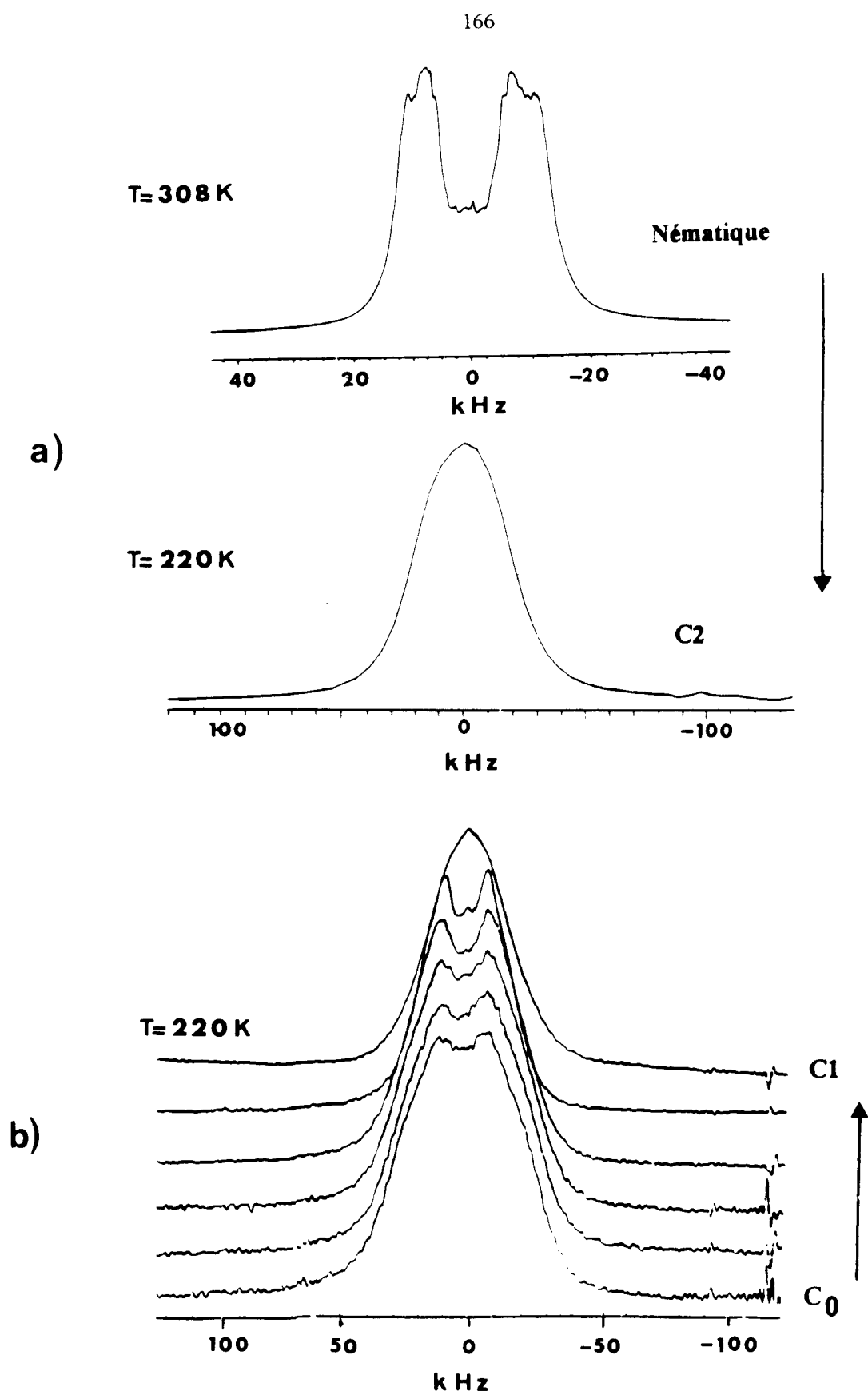


Figure II-76: Spectres de RMN du proton dans les différentes phases de 5CB.

L'étude par RMN effectuée au réchauffement de la phase trempée, après un recuit de 2heures à 220K montre un changement de la forme de la raie d'absorption (figure II-76) ainsi qu'une augmentation importante de la valeur de T_{1z} qui passe de 0.46s à 1.92s à 220K. Cette discontinuité peut s'interpréter comme la transition de la phase C0 vers une autre phase cristalline. Cette nouvelle phase possède un temps de relaxation supérieur à toute température à celui mené dans la phase obtenue en descente lente (C2). Ceci montre que l'on a transité vers une phase différente de C2, que nous avons noté C1 en accord avec les résultats de la DSC et de la Diffraction X. Dans C1 on observe comme dans C2 une dépendance linéaire en température du T_{1z} qui peut parfaitement être analysé par le modèle BPP (tableau II-14). Comme le montre la figure II-74, l'accord avec la courbe expérimentale est parfait.

En résumé, les raies de résonance dans les différentes phases de 5CB identifiées par RMN sont représentées sur la figure II-76. En basse température, nous avons représenté les trois phases notées C0, C1 et C2. Dans ces trois phases nous avons obtenu les temps de résidence comportant un mouvement de réorientation des groupements terminaux de la molécule de 5CB. L'énergie d'activation et l'amplitude du minimum de T_{1z} dans la phase C0 sont différents de celles obtenues dans les deux phases cristallines C1 et C2. De même l'énergie d'activation dans la phase C2 est légèrement supérieure à celle de la phase C1. Le minimum du T_{1z} apparaît à la même température pour les deux phases, mais avec des amplitudes différentes ($T_{1zminC1} > T_{1zminC2}$). Cela montre que les mouvements moléculaires dans les trois phases sont distincts. La courbe d'évolution avec la température des temps de corrélation $\tau_c(T)$ est représentée sur la figure II-75.

Il faut cependant noter que l'étude du polymorphisme de 5CB est incomplète à ce jour, et qu'il existe probablement d'autres phases dans ce composé, dont l'identification dépend beaucoup de la vitesse appliquée soit au refroidissement, soit au réchauffement après une trempe partielle ou complète de l'échantillon..

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.A. Heeschen, D. W. Alderman, and David M. Grant and Don K. Dalling,
J. Magn. Res. **39**, 318 (1984)
- [2] Harald GÜNTHER,
"La spectroscopie de RMN: Principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie".
Masson Paris Barcelone 1994.
- [3] R. J. Abraham, J. Fisher and P. Loftus,
"Introduction to NMR Spectroscopy", edited by John Wiley and Sons Ltd (1988)
- [4] A. M. Fung and Jalees Afzal,
J. Am. Chem. Soc., 1107-1108 (1986)
- [5] P. G. De Gennes,
The physics of Liquid Crystals, ed. Oxford: Clarendon, 1974.
- [6] D. Canet ,
" La RMN, concepts et méthodes."
Inter Editions, Paris (1991)
- [7] J. C. Rowel,
J. Chem. Phys. vol. 43, n°.10, p3442, 1965
- [8] J. J. Visintainer and E. Bock, and Ronald Y. Dong and E. Tomchuk,
Can.J. Phys., **53**, 1483 (1975).
- [9] NMR of Liquid Crystals, NATO ASI, série C, vol 441, (1985)
edited by J. W. Emsley
- [10] G. E. Pake,
J. Chem. Phys., **16**, 327 (1948)
- [11] J. Shashidhara Prasad,
J. Chem. Phys, vol. 65, n°. 3, p941, (1975).
- [12] J.G. Powles and H.S. Gutowski,

- J. Chem. Phys., 21, 1695, (1953)
- [13] K. H. Weber,
Ann. Physik 3,1 (1950)
- [14] W. Meier and A. Saupe
J. Physik Chem. 6,327 (1950)
- [15] K. Miyeno
J. Chem. Phys. 69, 11, 4807,(1978)
- [16] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E.B. Priestley
J. Chem. Physics, Vol 66, n°10 (1977)
- [17] M. Mehring,
"High resolution NMR Spectroscopy in Solids", 2nd edition
Springer-Verlag Berlin, and New-York (1983)
- [18] E. Cochon,
Thèse de doctorat de l'Université de Lille I (1993)
- [19] S. Miyajima and T. Hoskova,
Phys. Rev. B, vol 52, n°6, 4060, (1995)
- [20] R. Y. Dong, J. Lewis and E. Tourchuk, E. Bock,
J. Chem. Phys. 60, 12, 5414, (1978)
- [21] R. Y. Dong, L. Friesen and G. M. Richards,
Mol. Phys. Vo.81, n°5, 1017, (1994)
- [22] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound
Phys. Rev., 73, 679 (1948).
- [23] G. Pepy, R. Fouret, M. More et L. Rosta
Physica Scripta 39, p4485-488, (1989)
- [24] R. Decressain, Thèse d'Université, Lille I, n°30, (1986)
- [25] S. Arumugam, S. V. Bhat, N. Kumar, K. V. Ramanathan and R. Srinivasan,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 126, p161-173, (1985)
- [26] J. H. Van Vleck,
Phys. Rev., 74, 1168 (1948).

- [27] B. Kromberg and D. F. R. Gilson
Chemical Physics Letters, Vol. 47, n°3, (1977)
- [28] Masato Kumagai, Gen Soda, and Hideaki Chihara
J. Magn. Res., **42**, 28-37 (1981)
- [29] A. Abragam,
" The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University, Oxford 1961)
- [30] R. Boese, M. Yu. Antipin, M. Nusbaumer, D. Bläser
Liquid Crystals, vol. 12, 3, 431 (1992)
- [31] M; More, C. Gors, P. Derollez, J. Matavar
Liquid crystals, vol. 18, 2, 337 (1995)
- [32] E. R. Andrew and L. Latanowicz
J. Magn. Res. **68**, 232-239 (1986)
- [33] Peter A. Beckmann, L. Happersett, A. V. Herzog, and William M. Tong
J. Chem. Phys., **95** (2), 1991
- [34] Beckmann
Phys. Rep. , 171, 85 (1988)
- [35] V. K. Dolganov, I. Pocsik and L. Rosta
Liquid Crystals, 1993, vol.14, n°6, 1895-1900
- [36] A. Eouatib, Thèse d'Université, Lille I, n°381, (1989)

CHAPITRE III:
ANALYSE DE L'INFLUENCE DU
CONFINEMENT SUR UN CRISTAL LIQUIDE

Des travaux récents ont montré que le confinement des molécules dans des matériaux poreux modifie leurs propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques.

Actuellement l'étude des cristaux liquides confinés dans des matériaux poreux présente un grand intérêt scientifique, tant du point de vue théorique que technologique [1,2]. L'effet combiné de la surface des pores et des forces élastiques dans les cristaux liquides, conduisent à une variété de nouvelles structures qui trouvent leur application dans des dispositifs d'électro-optique à champ et dans l'optique non linéaire [3, 4].

Notre intérêt, dans ce chapitre porte sur l'analyse des effets du confinement de MBBA dans des verres poreux, appelés en anglais "Controlled Pores Glasses" (CPG), par Diffraction des Rayons-X, par Calorimétrie différentielle de puissance, suivie d'une étude dynamique par RMN. On montrera l'effet des contraintes de tailles finies sur les propriétés thermodynamique, structurale et dynamique de MBBA pur.

III-1) Procédures expérimentales

Avant de procéder à l'analyse des résultats, nous décrivons succinctement les dispositifs et les techniques expérimentales utilisés.

III-1-1) Diffraction des Rayons X.

Nous avons effectué les expériences de diffraction des rayons X sur l'appareillage schématisé sur la figure III-1.

Ce dispositif comporte un générateur fonctionnant sous 40kV et 26mA, un tube à rayons X à anticathode de cuivre.

Le faisceau de rayons X, produit par le tube au cuivre, est rendu monochromatique par la réflexion de Bragg ($10\bar{1}1$) sur une lame de quartz courbe. L'élimination de la raie K_{β} par

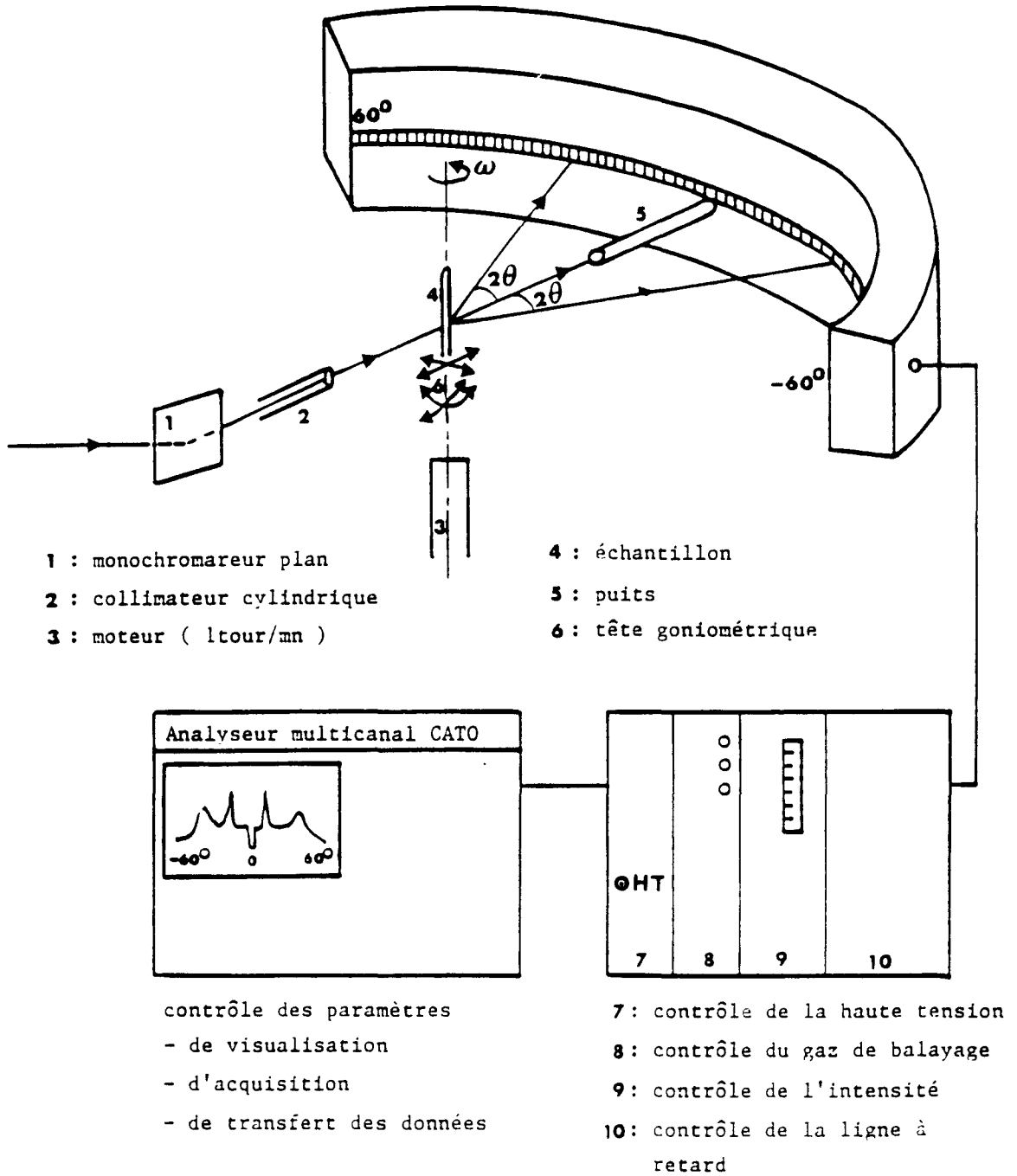


Figure III-1: Dispositif expérimental de diffraction des rayons-X.

réflexion et de la raie K_{α_2} par des fentes du collimateur donne un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1.54056 \text{ \AA}$. Le faisceau direct focalise sur le détecteur, sa divergence verticale est réduite par la fente de sortie du collimateur d'une hauteur de 2.5mm.

Le multidétecteur de forme cylindrique est à flux gazeux (INEL, CPS120). Il est constitué d'une anode et d'une cathode situées dans une enceinte close balayée par un mélange gazeux d'argon et d'éthane. L'échantillon est placé en son centre. Les photons X sont mesurés dans le plan équatorial de 0° jusqu'à 120° en 2θ , la hauteur de la fenêtre du détecteur étant égale à 8mm.

La forme du faisceau incident est assimilée à une gaussienne. La résolution expérimentale de l'instrument, estimée par la largeur à mi-hauteur du faisceau incident (FWHM), est de 5 canaux (0.15°).

Un système électronique permet le contrôle de la haute tension, du flux et de la pression de gaz de balayage. Un système de ligne à retard permet de déterminer la position des photons détectés et leurs intensités.

L'analyseur multicanal 4K (CATO, SILENA) permet un enregistrement préliminaire des données et une visualisation rapide.

Les spectres sont alors transférés directement sur un ordinateur PC pour le traitement ultérieur des données.

Pour nos expériences de diffraction des rayons X à basse température, nous avons associé au détecteur courbe, un système cryogénique, capable d'éliminer le problème de givrage de l'échantillon et d'obtenir la température désirée avec une bonne stabilité (régulation meilleure que 0.5K). C'est un cryostat à circulation continue de fluide cryogénique; Azote

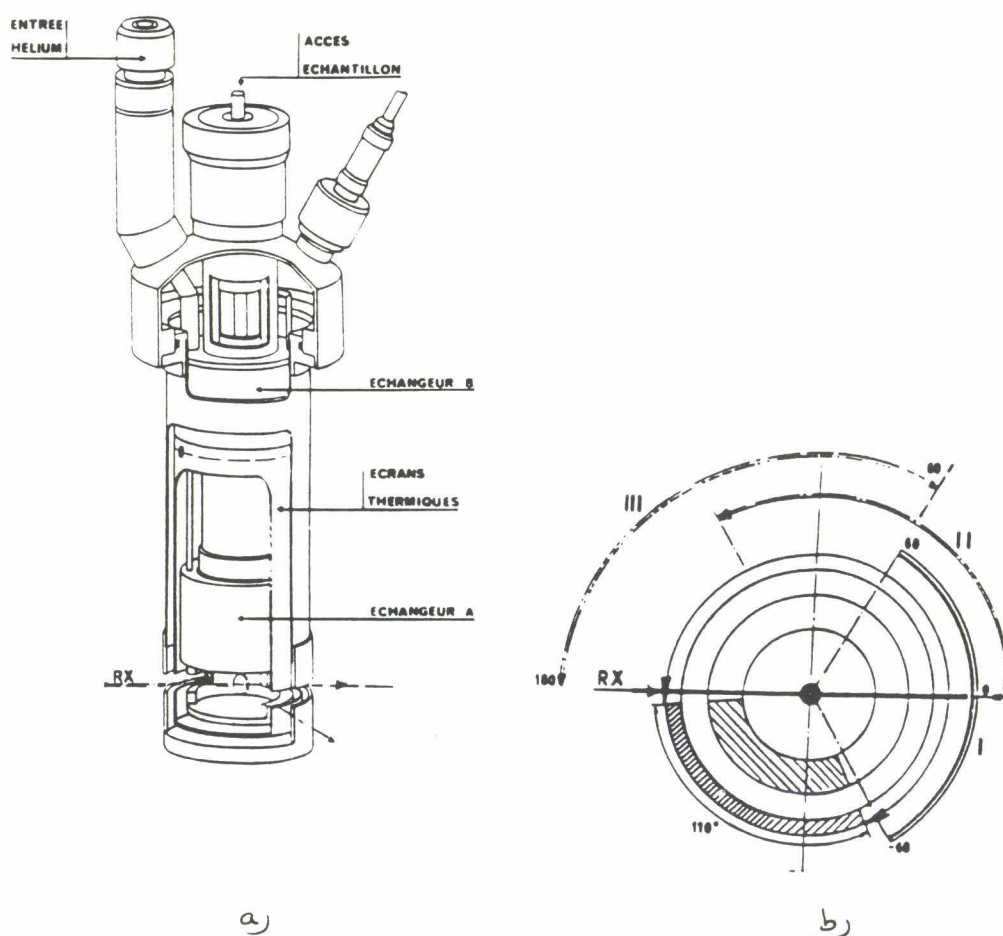


Figure III-2: a) Coupe transversale du cryostat

b) Représentation schématique au niveau des fenêtres (positions d'utilisation du cryostat)

(pour un domaine d'utilisation allant de 300K à 70K) ou Hélium (300K à 4K), [5]. Il a été conçu classiquement et mis au point au laboratoire en collaboration avec la Société INEL.

C'est un matériel peu encombrant, qui est constitué de quatre parties essentielles comme l'indique le schéma de la figure III-2: le corps extérieur, les écrans thermiques, l'ensemble cryogénique avec ses échangeurs et le porte-échantillon.

En fonctionnement, le cryostat est relié en permanence au réservoir de stockage de liquide cryogénique utilisé, par l'intermédiaire d'une canne de transfert souple, sous vide, équipé d'une vanne de limitation de débit (figure III-3).

Le liquide est aspiré au travers d'un siphon, via l'échangeur A, au moyen d'une petite pompe à membrane, alimentée en tension variable pour ajuster le débit à une valeur optimum pour la température de consigne fixée. Là, le liquide se vaporise et refroidit l'échangeur sur lequel une résistance de chauffage et un capteur ont été thermalisés pour piloter la régulation de la température.

Par la suite, le gaz est conduit dans l'échangeur B. Là, il joue le rôle suivant: le refroidissement des écrans thermiques de protection anti-rayonnement avant de sortir vers la pompe et une récupération éventuelle.

Un tube central d'accès permet l'introduction et l'extraction de l'échantillon dans le cryostat, même en fonctionnement, à l'aide d'un porte échantillon adapté.

Dans le cas de notre étude par diffraction des rayons X, nous avons utilisé un porte-échantillon pour tube en verre de Lindemann, [5]. C'est une petite tête goniométrique classique qui permet le réglage de l'échantillon avant son introduction dans le cryostat. Le capillaire est placé selon un axe vertical. La tête goniométrique est animée d'un mouvement rotatoire autour de son axe, par un petit moteur fixé au sommet du porte-échantillon. Ce mouvement permet de moyenner toutes les orientations perpendiculaires à l'axe de rotation.

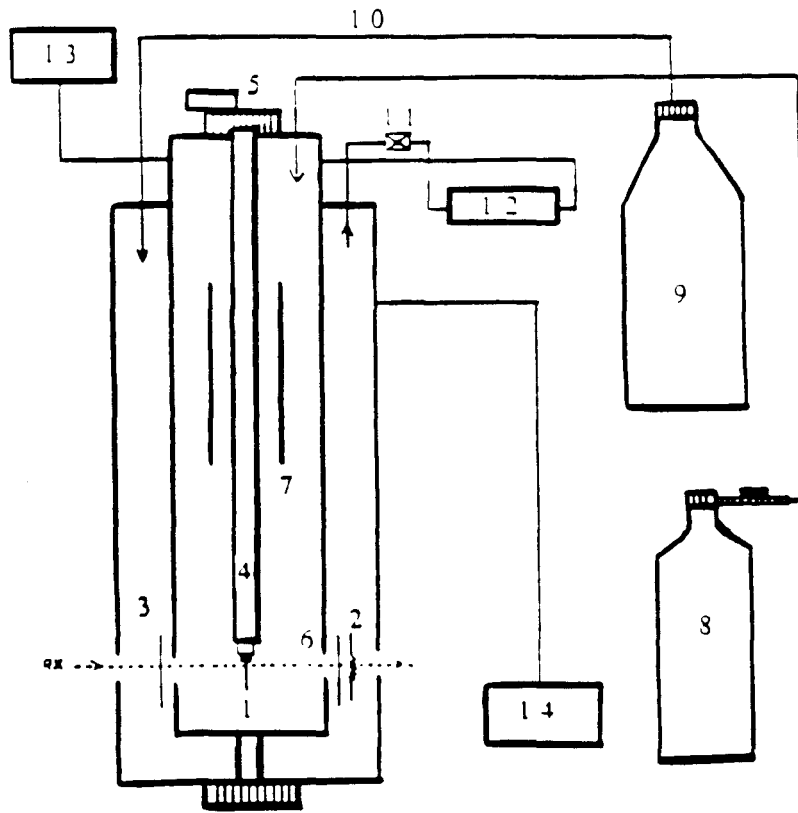


Figure III-3: Cryostat en fonctionnement

- 1: Echantillon sur tête goniométrique
- 2: Résistance chauffante
- 3: Parois de l'échangeur
- 4: Porte-échantillon pour capillaire
- 5: Moteur assurant la rotation de l'échantillon
- 6: Echangeur A
- 7: Echangeur B
- 8: Bouteille d'hélium gazeux
- 9: Réservoir d'azote liquide
- 10: Ligne de transfert d'azote gazeux
- 11: Microvane: réglage de débit de fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 12: Pompe de circulation
- 13: Débitmètre contrôlant le débit du fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 14: Banc de pompage pour assurer l'isolement du cryostat.

Le cryostat comporte également des fenêtres en mylar aluminisé (d'une hauteur de 8mm). Pour des raisons géométriques et pour simplifier les réglages, ces fenêtres ont été équipées d'une ouverture de 250 degrés. Sur la figure III-4-a, se trouve schématisée une coupe transversale du cryostat au niveau des fenêtres, représentant les positions d'utilisation possibles du détecteur dans le cas d'échantillons capillaires. La partie hachurée représente l'angle mort du cryostat.

Après avoir effectué quelques expériences, il a été nécessaire d'apporter une modification au cryostat. En effet, pour diminuer la diffusion par les fenêtres en mylar, nous avons utilisé deux écrans en plomb fixés sur la tête du goniomètre, un troisième écran sert de puits (beam stop) pour arrêter le faisceau incident, selon le schéma de la figure III-4-b, [G.Oudou].

L'ordinateur PC pilote la régulation et les changements de température du cryostat, grâce à un programme informatique établi à cet effet, [M.MORE, M.DELEPLACE].

a) Acquisition et Traitement des données.

Pour réduire considérablement la durée des temps d'acquisition dans les expériences de diffraction des rayons X par le système à étudier, rendre l'action plus rapide et faciliter l'opération, un programme informatique d'acquisition et de transfert des données et de la relance automatique des opérations a été installé sur un ordinateur (PC), relié directement à l'analyseur multicanal (CATO-SILENA) et à un deuxième ordinateur. Cette installation rend actuellement les études cinétiques plus faciles et plus rapides.

b) Etalonnage

Nous avons adopté la configuration dissymétrique du détecteur courbe ($0^\circ < 2\theta < 120^\circ$); en le plaçant de telle manière que le faisceau direct passe au voisinage du

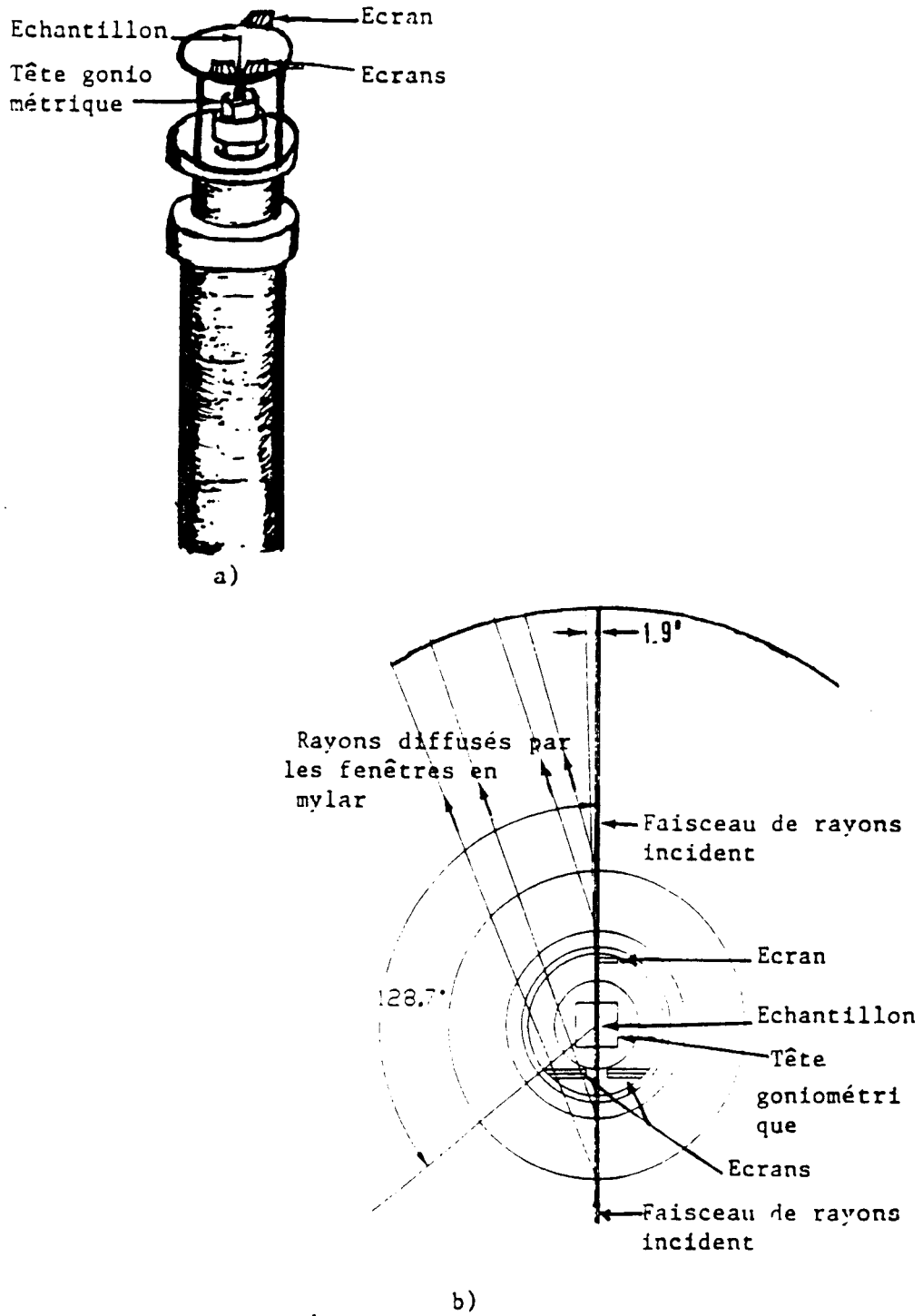


Figure III-4: a) Porte-échantillon modifié

b) Vue de dessus du porte-échantillon modifié

canal 0. Cela demande nécessairement , une mesure préalable de la position du faisceau direct correspondant à $2\theta = 0^\circ$ et de sa largeur à mi-hauteur pour estimer la résolution.

Le détecteur comporte 4096 canaux. Pour déterminer l'angle 2θ correspondant, il est nécessaire de faire un étalonnage. On peut utiliser à cet effet le silicium sous forme de poudre fin. Cependant, l'utilisation du silicium pour la calibration ne donne satisfaction que dans la région angulaire où se situent les 9 raies de ce composé ($28^\circ < 2\theta < 114^\circ$); la plupart de nos diagrammes présentent également des pics entre 0° et 30° . L'utilisation du silicium conduit à des erreurs non négligeables pour le calcul des distances interréticulaires correspondantes.

Nous avons alors calibré le détecteur à partir du spectre de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Pour la correspondance canaux-degrés, nous avons choisi d'utiliser une fonction linéaire de type :

$$(2\theta)^\circ = ax_{\text{canal}} + b,$$

$$\text{avec } a = 0.0308565^\circ/\text{canal} \text{ et } b = -6.0801062^\circ$$

III-1-2) Calorimétrie différentielle à balayage par compensation de puissance (DSC).

Pour des mesures de DSC, nous avons utilisé le calorimètre à balayage par compensation de puissance DSC7, PERKIN-ELMER,[6]. Le schéma du montage de cette enceinte calorimétrique est illustré sur la figure III-5.

Le principe de fonctionnement est basé sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température, l'échantillon à analyser et une référence inerte.

En général, l'évolution de la température au niveau de l'échantillon et de la référence est programmée de façon linéaire.

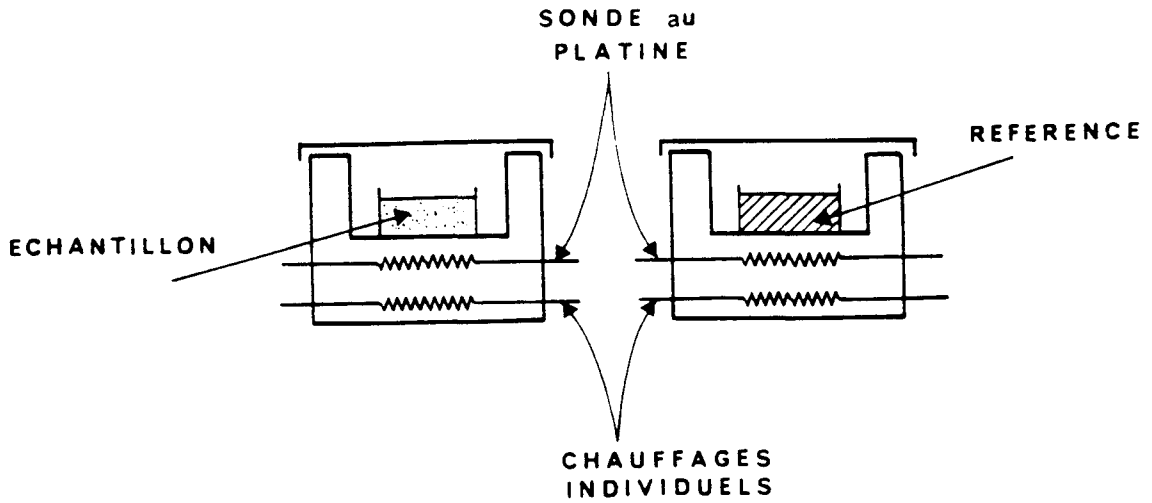


Figure III-5: Vue schématique des fours du DSC7, PERKIN ELMER, [9].

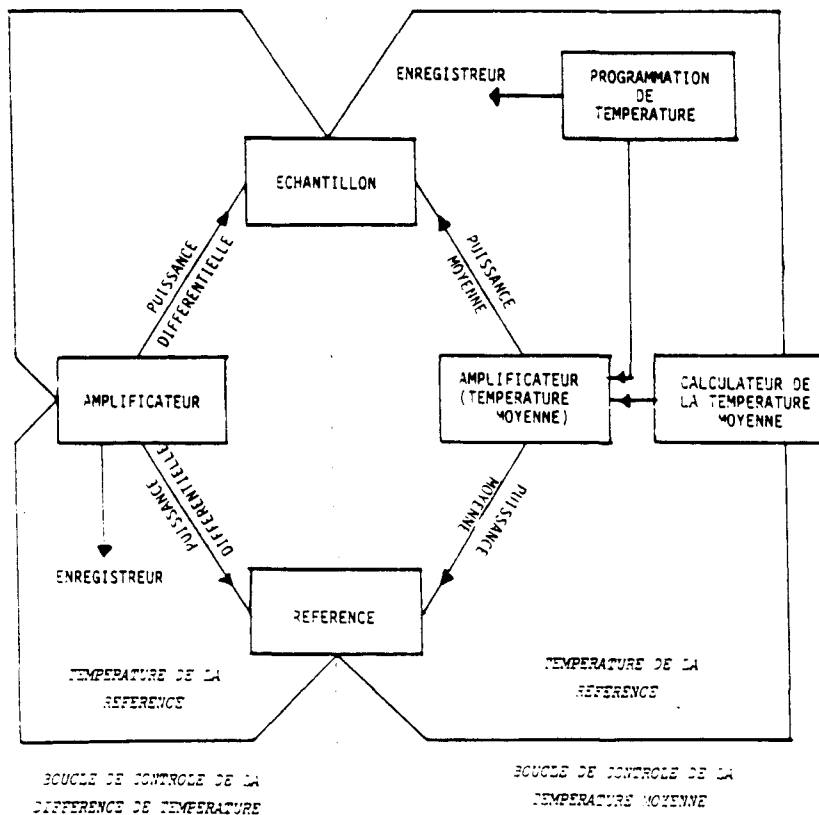


Figure III-6: Boucles de contrôle: chauffage et température, [9].

Le système du DSC7, PERKIN-ELMER est conçu de manière à ce que les fours soient pourvus d'éléments chauffants spécifiques et indépendants, permettant une compensation de puissance lors d'une transformation thermodynamique se produisant au niveau de l'échantillon. Les capteurs de température, des résistances de platine, sont indépendants. Le montage est équipé de deux boucles de contrôle (figure III-6). La première consiste à mesurer la température des deux fours. La deuxième sert à ajuster la puissance de chauffe appliquée aux deux fours lorsqu'une différence de température (à cause d'une réaction endothermique ou exothermique dans l'échantillon) est détectée entre l'échantillon et la référence.

Ainsi, l'énergie électrique totale Q , fournie au système de chauffage, permet de maintenir la température moyenne de l'échantillon et de la référence en correspondance avec la température programmée.

Lors d'une mesure calorimétrique avec le DSC7, on enregistre un signal proportionnel à la différence $\Delta \overset{\circ}{Q}$ ($\overset{\circ}{Q} = \frac{dQ}{dt}$: flux de chaleur entre la surface du calorimètre et container) de chaleur fournie au temps t à l'échantillon $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_E$ et à la référence $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_R$, ainsi que la température moyenne.

La courbe $\Delta \overset{\circ}{Q} = f(T)$ ainsi obtenue est appelée thermogramme.

Pour refroidir le calorimètre, on utilise un système réfrigérant à circulation d'azote liquide. L'échange thermique au niveau de la référence et de l'échantillon est optimisé par un flux d'hélium (1.6bars), qui assure une meilleure stabilité dans le domaine de température étudiée (70°C à -120°C). Le système de refroidissement, amélioré par G.Oudou et M.Foulon, permet d'atteindre des températures de l'ordre de 95K à 100K.

a) Acquisition et Traitement des données.

En calorimétrie, un ordinateur est relié au DSC7-PERKIN ELMER. Il sert au pilotage de cet appareil, à la visualisation en temps réel des thermogrammes et au traitement des

données expérimentales pour déterminer par exemple les températures de transition des phases, les enthalpies de fusion, les températures de transition vitreuses etc...

b) Etalonnage

Pour des expériences de DSC, l'une des premières opérations à faire, est la correction du déséquilibre de chauffage entre les deux fours. D'où la nécessité de corriger la ligne de base (thermogramme obtenu avec les deux fours contenant deux capsules vides) de manière à ce qu'elle ne présente ni pente, ni courbure.

Ensuite, on procède à l'étalonnage. Pour cela, nous avons choisi l'adamantane qui est un composé qui présente une température de fusion $T_f = 208.6\text{K}$ ($\Delta H_f = 24.81\text{J/g}$), [7]. Cette température correspond au domaine de température où notre produit (MBBA) présente des transitions. Donc, la température et l'enthalpie de transition de l'adamantane servent de références pour déterminer celles de nos échantillons. Nos mesures demandent plusieurs vitesses de refroidissement et /ou de réchauffement ($0.1\text{K/mn} < dT/dt < 200\text{K/mn}$), l'appareil doit donc être étalonné pour ces différentes vitesses. Les températures et les enthalpies des composés à étudier sont ensuite corrigées.

Si ΔT est la différence entre la valeur "théorique" [8, 9] et expérimentale de la température de fusion de l'adamantane, on mesure des variations linéaires de ΔT dans la série des vitesses utilisées:

$$\Delta T = T_{\text{théorique adamantane}} - T_{\text{exp adamantane}} = C\alpha + D$$

où α et D sont respectivement la vitesse de balayage et la pente de la droite. D est une constante.

La figure III-7, représente le graphe de ΔT en fonction des vitesses de refroidissement et de chauffage que nous avons effectuées. La température de transition corrigée est donc donnée par la relation suivante:

$$\Delta T_{\text{corrigée}} = T_{\text{mesurée}} + \Delta T (\text{en Kelvin})$$

La correction de l'enthalpie se fait conformément à la formule suivante:

$$\Delta H_{\text{corrigée}} = \Delta H_{\text{mesurée}} * \Delta H_{\text{théorique adamantane}} / \Delta H_{\text{expérimentale adamantane}} \quad (\text{en J/g}).$$

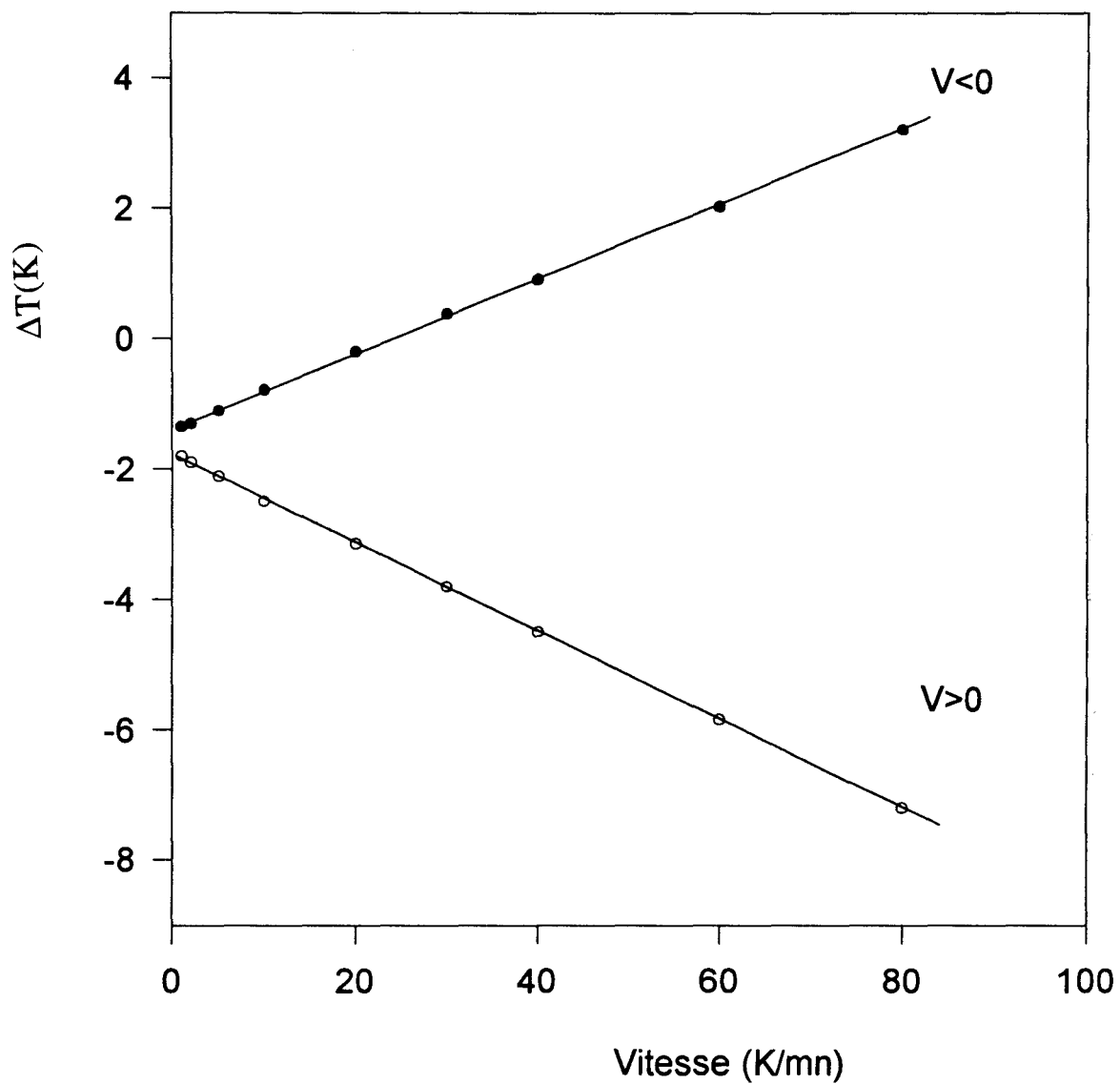


Figure III-7: Courbe d'étalonnage en température avec l'adamantane

III-1-3) Préparation des échantillons

Les matériaux poreux (CPG), utilisés pour nos expériences sont des produits commerciaux, obtenus de CPG, INC. FAIRFIELD, NEW JERSEY. Ils sont réalisés par un processus de séparation de phase. Les pores ont une forme cylindrique. La distribution de leur taille est tout à fait limitée. Le volume moyen des pores occupe les 90% du verre poreux.

Les CPG sont préparés avec de l'hexamethyldisilazane pour transformer les groupes hydroxyl de la surface en groupe trimethylsilyl, [10]. Ce traitement rend le verre plus hydrophobe et favorise le mouillage (imbibation) par les liquides organiques. Les CPG sont d'abord rendus propres en les faisant bouillir dans l'acide nitrique sur un bain de vapeur pendant plusieurs heures (environ 10h). L'acide nitrique est ensuite décanté et les CPG sont rincés copieusement avec de l'eau distillée et déionisée, puis, séchés soigneusement dans un four. L'hexamethyldisilazane est alors ajouté pour couvrir le verre, et remué avec une spatule pour libérer les bulles d'air piégées. Enfin, les CPG sont chauffés à haute température, pendant environ 20h. Après cette opération, le réactif est décanté et les CPG sont bien rincés avec du chloroforme et séchés soigneusement dans un four. Ils sont stockés dans un dessiccateur lorsqu'ils ne sont pas utilisés.

La méthode de préparation des échantillons est basée d'abord sur le pesage des CPG et de MBBA à l'état nématique. Ensuite, on fait le mélange CPG-MBBA (MBBA+CPG) avec une spatule. Le mélange MBBA+CPG est préparé mécaniquement à température ambiante, puis chauffé sur un banc de KOFLER jusqu'à environ 80°C, pendant quelques minutes (2 à 3 mn), pour rendre liquide le MBBA, afin qu'il pénètre librement dans les pores. Après cette opération, on vérifiera minutieusement qu'il n'existe pas de quantité de MBBA qui s'écoule hors des CPG.

Trois types d'échantillon de mélange MBBA avec des CPG de taille variable ont été préparés: MBBA introduit dans les CPG de diamètre 337Å (MBBA+CPG337Å), MBBA

introduit dans les CPG de taille 156Å (MBBA+CPG156Å) et MBBA introduit dans des CPG de diamètre 82Å (MBBA+CPG82Å). Nos échantillons étaient soit saturés soit sous saturés.

Pour des expériences en diffraction des rayons X, les échantillons préparés (MBBA+CPG), sont introduits dans un tube en verre de Lindemann, de diamètre $\phi = 0.7\text{mm}$ et de hauteur $h \approx 8\text{mm}$. Ce tube contenant l'échantillon est ensuite scellé à la flamme pour éviter tout écoulement.

Les échantillons (MBBA+CPG) destinés aux mesures en DSC, sont placés dans des capsules très propres. Ces capsules en aluminium, de capacité $50\mu\text{l}$, sont obtenues de la Société PERKIN-ELMER. Elles sont scellées à l'aide d'une presse. Les capsules contenant les échantillons (MBBA+CPG) sont pesées avant et après le scellement pour s'assurer que la masse est restée inchangée.

On vérifie que les parois latérales et le fond de la capsule ne sont pas déformés afin que le contact thermique avec la surface thermoconductrice du four soit le meilleur possible. On vérifie également que le produit ne s'échappe pas de la capsule, pour éviter de faire des erreurs d'interprétation. Les quantités d'échantillons utilisés étaient de 17mg, 16mg et 22mg, respectivement pour MBBA+CPG337Å, MBBA+CPG156Å et MBBA+CPG82Å.

III-2) Analyse des transitions de phase par Diffraction des rayons-X

III-2-1) Trempe et traitement thermique

Nous avons étudié toutes les transformations de phase de MBBA introduit dans les verres poreux (MBBA+CPG), dans les mêmes conditions expérimentales à partir de la phase trempée et de la phase nématique.

L'échantillon, est fixé sur la tête goniométrique. Il est trempé, en l'introduisant le plus vite possible dans le tube central d'accès du cryostat. Ce dernier est préalablement mis en froid,

à la température la plus basse possible (environ 80K). L'introduction du porte échantillon dans le cryostat provoque un accroissement de température $\Delta T(\leq 40K)$, qui est fonction de la durée de l'opération de trempe. La température de trempe est donc estimée à 120K. La vitesse de trempe serait au moins égale à 200K/mn.

Après un recuit à 150K, pendant environ 10mn, il est amené à la température voulue, soit par paliers successifs, soit par réchauffement linéaire à la vitesse du cryostat ou à une vitesse imposée. La même opération était faite au cours des descentes lentes.

II-2-2) Diagrammes de diffraction des rayons X

Quelque soit la taille des CPG utilisés, l'intensité diffractée par MBBA est faible à cause du peu de produit dans l'échantillon et à cause de la diffusion par les CPG. Les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X n'ont pu être qu'exploités de manière qualitative.

a) MBBA+CPG337Å

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase nématique, obtenue à 300K, est représentée sur la figure III-8. Il est caractérisée par un pic large diffus d'intensité très faible, mais l'allure du spectre reste identique à celle de la phase nématique de MBBA pur

La trempe à partir de la phase nématique à $T_t = 120K$ donne une phase C0 (figure III-8), qui est caractérisée principalement par une raie large et diffuse. Les deux diagrammes de diffraction-X de la phase nématique N et de la phase gelée C0, présentent la même allure; ceci traduit que la phase C0 est bien l'image gelée de la phase nématique.

A partir de la phase nématique gelée C0, et pour des chauffages par paliers ou à des vitesses de chauffage comprises entre 0.2K/mn et 5K/mn, on observe une première recristallisation à 210K, puis à une température plus élevée ($T \approx 250K$) un changement du

diagramme de diffraction (figure III-8). Par comparaison avec les résultats de diffraction de MBBA pur (figure III-9), la phase recristallisée serait la phase C3. La transition détectée à 250K correspondrait à la transformation de C3 vers la phase C4. La transformation de la phase solide en phase nématique a lieu entre 284K et 290K.

Les deux phases (C3 et C4) sont caractérisées par des pics plus étroits. La transition se manifeste par la disparition de certains pics dans la phase C4 aux grands angles comme le montre la figure III-8.

Pour une descente lente ($V < 2K/mn$) ou pas à pas, la cristallisation de la phase nématique se manifeste entre 260K et 252K (figure III-10). A plus basse température (vers 195K), une deuxième transition est détectée. Par analogie aux diagrammes de diffraction des rayons-X de MBBA pur (figure III-11), ces deux transitions correspondent au passage de la phase nématique vers la phase C6, puis, à la transition C6 vers C5.

La remontée après une telle descente conduit à une transformation réversible de la phase C5 vers la phase C6 entre 210 et 215K. La fusion de la phase cristalline C6 vers la phase nématique est observée entre 284K et 290K (figure III-12). Le décalage de la température de fusion solide-nématique par rapport à MBBA pur peut être estimé à :

$$\Delta T_f = T_{f \text{ mbba pur}} - T_{f \text{ mbba +CPG}} \approx 6 \text{ à } 10K.$$

La fusion est quelque fois précédée par l'apparition de pics de diffraction supplémentaires vers 279K et qui disparaissent avant la fusion complète de C6 (figure III-12). Ceci peut être interprété de la façon suivante: Ces pics de diffraction supplémentaires correspondent soit à la recristallisation d'une phase supplémentaire à partir de C6; soit à une recristallisation du nématique surrefroidi.

La pauvreté de la résolution du diagramme de diffraction ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses.

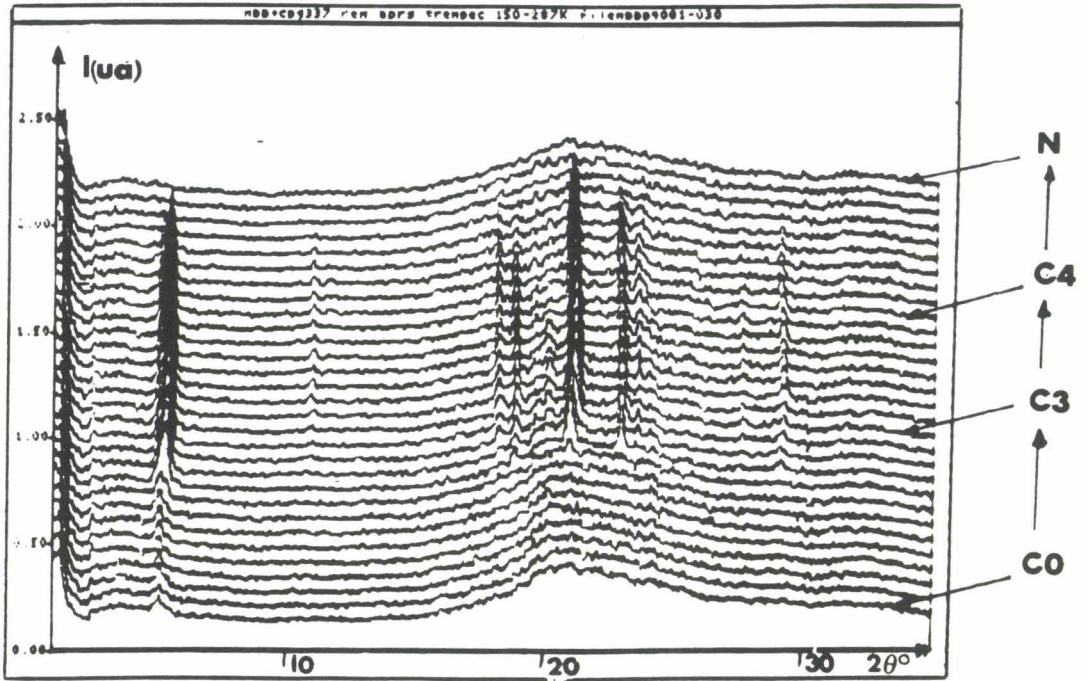


Figure III-8: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après trempe: phases C0, C3 et C4 de MBBA+CPG337Å.

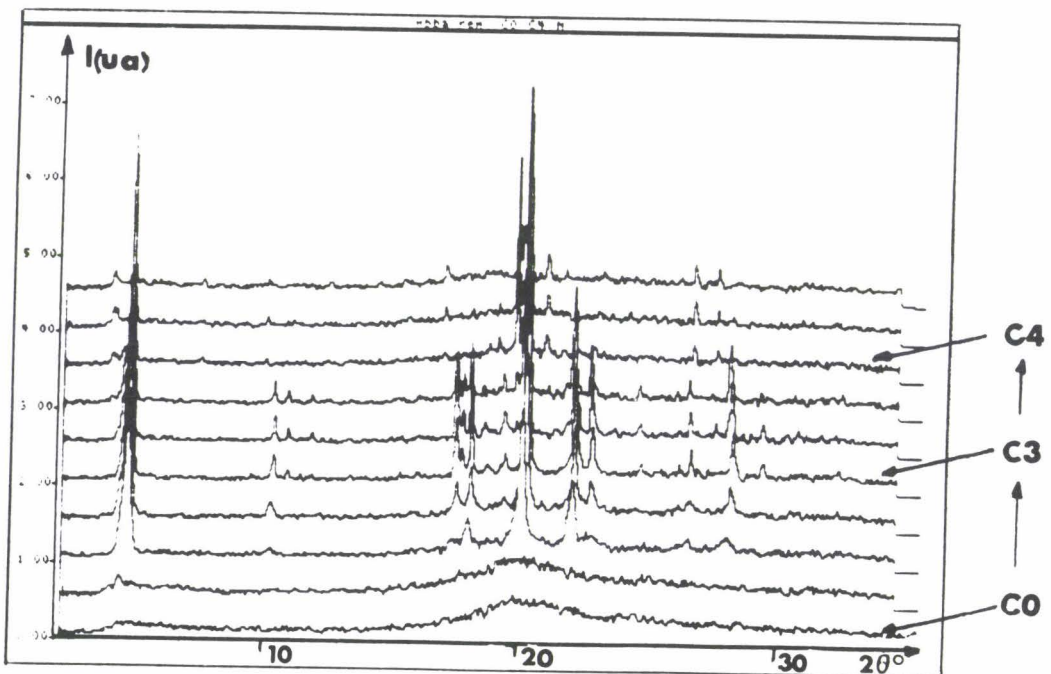


Figure III-9: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après trempe: phases C0, C3 et C4 de MBBA pur.

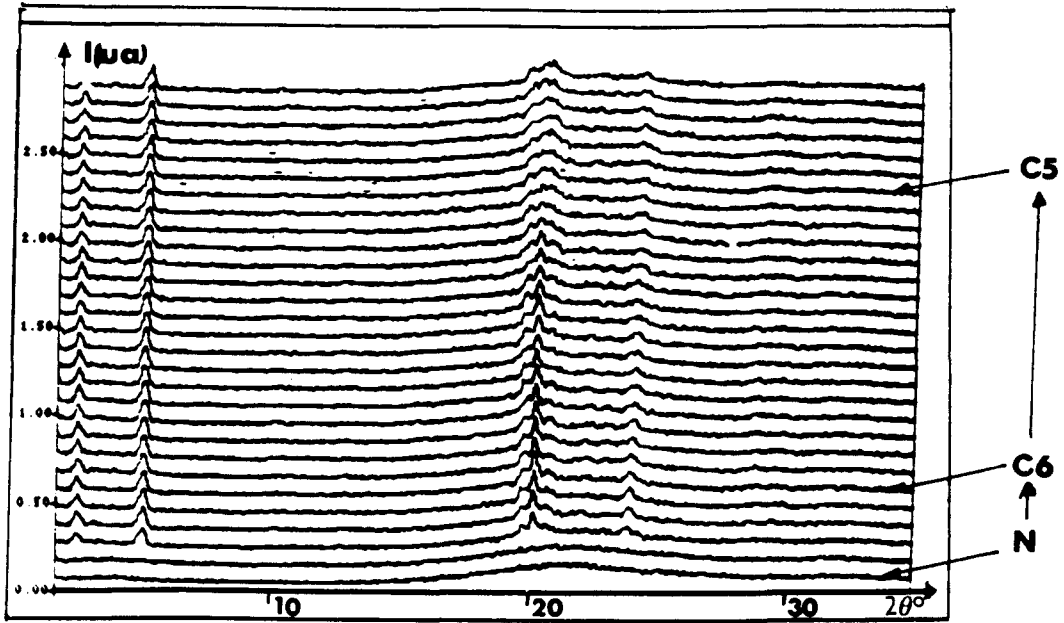


Figure III-10: Diagrammes de diffraction obtenus par refroidissement lent de la phase nématique: phases N, C6 et C5 de MBBA+CPG337A.

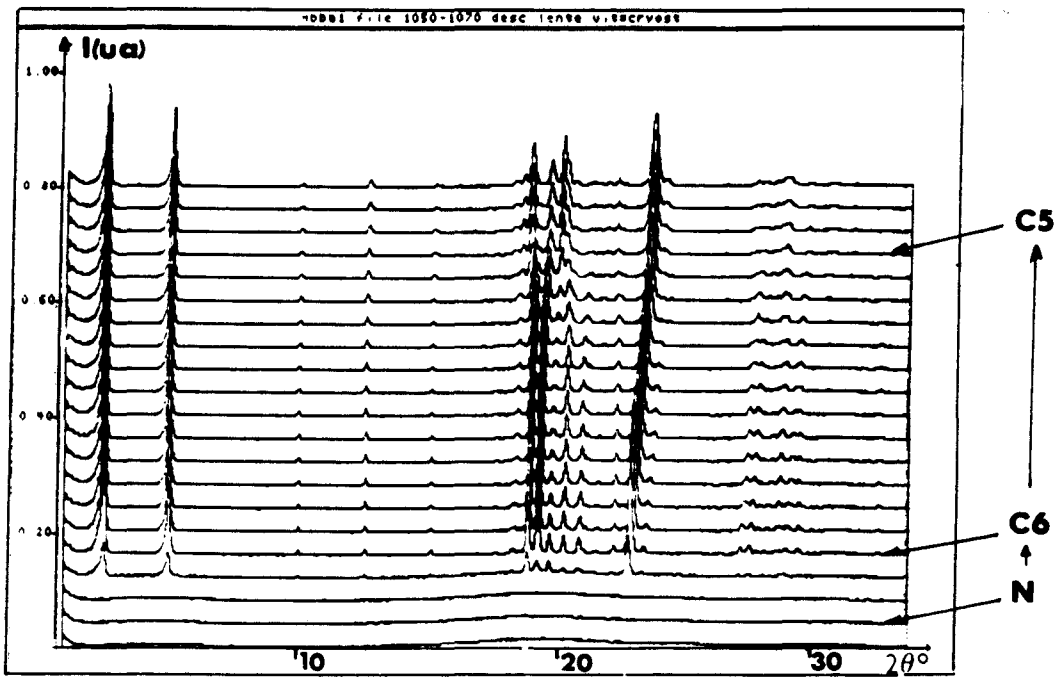
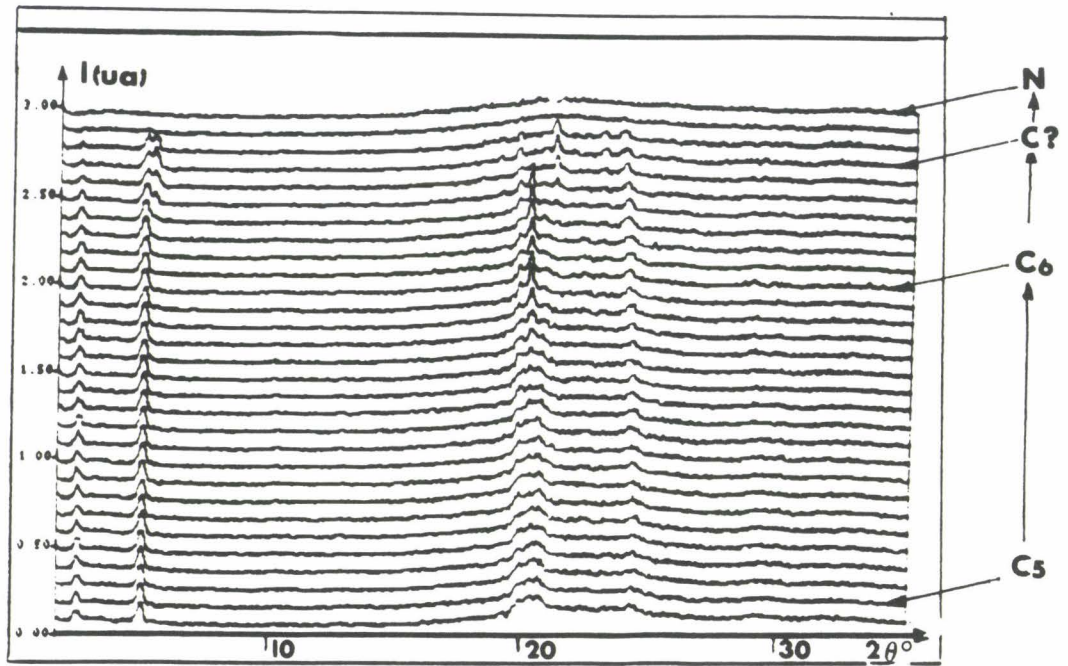
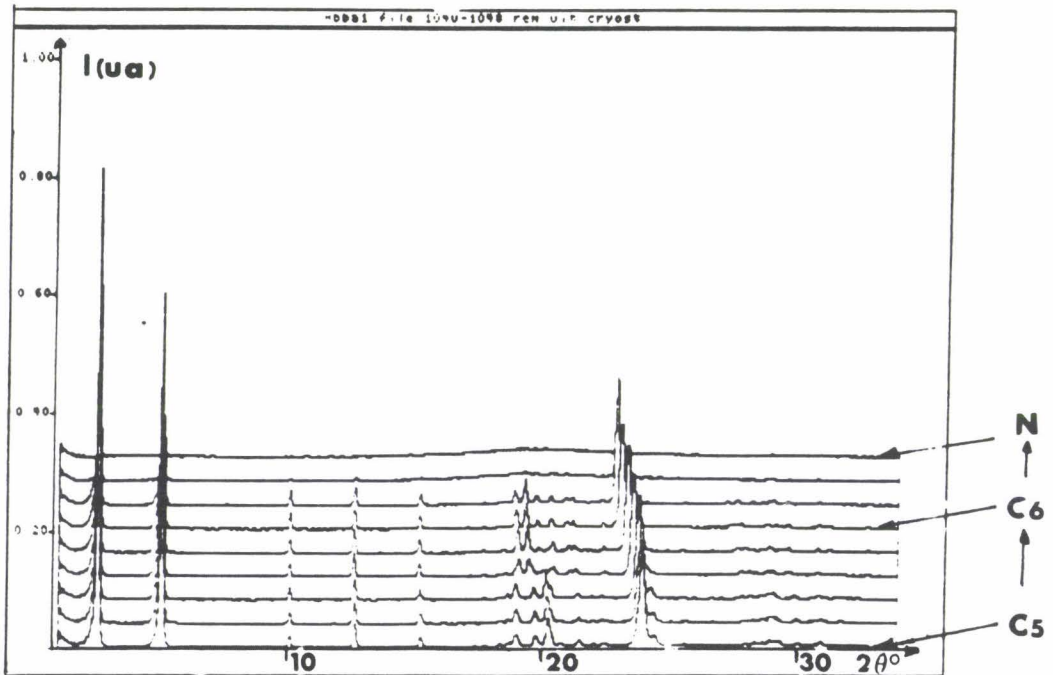


Figure III-11: Diagrammes de diffraction obtenus par refroidissement lent de la phase nématique: phases N, C6 et C5 de MBBA pur.



a



b

Figure III-12: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après une descente lente (ou pas à pas) :

- a) phases C5, C6 et N de MBBA+CPG337Å.
- b) phases C5, C6 et N de MBBA pur.

Les différents résultats obtenus montrent que le confinement dans les CPG337Å affectent peu l'allure des diagrammes mais changent les températures de transition.

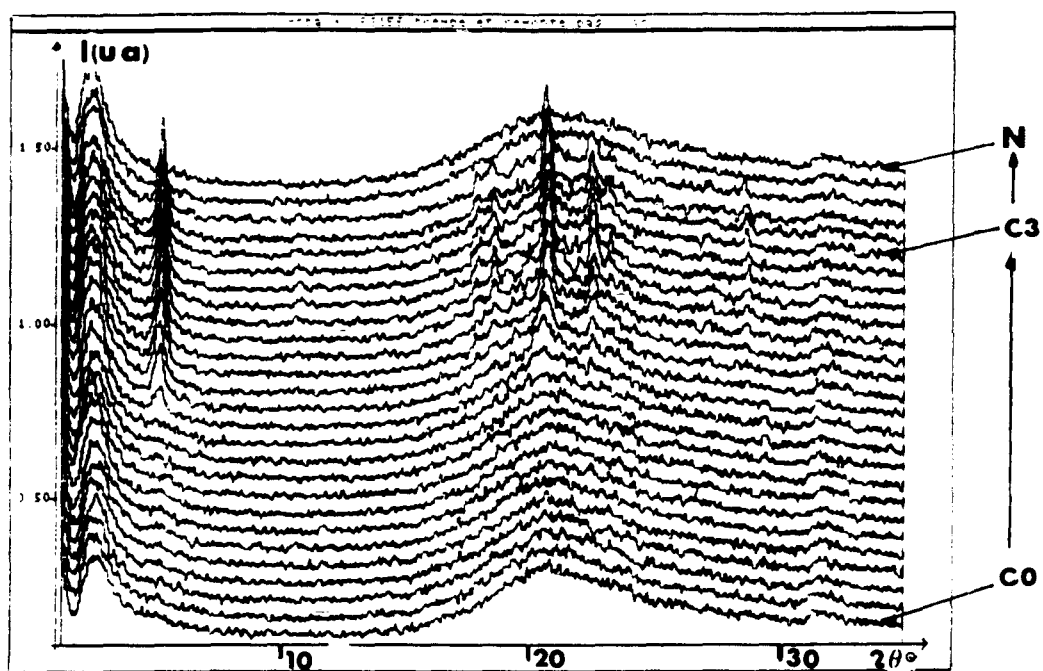
b) MBBA+CPG156Å

Par une trempe de l'échantillon de MBBA introduit dans les pores de taille moyenne ($d = 156\text{Å}$), on obtient une phase dont le diagramme de diffraction est semblable à celui de la phase nématique (figure III-13-a). La trempe conduit donc à la phase C0.

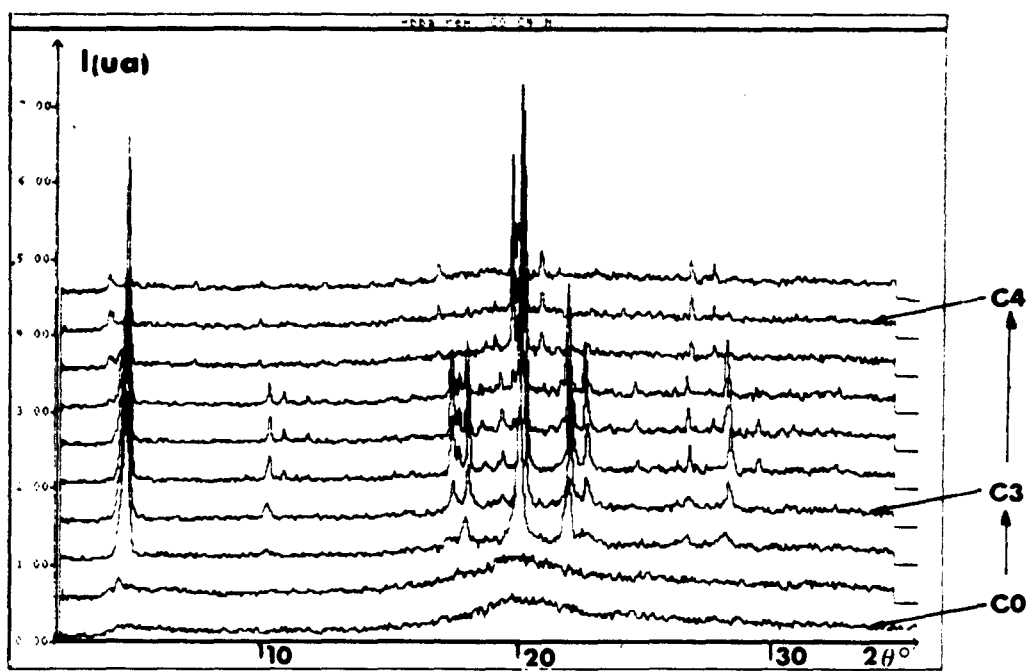
Le réchauffement à partir de cette phase trempée conduit à une recristallisation à 210K, suivie d'une fusion solide - nématique vers 280K (figure III-13-a). Il est difficile d'identifier avec certitude la phase C3; néanmoins le diagramme de diffraction est comparable à celui obtenu dans le MBBA+CPG337Å et dans MBBA pur (figure III-13-b). La recristallisation observée correspondrait à la transition de C0 vers C3, qui transiterait vers la phase nématique entre 280K et 282K. Aucune transition n'est décelée avant la fusion solide-nématique.

La descente lente ($V < 2\text{K/mn}$) ou par paliers à partir de la phase nématique montre une cristallisation entre 255K et 248K, selon les vitesses de refroidissement (figure III-14-a). Le diagramme de diffraction obtenu est différent de celui enregistré après réchauffement de la phase gelée C0. Aucun autre changement du diagramme de diffraction n'est observé dans le domaine de basses températures où apparaît la phase C5 de MBBA pur (figure III-14-b). La résolution du diagramme de diffraction des rayons X (figure III-14), est telle que, nous ne pouvons pas identifier exactement la phase formée; les deux pics aux petits angles montrent qu'il peut s'agir soit de C6, soit de C5.

Le réchauffement à partir de la phase lentement refroidie conduit à une transformation réversible solide-nématique vers 280K (figure III-15-a), soit, un décalage de température de fusion de $\Delta T_f = 14\text{K}$ par rapport à la température de fusion solide-nématique de MBBA pur réalisée dans les mêmes conditions expérimentales.



a

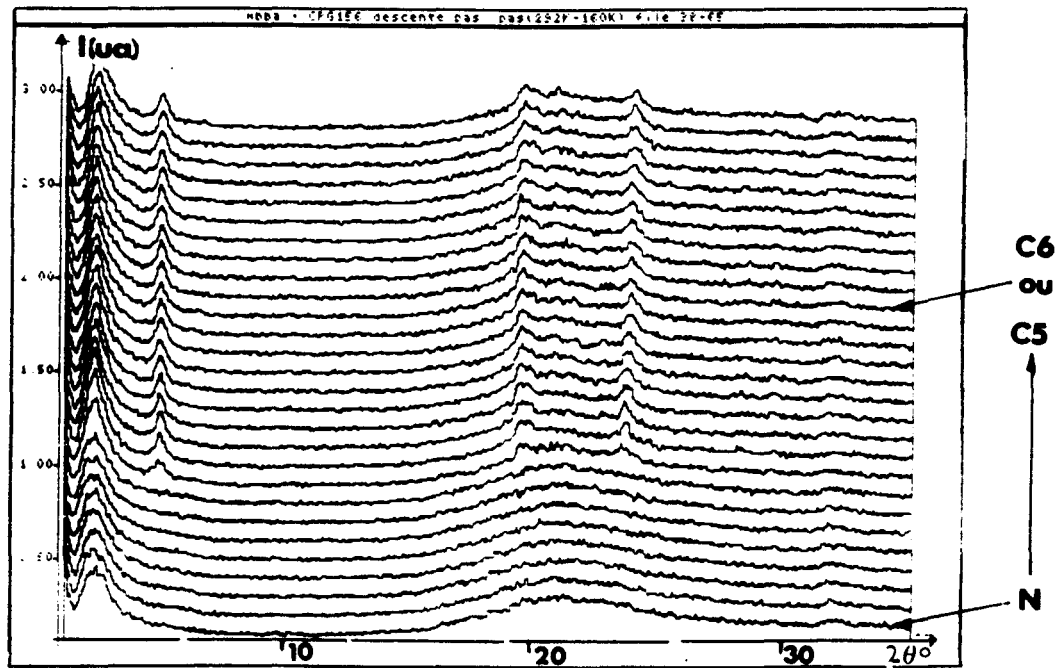


b

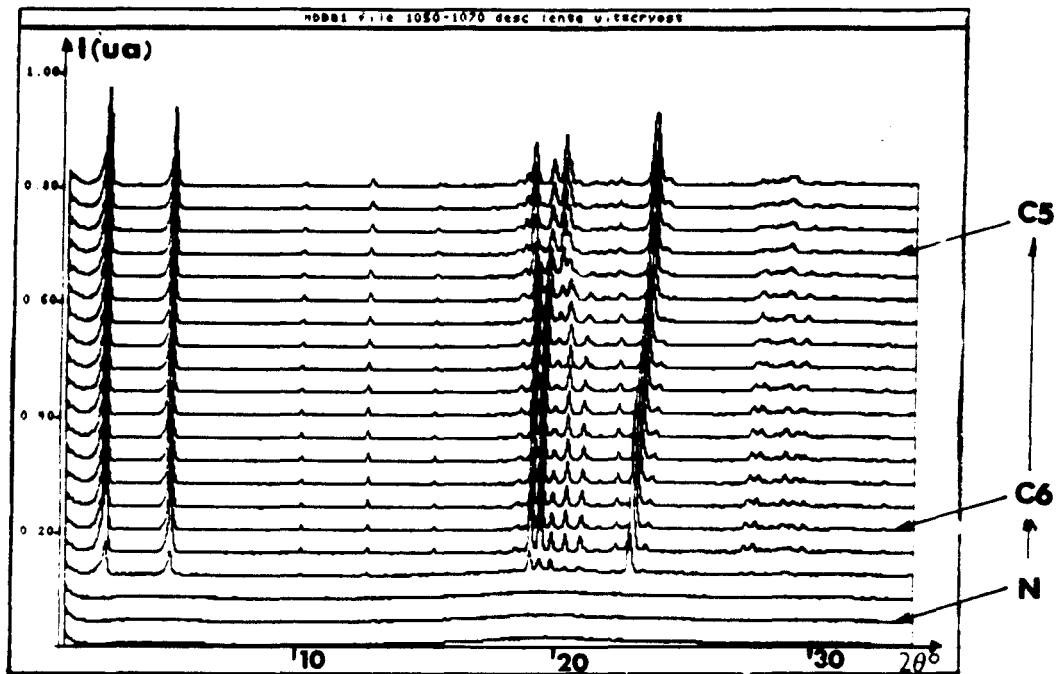
Figure III-13: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après une trempe:

a) phases C0, C3 et N de MBBA+CPG156Å.

b) phases C0, C3, C4 et N de MBBA pur.



a

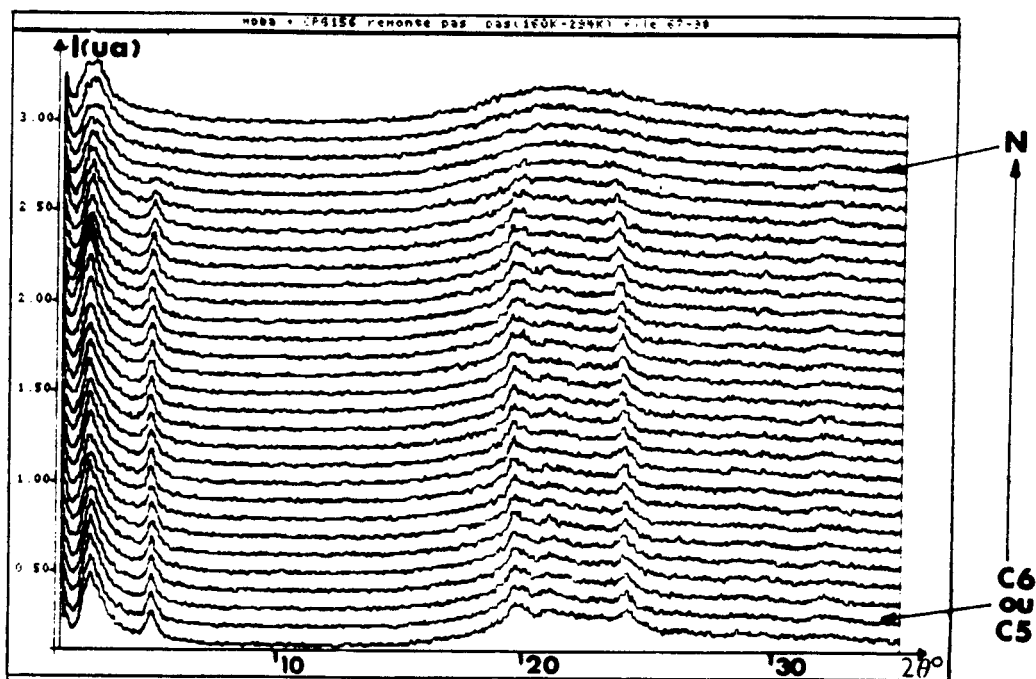


b

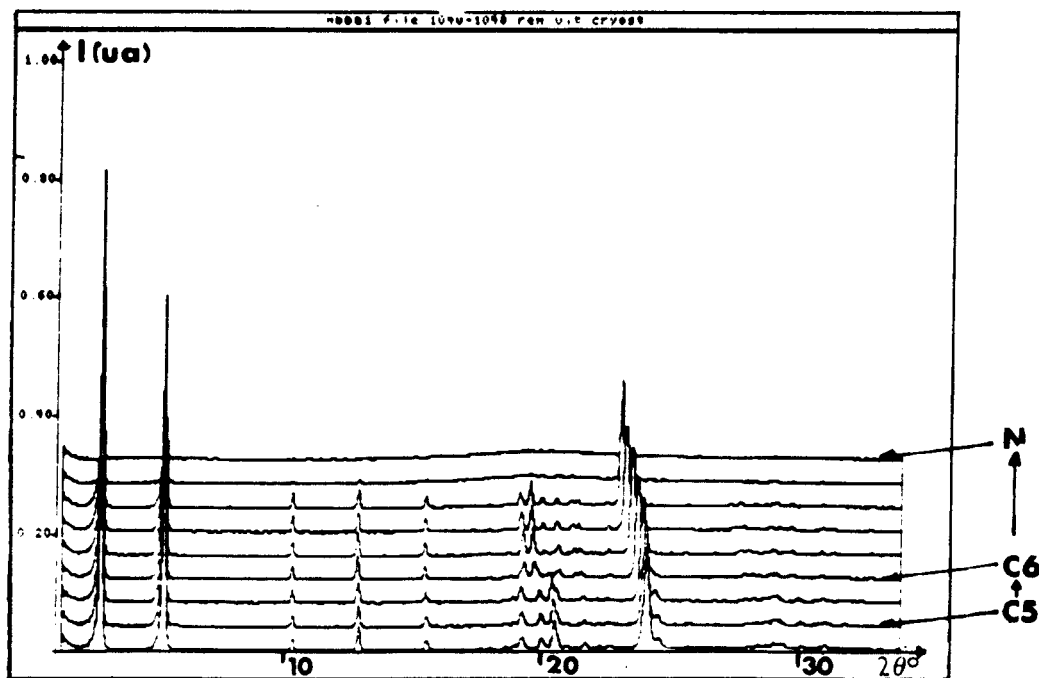
Figure III-14: Diagrammes de diffraction obtenus par refroidissement lent à partir de la phase nématique:

a) phases N C6 (et/ou) C5 de MBBA+CPG156Å.

b) phases N, C6 et C5 de MBBA pur.



a.



b

Figure III-15: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après une descente lente:

a) phases C6 (et/ou) C5 et N de MBBA+CPG156Å.

b) phases C5, C6 et N de MBBA pur.

La transition C6-C5, qui dans MBBA pur se manifeste par un très faible changement au niveau de l'anneau liquide n'apparaît pas dans cet échantillon. Nous ne pouvons néanmoins pas trancher entre les deux hypothèses suivantes: une telle transition n'existe pas du fait du confinement ou bien la faible intensité diffractée ne permet pas de l'identifier.

Comme pour le mélange (MBBA+CPG337Å), les températures de transition sont affectées par le confinement, de plus la transition C3-C4 n'est pas observée.

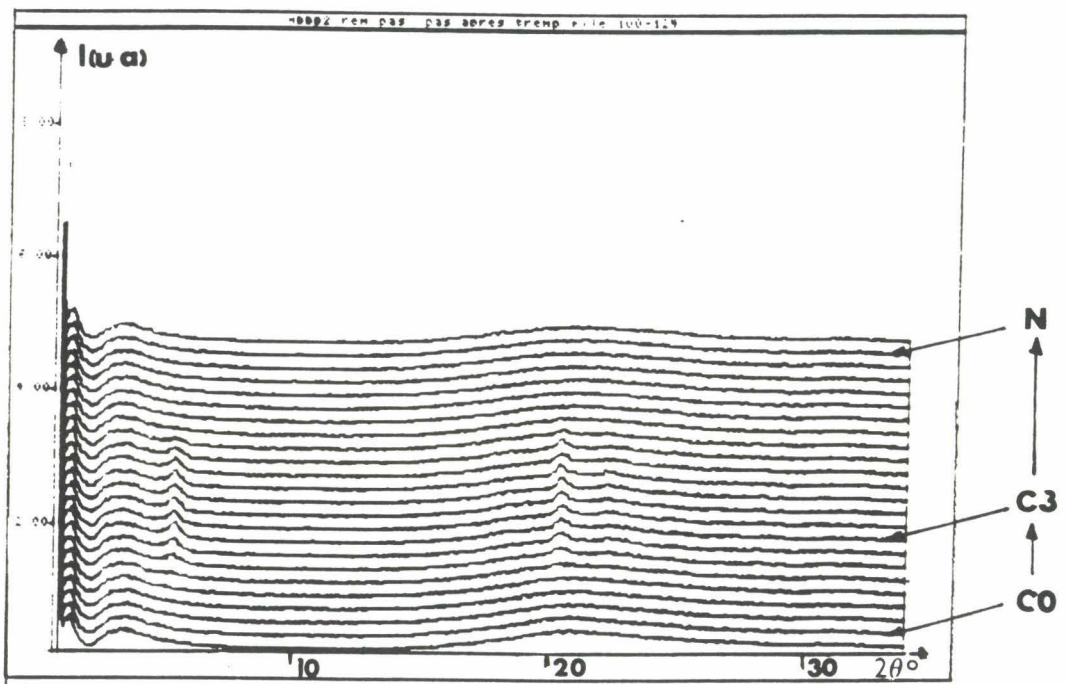
c) MBBA+ CPG82Å

Après une trempe rapide et profonde de l'échantillon nématique de MBBA + CPG82Å, on obtient une phase dont le diagramme de diffraction présente la même allure que la phase nématique (figure III-16). On retrouve la phase gelée C0 de MBBA pur.

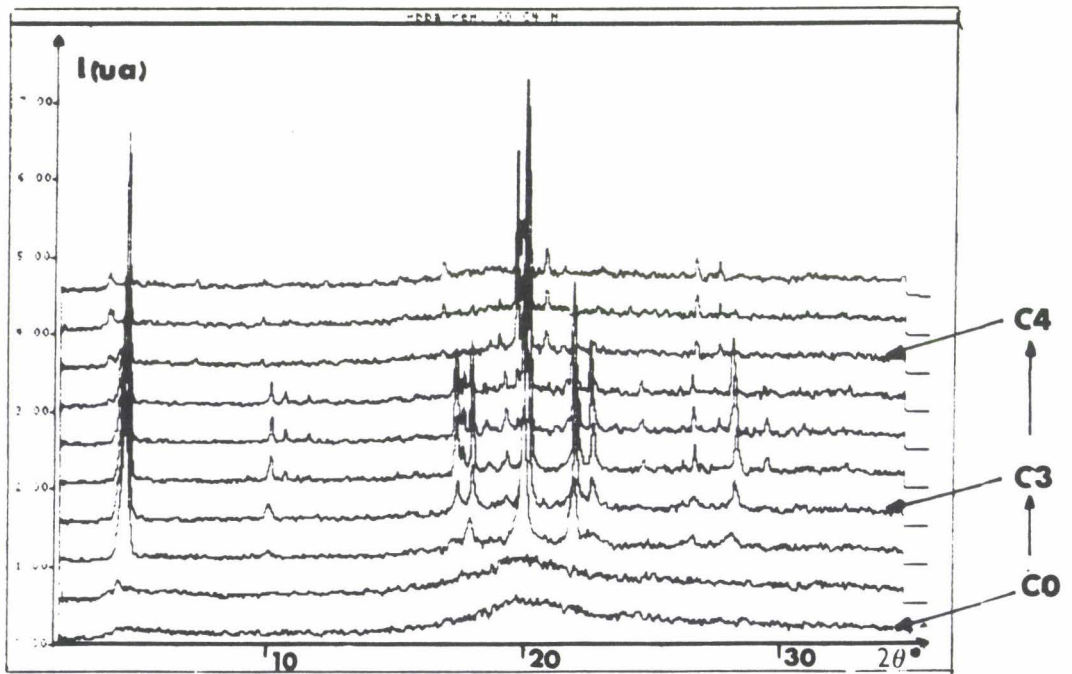
Le réchauffement conduit à une recristallisation à 215K, puis à une fusion solide-nématique qui apparaît à 265K. Comparée à la température de fusion solide-nématique de MBBA pur (remontée après trempe), le décalage de température de fusion ΔT_f peut être estimé à 30K environ; soit le double de ΔT_f de MBBA+CPG156Å. La recristallisation à 215K peut être attribuée à la transformation de C0 vers C3, par simple analogie avec les deux échantillons précédents.

Par descente lente ($V < 2K / mn$) ou pas à pas, la cristallisation de la phase nématique apparaît entre 240K et 232K (figure III-17-a). Elle est fortement retardée par rapport à la cristallisation de la phase nématique de MBBA pur (figure III-17-b) qui se manifeste entre 270K et 285K, selon la vitesse de refroidissement. Aucun autre changement du diagramme de diffraction à plus basse température n'a pu être détecté.

Le réchauffement de la phase cristalline obtenue par descente lente conduit à la fusion vers la phase nématique à 265K (294K dans MBBA pur), comme le montre la figure III-18.



a

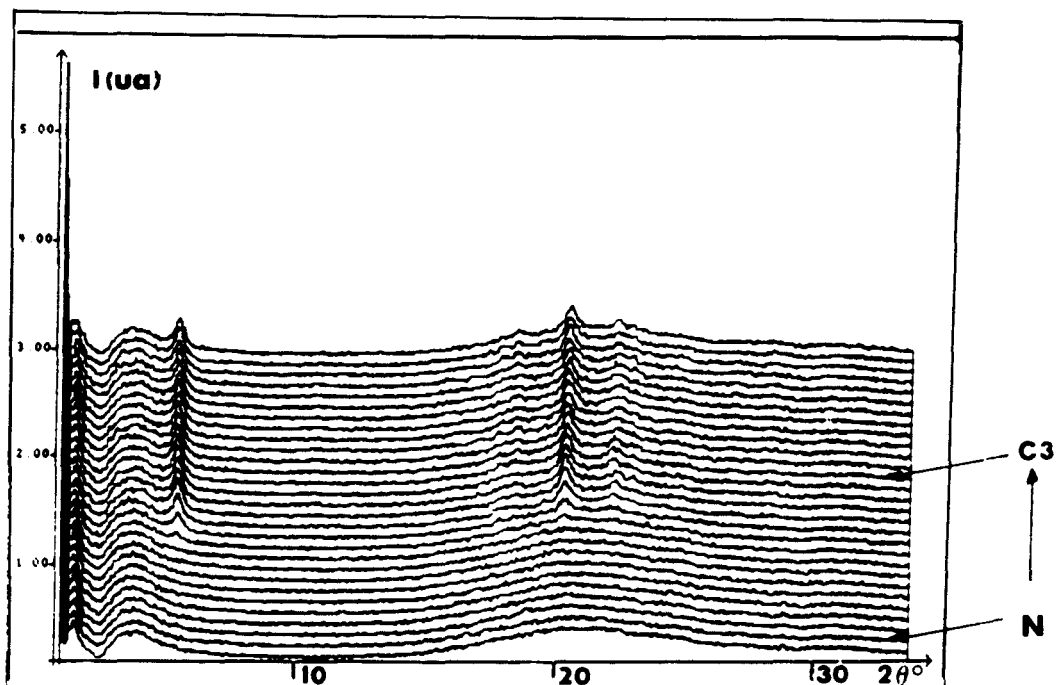


b

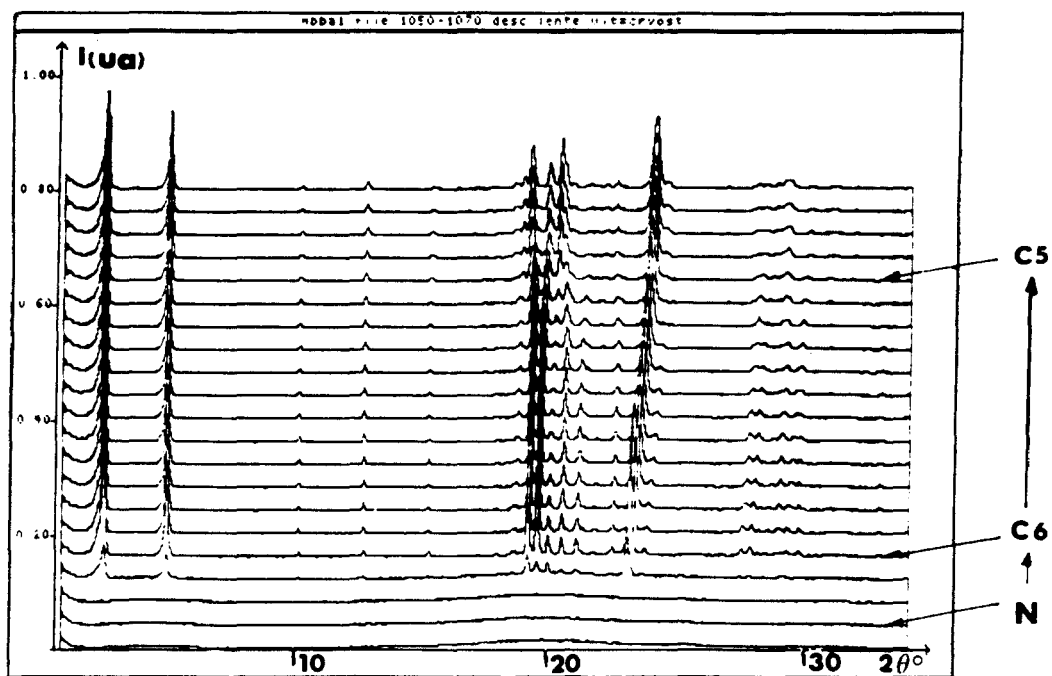
Figure III-16: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après une trempé:

a) phases C0, C3 et N de MBBA+CPG82Å.

b) phases C0, C3 et C4 de MBBA pur.



a



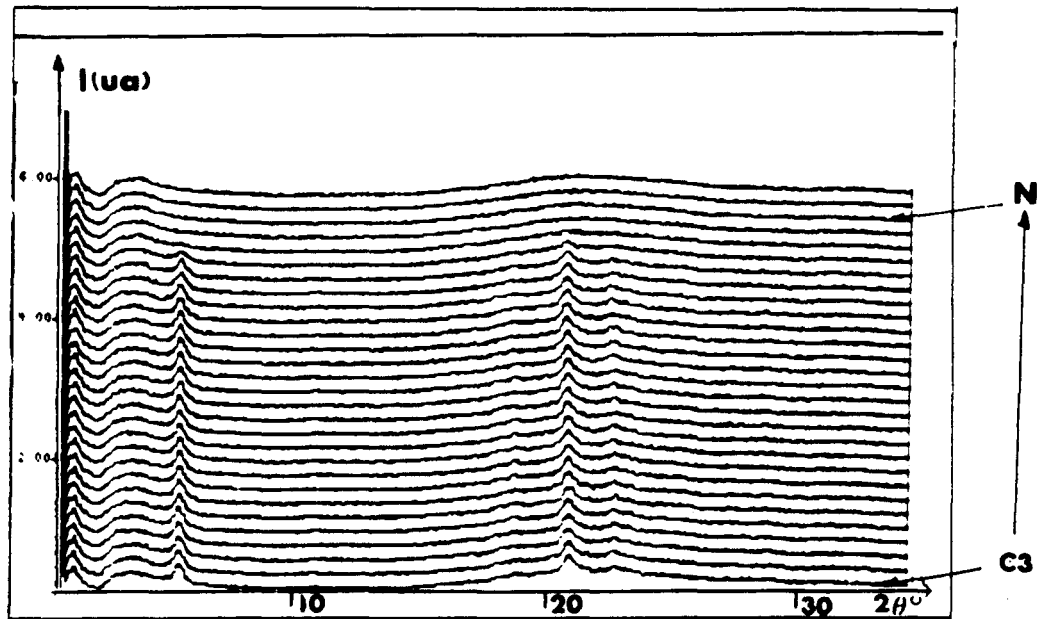
b

Figure III-17: Diagrammes de diffraction obtenus par refroidissement lent:

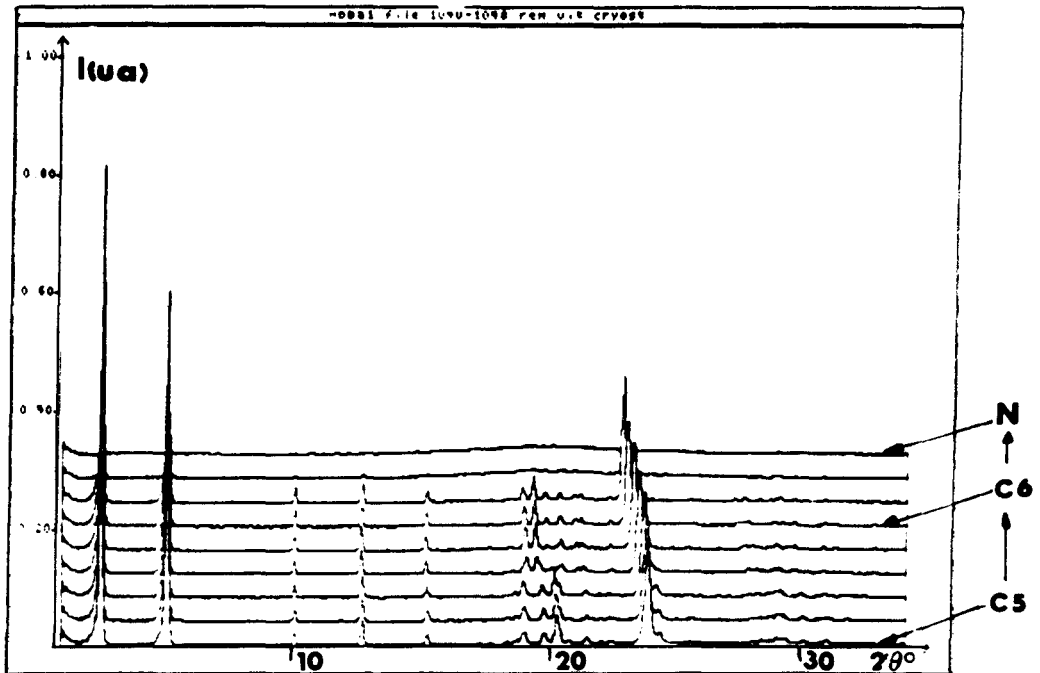
a) phases N et C3 de MBBA+CPG82Å.

b) phases N, C6 et C5 de MBBA pur.





a



b

Figure III-18: Diagrammes de diffraction obtenus par réchauffement après une descente lente:

a) phases C3 et N de MBBA+CPG82Å.

b) phases C5, C6 et N de MBBA pur.

Le diagramme de diffraction des phases cristallines obtenus soit par descente "lente", soit par réchauffement de la phase trempée sont tous similaires. On peut donc, supposer qu'il s'agirait dans les deux cas de la phase C3. Deux hypothèses peuvent être retenues:

- soit la descente "lente" correspond toujours à une trempe et une vitesse de descente beaucoup plus faible permettrait d'éviter cette trempe;

- soit que la trempe et la descente lente conduisent à une cristallisation dans C3.

Dans tous les cas d'expérience en diffraction des rayons X, le confinement de MBBA dans des matériaux poreux affectent les températures de transition. L'importance des effets de confinement en diffraction des rayons X, sont fonction de la taille des pores. Cependant, la recristallisation entre 210K et 215K, qui traduirait la transformation de C0 vers C3 est indépendante de la taille des CPG. La descente lente conduit à une phase équivalente à la phase C6 dans le MBBA+CPG337Å et dans MBBA+CPG156Å; la descente lente dans le MBBA+CPG82Å donnerait une phase équivalente à la phase C3.

La faiblesse des intensités diffractées et la largeur des pics ne nous a pas permis de faire une quelconque analyse quantitative des diagrammes. La diffraction permet tout au plus d'identifier les phases obtenues.

III-3) Analyse des transitions de phase par Calorimétrie (DSC).

Une exploitation qualitative et quantitative des thermogrammes a été possible: détermination des température de transition, calcul de l'aire des pics, détermination de la température de transition vitreuse et de la chaleur spécifique à la transition vitreuse. Ces différents résultats ont permis de préciser les effets du confinement sur les transitions de phase de MBBA soumis à des effets de contraintes de tailles finies.

Il faut noter que les enthalpies ne sont pas bien mesurées pour la simple raison qu'on ne connaît pas la masse de MBBA dans les pores . De ce fait, seules les évolutions relatives en fonction des vitesses de refroidissement et de réchauffement sont à prendre en compte.

III-3-1) Trempe et traitement thermique.

Nous avons effectué toutes nos mesures calorimétriques dans les mêmes conditions expérimentales. Avant de procéder à un refroidissement lent ou à une trempe, l'échantillon est d'abord amené à la température de 338K. Après stabilisation de la température, l'échantillon est refroidi ou trempé jusqu'à 153K. Après chaque trempe, l'échantillon est recuit à 153K pendant 10mn; puis réchauffé jusqu'à 338K. A la fin de ce traitement thermique, l'échantillon est maintenu à la température ambiante (298K), pendant quelques minutes avant de lancer une autre acquisition. Ceci permet d'éviter la dégradation de MBBA et l'écoulement du produit en dehors de la capsule.

Les transitions observées dépendent beaucoup du traitement thermique appliqué, en particulier des vitesses de refroidissement (V_d) et de réchauffement (V_r). Pour les trois types d'échantillon de MBBA+CPG, nous avons essayé de déterminer plus précisément l'influence de ces deux paramètres (V_d et V_r) sur les températures et les énergies de transition.

La température de transition de phase est donnée par l'intersection de la ligne de base et du front de face du pic. Elle est notée par T_{onset} suivant la dénomination que l'on rencontre dans le logiciel de traitement des données de DSC7, PERKIN-ELMER. La température de transition vitreuse est mesurée au point d'inflexion du saut de la chaleur spécifique (C_p).

III-3-2) Analyse des transitions de phases obtenues au réchauffement et refroidissement.

Avant d'aborder l'analyse par calorimétrie des transitions de phase de MBBA introduit dans les CPG, nous avons jugé nécessaire de refaire des mesures préalables avec de MBBA pur dans les mêmes conditions expérimentales que MBBA+CPG.

Ces mesures calorimétriques permettent par analogie d'identifier les différentes phases de MBBA+CPG. Elles permettent aussi de faire une étude comparative entre les températures transition de MBBA non confiné et de MBBA+CPG.

La mesure directe sur un thermogramme d'un décalage de température entre le MBBA non confiné et confiné dans les pores aurait été possible en utilisant un échantillon sur saturé [12]. Nous avons préféré travailler avec des échantillons saturés ou sous saturés à cause du nombre important de transitions pouvant conduire à un chevauchement des pics.

a) MBBA non confiné.

En ce qui concerne le MBBA pur, nous avons utilisé 4mg de produit. Toutes nos opérations de refroidissement (de 338K à 153K) et de réchauffement(153K à 338K) sont faites à des vitesses suivantes: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 et 200K/mn.

La figure III-19-a, montre un thermogramme de MBBA pur obtenu au réchauffement à la vitesse de 5K/mn, après une trempe jusqu'à 153K à la vitesse de 100K/mn. Conformément aux résultats que l'on trouve dans la littérature [13], on observe une transition vitreuse T_g à 204K, avec une variation de chaleur spécifique $\Delta C_p = 0.56J/g \times K$, la transition de C0 vers C3 à 215K ($\Delta H = 20J/g$), la transition de C3 vers C4 est détectée à 232K avec une enthalpie de transition $\Delta H = 43J/g$. La fusion de C4 dans la phase nématique a lieu à la température de 292K ($\Delta H = 52J/g$). Le pic exothermique moins énergétique ($\Delta H = 10J/g$) apparu à la température de 296K, correspondrait à la phase C7 [14]; qui à plus haute température transite vers la phase nématique 300K ($\Delta H = 86J/g$). La transition nématique-isotrope se manifeste à 325K et l'énergie de transformation correspondante mesurée donne $\Delta H = 2.2J/g$.

Par refroidissement lent (5K/mn) à partir de la phase isotrope, on observe la transition de la phase isotrope vers la phase nématique à 325K ($\Delta H = 3J/g$). La cristallisation de la phase nématique dans la phase C6 intervient à 278.5K avec une enthalpie de cristallisation égale à $\Delta H = 84J/g$ (figure III-19-b). A plus basse température (vers 205K), on observe un deuxième pic de cristallisation de très faible amplitude, qui correspond à la transition C6-C5.

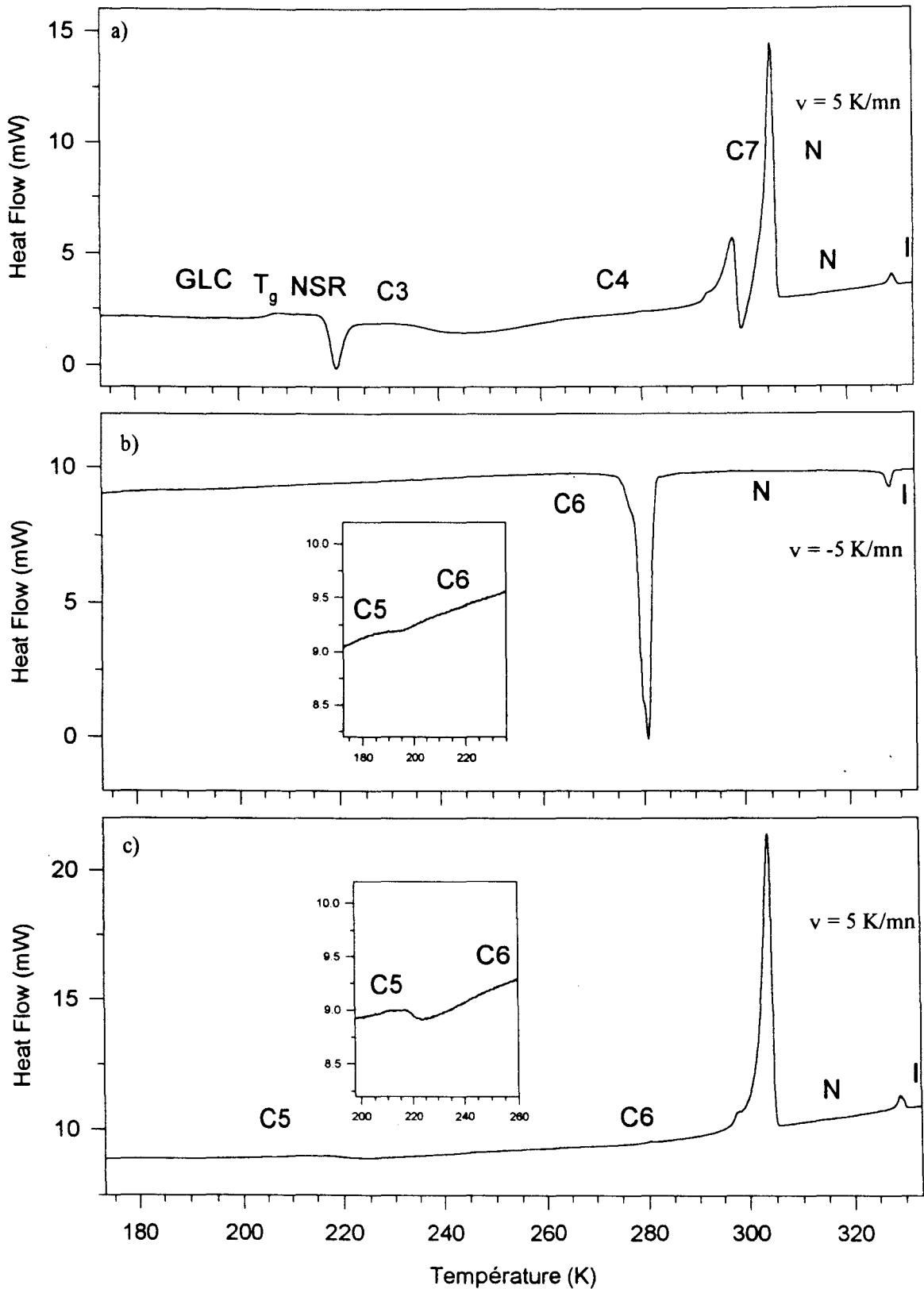


Figure III-19: Thermogrammes de MBBA pur: a) remontée à 5K/mn après une trempe; b) descente lente à 5K/mn; c) remontée à 5K/mn après descente lente.

Le réchauffement lent (5K/mn) après une telle descente, conduit à un thermogramme (figure III-19-c), sur lequel on observe un pic exothermique vers 215K, qui traduirait la

transition réversible C5-C6. La transition de la phase C6 vers la phase nématique est détectée à 299K ($\Delta H = 85.5 \text{ J/g}$). La transition nématique-isotrope est observée à 326K ($\Delta H = 2.3 \text{ J/g}$).

b) Cas de MBBA+CPG337Å

Nous avons réalisé des refroidissements de l'échantillon de MBBA+CPG337Å à des vitesses différentes ($V_d = 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100$ et 200 K/mn). Pour le réchauffement à partir de la phase trempée, nous avons considéré les vitesses suivantes: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 et 100 K/mn .

La remontée après une trempe rapide et profonde donne un thermogramme, similaire à celui de MBBA non confiné.

La figure III-20-b représente un thermogramme de MBBA+CPG337Å obtenu au réchauffement à la vitesse de 5 K/mn après une trempe réalisée à 100 K/mn . On observe donc, une transition vitreuse (T_g) à 200K, une transition du nématique surrefroidi (NSR) vers la phase C3 à 216K, suivie d'une transition C3-C4 à 245K. La transition de la phase C4 vers la phase nématique est observée à 285K. Vers 318K, il apparaît la transition nématique-isotrope. Les valeurs des températures de transition sont modifiées par rapport à celles de MBBA non confiné pris dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour des vitesses de descente $5 \text{ K/mn} < V_d < 60 \text{ K/mn}$, on observe la cristallisation de la phase nématique.

Après des refroidissements à des vitesses telles que $40 \text{ K/mn} < V_d < 200 \text{ K/mn}$ on observe, à la remontée, un T_g .

On en déduit que la trempe n'est complète que pour des vitesses de descente $V_d \geq 80 \text{ K/mn}$ et partielle pour des vitesses de refroidissement $20 \text{ K/mn} < V_d < 60 \text{ K/mn}$.

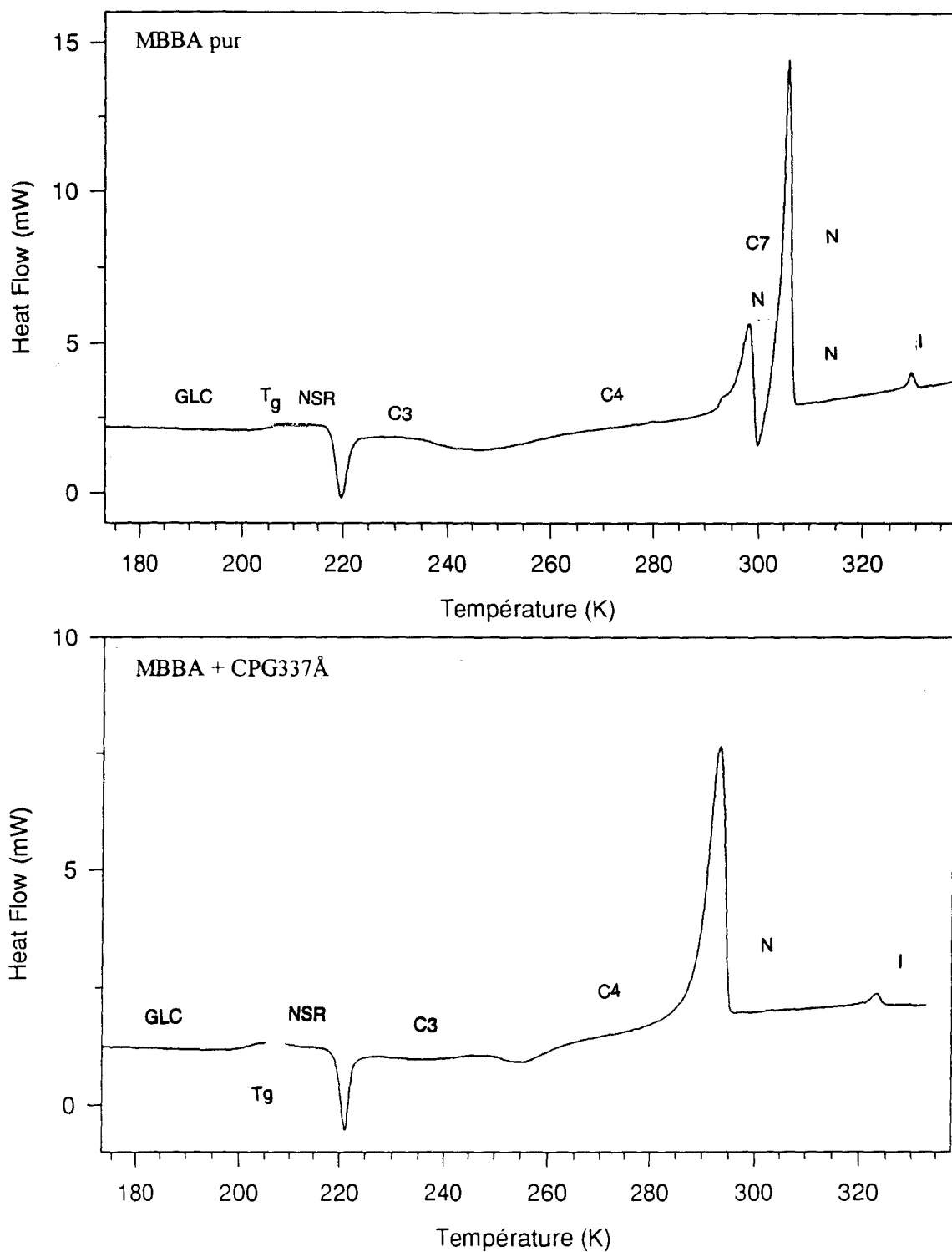


Figure II-20: Thermogrammes obtenus par réchauffement à 5K/mn après une trempe:

- a) MBBA pur;
- b) MBBA+CPG337Å.

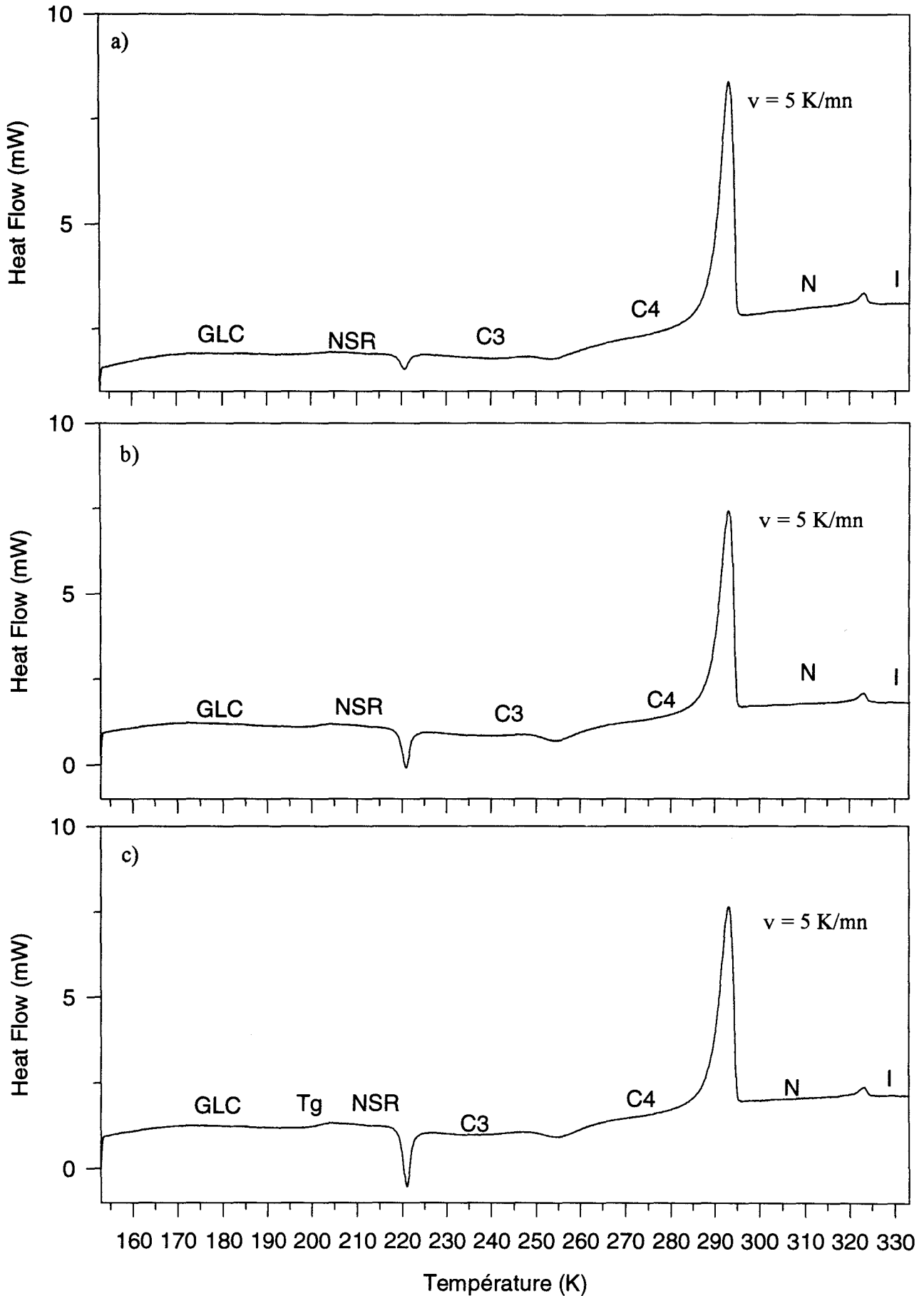


Figure III- 21: Comportement thermique de MMBA + CPG337Å en fonction de la vitesse de trempe :

- a) remontée à 5 K/mn après une trempe à 40 K/mn
- b) remontée à 5 K/mn après une trempe à 60 K/mn
- c) remontée à 5 K/mn après une trempe à 100 K/mn

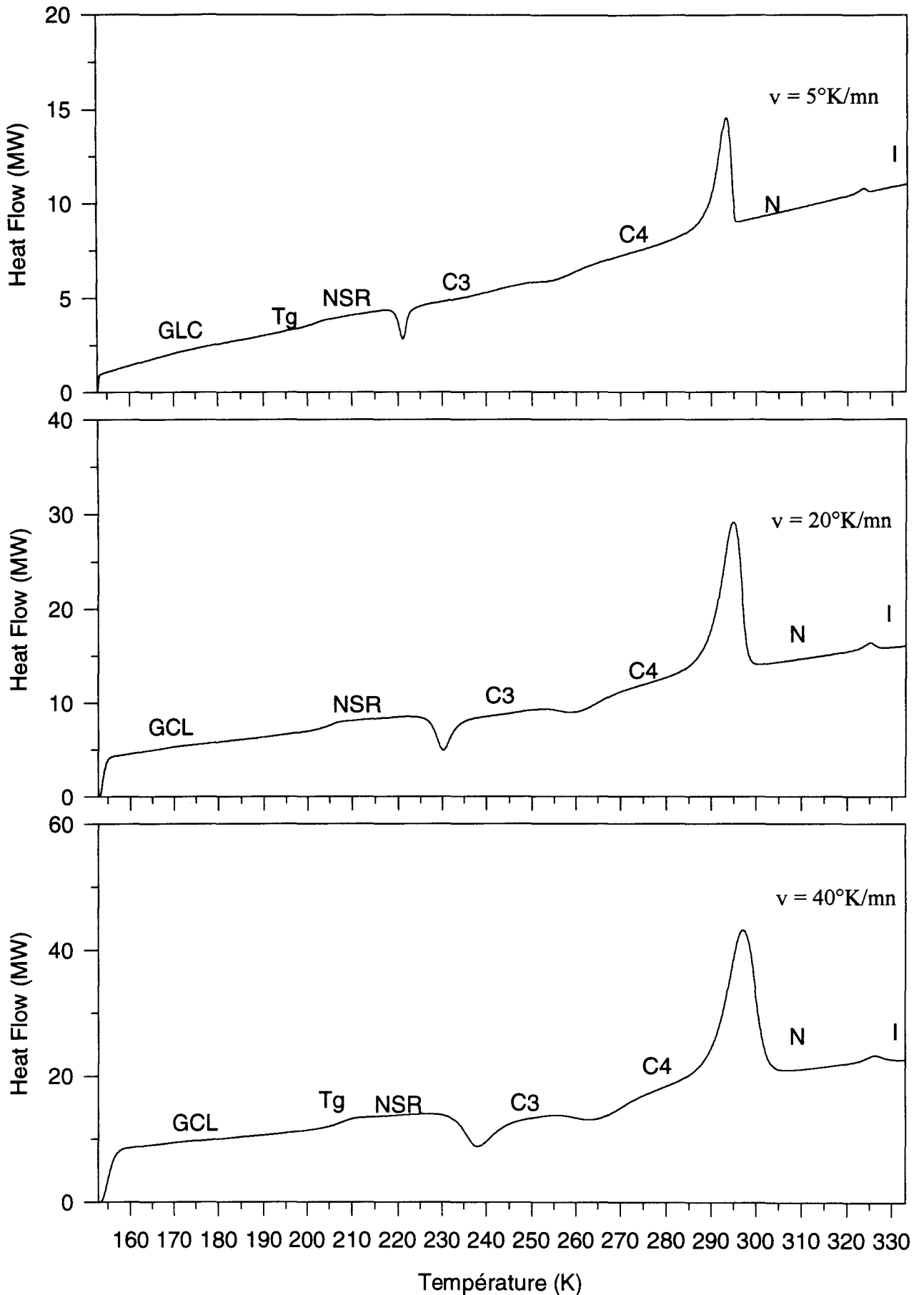


Figure III-22: Comportement du thermique de MMBA + CPG337Å en fonction de la vitesse de remontée après une trempé à la vitesse de 100°K/mn :

- a) remontée 5K/mn ;
- b) remontée 20K/mn ;
- c) remontée 40K/mn .

Les températures de recristallisation observées dépendent de la vitesse de réchauffement pour une trempe donnée. Les température de fusion solide-nématique, nématique-isotrope et les énergies correspondantes varient très peu en fonction de la vitesse de remontée. La température de transition vitreuse (T_g) augmente avec la vitesse de remontée.

Les figures III-21 et III-22 illustrent l'influence respective de la vitesse de refroidissement et de la vitesse de réchauffement sur les transitions de phase. Elles montrent que l'amplitude des pics de recristallisation est fonction de la vitesse de descente et de montée.

Les évolutions des températures de transition de phase et des enthalpies correspondantes en fonction de la vitesse de chauffage de MBBA+CPG337Å sont représentées sur les figures III-23 et III-24, respectivement. Elles montrent que l'augmentation des températures de recristallisation ne dépend pas de la vitesse de refroidissement, mais plutôt de la vitesse de réchauffement. Les températures et les énergies de fusion solide-nématique et nématique- isotrope varient très peu en fonction de la vitesse de remontée. Les résultats relatifs aux valeurs des T_g , aux variations de la chaleur spécifique, aux températures de transition et aux énergies de transition sont reportés dans le tableau III-1 de l'annexe C.

Par refroidissement lent ($\frac{dT}{dt} = 5K / mn$) on obtient un thermogramme similaire à celui de MBBA pur (figure III-25). Il comporte deux pics exothermiques: un à $T= 317K$ et un autre à $T= 260K$. Le premier pic indique la transition isotrope-nématique. Le second correspond à la cristallisation de la phase nématique; plus précisément de la transition de la phase nématique vers la phase C6. Aucun autre pic témoin de la transition C6-C5 n'a été détecté à plus basse température. La transition C6-C5 est très faible et difficilement mesurable même dans le MBBA pur.

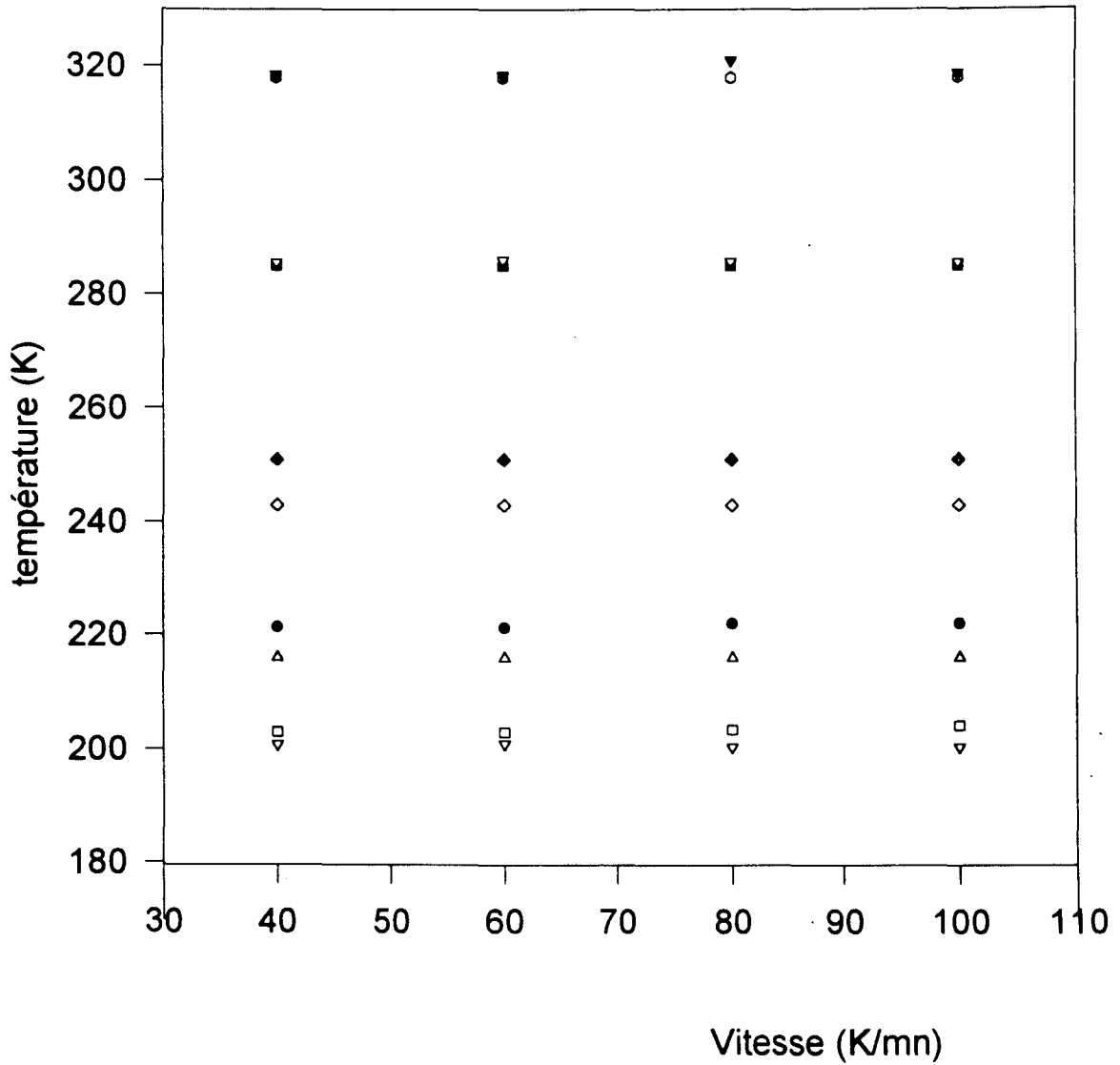


Figure III-23: Variation des températures de transition en fonction de la vitesse de réchauffement dans MBBA+CPG337Å:

T_g à :	∇ : $V_r = 5K / mn$	\square : $V_r = 20K / mn$
T_{NSR-C3} à :	Δ : $V_r = 5K / mn$	\bullet : $V_r = 20K / mn$
T_{C3-C4} à :	\diamond : $V_r = 5K / mn$	\blacklozenge : $V_r = 20K / mn$
T_{C4-N} à :	\blacksquare : $V_r = 5K / mn$	\blacktriangledown : $V_r = 20K / mn$
T_{N-I} à :	\circ : $V_r = 5K / mn$	\blacktriangledown : $V_r = 20K / mn$

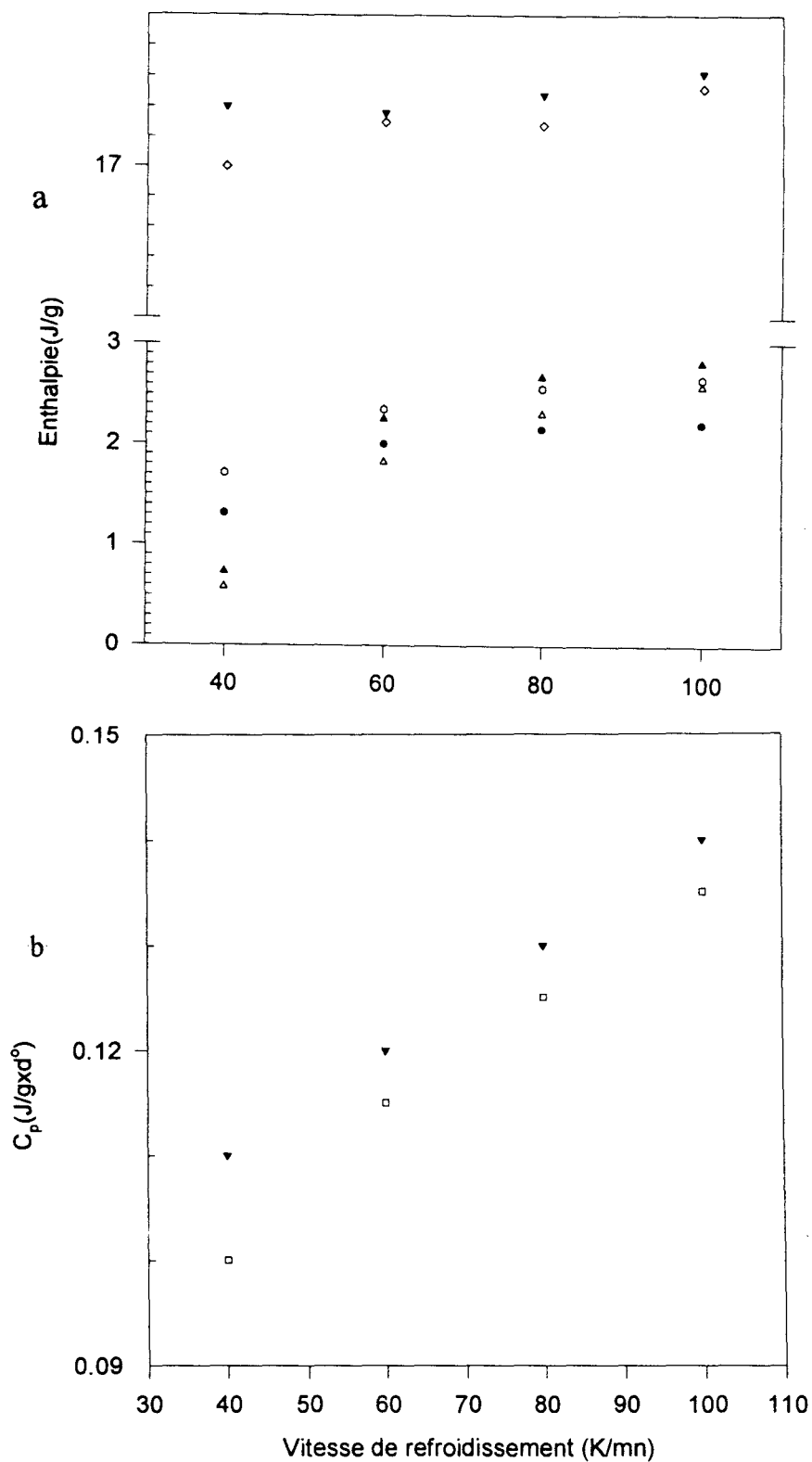


Figure III-24: Evolution des énergies de transition de MBBA+CPG337Å en fonction des vitesses de refroidissement et réchauffement:

- | | | |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| a) ΔH_{C3} (J/g) | Δ : $V_r = 5K/mn$ | \blacktriangle : $V_r = 20K/mn$ |
| ΔH_{C4} (J/g) | \bullet : $V_r = 5K/mn$ | \diamond : $V_r = 20K/mn$ |
| ΔH_N (J/g) | \diamond : $V_r = 5K/mn$ | \blacktriangledown : $V_r = 20K/mn$ |
| b) ΔC_p (J/g×K) | \square : $V_r = 5K/mn$ | \blacktriangledown : $V_r = 20K/mn$ |

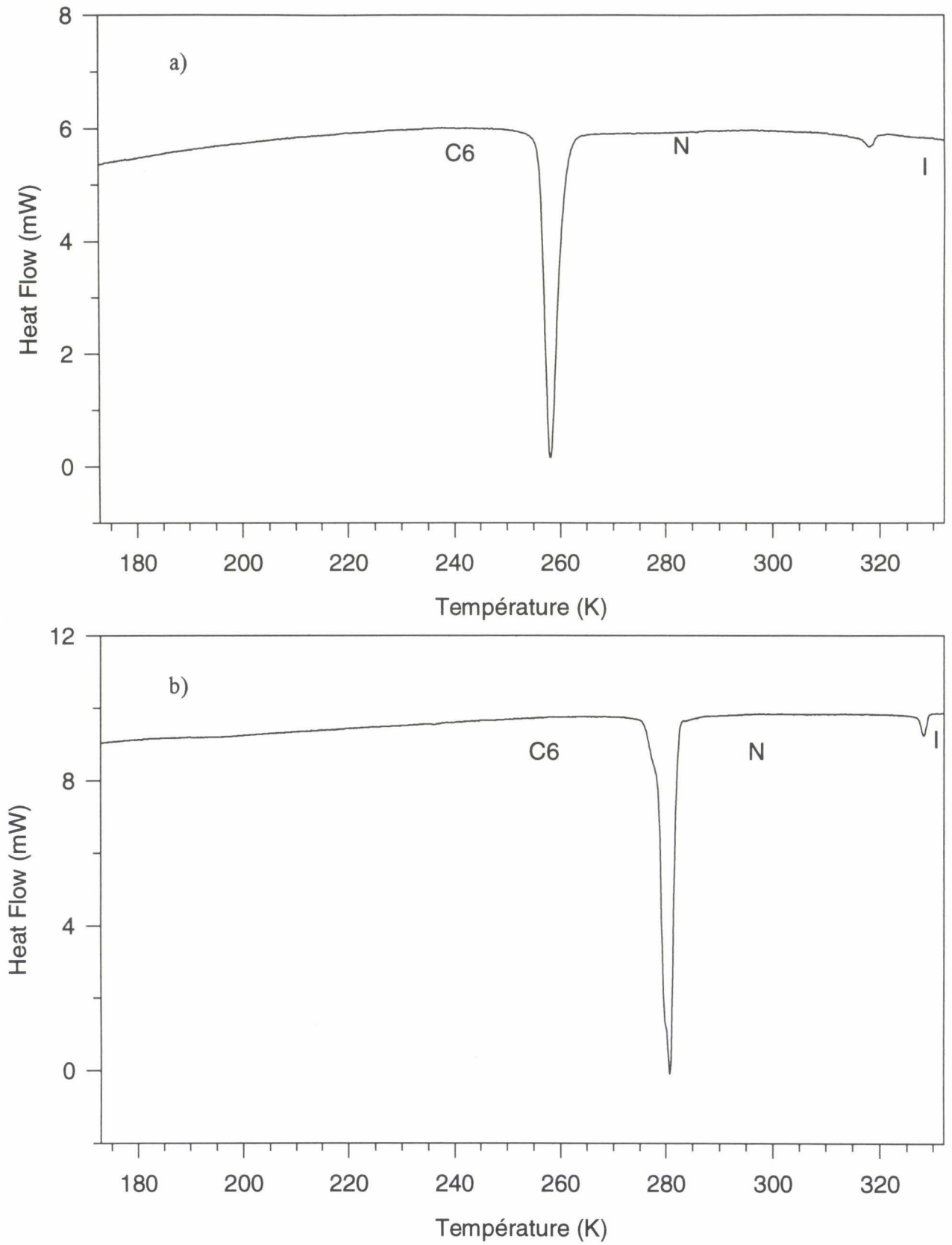


Figure III-25: Thermogrammes obtenus par un refroidissement à 5K/mn.

a) MBBA+CPG337Å.

b) MBBA pur.

On note un décalage considérable entre les températures de transition par rapport à MBBA pur. Les températures de cristallisation de la phase nématique varient beaucoup en fonction de la vitesse de refroidissement comme le montrent la figure III-26. Les valeurs relatives des températures et des énergies de cristallisation sont reportées dans le tableau III-2 (Annexe C).

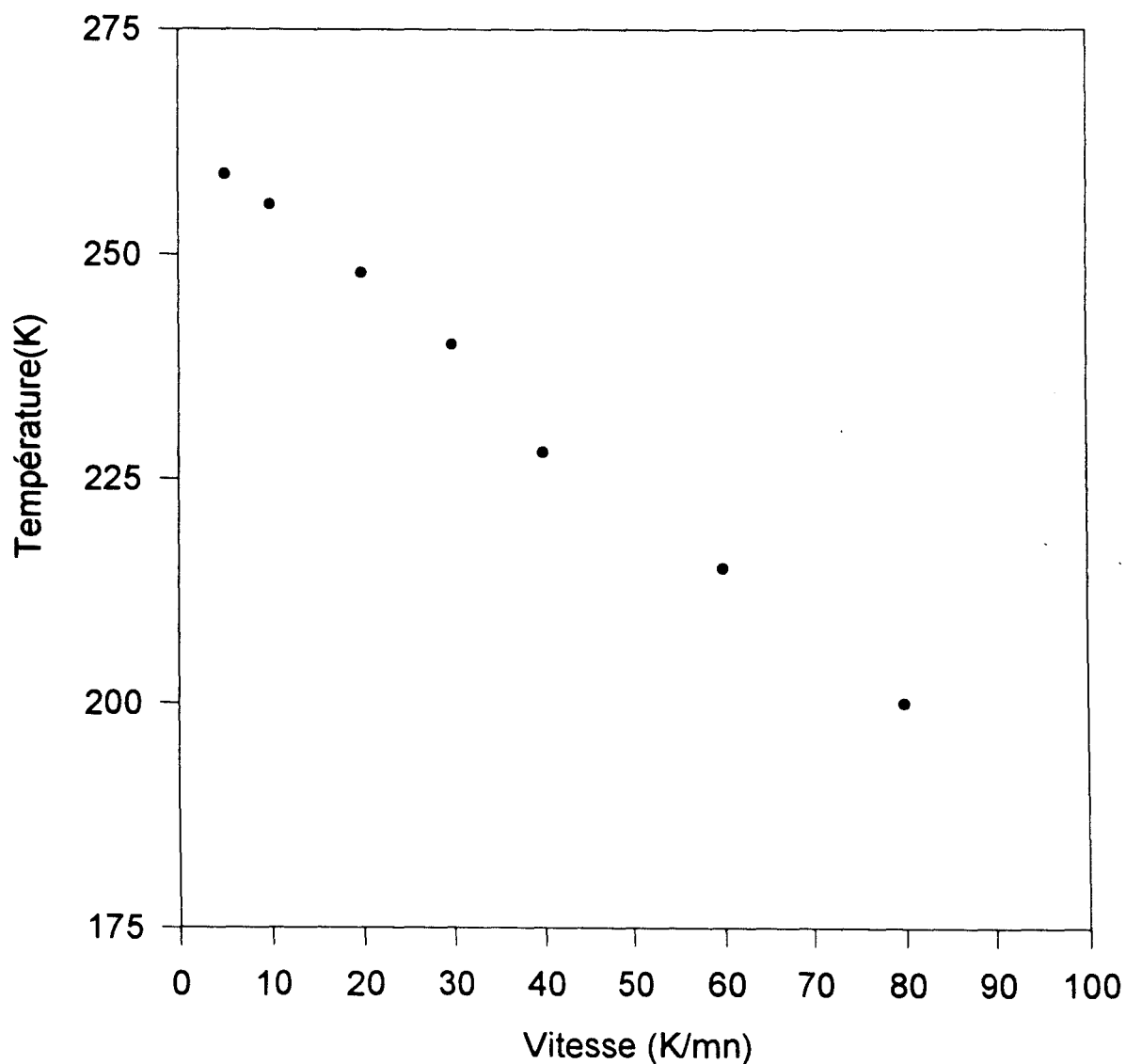


Figure III-26: Evolution de la température de cristallisation de la phase nématique de MBBA+CPG337Å en fonction de la vitesse de refroidissement

Parfois à vitesse de descente faible ($V_d < 5K/mn$), on observe avant la cristallisation un pic endothermique très étalé qui pourrait indiquer un phénomène prétransitionnel.

Le réchauffement à $5K/mn$, après une descente lente ($V_d \leq 5K/mn$), fait apparaître un pic exothermique peu étalé précédant la transition solide-nématique à $285K$ ($300K$ pour le MBBA pur), comme le montre la figure III-27. La température de transition nématique-isotrope est de l'ordre de $318K$.

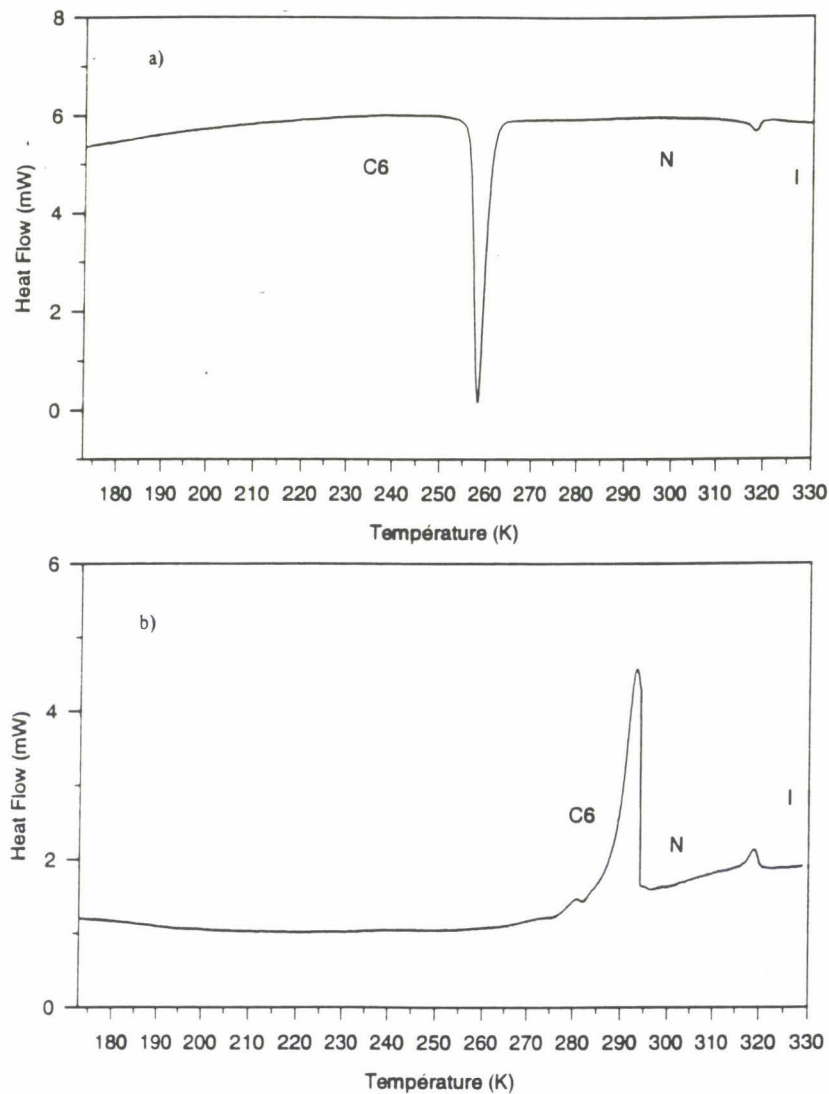


Figure III-27: Thermogramme de MBBA+CPG337Å

a) descente lente à $5K/mn$

b) remontée à $5K/mn$

b) MBBA+CPG156Å

Pour des échantillons de MBBA introduits dans les pores de diamètre 156Å, nous avons appliqué les mêmes vitesses au refroidissement (V_d) et au réchauffement (V_r):

$V_d = V_r = 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80$ et 100K/mn .

Il s'est révélé que les refroidissements à des vitesses $V_d > 60\text{K/mn}$ conduisent à une trempe complète de l'échantillon.

Le réchauffement à une vitesse $5\text{K/mn} < V_r < 40\text{K/mn}$, après une trempe partielle ($5\text{K/mn} < V_d < 20\text{K/mn}$) donne un thermogramme qui présente la même allure que celui de MBBA pur ou de MBBA+CPG337Å (figure III-28). La figure III-28-b représente un thermogramme enregistré à la remontée à 5K/mn après un refroidissement à la vitesse de 20K/mn . On observe donc, un saut de chaleur spécifique à 198K , la transition NSR-C3 à 217K , C3-C4 à $T = 256\text{K}$, la fusion de C4 vers N à 276K et N-I à 315K .

Après une telle trempe partielle, pour des vitesses de remontée $V_r > 40\text{K/mn}$, la recristallisation dans la phase C4 est inobservable.

Pour des refroidissements à des vitesses $30\text{K/mn} < V_d < 200\text{K/mn}$, l'apparition du pic exothermique traduisant l'existence de la phase C4 dépend de la vitesse à laquelle l'échantillon est réchauffé. La figure III-29 illustre le comportement des thermogrammes de MBBA+CPG156Å enregistrés à des vitesses de réchauffement différentes après une trempe à 100K/mn . La figure III-29-a montre que le réchauffement à $V_r = 5\text{K/mn}$ à partir de la phase trempée, conduit à un thermogramme pour lequel, le pic correspondant à la transition C3-C4 n'existe pas ou n'est pas observable. Par contre, il devient observable et mesurable pour des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 60K/mn . Lorsque la vitesse de remontée est supérieure à 60K/mn , sa mesure redevient impossible (figure III-29-c).

L' inobservation de la phase C4 lors d'une remontée à 5K/mn , après une trempe, pourrait s'expliquer par le fait que une vitesse de chauffe $V_r < 10\text{K/mn}$ serait insuffisante pour

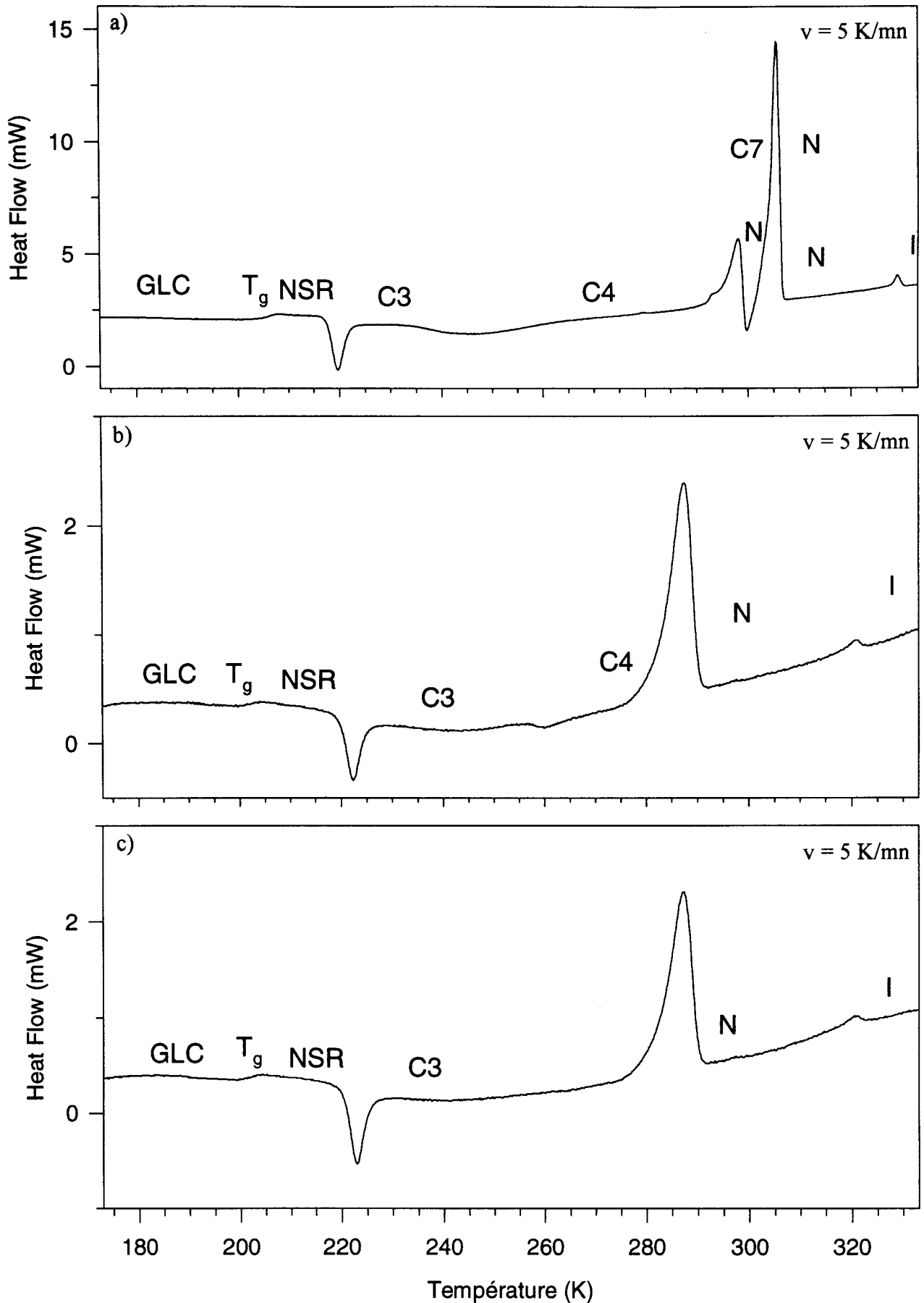


Figure III-28: Comportement de MBBA+CPG156Å observé au réchauffement à la vitesse de

- a) MBBA pur, remontée à 5 K/mn après une trempe à 100 K/mn
- b) MBBA+CPG156Å, remontée à 5 K/mn après une descente à 20 K/mn
- c) MBBA+CPG156Å, remontée à 5 K/mn après une descente à 40 K/mn

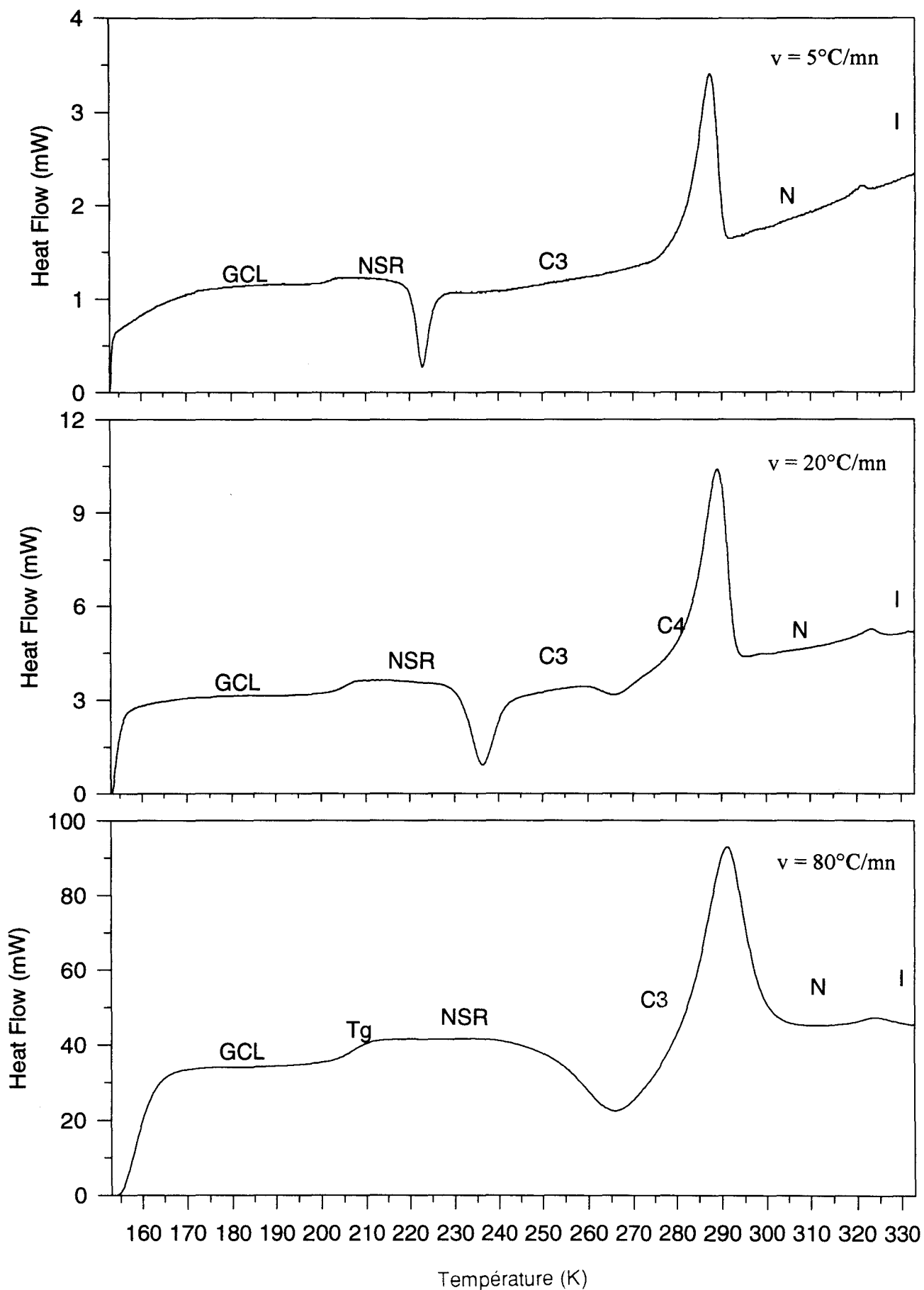


Figure III-29: Comportement de MBBA+CPG156Å en fonction de la vitesse de réchauffement après une trempe à la vitesse de 100K/mn:

a) remontée à 5K/mn; b) remontée à 20K/mn; c) remontée à 80K/mn.

faire apparaître cette phase. A plus grande vitesse de chauffe ($V_r > 60\text{K/mn}$), le pic de la phase C4 existerait, mais serait noyé dans celui de la phase C3. Les températures de recristallisation et les enthalpies correspondantes varient en fonction de la vitesse de remontée pour une vitesse de refroidissement donné. Les figures III-30 et III-31, représentent l'évolution avec les vitesses V_d et V_r des températures de transition vitreuse (T_g), NSR-C3, de fusion solide-nématique, nématique-isotrope et les enthalpies de transformation correspondantes, respectivement. On constate que les températures et les énergies de fusion varient peu en fonction des vitesses. Par contre, les variations des énergies de recristallisation dans la phase C3 sont fonction des deux vitesses V_d et V_r .

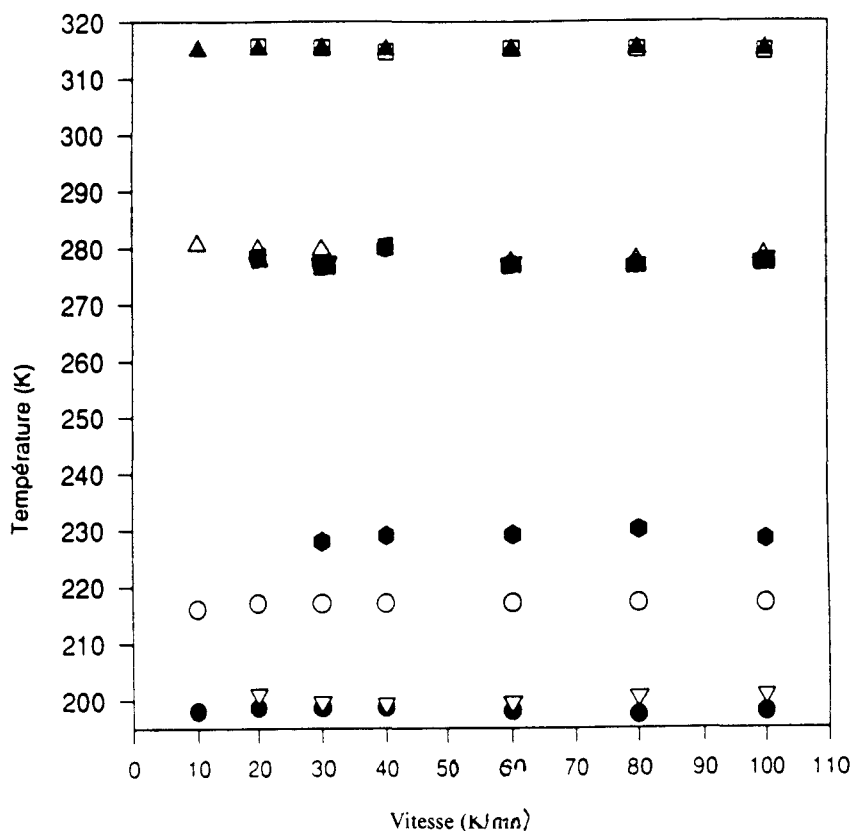


Figure III-30: Variation des températures de transition en fonction de la vitesse de réchauffement dans MBBA+CPG156Å:

T_g à : ● : $V_r = 5\text{K/mn}$ ◐ : $V_r = 20\text{K/mn}$
 T_{NSR-C3} à : ○ : $V_r = 5\text{K/mn}$ ◑ : $V_r = 20\text{K/mn}$
 T_{C3-N} à : ■ : $V_r = 5\text{K/mn}$ ◒ : $V_r = 20\text{K/mn}$
 T_{N-I} à : △ : $V_r = 5\text{K/mn}$ ◓ : $V_r = 20\text{K/mn}$

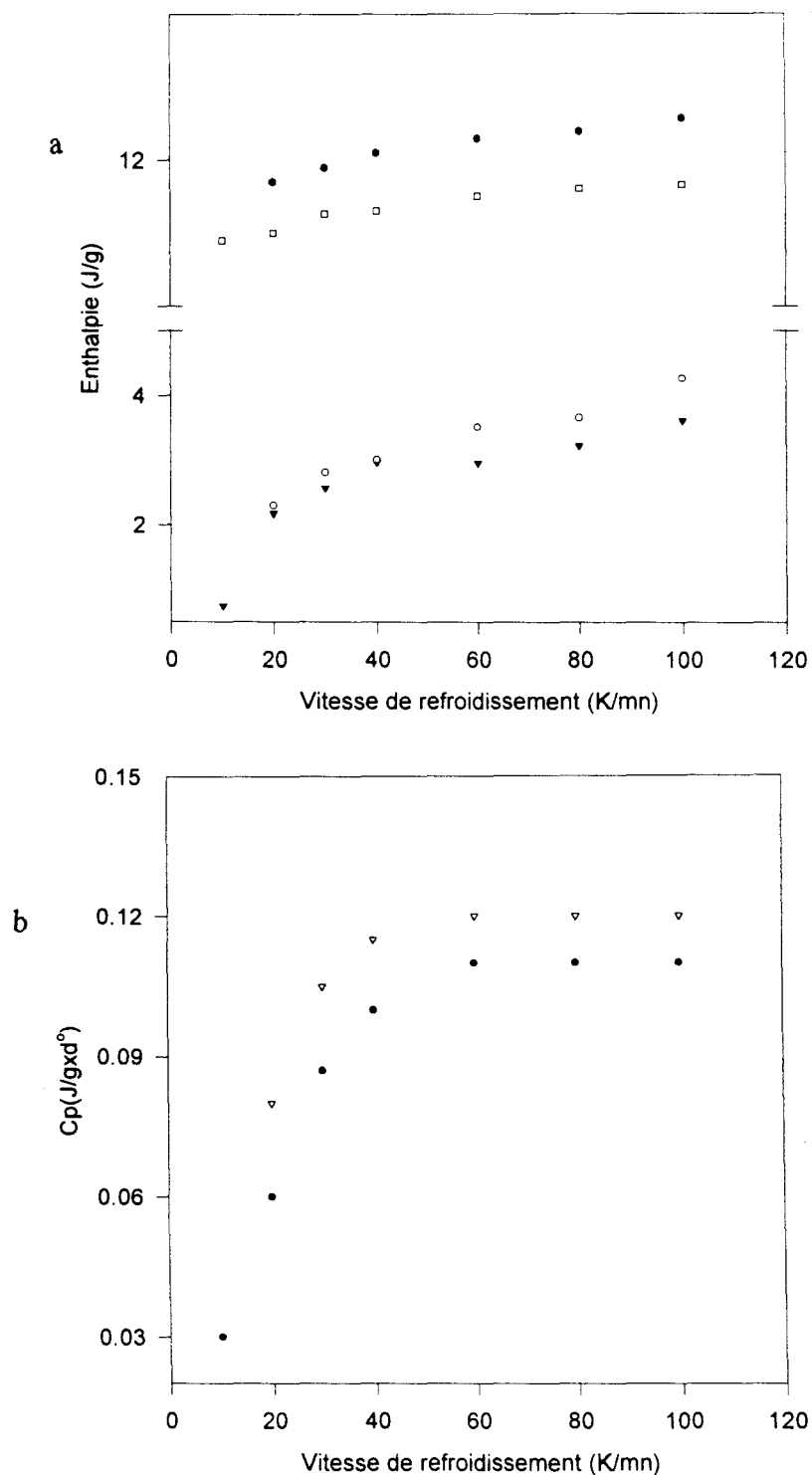


Figure III-31: Evolution des énergies de transition de MBBA+CPG156Å en fonction des vitesses de refroidissement et réchauffement:

- a. $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{C3} \text{ (J/g)}: \quad V: V_r = 5\text{K/mn} \quad \circ: V_r = 20\text{K/mn} \\ \Delta H_N \text{ (J/g)}: \quad \square: V_r = 5\text{K/mn} \quad \bullet: V_r = 20\text{K/mn} \end{array} \right.$
- b. $\left\{ \begin{array}{l} \Delta C_p \text{ (J/g}\times\text{K)}: \quad \bullet: V_r = 5\text{K/mn} \quad V: V_r = 20\text{K/mn} \end{array} \right.$

Tous les résultats relatifs aux mesures des températures et des enthalpies de transitions de phase de MBBA+CPG156Å sont donnés dans les tableaux III-3 et III-4 de l'annexe C..

Le refroidissement lent (5K/mn) à partir de la phase isotrope conduit à la transition isotrope-nématique à $T=310\text{K}$ et à la cristallisation de la phase nématique (transition nématique-C6) à la température de 253K (280K pour MBBA pur). Le thermogramme correspondant à un tel refroidissement est donné sur la figure III-32

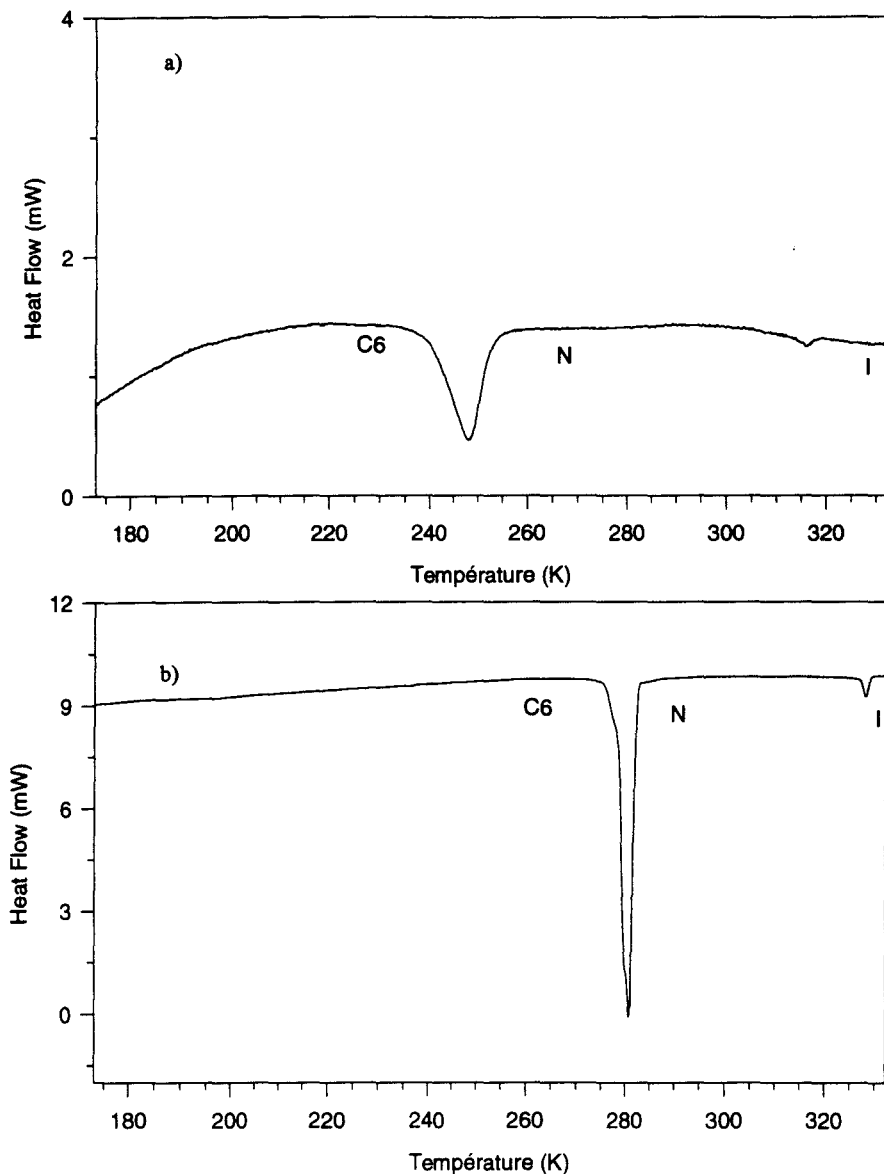


Figure III-32: Thermogrammes obtenus par un refroidissement à 5K/mn

a) MBBA+CPG156Å; b) MBBA pur.

La décroissance de la température de cristallisation de la phase nématique avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, est montrée sur la figure III-33. On observe qu'à $V_d > 60\text{K/mn}$, elle devient non mesurable.

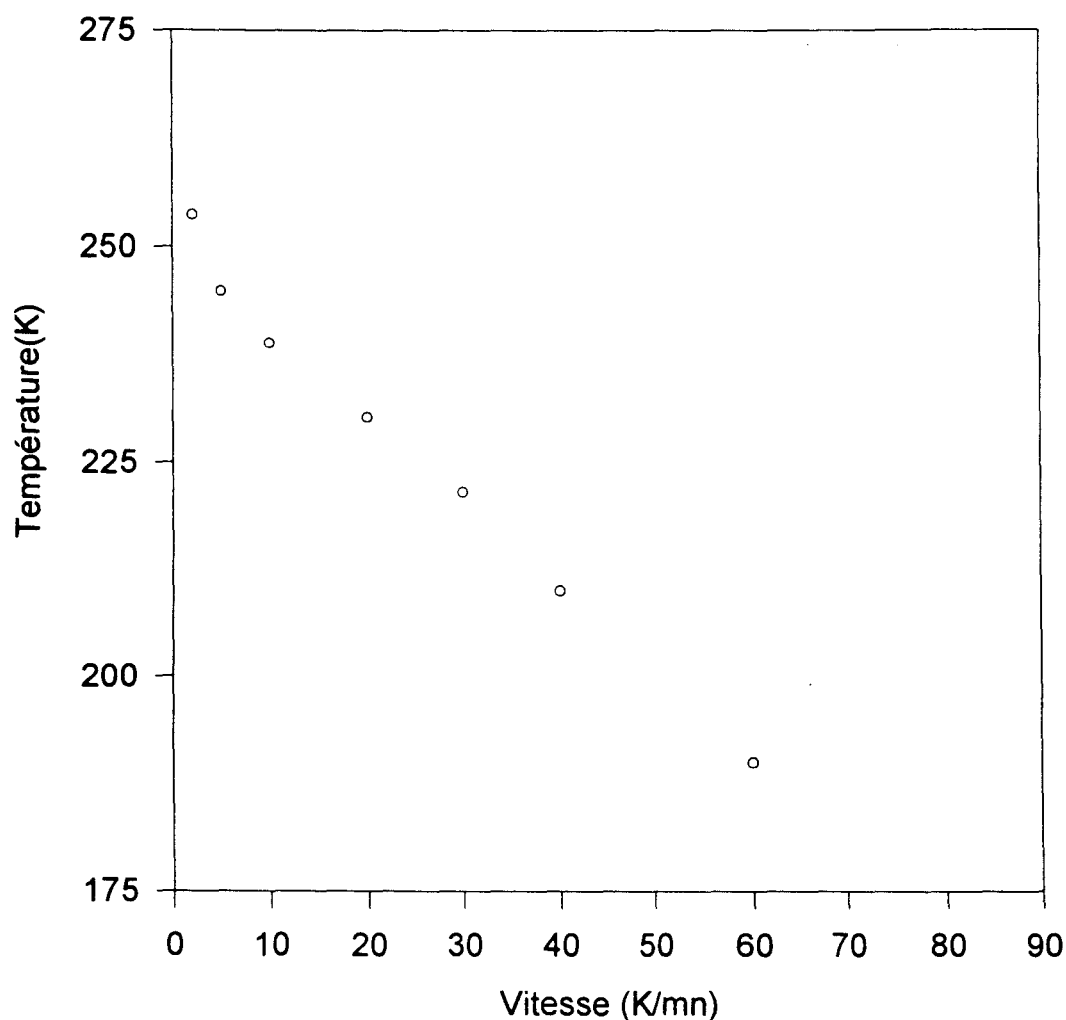


Figure III-33: Evolution de la température de cristallisation de la phase nématique de MBBA+CPG156Å en fonction de la vitesse de refroidissement

La remontée à 5K/mn après une descente lente à la vitesse de 5K/mn, donne un thermogramme (figure III-34), différent de celui de MBBA pur. Il est caractérisé par un pic de recristallisation et deux pics endothermiques. Le pic exothermique qui apparaît à 256K avec une très faible amplitude, traduirait une recristallisation dans la phase C4. Son apparition serait

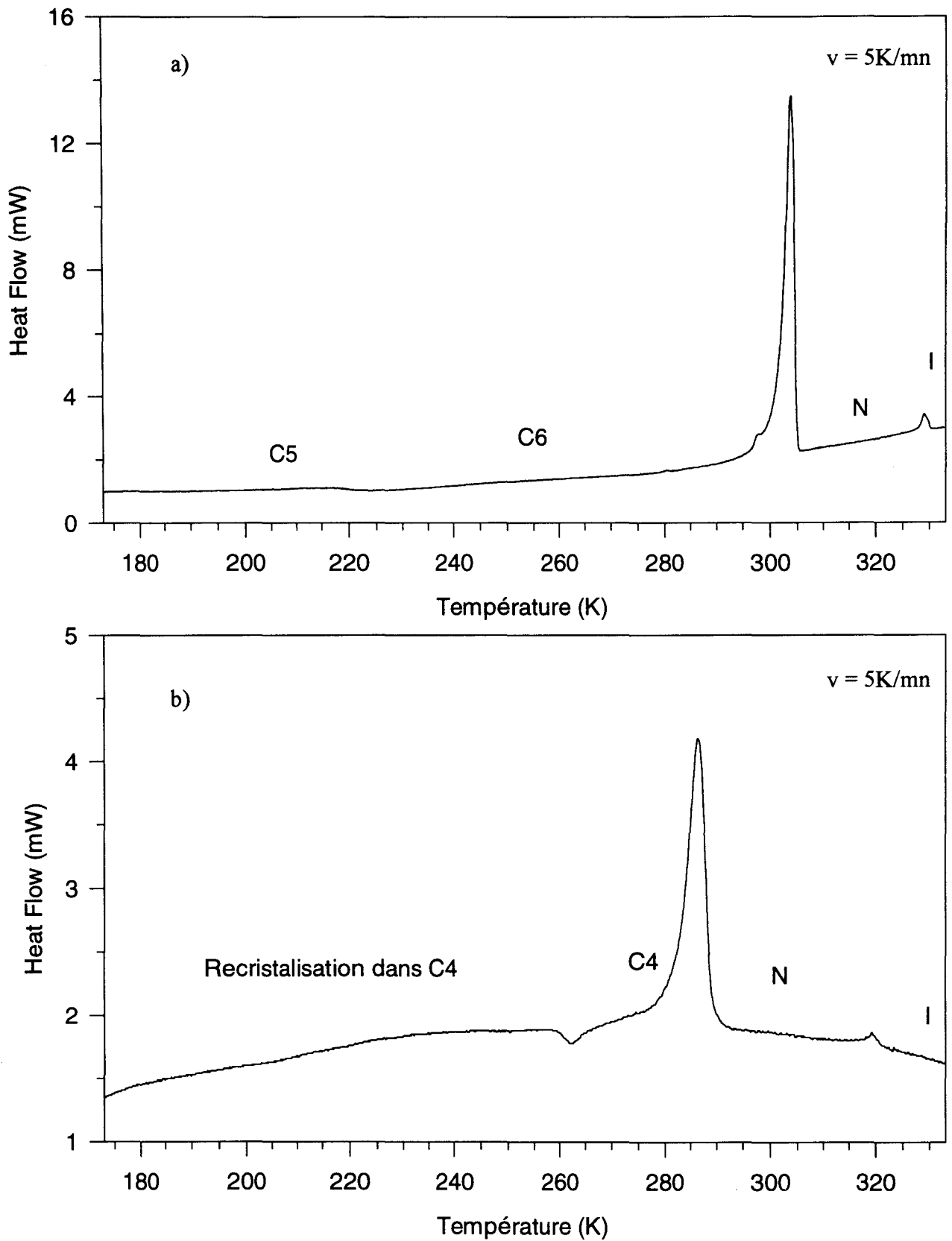


Figure III-34: Thermogrammes obtenus par un réchauffement à 5K/mn après une descente lente: a) MBBA pur; b) MBBA+CPG156Å.

due au fait que l'on cristalliserait une partie de la phase C4, lors de la descente lente à 5K/mn. La fusion solide-nématique intervient à 279K. La transition nématique-isotrope est détectée à 315K. Le saut de chaleur spécifique est très faible et presque inobservable; ce qui rend la température de transition vitreuse (T_g) non mesurable pour des vitesses de refroidissement $5K/mn < V_d < 10K/mn$

Dans tous les cas de mesure, on trouve que les températures de transition (à l'exception de la température de transition C0-C3), sont faibles par rapport à celles de MBBA pur. Ce résultat montre une fois de plus que les températures de transition sont affectées par le confinement.

c) MBBA+CPG82Å

A partir de la phase isotrope nous avons effectué des refroidissements à des vitesses différentes $V_d = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80$ et 100K/mn. Même à faible vitesse de descente, on n'observe aucune cristallisation franche. La trempe semble facile.

Pour le réchauffement de l'échantillon après un refroidissement, les vitesses suivantes ont été choisies: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 et 100K/mn.

Le refroidissement à une vitesse $\frac{dT}{dt} = V_d \geq 1K/mn$ donne une phase trempée. Le réchauffement à $2K/mn < \frac{dT}{dt} < 100K/mn$ de la phase trempée conduit à un thermogramme caractérisé par une transition vitreuse (T_g), un pic de recristallisation suivie par une série de deux pics endothermiques, témoins de la fusion solide-nématique et nématique-isotrope, respectivement. Le pic de recristallisation est d'autant plus énergétique que la vitesse de refroidissement et de réchauffement est grande. Sur la figure III-35-a, nous avons représenté un thermogramme de MBBA+CPG82Å obtenu au réchauffement à la vitesse de 5K/mn, après une trempe à 100K/mn. Il présente une allure tout à fait différente de celle de MBBA non confiné enregistré dans les mêmes conditions expérimentales (figure III-35-b) et des deux échantillons MBBA+CPG337Å et MBBA+CPG156Å. La transition vitreuse est observée vers 195K. Le pic de recristallisation qui correspondrait à la transition NSR-C3 apparaît à 222K. La

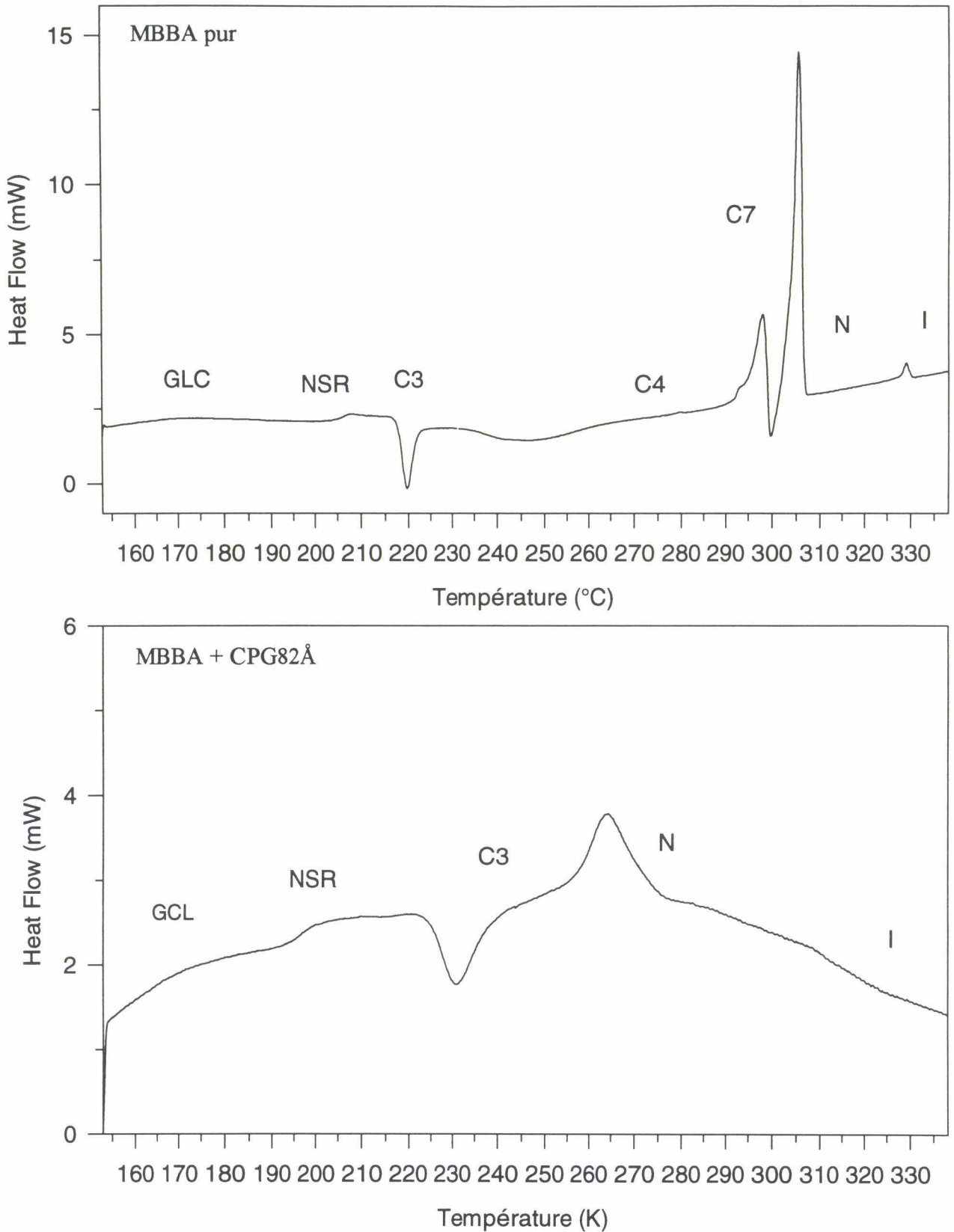


Figure III-35: Thermogrammes obtenus par un réchauffement à 5K/mn après une trempe.

a) MBBA pur; b) MBBA+CPG82Å.

fusion solide-nématique intervient à 254K. Vers 300K, on observe un pic endothermique très étalé, qui traduirait la transition continue nématique-isotrope. Les figures III-36 et III-37, montrent l'évolution en fonction de la vitesse de chauffe et de refroidissement des températures et les énergies de transition, respectivement. On constate que les températures de transition vitreuse, de recristallisation dans la phase C3 et de la fusion solide-nématique augmentent légèrement avec la vitesse de réchauffement.

Le tableau III-5 (Annexe C), regroupe les résultats relatifs aux mesures des températures de transition et les énergies correspondantes.

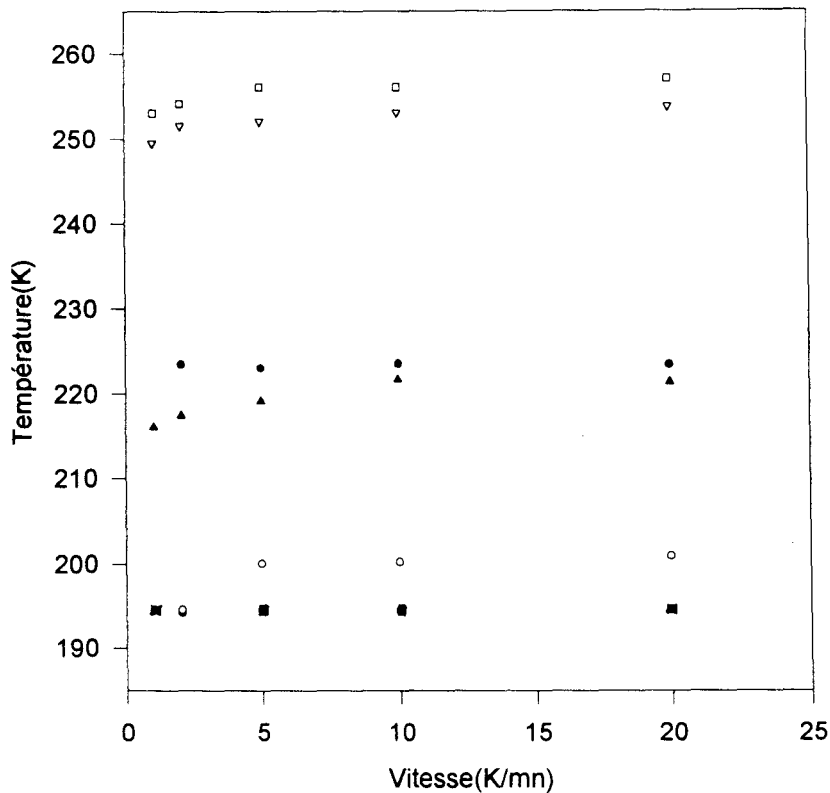


Figure III-36: Variation des températures de transition en fonction de la vitesse de réchauffement dans MBBA+CPG82Å:

T_g à : ■ : V_r = 5K / mn ○ : V_r = 20K / mn
T_{NSR-C3} à : Δ : V_r = 5K / mn ● : V_r = 20K / mn
T_{C3-N} à : ▽ : V_r = 5K / mn □ : V_r = 20K / mn

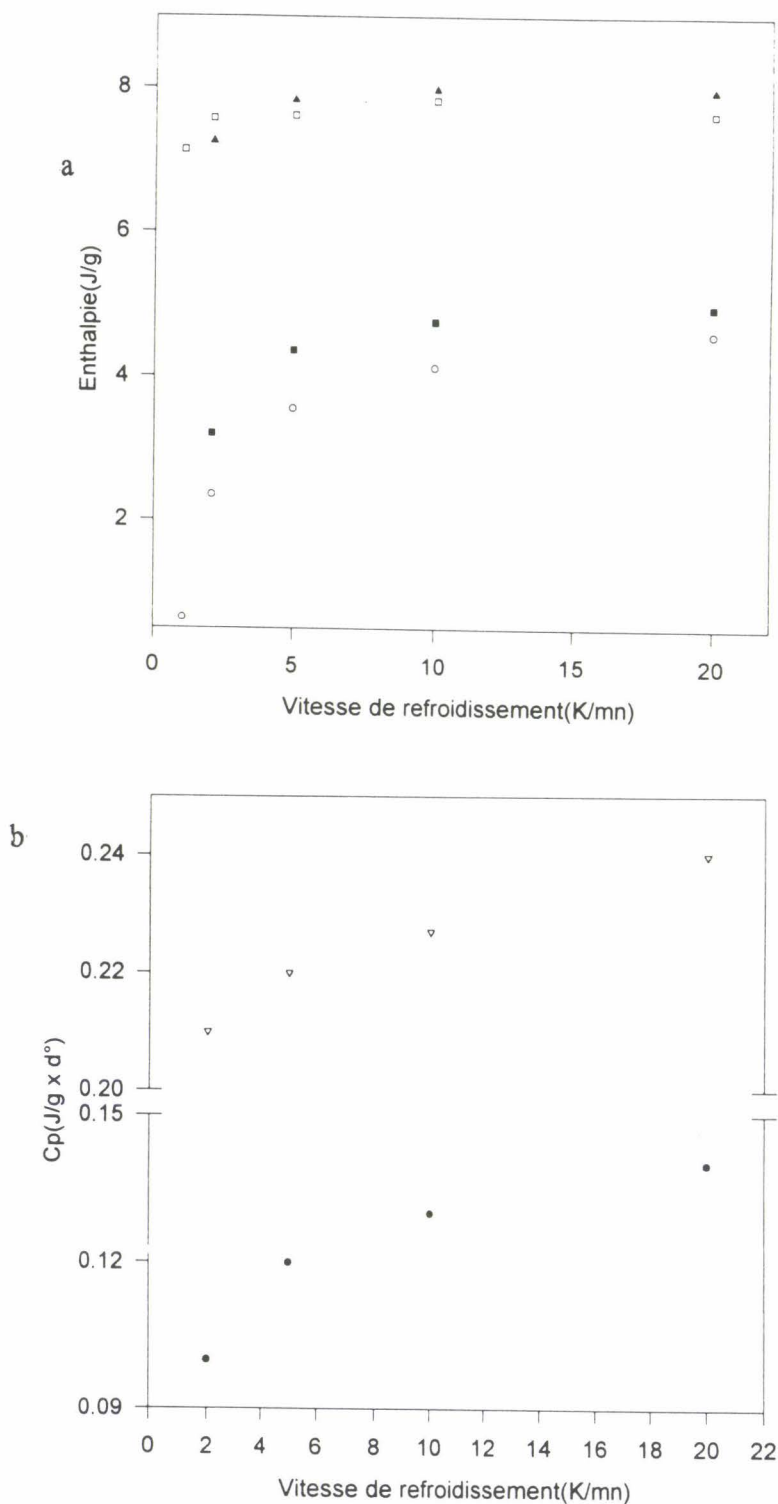


Figure III-37: Evolution des énergies de transition de MBBA+CPG82Å en fonction des vitesses de refroidissement et réchauffement:

- a) ΔH_{C3} (J/g) \circ : $V_r = 5K / mn$ \blacksquare : $V_r = 20K / mn$
 ΔH_N (J/g) \square : $V_r = 5K / mn$ \blacktriangle : $V_r = 20K / mn$
- b) ΔC_p (J/g x K) \bullet : $V_r = 5K / mn$ ∇ : $V_r = 20K / mn$

Avec une vitesse de refroidissement assez faible ($v_d \leq 1\text{K/mn}$), à partir de la phase isotrope, on obtient un thermogramme (figure III-38-a) qui ne montre pas de cristallisation franche de la phase nématique. Néanmoins, la remontée à la vitesse de 5K/mn après la descente à 0.5K/mn conduit à un thermogramme caractérisé par l'absence d'un saut de chaleur spécifique ou d'un pic de recristallisation, seul apparaît, un pic endothermique à $T = 254\text{K}$ qui traduit la transition solide-nématique (C6-N). A plus haute température (304K), on observe un deuxième pic endothermique très étalé et moins énergétique, qui correspondrait à la transition nématique-isotrope (figure III-38-b). Donc, à cette vitesse de descente, la cristallisation serait totale même si elle n'est pas mesurable.

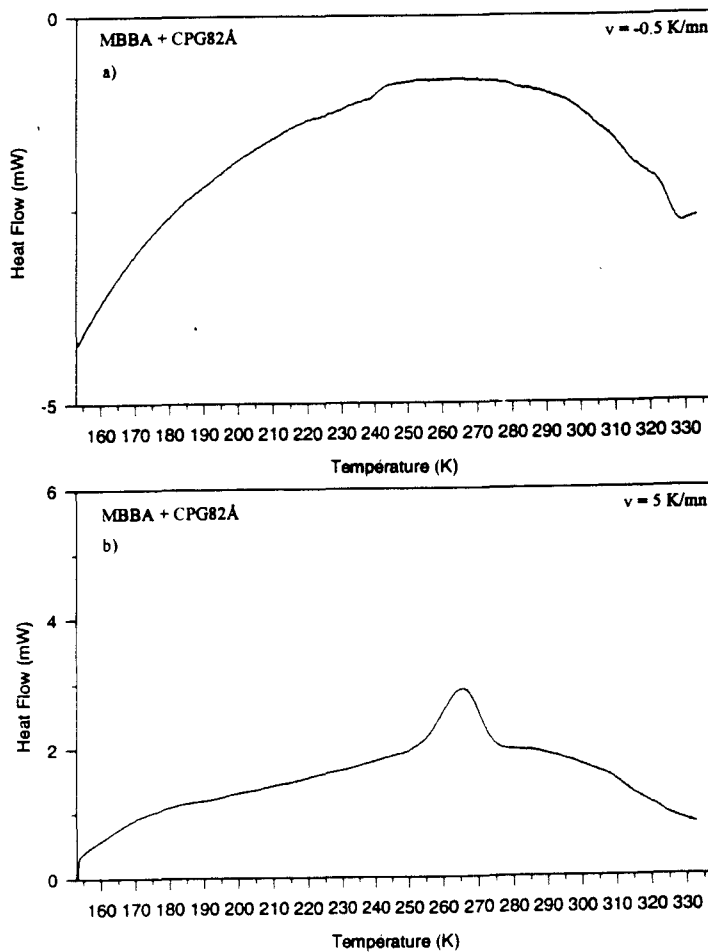


Figure III-38: Thermogrammes de MBBA+CPG82Å

a) descente lente à 0.5K/mn ; b) remontée à 5K/mn .

Le réchauffement à $V_r = 5\text{K/mn}$ après une descente lente à $V_d = 5\text{K/mn}$, donne un thermogramme qui présente une transition vitreuse, un pic de recristallisation, une fusion solide-nématique et un pic endothermique qui correspond à la transition nématique-isotrope (figure III-39). Ce résultat montre que pour des vitesses de refroidissement faibles ($V_d \geq 1\text{K/mn}$) la cristallisation est complètement occultée et que l'échantillon de MBBA+CPG82Å se trempe facilement.

Le décalage des températures de transition par rapport à celles de MBBA non confiné est beaucoup plus importante que dans MBBA156Å et MBBA+CPG337Å.

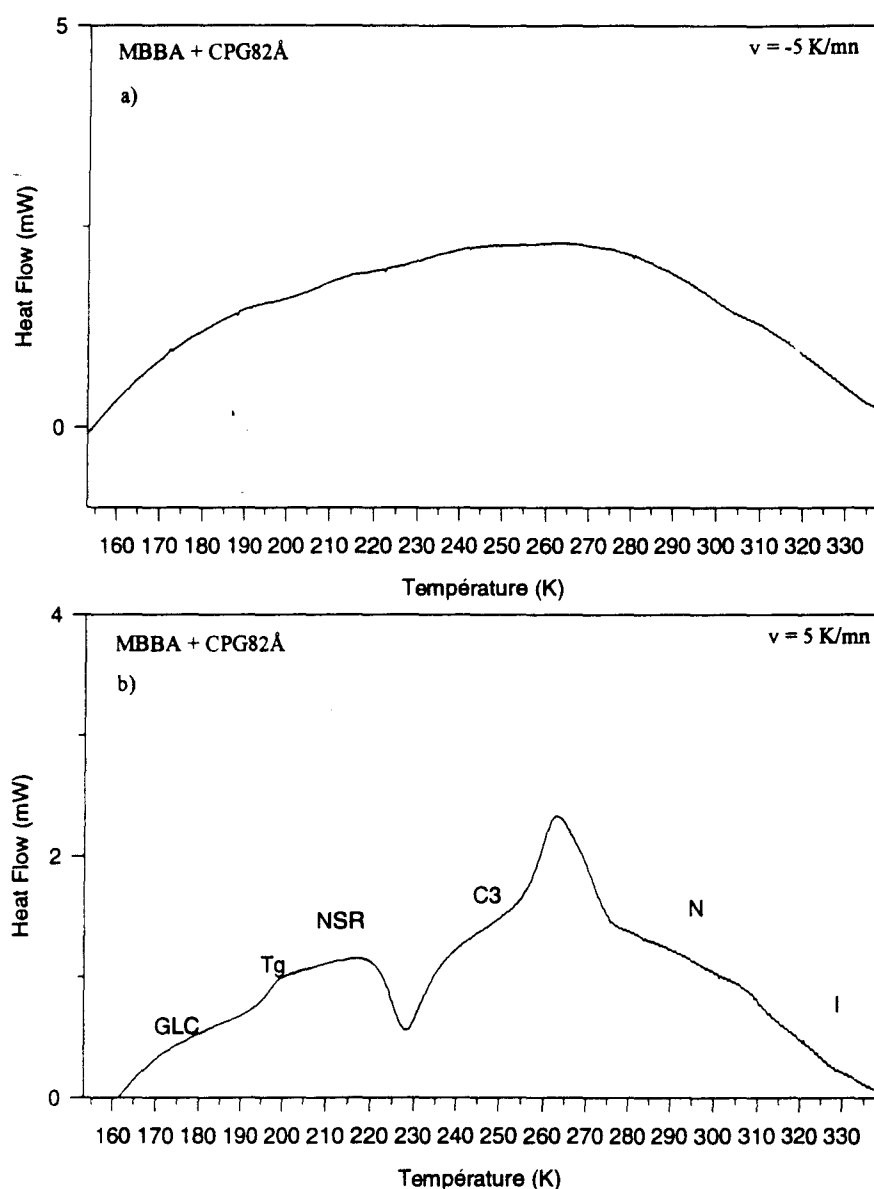


Figure III-39: Thermogrammes de MBBA+CPG82Å

a) descente lente à 5K/mn; remontée à 5K/mn.

d) Effet de la taille des pores sur les températures de transition de phase de MBBA+CPG

Les effets du diamètre des pores, sur les températures de cristallisation de la phase nématique et les températures de transition vitreuse (T_g), de recristallisation dans la phase C3 et de fusion solide-nématique sont montrés sur les figures III-40, III-41, respectivement. Pour MBBA non confiné, le diamètre des pores est, par définition, $d = \infty$. On observe que pour une même vitesse de réchauffement ou de refroidissement, plus le diamètre des pores diminue, plus le décalage des températures de transition de MBBA+CPG par rapport à MBBA non confiné est important. Cet effet est bien visible sur l'évolution des thermogrammes, comme le montre les figures III-42 et III-43. On remarque aussi, que plus la taille des pores diminue, plus les pics s'élargissent. On observe également que pour une même vitesse de refroidissement et de réchauffement, les pics de recristallisation se déplacent légèrement vers les hautes températures, alors que les sauts de chaleur spécifique et les pics endothermiques de fusion solide-nématique se décalent légèrement vers les basses températures lorsqu'on passe de MBBA+CPG82Å à MBBA+CPG337Å.

A partir de ces résultats, on peut dire que le confinement affecte les températures de transition de MBBA introduits dans les CPG. L'importance de cet effet de confinement est fonction de la taille des pores pour une vitesse donnée au cours d'un traitement thermique. De plus, la transition nématique-isotrope dans MBBA+CPG82Å peut être considérée comme une transition continue.

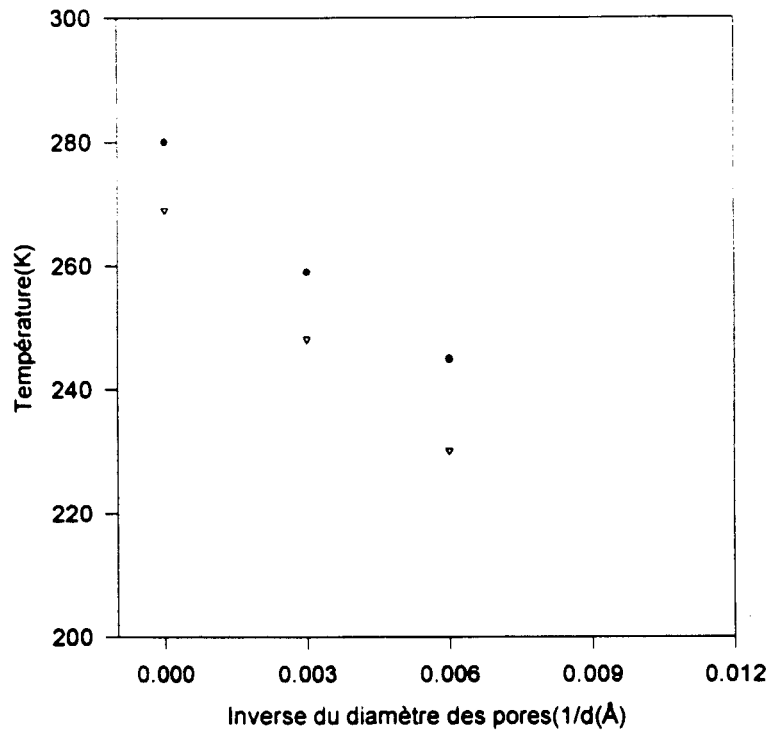


Figure III-40: Variation des températures de cristallisation de la phase nématique en fonction de la taille des pores pour une vitesse de descente:
 ● : $V_d = 5K/mn$, ▽ : $V_d = 10K/mn$

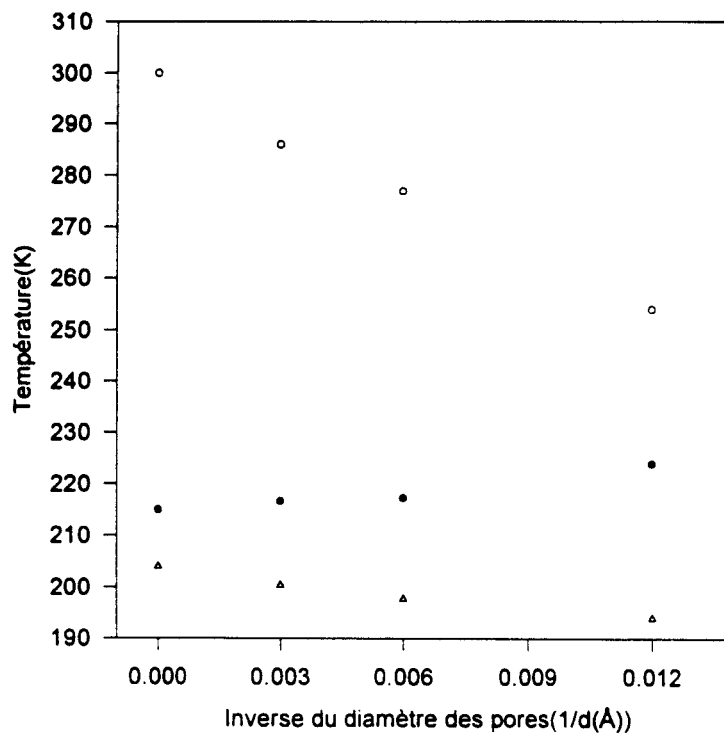


Figure III-41: Variation des températures de transitions en fonction de la taille des pores pour une vitesse de remontée de 5K/mn: △ : transition vitreuse,
 ● : recristallisation dans C3, ○ : fusion solide-nématique

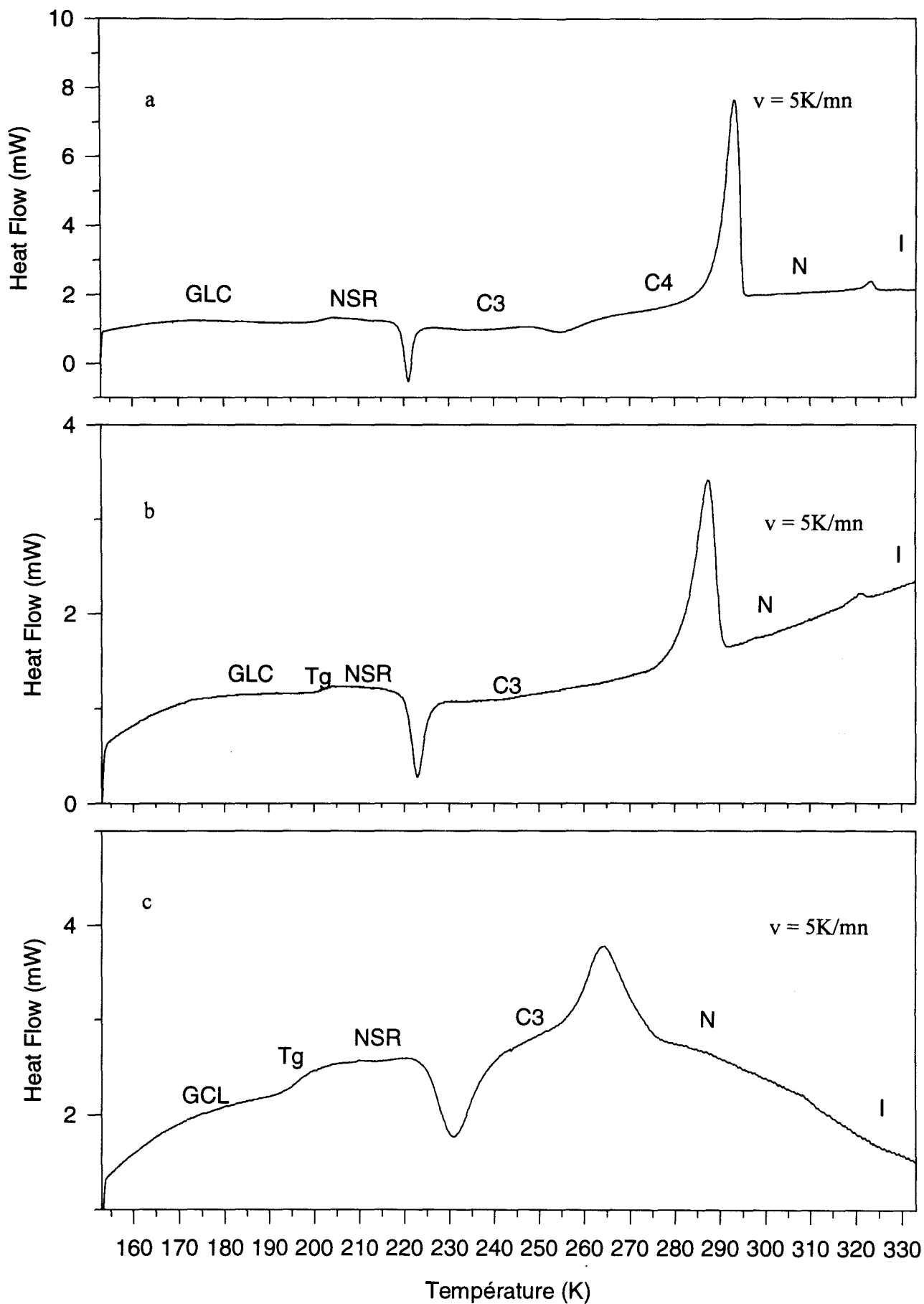


Figure II-42: Thermogrammes de MBBA+CPG obtenus par réchauffement à 5K/mn après trempe: a) MBBA+CPG337Å; b) MBBA+CPG156Å; c) MBBA+CPG82Å.

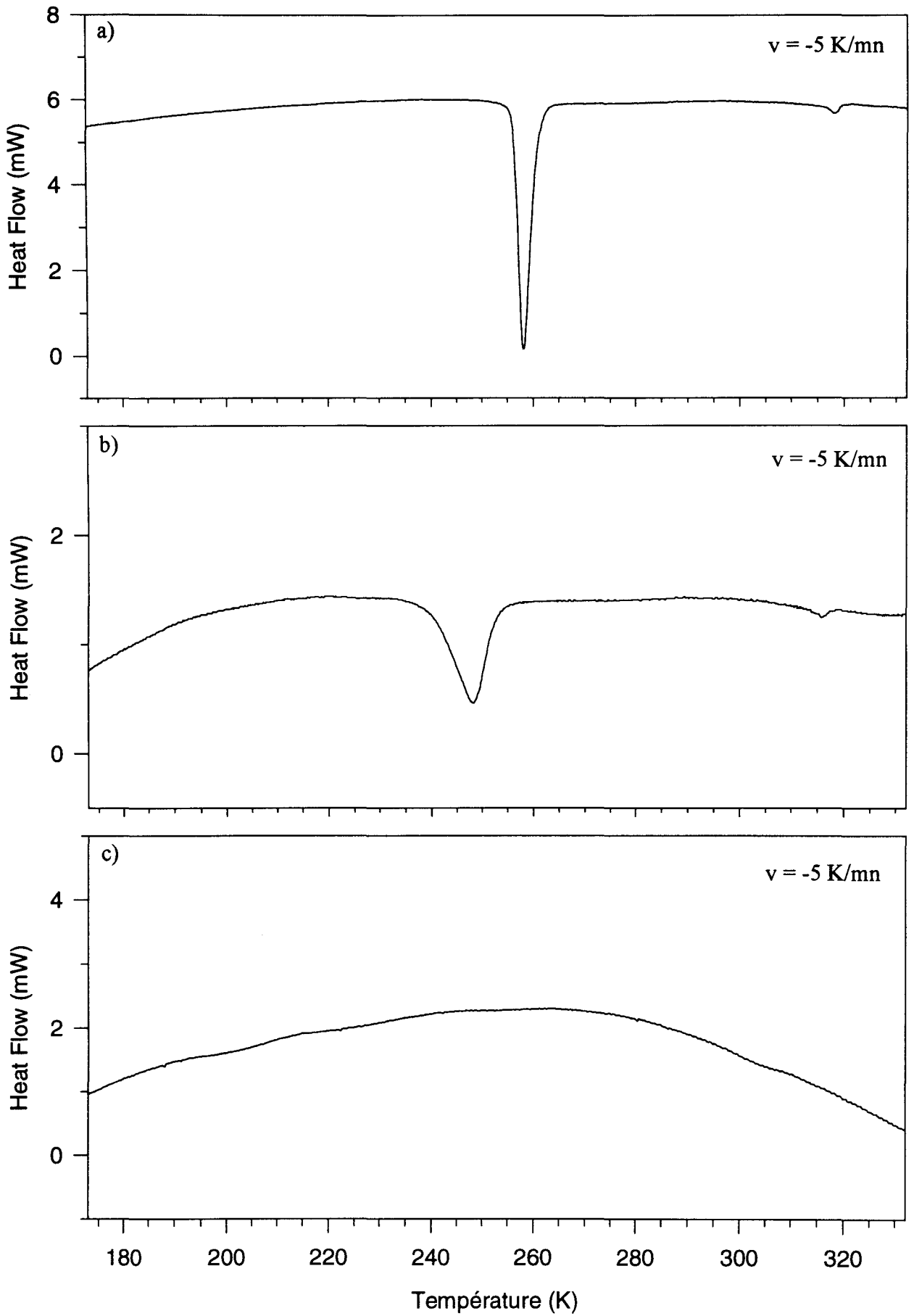


Figure III-43: Thermogrammes de MBBA+CPG obtenus à la descente lente (5K/mn) :

a) MBBA+CPG337Å

b) MBBA+CPG156Å

c) MBBA+CPG82Å

III-4) Etude de l'ordre et de la dynamique moléculaire par RMN du proton de MBBA introduit dans les verres poreux

Introduction.

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons aborder une analyse de l'ordre et de la dynamique moléculaire par RMN de MBBA introduit dans les CPG de tailles différentes (337Å, 156Å et 82Å). De ce fait, nous mesurerons la largeur à mi-hauteur des raies d'absorption et les temps de relaxations Zeeman (T_{1z}) du proton. On montrera clairement l'effet des contraintes de taille finie à la fois sur les transitions de phases et sur les propriétés structurales et dynamiques de MBBA pur. La RMN du proton montre que le confinement a des effets sur l'ordre orientationnel moléculaire au voisinage de la transition de phase nématique - isotrope.

Les spectres de RMN du proton de MBBA+CPG, ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales à l'aide d'un spectromètre de type ASX Bruker, fonctionnant à 100MHz.

III-4-1)- Forme des raies d'absorption RMN du proton et ordre moléculaire.

L'acquisition des raies de résonance du proton de MBBA confiné dans les micro cavités (CPG), a été effectuée dans le domaine de température correspondant aux phases isotrope, nématique et solides du produit pur (de 350K à 110K). Les spectres des trois échantillons de MBBA+CPG, sont représentés sur la figure III-44.

Dans le domaine des hautes températures ($T > 310K$) ces spectres ne présentent plus ni la structure de la phase isotrope, ni celle de la phase nématique, si on les compare à ceux de MBBA non confiné. Ils sont caractérisés par deux raies de résonance dont la largeur spectrale est de l'ordre de 300Hz à mi-hauteur. Le spectre de RMN composé de raies étroites ($\approx 10Hz$), caractéristique de la phase isotrope de MBBA non confiné, n'a jamais été observé même à 350K. Par analogie avec le spectre de MBBA pur, nous avons effectué l'assignement des raies

en nous basant sur la position des pics. Le pic observé à 7 ppm peut être attribué aux protons des noyaux benzéniques et du méthine, tandis que les protons du groupe méthoxy et de la chaîne n-butyle résonnent à 2 ppm.

Sur les spectres enregistrés lors d'une descente lente en température (figure III-44), on observe un élargissement des raies ainsi que la disparition de la structure précédemment observée à plus haute température. Les spectres sont maintenant caractérisés par un seul pic plus large et de forme Lorentzien. Si on continue à refroidir lentement le système, en dessous d'une certaine température, qui varie en fonction de la taille des pores, on retrouve le spectre RMN de forme Gaussien caractéristique d'un échantillon solide en poudre.

Dans le but de relier ces résultats avec ceux obtenus en DSC et Diffraction X, nous avons étudié l'évolution en température de la largeur de raie à mi-hauteur (figure III-45). Dans le domaine de température où MBBA non confiné est isotrope, la largeur à mi-hauteur de MBBA introduit dans les CPG est indépendante de la température. Cette largeur reste importante (300Hz) si on la compare à celle observée dans la phase isotrope du produit non confiné (≈ 10 Hz). Ce phénomène qui a déjà été observé de nombreuses fois, comme par exemple lors du confinement de 5CB dans vycor [15] confirme la nature aléatoire du réseau des pores dans les CPG. Le confinement d'un cristal liquide fait que la phase haute température n'est pas "réellement" isotrope et qu'il peut subsister un certain ordre d'orientation bien au delà de la transition de phase nématique-isotrope observée sur le produit non confiné. Cet ordre paranématique entraîne un décalage des températures de transitions générées à la fois par les effets de surface et la taille des pores [16, 17, 18]

Pour les pores de plus grand diamètre (CPG337Å) nous avons vu que le polymorphisme de MBBA en milieu confiné est peu différent de celui observé pour MBBA (chapitre I). En particulier lors d'une descente lente on observe clairement une transition de la phase isotrope vers la phase nématique. La température de cette transition de phase est inférieure de environ 8K à celle observée dans MBBA pur. Ce résultat nous permet d'associer l'augmentation de la largeur de raie observée en RMN à 310K (figure III-44) comme étant due

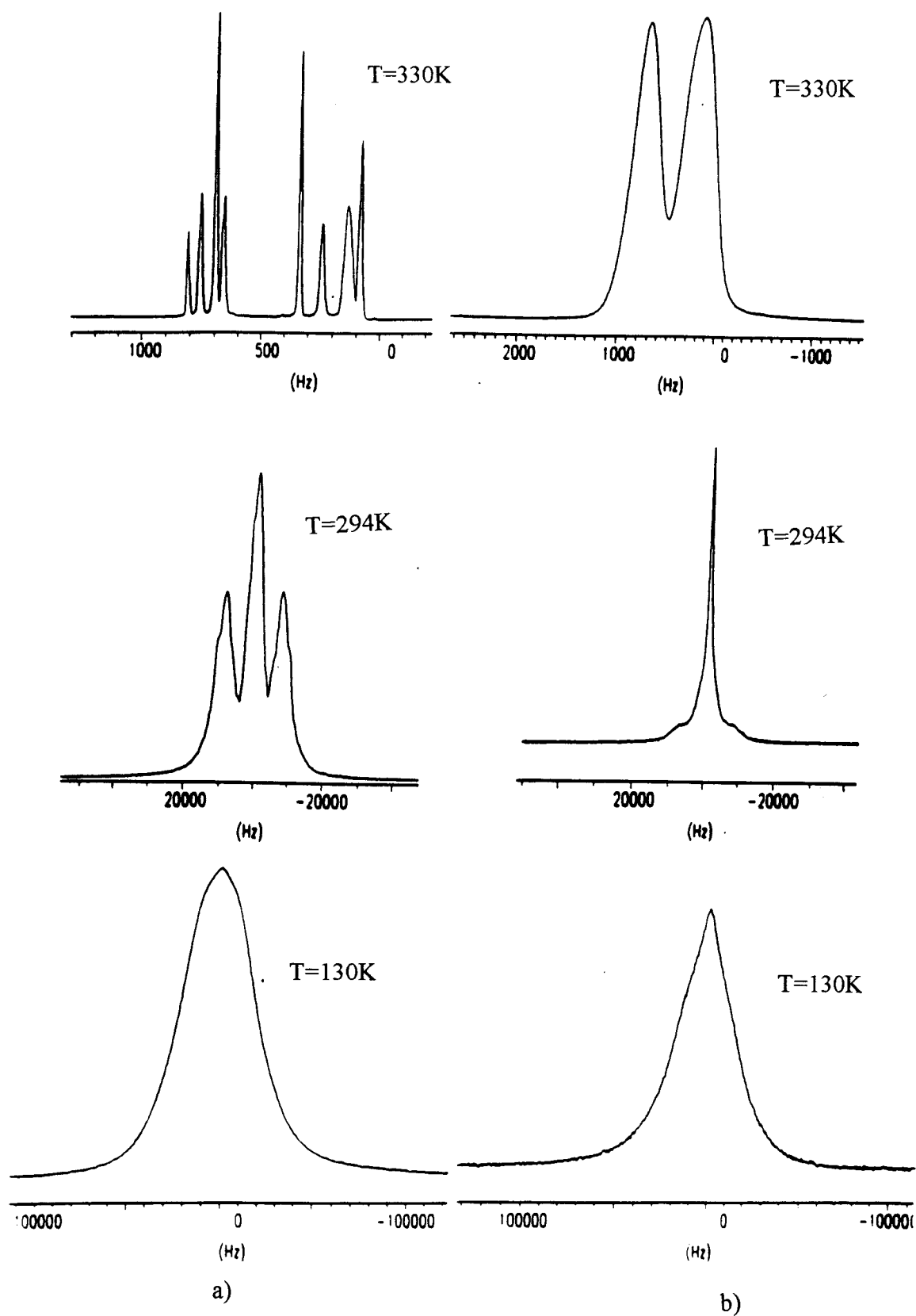


Figure III-44: Spectres de RMN du proton observés au refroidissement "lent", dans MBBA pur et MBBA confiné: a) MBBA pur; b) MBBA+CPG337Å.

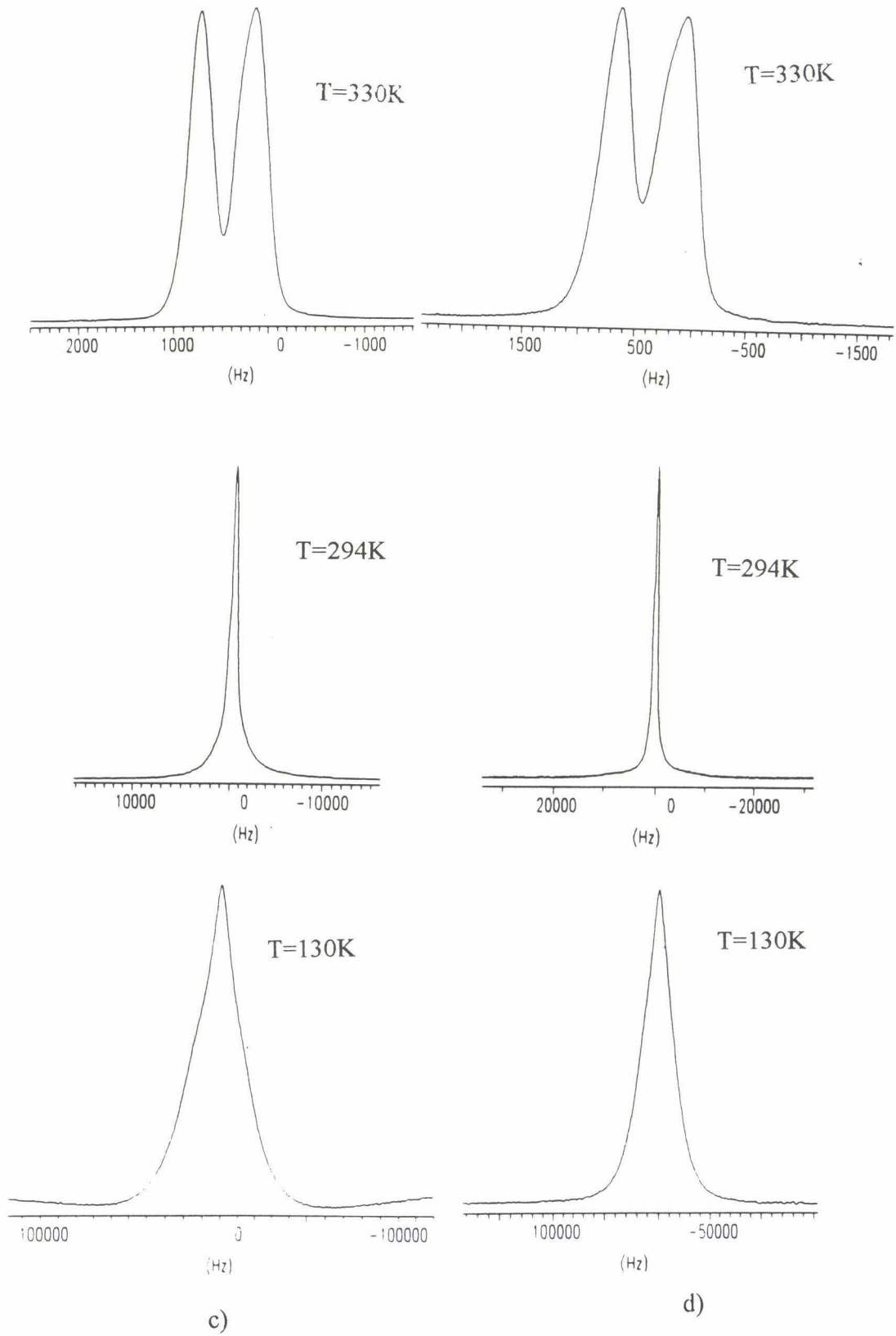


Figure II-44': Spectres de RMN du proton observés au refroidissement "lent", dans MBBA pur et MBBA non confiné: c) MBBA+CPG156Å; d) MBBA+CPG82Å.

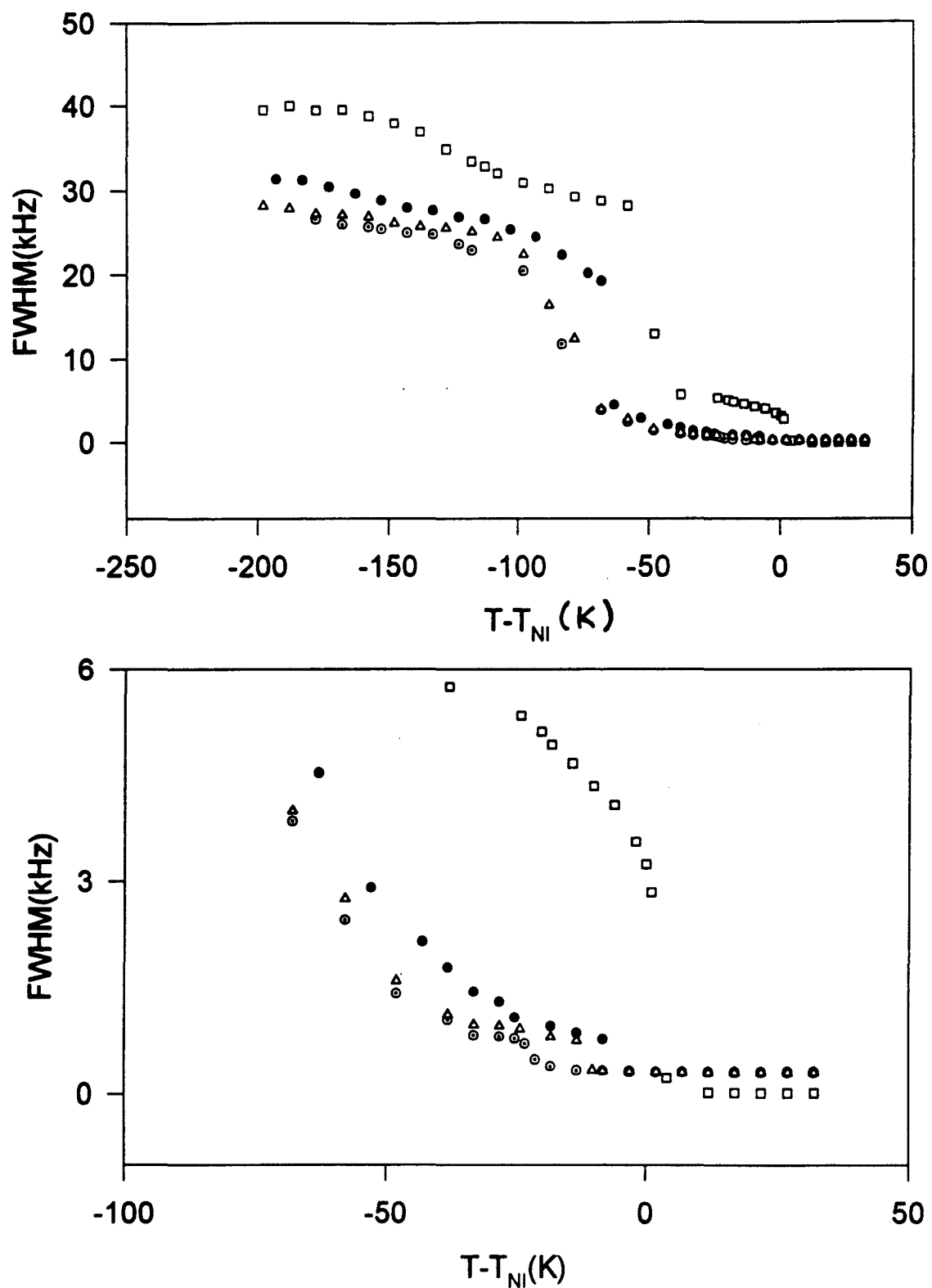


Figure III-45: Evolution en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur de raie de résonance de MBBA+CPG au cours d'un refroidissement lent.

$T_{NI}=318\text{K}$; (\square) MBBA non confiné; (\bullet) MBBA+CPG337Å;

(Δ) MBBA+CPG156Å; (\odot) MBBA+CPG82Å.

à la transition de la phase isotrope vers la phase nématique. Le spectre nématique de MBBA pur en forme de triplet n'a cependant jamais été observé. Ceci est probablement dû au fait que les cavités cylindriques sont orientées au hasard, ce qui par effet de moyenne entraîne un rétrécissement des spectres de RMN.

Les spectres de MBBA confiné dans du CPG156Å présentent un comportement similaire lors d'un refroidissement lent à ceux de MBBA confiné dans du CPG337Å (figure III-45). On remarque que l'élargissement des raies, c'est à dire la transition de la phase isotrope vers la phase nématique intervient à une température légèrement inférieure ($T=308\text{K}$) à celle obtenue pour les pores de plus grand diamètre.

Pour les pores de plus faible diamètre (CPG82Å) la transition nématique-isotrope est observée à 297K. Il semble donc que du fait des contraintes sévères exercées par les pores sur le cristal liquide, on observe un décalage de la température de transition nématique-isotrope. Ce décalage ΔT est négatif ce qui indique que ce sont les effets de taille qui sont les plus importants dans les CPG. Par opposition le cas où $\Delta T > 0$ est observé si les effets d'ancrage sur les surfaces sont dominants [19].

Si on continue à descendre en température on observe dans le cas de MBBA+CPG337Å, une augmentation progressive de la largeur de raie à mi-hauteur à partir de 310K jusqu'à 255K. Vers 250K, elle passe brusquement de 4000Hz à 19200Hz. Suivant les résultats de la DSC et de la Diffraction X cette discontinuité de la courbe traduit certainement le passage de la phase nématique, dont l'étendue est approximativement de 60K, vers la phase solide (C6). Entre 250K et 125K, la courbe d'évolution avec la température de la largeur de raie à mi-hauteur présente une allure similaire à celle de MBBA non confiné. Vers 185K, on observe un changement de pente correspondant probablement à la transition de C6 vers C5.

Sur les courbes représentatives de l'évolution avec la température de la largeur de raie à mi-hauteur de MBBA+CPG156Å et MBBA+CPG82Å, on n'observe pas de discontinuité correspondant à la transition vers les phases solides C6-C5. Cependant de par l'augmentation importante et continue de la largeur de raie on peut dire qu'il y a une transition vers une phase cristalline et que la température de cette transition diminue en même temps que la taille des pores.

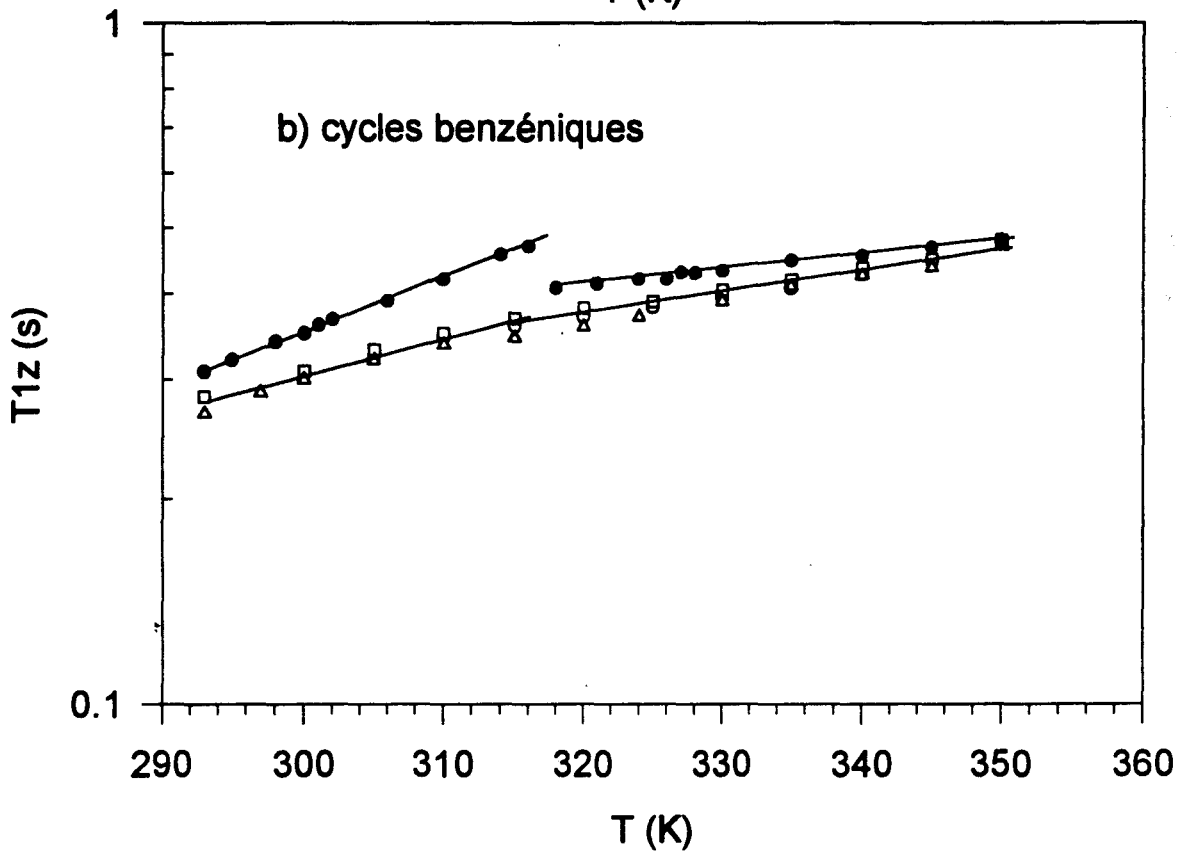
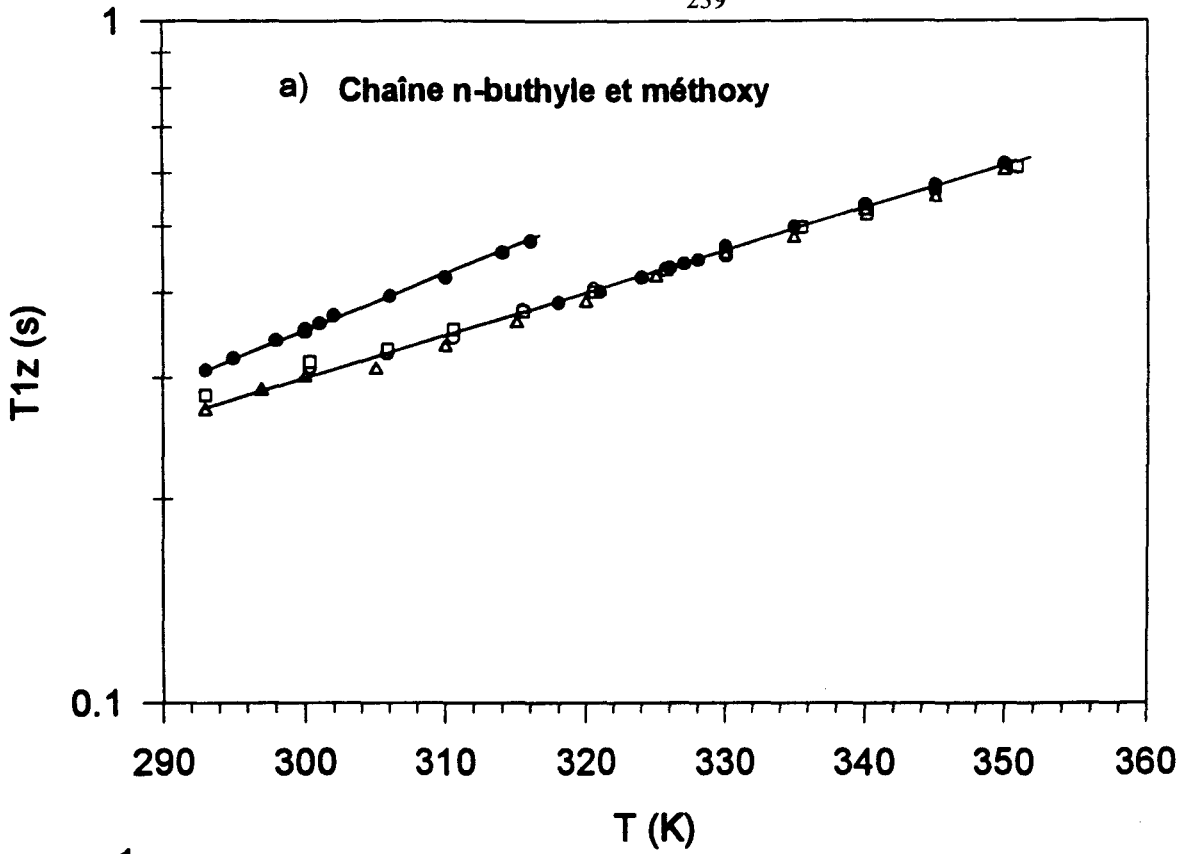


Figure III-46: Evolution avec la température du temps de relaxation T_{1z} de MBBA+CPG dans le domaine correspondant à la phase isotrope de MBBA non confiné:
 (●) MBBA non confiné; (□) MBBA+CPG337Å; (○) MBBA+CPG156Å;
 (Δ) MBBA+CPG82Å.

III-4-2)-Analyse des temps de relaxation spin-réseau T_{1z}

Les mesures des temps de relaxation spin-réseau T_{1z} en fonction de la température $T(130K < T < 350K)$ ont été effectuées au moyen du spectromètre ASX100 Bruker, en utilisant soit la séquence d'impulsion Inversion-Recuperation $[(\pi, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)]$; soit la séquence d'impulsion de Saturation-recupération $[(\frac{\pi}{2}, 0), \tau, (\frac{\pi}{2}, 0)]_n$ selon la valeur de la vitesse de relaxation dans une phase donnée.

a) Domaine correspondant à la phase isotrope de MBBA

Les courbes d'évolution en température des T_{1z} des protons du groupe méthoxy et de la chaîne n-butyle des trois échantillons de MBBA+CPG, sont représentées dans la figure III-46-a. Celles des protons attribués aux noyaux aromatiques et du méthine sont données dans la figure III-46-b. Elles montrent que les valeurs des T_{1z} varient linéairement en fonction de la température et sont indépendantes de la taille des pores. Le confinement d'un cristal liquide dans une cavité cylindrique n'affecte pas le T_{1z} dans une phase isotrope. Ce résultat est très différent de celui observé si on confine un cristal liquide ou un liquide dans une sphère car dans ce cas on observe un ralentissement important des mouvements moléculaires [20, 21]. Contrairement à MBBA pur il n'y a pas de discontinuité de la courbe expérimentale à la transition isotrope-nématique.

Pour les protons des noyaux benzéniques et du méthine on observe une légère différence de la pente de la courbe $\ln T_{1z} = f(\frac{10^3}{T})$ ($E_a=926K$) par rapport à MBBA non confiné ($E_a = 1060K \approx 2Kcal/mole$). Celle-ci est identique à celle mesurée dans la phase isotrope pour les protons de la chaîne -n butyle et du méthoxy.

b) Domaine de température correspondant à la phase orientée de MBBA.

Les courbes d'évolution en température des temps de relaxation des trois échantillons confinés pour le domaine de température dans lequel MBBA est normalement nématique (de

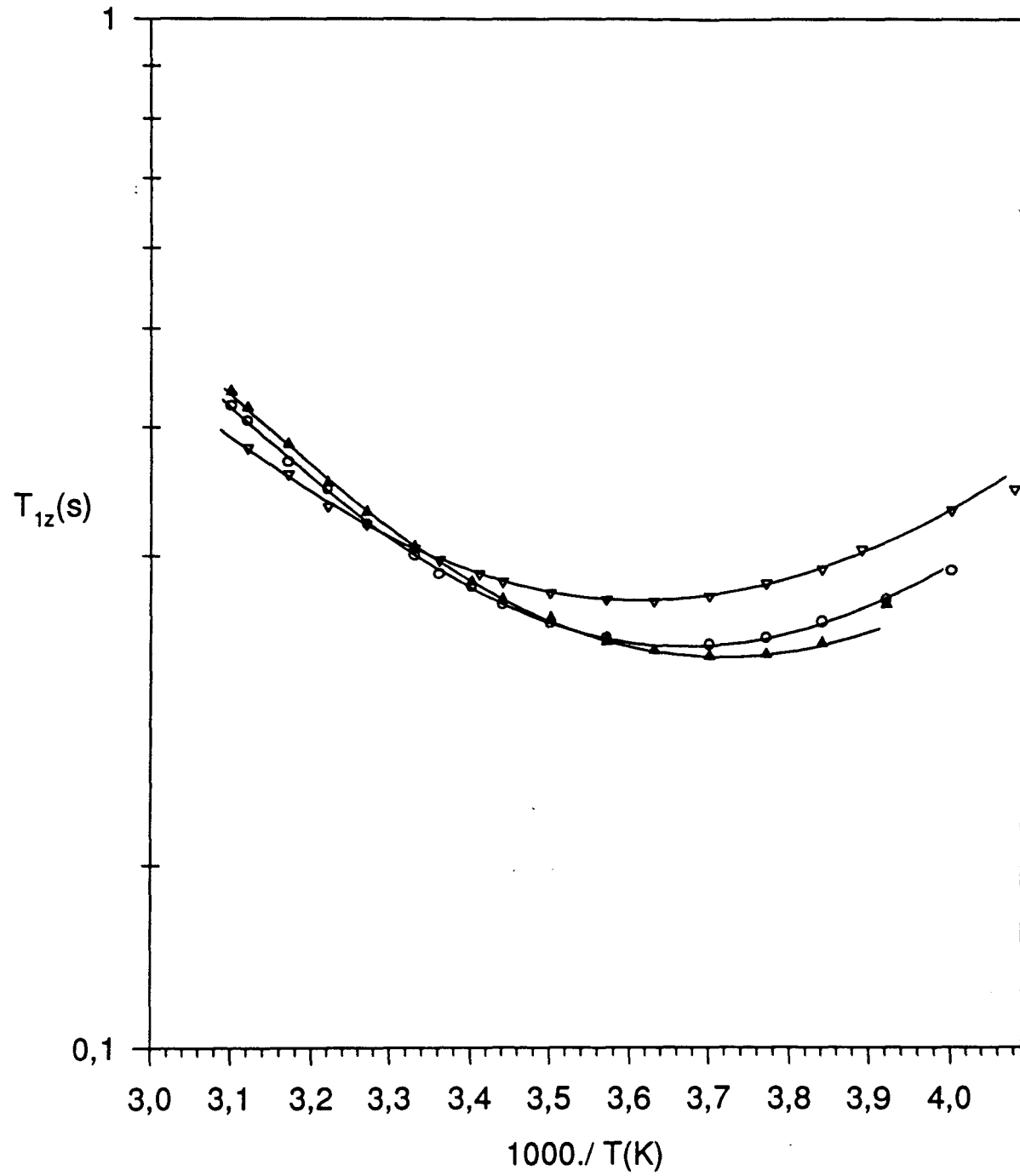


Figure III-47: Evolution en fonction de la température des T_{1z} en RMN du proton de MBBA+CPG dans la phase nématique:

(▽) MBBA+CPG82Å; (○) MBBA+CPG156Å; (▲) MBBA+CPG337Å

293K à 316K) sont représentés sur les figures III-46-a et III-46-b. Les T_{1z} sont très faiblement dépendants de la taille des pores et inférieurs à ceux de MBBA non confiné.

Entre 293K et 255K, les courbes (figure III-47) présentent un minimum observé à 267K, 270K et 275K respectivement pour MBBA+CPG337Å, +CPG156Å et +CPG82Å. L'amplitude de ces minima augmente avec la taille des pores; elle vaut 0.23s pour MBBA+CPG337Å, 0.24s pour MBBA+CPG156Å et 0.27s pour MBBA+CPG82Å.

L'existence d'un minimum dans la phase nématique permet de déterminer les paramètres dynamiques de cette phase. Cette détermination est rendue possible par le fait que le confinement de MBBA dans les CPG induit un retard sur le passage de la phase nématique à la phase cristalline. Les meilleurs affinements réalisés avec le modèle BPP sont représentés sur la figure III-47. Les temps de résidences obtenus dans la phase nématique sont rassemblés dans le tableau III-1. On remarque que ce temps varie peu en fonction de la taille des pores, pour les pores de plus faible diamètre (figure III-48). Par contre on observe un changement important pour le produit confiné dans les CPG82Å.

On peut donc penser qu'il existe une taille critique à partir de laquelle la dynamique intramoléculaire est fortement influencée par le degré de confinement.

Phases	Type d'échantillon	$\Delta M_2 (G^2)$	Ea(K)	$\tau_0 (s)$
N	MBBA+ CPG337Å	$3.9(\pm 0.05)G^2$	1890(± 74)K $\approx 3.75\text{Kcal/mole}$	$0.802 \times 10^{-12} s$ ($\pm 0.193 \times 10^{-12}$)
N	MBBA+ CPG156Å	$3.77(\pm 0.1)G^2$	1990K(± 45) $\approx 3.9\text{Kcal/mole}$	$0.615 \times 10^{-12} s$ ($\pm 0.103 \times 10^{-12}$)
N	MBBA+ CPG82Å	$3.4(\pm 0.1)G^2$	2070K(± 6) $\approx 4.1\text{Kcal/mole}$	$0.579 \times 10^{-12} s$ ($\pm 0.1 \times 10^{-13}$)

Tableau III-1: Valeurs des paramètres dynamiques τ_0 , ΔM_2 et Ea de MBBA+CPG dans la phase nématique (N).

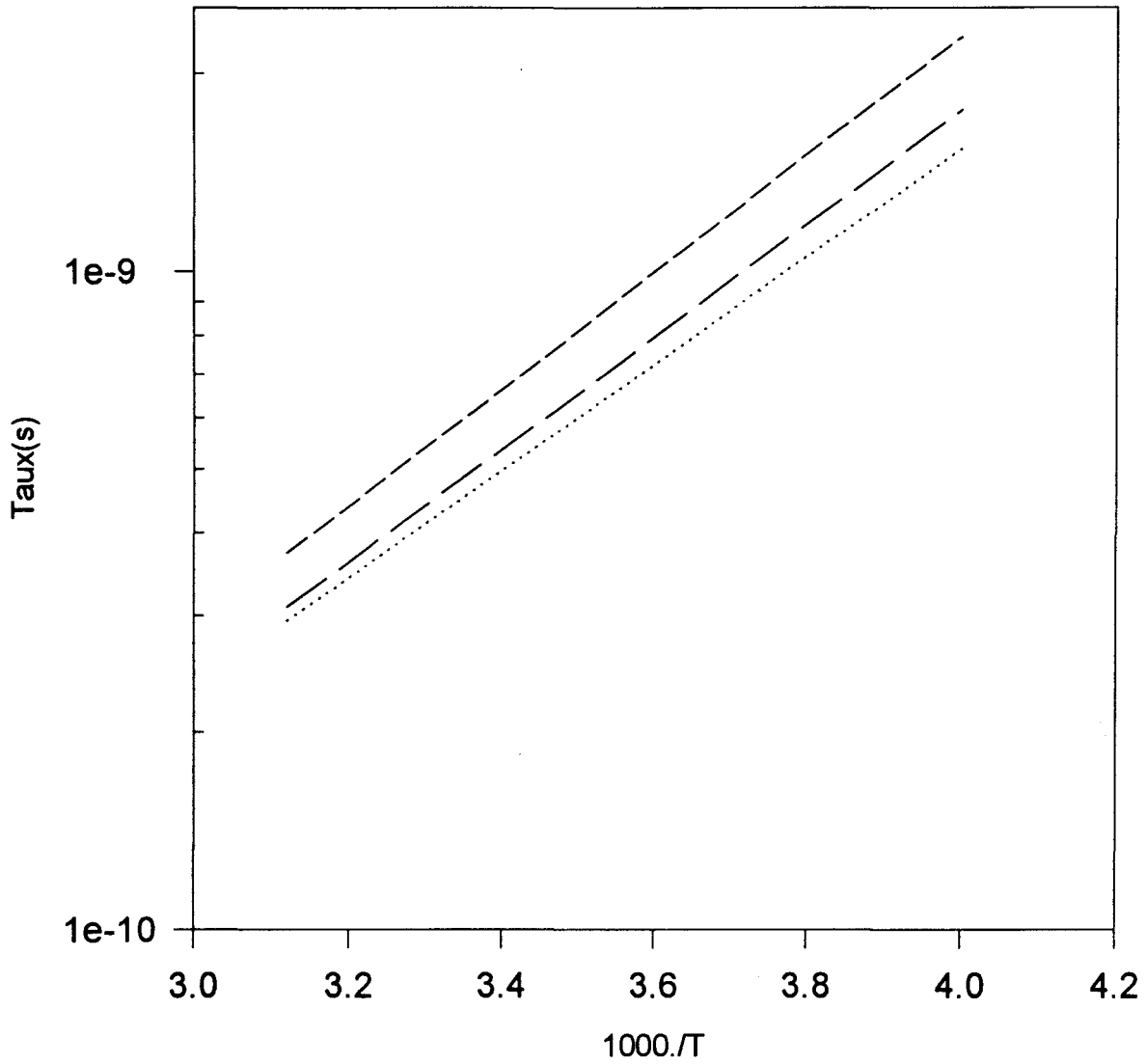


Figure III-48: Evolution avec la température des temps de résidence dans la phase nématique

de MBBA+CPG:

(---) 82Å; (- -) 156Å; (.....) 337Å.

c) Phases solides obtenues au cours du refroidissement lent ou par paliers.

Les courbes d'évolution avec la température de T_{1z} des trois échantillons de MBBA+CPG et de MBBA non confiné sont représentées dans la figure III-49. Dans cet intervalle de température ($200K < T < 110K$) les courbes $T_{1z} = f(10^3/T)$ présentent un minimum dont l'amplitude et la position varie en fonction de la taille des pores. Comme nous l'avons supposé pour MBBA, ce minimum peut être associé à la rotation des méthyls autour de leur axe d'ordre 3.

Dans le cas de MBBA+CPG337Å, on observe une discontinuité de la courbe à 250K. Elle indique probablement la transition de la phase nématique vers la phase C6. Entre 250K et 120K, la courbe d'évolution en température de T_{1z} présente une allure similaire à celle de MBBA non confiné. On observe le passage de la phase C6 vers la phase C5 à environ 200K. Le décalage de la température de transition de la phase C6 vers la phase C5 par rapport à la transition C6→C5 de MBBA non confiné peut être estimé à $\Delta T = 5K$.

Dans la phase C6, la courbe expérimentale ne comporte aucun minimum. La valeur de l'énergie d'activation ($E_a = 774K \approx 1.54Kcal/mole$) est très différente de la barrière que doit franchir la molécule de MBBA non confiné ($E_a = 1630K \approx 3.24Kcal/mole$) pour se réorienter.

Dans la phase C5, on observe un minimum à $T = 145K$ ($T_{1zmin} = 0.25s$) (figure III-49). L'utilisation du modèle de diffusion rotationnelle isotrope (BPP) pour ajuster la courbe expérimentale des T_{1z} a donné les résultats suivants:

$$\Delta M_2 = 3.6G^2$$

$$\tau = 0.817 \times 10^{-11} (\pm 0.613 \times 10^{-12})s$$

$$E_a = 700K (\approx 1.4Kcal/mole)$$

Comme pour MBBA, il est possible d'affiner les résultats expérimentaux correspondant à ces deux phases en utilisant un modèle à deux temps de résidence.

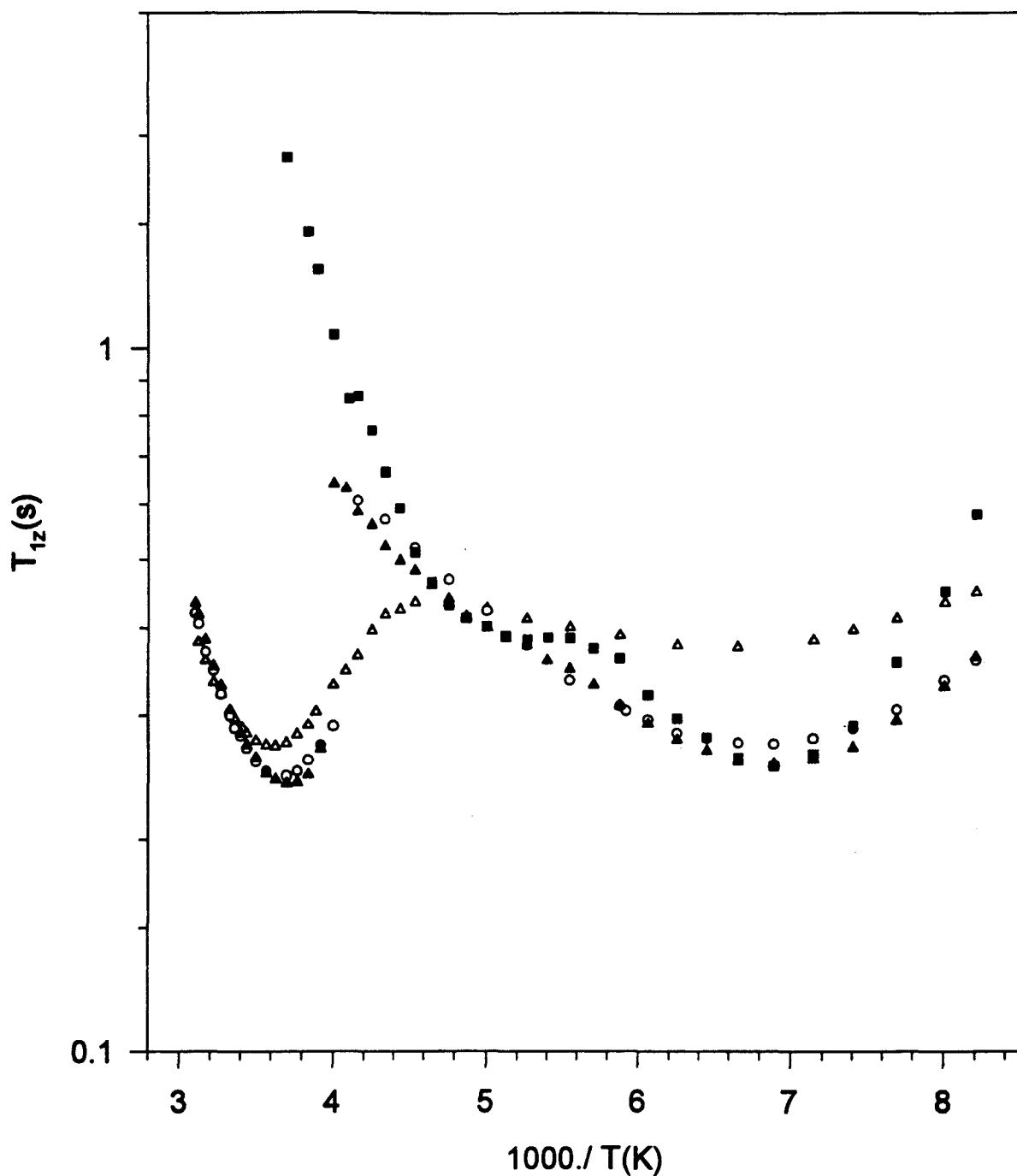


Figure III-49: Dépendance en température de T_{1z} en RMN du proton de MBBA+CPG dans les phases obtenues à la descente lente.

(Δ) MBBA+CPG82Å; (\circ) MBBA+CPG156Å; (\blacktriangle) MBBA+CPG3337Å;
 (\blacksquare) MBBA non confiné.

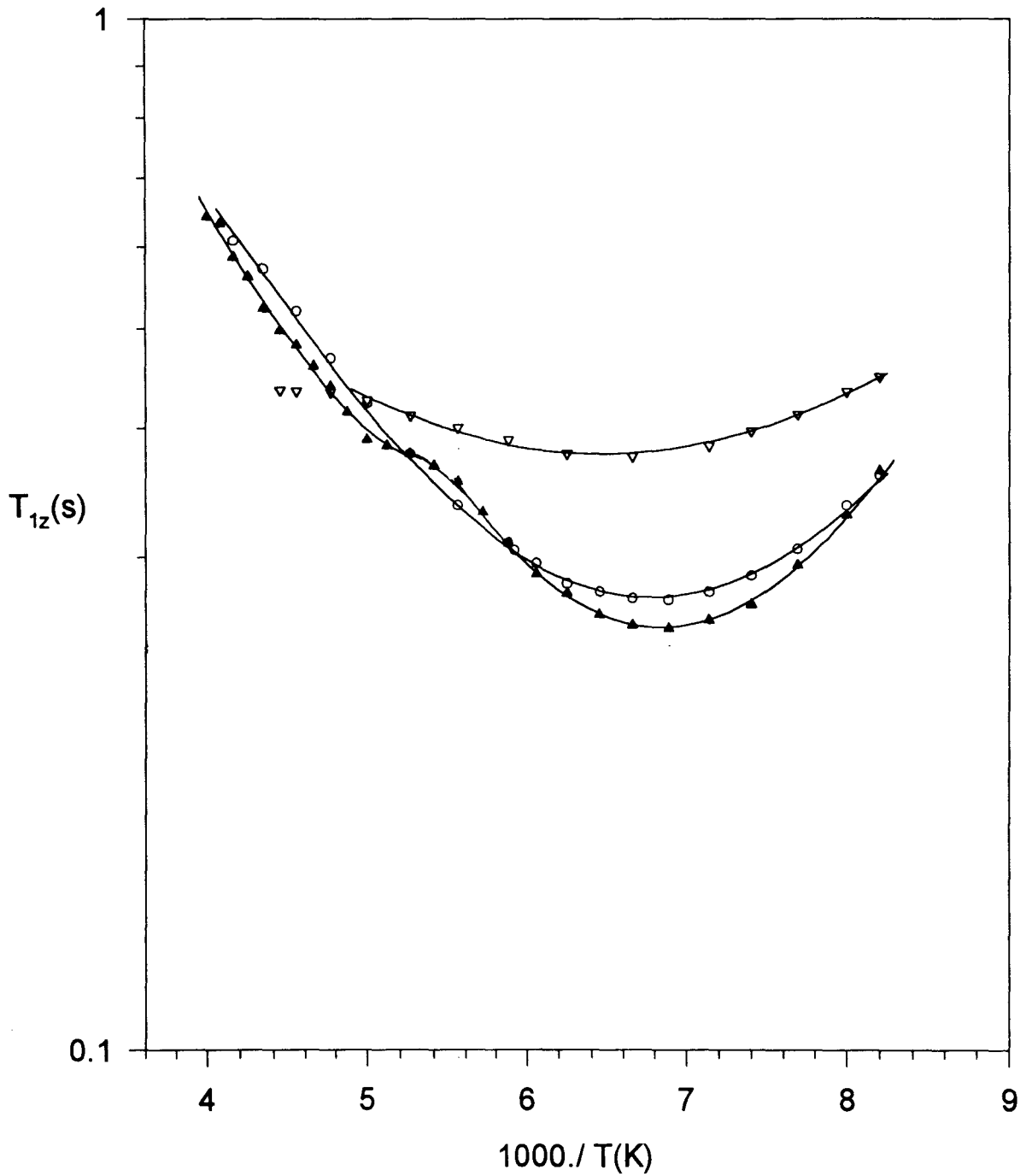


Figure III-50: Temps de relaxation spin-réseau (T_{1z}) en RMN du proton de MBBA+CPG mesurés dans les phases obtenues à la descente lente:

(▽) MBBA+CPG82Å; (○) MBBA+CPG156Å; (▲) MBBA+CPG337Å.

L'affinement est parfait et les paramètres obtenus sont:

$$\text{Phase C6} \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 0.894 G^2 \\ \tau_0 = 0.325 \times 10^{-11} (\pm 0.198 \times 10^{-11}) s \\ E_a = 1240 K (\pm 148) \approx 2.46 \text{ Kcal / mole} \end{array} \right.$$

$$\text{Phase C5} \left\{ \begin{array}{l} \Delta M_2 = 3.51 G^2 \\ \tau_0 = 0.376 \times 10^{-11} (\pm 0.912 \times 10^2) s \\ E_a = 794 K (\pm 20) \approx 1.57 \text{ Kcal / mole} \end{array} \right.$$

Sous l'effet du confinement l'énergie d'activation est réduite dans les 2 phases par approximativement un facteur 3/2 par rapport à celles obtenues précédemment pour MBBA.

Dans le cas de MBBA+CPG156Å, la courbe d'évolution en température de T_{1z} présente une discontinuité à $T=240K$. En accord avec l'important élargissement des raies observées à cette température ce gap correspond probablement à la transition de la phase nématique vers une phase solide. Celle-ci a donc lieu avec un retard de $\approx 15K$ par rapport à MBBA non confiné. Entre 240K et 120K, contrairement à MBBA+CPG337Å, on observe aucune discontinuité des valeurs de T_{1z} , témoin de la transition C6→C5. La courbe $T_{1z}=f(T)$ présente dans cet intervalle un minimum à 145K dont l'amplitude est légèrement différente de celle observée pour MBBA+CPG337Å et MBBA non confiné. L'affinement de la courbe expérimentale avec un modèle BPP a conduit aux résultats suivants:

$$\Delta M_2 = 3.37 (\pm 0.03) G^2$$

$$\tau_0 = 0.187 \times 10^{-10} (\pm 0.12 \times 10^{-11}) s$$

$$E_a = 585 K \approx 1.16 \text{ Kcal/mole}$$

L'accord avec les résultats expérimentaux est très bon (figure III-50), ce qui montre que contrairement au cas précédent le modèle à un seul temps de résidence est suffisant pour analyser les résultats. On peut penser que ce résultat traduit le fait que pour des pores de cette taille la phase C6 qui présente habituellement un mouvement de grande amplitude n'existe plus.

Contrairement aux courbes précédentes, l'évolution en température des T_{1z} de MBBA+CPG82Å, représentée lors d'une descente lente (figure III-49), est continue dans la zone où existe habituellement les transitions de phases N→C6 et C6→C5 (de 110K à 320K). En basse température on observe un minimum à 155K d'amplitude 0.37s. Cette valeur est très différente de celle obtenue pour les pores de taille plus importante. L'absence de discontinuité, dans les valeurs de T_{1z} , rend difficile l'identification par RMN des phases enregistrées lors de la descente lente(ou par paliers). Cependant, si on se réfère aux résultats de Diffraction des rayons X et de DSC, le traitement thermique appliqué en RMN, doit conduire à la phase C₃ vers 220K.

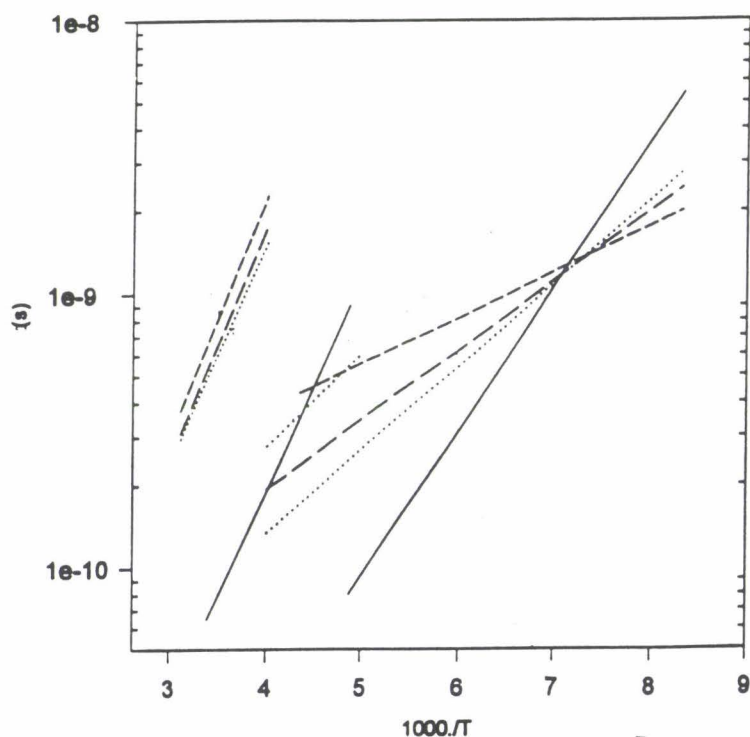


Figure III-51: Evolution avec la température des temps de résidence dans les phases obtenues à la descente lente de MBBA+CPG:

(—) MBBA non confiné; (---) 82Å; (— —) 156Å; (·····) 337Å.

Les résultats de l'affinement de la courbe expérimentale par le modèle BPP dans le domaine de température allant de 120K à 230K sont:

$$\Delta M_2 = 2.44 \text{ G}^2$$

$$\tau_0 = 0.814 \times 10^{-10} (\pm 0.664 \times 10^{-11})$$

$$E_a = 385(\pm 8)\text{K} \approx 0.76\text{Kcal / mole}$$

Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues pour la phase C3 de MBBA. Les courbes d'évolution en fonction de la température des temps de corrélation pour une descente lente en température sur les trois échantillons sont représentées sur la figure III-51. On observe une variation importante des paramètres dynamiques en milieux confinés. En particulier l'énergie d'activation diminue progressivement au fur et à mesure que la taille des pores diminuent.

d) Phase trempée C0.

Dans la phase gelée C₀, les courbes d'évolution en température des T_{1z} des trois échantillons sont représentée dans la figure III-52.

Pour les trois échantillons il apparaît un minimum dans la gamme de température étudiée. Les amplitudes de ces minima augmentent avec le degré de confinement:

	T _{min} (K)	T _{1z} (min)(s)
MBBA	150	0.27
MBBA+CPG337Å	145	0.17
MBBA+CPG156Å	141	0.188
MBBA+CPG82Å	135	0.195

On remarque que plus la taille des pores diminue, plus le minimum se décale vers les basses températures et plus son amplitude augmente. En utilisant le modèle BPP pour l'analyse des courbes de relaxation, on obtient les paramètres dynamiques associés à la rotation des méthyles (Tableau III-2). On remarque que l'énergie d'activation diminue légèrement au fur et à mesure que le degré de confinement augmente. Les temps de résidence obtenus sont représentés sur la

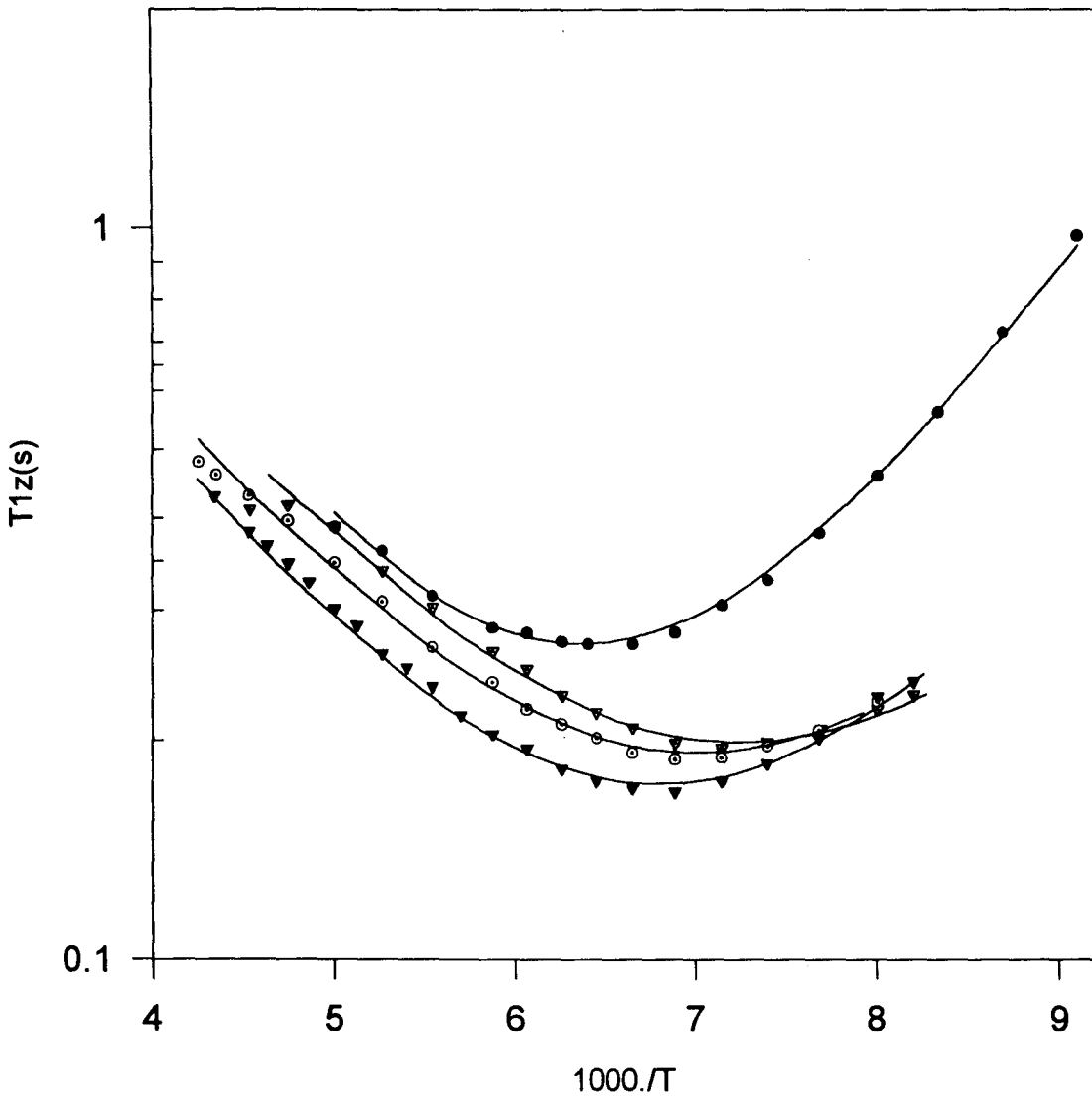


Figure III-52: T_{1z} en RMN du proton de MBBA+CPG dans les phases trempées (C0).

(▼) MBBA+CPG337Å; (○) MBBA+CPG156Å; (▽) MBBA+CPG82Å;

(●) MBBA non confiné.

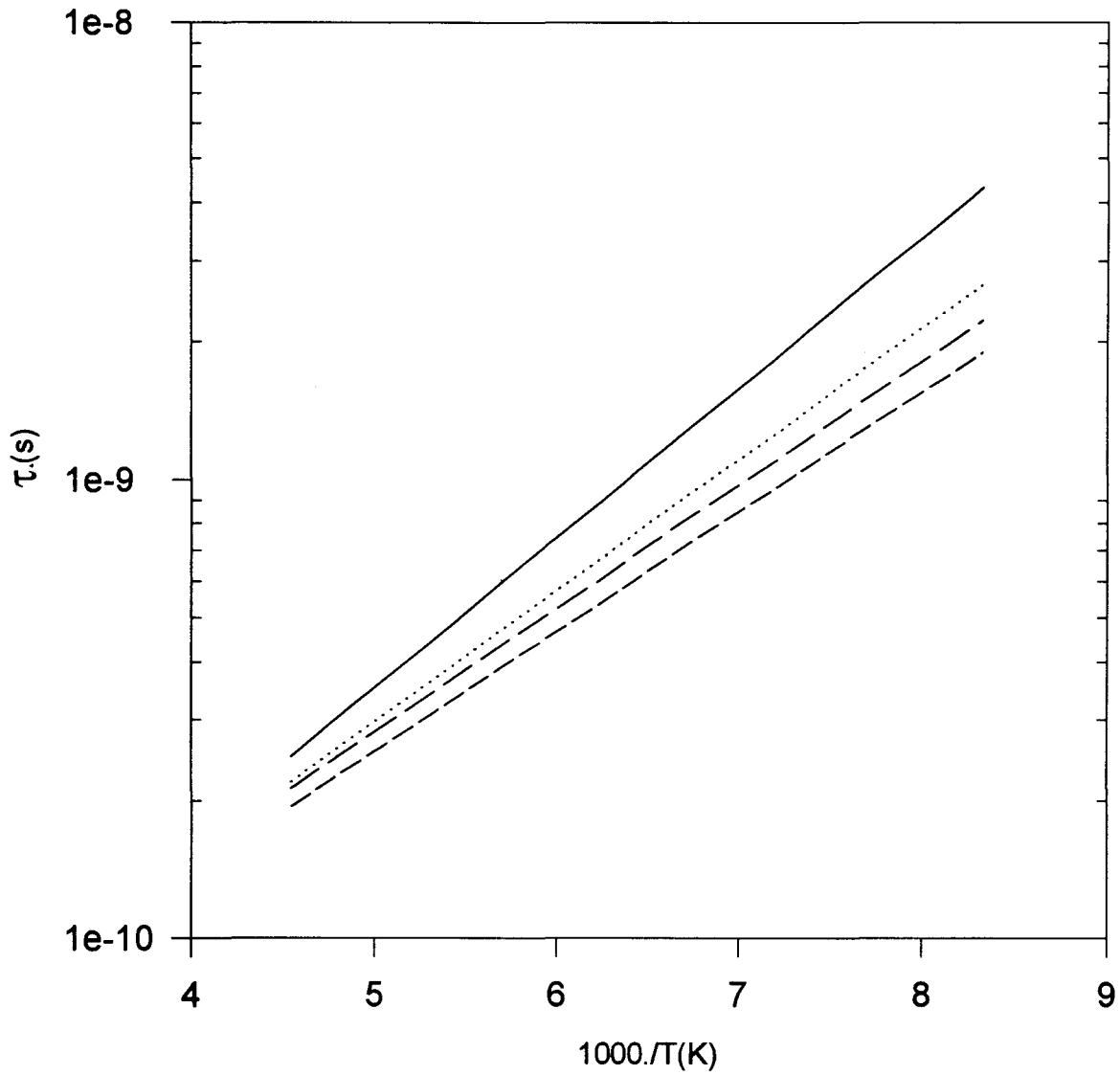


Figure III-53: Dépendance en température des temps de corrélation dans les phases trempées de MBBA+CPG

(—) MBBA non confiné; (····) MBBA+CPG337Å; (— —) MBBA+CPG156Å;
 (---) MBBA+CPG82Å.

figure III-53. On observe que le confinement entraîne une légère diminution du temps de résidence et donc une augmentation de la fréquence du mouvement. Cette variation est d'autant plus importante que la taille des pores est faible.

Phase	Type d'échantillon	$\Delta M_2 (G^2)$	Ea(K)	$\tau_0 (s)$
C0	MBBA+ CPG337Å	$5.3(\pm 0.03)G^2$	$659(\pm 8)K$ $\approx 1.3 \text{Kcal/mole}$	$0.11 \times 10^{-10} s$ $(\pm 0.566 \times 10^{-12})$
C0	MBBA+ CPG156Å	$4.8(\pm 0.04)G^2$	$620(\pm 12)K$ $\approx 1.23 \text{Kcal/mole}$	$0.127 \times 10^{-10} s$ $(\pm 0.88 \times 10^{-12})$
C0	MBBA+ CPG82Å	$4.6G^2$	$602(\pm 8)K$ $\approx 1.2 \text{Kcal/mole}$	$0.126 \times 10^{-10} s$ $(\pm 0.67 \times 10^{-12})$

Tableau III-2: Valeurs des paramètres dynamiques τ_0 , ΔM_2 et Ea dans la phase trempée (C0) de MBBA+CPG

e) Cas des phases enregistrées au réchauffement de la phase trempée.

En ce qui concerne le MBBA+CPG337Å, le réchauffement lent de la phase gelée C0, doit conduire vers 250K à la phase C4. La courbe d'évolution en température des T_{1Z} dans cette phase est représentée dans la figure III-54. On observe un minimum de T_{1Z} associé à la rotation des méthyls à 160K, dont l'amplitude est légèrement réduite (0.21s) par rapport à MBBA non confiné (0.23s à 160K), tout en étant différente de celle obtenue dans la phase trempée (0.17s). Ce résultat corrobore le fait que le système a transité dans une phase différente. L'analyse de la courbe expérimentale avec le modèle BPP a donné les résultats suivants:

$$\Delta M_2 = 4.37(\pm 0.02)G^2$$

$$\tau_0 = 0.11 \times 10^{-10} (\pm 0.46 \times 10^{-12})s$$

$$Ea = 698(\pm 10)K \approx 1.4 \text{Kcal / mole}$$

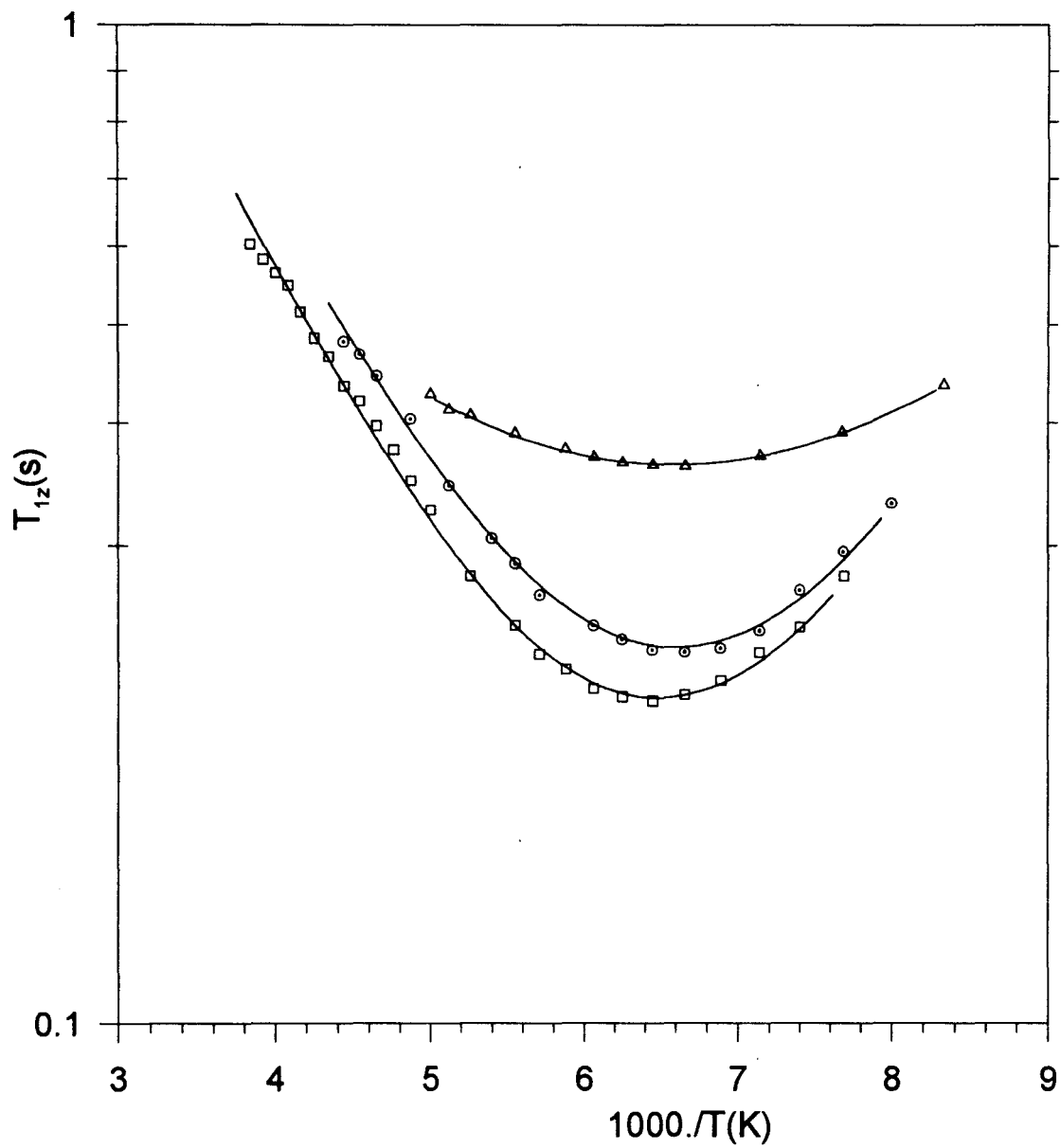


Figure III-54: T_{1z} en RMN du ^1H des phases obtenues à la remontée de MBBA+CPG:

(□) MBBA+CPG337Å; (⊙) MBBA+CPG156Å; (△) MBBA+CPG82Å

Les courbes théorique et expérimentale sont en bon accord. On note une diminution importante de l'énergie d'activation qui passe de 1030K (2.05Kcal/mole) pour MBBA non confiné à 698K(1.4Kcal/mole) pour MBBA+CPG337Å. Le facteur de réduction de l'énergie d'activation est approximativement le même (3/2) que celui observé dans les phases C5 et C6.

Selon l'analyse faite en Diffraction X et à la DSC pour l'échantillon de MBBA+CPG156Å, la remontée en température après une trempe, conduit vers 220K, à la phase appelée C3. Les mesures des temps de relaxation T_{1z} dans cette phase sont représentées dans la figure III-54. Le minimum est observé à 155K. L'amplitude de ce minimum est légèrement réduite (0.23s) par rapport à celle de MBBA non confiné (0.25s à 160K). De plus elle est très différente de celle observée dans la phase trempée; nous confirmant ainsi qu'il y a eut transition de phase. Les valeurs des paramètres dynamiques obtenues par un ajustement à l'aide du modèle BPP sont les suivantes:

$$\Delta M_2 = 3.52(\pm 0.02)G^2$$

$$\tau_0 = 0.11 \times 10^{-10} (\pm 0.55 \times 10^{-11})s$$

$$E_a = 649(\pm 8)K \approx 1.29 \text{Kcal / mole}$$

Comme précédemment, on note une diminution de l'énergie d'activation par rapport à MBBA non confiné. Cette variation semble du même ordre de grandeur que celle observée précédemment lors d'une descente lente (1.6 à 17).

Pour MBBA+CPG82Å, les mesures des T_{1z} effectuées après un réchauffement de la phase trempée et un recuit de 2 heures à 220K, donnent des valeurs quasi identiques, aux incertitudes de mesures près, à celles obtenues lors de la descente lente. On retrouve la courbe d'évolution avec la température de T_{1z} correspondant donc à la phase obtenue en descente lente que nous avons attribué à C3 (figure III-54).

Les résultats de l'affinement de ces données expérimentales avec le modèle BPP sont :

$$\Delta M_2 = 2.5G^2$$

$$\tau_0 = 0.78 \times 10^{-10} (\pm 0.223 \times 10^{-11}) \text{ s}$$

$$E_a = 384 (\pm 5) \text{ K} \approx 0.76 \text{ Kcal / mole}$$

On retrouve les valeurs proches de celles mesurées précédemment; ce qui confirme le fait que le système transite directement de la phase C0 vers la phase C3, et, de la phase C3 vers la phase nématique. Ceci est en bon accord avec les résultats de la Diffraction X. et de la DSC. On peut cependant noter que les paramètres dynamiques obtenus diffèrent d'un facteur 3 de ceux mesurés sur MBBA. Cependant cette différence est probablement causée par la gêne stérique associée à la faible taille des pores. La dépendance en température des temps de corrélation pour les produits confinés et non confinés en phases obtenues à la remontée après trempe sont montrés sur la figure III-55.

En conclusion, ces différents résultats montrent que le confinement affecte notablement les temps de relaxation dans les phases nématique et solides de MBBA. Il augmente l'effet de sur refroidissement, ce qui facilite les trempes, et il peut même occulter les transition de phase notamment dans les pores de plus petites tailles.

En ce qui concerne la phase nématique, nous avons montré qu'il subsiste un ordre paranématique au delà de la transition de phase nématique-isotrope habituellement observée vers 318K. Cette transition nématique-isotrope doit dépendre fortement de l'orientation du directeur dans les pores et de l'étendue de la phase nématique du produit pur. Pour les pores de plus petit diamètre, certaines études ont montrés qu'elle pouvait être même remplacée par un passage quasi-continu de l'état isotrope confiné vers l'état nématique [19]. Ceci indique une variation progressive de l'ordre local d'orientation au fur et à mesure que la température diminue. Du point de vue dynamique, le décalage vers les basses températures de la transition nématique-isotrope permet de caractériser le désordre de cette phase. Cet analyse est généralement impossible sur les produits purs, du fait de l'existence de transitions vers des phases cristallines ou smectiques qui ne permettent pas d'observer le minimum de la phase nématique.

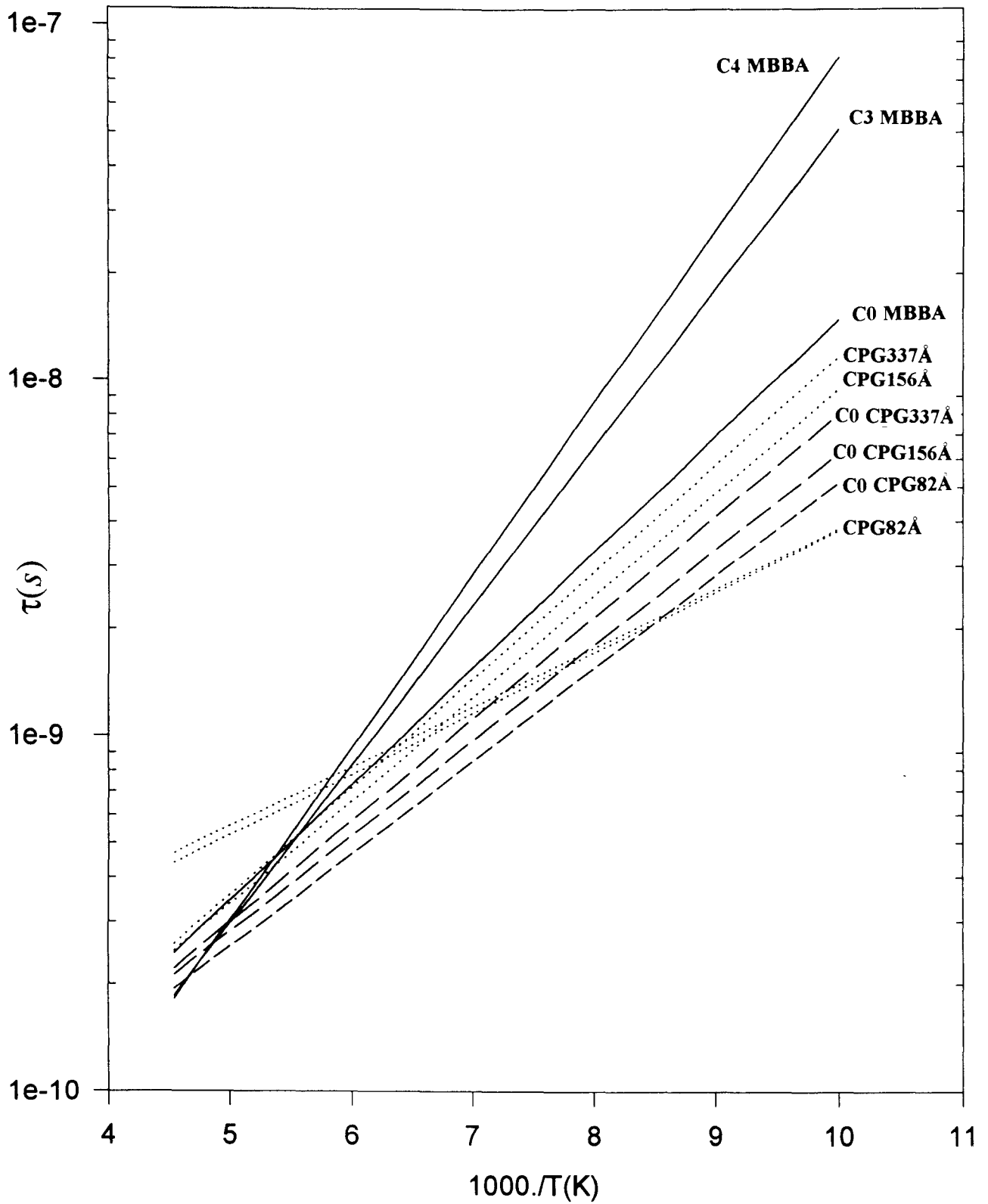


Figure III-55: Dépendance en température des temps de résidence de MBBA
 — : MBBA pur, phases C0, C3 et C4
 --- : MBBA confiné, phase trempée (C0)
 : MBBA confiné, phase obtenue par réchauffement de la phase trempée

Dans les phases cristallines, le confinement entraîne de profondes modifications du polymorphisme d'un composé mésogène.

Par exemple le mouvement de forte amplitude de la chaîne n-butyle, que nous avons associé à la transition C6-C5, est considérablement gêné par le confinement, avec pour les pores de plus petite taille une disparition complète de cette transition du point de vue de la RMN. On peut penser qu'il existe probablement une taille de pores limite (3 à 4 fois la longueur d'une molécule [22]) pour laquelle le polymorphisme de MBBA se réduit à une seule phase cristalline en basse température.

Les énergies d'activation des mouvements considérés diminuent au fur et à mesure que le degré de confinement augmente. Il semble donc que le confinement entraîne une augmentation de la fréquence du mouvement. Cependant il n'existe pas actuellement de modèle permettant de décrire dans une phase solide la dépendance en température des T_{1z} dans les produits confinés. Celle-ci est probablement fonction à la fois de la taille et de la forme des pores, et de la fréquence d'étude comme cela a déjà été observé lors du confinement d'un liquide dans des gels poreux [22].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.Guyot-Sionnest, H.Hsiung, and Y.R.Shen,
Phys.Rev.Lett. **57**, 2963(1986).
- [2] B.Bahadur,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **109**, 1(1984)
- [3] J.W.Doane, N.A.Vaz, B.G. Wu, and S.Zumer,
Appl.Phys. Lett. **48**, 269(1986)
- [4] J.L. West,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **157**, 427(1988)
- [5] J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B.Whitehead, B.G.Wu,
Mol.Cryst. Liq. Cryst. **165**, 511(1988)
- [6] J.W. Doane,
Mat. Res. Sci. Bull. **16**, 22(1991)
- [7] J.W. Doane,
In liquid Crystals: Applications and Uses, edited by B.Bahadur (World Scientific, New York, 1990)
- [8] G. Odou, D.Naviez,
Spectra 2000 n° 137, **17**. (1989)
- [9] Notice technique du DSC7-PERKIN ELMER
- [10] J.H. Flynn,
Analytical Calorimétry, vol.3, 17, R.S. Poster and J.F. Johnson Editions, Plenum Press, New York (1975)
- [11] M.Foulon,
Calorimétrie Différentielle à Balayage; Cours DESS "Matériaux"
- [12] Catheryn L. Jackson and Gregory B. Mckenna,
J. Chem.Phys. **93**(12), 1990.
- [13] V.K. Dolganov, N. Kroo, L. Rosta, E. F. Sheka, J. Szabon

Mol. Cryst. Liq. Cryst, **127**, 187 (1985).

- [14] J. Matavar, Thèse d'Université, Lille I, 1996.
- [15] G.S. Innacchione, G.P. Crawford, S. Qian, J.W. Doane and D. Finotello, S Zumer, Physical Review E, vol.53, p2402, 1996
- [16] G.S. Innacchione, D. Finotello, PRL, Vol.69, n°14, p2094
- [17] M. Vilfan, G. Lahajnar, I. Zupancic, S. Zumer, and R.Blinc, G.P. Crawford and J.W. Doane, J. Chem. Phys. **103**(19), p8726, 1995
- [18] W.I. Coldburg, F. Aliev, X-1. Wu, Physica A213, 1995, p61
- [19] S. Kralj, A.Zidansek, PRE, vol.53, 4, p3629 (1995)
- [20] N. Vrbencic et all, J.Chem. Phys. **98**(4), 1993, p3540
- [21] S. Xu, L. Bellard, Y. S. Kin, J.Jones, J.Chem. Phys., 1995, **99**, p5787
- [22] J. P. Korb, A. Delvill, Shu. Xu, G.Demerlenaere, P. Costa, and Jonas, J. Chem. Phys. **101**(8), 1994

CONCLUSION

Ce mémoire comporte deux types de travaux. L'un concerne la caractérisation de la structure et du désordre dynamique moléculaires dans des cristaux liquides par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'autre nous a permis d'aborder les effets du confinement dans des nanopores (CPG), sur les transitions de phase et la dynamique moléculaire.

MBBA, EBBA et 5CB présentent un polymorphisme riche, très dépendant du traitement thermique appliqué. La mesure préalable des températures de transition de phases et la mise aux points des traitements thermiques ont constitué une contribution nécessaire avant d'aborder l'étude des mouvements moléculaires de ces quelques mésogènes.

La technique de spectroscopie RMN, grâce à l'analyse des spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C , a été un outil précieux pour la caractérisation structurale de mésogènes en phase isotrope et pour la vérification de la pureté des produits .

Pour ces trois mésogènes, du point de vue dynamique , nous avons pu étudier le désordre moléculaire dans les différentes phases par l'analyse du second moment d'une raie de résonance et les temps de relaxation spin-réseau T_{1z} en RMN du proton . De cette analyse nous avons déterminé les paramètres dynamiques caractéristiques des mouvements dans ces phases. La RMN du ^1H permet d'obtenir des informations sur le mouvement d'ensemble autour d'une liaison C-C. Les mouvements de réorientation lents sont attribués aux protons des bouts de chaîne de la molécule. Pour obtenir plus d'informations sur le mouvement moléculaire il serait nécessaire de procéder à une étude du désordre dynamique en RMN du ^{13}C et ^2H . Aussi, nous pensons que l'utilisation des produits partiellement deutérés simplifierait le problème.

Dans les phases orientées nématiques de MBBA et MBBA deutéré, nous avons étudié la dépendance en température du paramètre d'ordre dans MBBA. Cette étude a été effectuée à la fois en RMN du ^1H et du ^2H . En RMN du ^1H , nous avons montré qu'il était possible de simuler les spectres d'une phase orientée et que ces spectres dépendaient du paramètre d'ordre S et de l'orientation.

Dans le cas de l'analyse par DSC et diffraction X de MBBA introduit dans les verres poreux (CPG), il s'est avéré que le confinement modifie le polymorphisme et les températures de transition de phase. Cet effet est d'autant plus important que le diamètre des pores est réduit. L'évolution des températures de transition (cristallisation de la phase C3 et transition solide-nématique) est quasi-proportionnelle à l'inverse de la taille des pores. La connaissance des modifications du comportement thermodynamique a permis d'aborder l'étude du désordre dynamique dans MBBA confiné dans les CPG.

Cette étude dynamique de MBBA confiné a permis de mettre en évidence ce même décalage des température de transition et l'influence du confinement sur les énergie d'activation et les temps de relaxation.

Pour les cristaux liquides confinés, il est nécessaire de décrire un modèle de dynamique pour interpréter correctement les changements dans les courbes de relaxation. L'utilisation de pores orientés (anapores, aerogel) devrait simplifier l'analyse dynamique. L'introduction des échantillons deutérés dans les pores rendrait plus facile la caractérisation structurale et l'étude de la dynamique moléculaire des cristaux liquides

APPENDICE A:

**INTRODUCTION AUX
PRINCIPES DE BASE DE LA R.M.N**

A-1)-Généralités

La Résonance Magnétique Nucléaire est une méthode physique qui sert principalement à l'étude de structure et de mouvements moléculaires des composés organiques ou des matériaux inorganiques.

La R.M.N. exploite en effet un phénomène nucléaire. Pour obtenir des signaux, l'échantillon est soumis à l'action combinée de deux champs magnétiques, dont l'un est intense et statique tandis que l'autre est beaucoup plus faible et variable. Le second champ, produit par une source de radiation électromagnétique du domaine des radiofréquences, oscille dans un plan perpendiculaire au champ principal. Le spectre de R.M.N. correspond à l'absorption par certains des noyaux présents dans l'échantillon, de fréquence de l'onde porteuse du champ oscillant. Donc, la R.M.N. est un phénomène lié à l'existence du paramagnétisme nucléaire résultant de l'orientation des moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}$ sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Chaque noyau, de même qu'une particule, est caractérisé par un certain nombre de grandeurs intrinsèques, dont le spin \vec{I} , paramètre vectoriel introduit en mécanique quantique. Cette grandeur physique sans équivalence en mécanique classique permet d'expliquer le comportement des atomes dans les milieux où règne une direction privilégiée.

La notion de spin est associée à celle de moment cinétique \vec{L} de la mécanique classique, introduit par Pauli en 1924, dans la théorie non relativiste des particules de spin $\frac{1}{2}$. Pour un noyau de spin non nul, il s'ensuit que le moment magnétique $\vec{\mu}$ est colinéaire à \vec{L} :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (\text{A-1})$$

où γ représente la constante gyromagnétique (rapport gyromagnétique), caractéristique de chaque isotope. \hbar est la constante de Planck divisée par 2π ($\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ JS).

La théorie quantique prévoit que non seulement la norme du moment cinétique est quantifiée, mais aussi la projection de ce moment sur un axe (l'axe Oz par exemple).

$$\mu = \gamma \hbar m I \quad (\text{A-2})$$

où m désigne un ensemble de nombres positifs ou négatifs, entier ou demi-entier, prenant toutes les valeurs de la suite générale:

$$m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$$

Pour un noyau isolé ces deux $2I + 1$ états possèdent la même énergie. En présence d'un champ statique \vec{B}_0 , il y a dégénérescence et le degré de dégénérescence est $2I + 1$.

Un état du système est représenté par un vecteur $|m\rangle$ pour lequel les valeurs de \vec{I} et I^2 sont déterminées:

$$I_z |m\rangle = m |m\rangle$$

$$I^2 |m\rangle = I(I + 1) |m\rangle$$

L'ensemble des fonctions $|m\rangle$ est orthonormé au sens du produit scalaire défini par $\langle m | m' \rangle = \delta_{mm'}$.

$\delta_{mm'}$ est le symbole de kronecker.

En représentant un noyau quelconque comportant Z protons et A nucléons, (numéro de masse atomique) par ${}^A_Z X$, il est possible de distinguer les situations suivantes:

- A et Z sont pairs tous les deux:

Dans cette situation, le spin est nul. La règle de quantification implique l'existence d'un seul état d'énergie, dit dégénéré qu'il y ait un champ magnétique ou non. De ce fait, les noyaux ^{12}C , ^{14}C , ^{16}O , ^4He , ^{32}S ne peuvent pas être mis en évidence en R.M.N..

- Cas où A et Z ne sont pas pairs tous les deux:

Cette situation concerne la majorité des noyaux stables, pour lesquels le spin est non nul ($I > 0$). On distingue pour chaque noyau $2I + 1$ états d'énergie. C'est le cas par exemple du ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{14}N , ^2H , qui sont les nucléides les plus utilisés en R.M.N..

En fait plus de la moitié des nucléides stables connus ont au moins un isotope par élément, conduisant à un signal de R.M.N, mais la sensibilité varie beaucoup d'un type de noyau à un autre. Ainsi le proton ou le fluor sont plus faciles à détecter que le ^{13}C , moins sensible que le proton, en raison de sa faible abondance naturelle. Dans le tableau A-1, nous représentons le nombre de spins et la fréquence de résonance de certains isotopes.

.Pour l'électron le rapport gyromagnétique est usuellement exprimé sous la forme suivante:

$$\gamma_e = \frac{g_e \cdot \beta_e}{\hbar}$$

avec g_e (facteur de Landé) = 2.00 pour un électron libre;

$$\beta_e \text{ (magnéton de Bohr)} = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}.$$

Le rapport γ_e est 700 fois plus important que celui du proton.

Eléments	Nombre de spins I	Fréquence de résonance ν (MHz)	Rapport gyromagnétique γ (rad/TS)	Abondance naturelle (%)
e^-	$\frac{1}{2}$	$6.582 \cdot 10^4$		
^1H	$\frac{1}{2}$	100	$26.75 \cdot 10^7$	99.98
^2H	1	15.351	$4.11 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
^{13}C	$\frac{1}{2}$	25.144	$6.73 \cdot 10^7$	1.108
^{19}F	$\frac{1}{2}$	94.077	$25.17 \cdot 10^7$	100
^{14}N	1	7.224	$1.93 \cdot 10^7$	99.63
^{15}N	$\frac{1}{2}$	10.133	$2.71 \cdot 10^7$	0.37
^{31}P	$\frac{1}{2}$	40.481	$10.83 \cdot 10^7$	100
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	19.865	$5.31 \cdot 10^7$	4.7
^{17}O	$\frac{5}{2}$	13.557	$3.63 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^7$
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	26.057	$6.97 \cdot 10^7$	100
^{23}Na	$\frac{3}{2}$	26.451	$7.08 \cdot 10^7$	100
^{51}V	$\frac{7}{2}$	26.29	$7.03 \cdot 10^7$	99.76

Tableau A-1: Nombre de spins, fréquence de résonance et rapport gyromagnétique de certains isotopes les plus courants pour une induction magnétique de 2.35T.

A-2)-Effet Zeeman

En l'absence de champ extérieur, les orientations des vecteurs moments magnétiques des noyaux de spin individuel non nul ont un caractère aléatoire et varient constamment. Vu sous l'aspect énergétique, ces noyaux forment une seule population.

Lorsqu'on place ces noyaux dans un champ d'induction magnétique statique \vec{B}_0 aussi intense que possible, une interaction se crée entre chaque vecteur moment magnétique nucléaire et le champ magnétique extérieur appliqué \vec{B}_0 . Les spins de ces noyaux s'orientent selon les lignes de champ magnétique tangentes en tout point au champ magnétique appliqué. Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$, le proton par exemple, la projection du moment magnétique selon l'axe du champ magnétique statique appliqué ne peut être que dans la direction du champ magnétique, dans le même sens (spin parallèle) ou dans le sens opposé (spin anti-parallèle).

L'énergie est simplement proportionnelle au moment magnétique nucléaire et au champ appliqué. Classiquement on écrit:

$$E = \vec{\mu} \vec{B}_0 \quad (\text{A-3})$$

où \vec{B}_0 est le vecteur champ magnétique appliqué.

Du point de vue de la mécanique quantique, l'hamiltonien qui régit le comportement d'un spin, lorsque le système est soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 (orienté selon Oz) est donné par l'expression:

$$H_z = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (\text{A-4})$$

où I_z représente la projection sur l'axe Oz du moment cinétique de spin I

On distingue maintenant plusieurs niveaux d'énergie caractérisés par la relation:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad (\text{A-5})$$

Le nombre m ne pouvant prendre que $2I+1$ valeurs, il en résulte que dans le champ magnétique, l'énergie potentiel E d'un noyau dont le nombre de spins est I ne peut avoir elle aussi que $2I+1$ valeurs possibles.

Cette apparition de plusieurs niveaux d'énergie ou effet Zeeman concerne la séparation des niveaux électroniques également dans un champ magnétique.

Dans le cas particulier d'un spin $I=\frac{1}{2}$, les deux valeurs possibles pour m , $m = \pm \frac{1}{2}$ sont notées suivant l'usage α et β respectivement. L'hamiltonien possède donc les mêmes valeurs propres que I_z ; ce qui conduit aux diagrammes d'énergie indiqués sur la figure A-1 pour un spin $I=\frac{1}{2}$ et $I=1$.

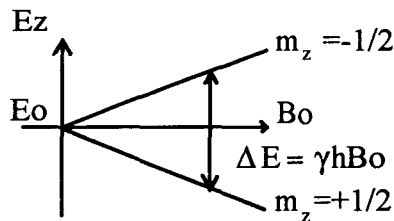


Figure A-1: Eclatement des niveaux d'énergie d'un noyau de spin sous l'effet d'un champ statique \vec{B}_0 : a) noyau de spin $I=\frac{1}{2}$; b) noyau de spin $I=1$.

A-3) Aimantation nucléaire à l'équilibre thermodynamique

Tout ce que nous venons de considérer, ne concerne qu'un système qui comportait un seul noyau. Cependant, toute mesure spectroscopique est effectuée sur un échantillon qui possède nécessairement une assemblée de répliques du système. Par conséquent la grandeur détectée ne peut être que macroscopique. Il s'agit de l'aimantation nucléaire M qui résulte de la polarisation des spins de l'échantillon en présence du champ statique. Dans ce système constitué de N noyaux identiques, chacun des noyaux a pour niveau d'énergie l'un de ceux permis à un noyau pris isolément. Lorsque ces noyaux sont en équilibre thermodynamique avec le réseau, nous pouvons déterminer la distribution de ces noyaux sur les différents niveaux

d'énergie. D'après la loi de la statistique de Boltzman, la probabilité P_m d'occuper un niveau d'énergie m est donnée par la relation suivante:

$$P_m = \frac{N}{(2I+1)} \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{A-6})$$

où N est le nombre total de noyaux; T est la température absolue de Kelvin et k_B ($k_B=1.3806 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$) est la constante de Boltzman. L'équation (A-6) montre qu'il y a un excès de population dans les états de plus basse énergie.

Pour simplifier le calcul nous allons considérer un échantillon composé de noyaux de spin $\frac{1}{2}$. Dans ce cas, nous venons de voir que chacun des systèmes est caractérisé par deux états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ d'énergies respectives $-\frac{1}{2}(\gamma\hbar B_0)$ et $\frac{1}{2}(\gamma\hbar B_0)$ comme l'indique la figure A-1-a.

Si on note par P_α et P_β , les populations relatives de ces deux niveaux d'énergie, alors les relations suivantes doivent être vérifiées:

$$P_\alpha + P_\beta = 1$$

$$\frac{P_\alpha}{P_\beta} = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right)$$

Dans l'approximation des hautes températures $E_m \ll k_B T$, $T \gg 1\text{K}$, on obtient:

$$\frac{P_\alpha}{P_\beta} = 1 + \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right) = 1 + \frac{\Delta E}{k_B T}$$

On en déduit:

$$P_\alpha - P_\beta = \frac{\gamma \hbar B_0}{2k_B T}$$

Il est possible d'évaluer maintenant l'aimantation nucléaire par unité de volume:

$$\vec{M} = N(P_\alpha - P_\beta) \vec{\mu} \quad (\text{A-7})$$

avec μ = moment magnétique nucléaire en valeur absolue. Comme $I = \frac{1}{2}$, alors

$$M = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4k_B T} \quad (\text{A-8})$$

On retrouve la loi de Curie dans le cas d'un isotope de spin I quelconque

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \chi_0 \vec{B}_0 \quad (\text{A-9})$$

$$\text{ou } \chi_0 = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T},$$

est la susceptibilité paramagnétique statique nucléaire.

Donc pour deux spins différents I et S, les différentes aimantations (Mz) à l'équilibre thermodynamique pour le même champ statique et le même nombre de spin sont simplement données par la relation:

$$\frac{M_I}{M_S} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (\text{A-10})$$

Pour une température ordinaire, χ_0 est très faible, elle est donc masquée par le diamagnétisme électronique qui est environ 10^7 fois supérieur. Donc cette équation met en évidence le fait que la sensibilité d'une expérience de R.M.N. est avant tout fonction de l'abondance naturelle de l'isotope à observer et de son rapport gyromagnétique.

A-4)-Mouvement de l'aimantation nucléaire soumise à une induction magnétique statique \vec{B}_0

Nous allons considérer le comportement d'un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$, dans un champ magnétique statique d'induction \vec{B}_0 , en négligeant tout autre phénomène dépendant du temps, en particulier les phénomènes de relaxation que nous introduirons ultérieurement.

Sous l'action d'un champ magnétique permanent \vec{B}_0 , un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ subit un couple égal à $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$. Ce couple conduit à un mouvement de $\vec{\mu}$ dans le champ \vec{B}_0 décrit par l'équation:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

En considérant l'ensemble des moments magnétiques de l'échantillon, donc l'aimantation \vec{M} , cette équation s'écrit:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (\text{A-11})$$

L'amplitude de \vec{M} étant constante, seule sa direction change. et la relation (A-11) montre que le mouvement du vecteur aimantation \vec{M} est un mouvement de précession (figure A-2). Le signe (-) provient du fait que si $\gamma > 0$, la précession a lieu dans le sens trigonométrique inverse.

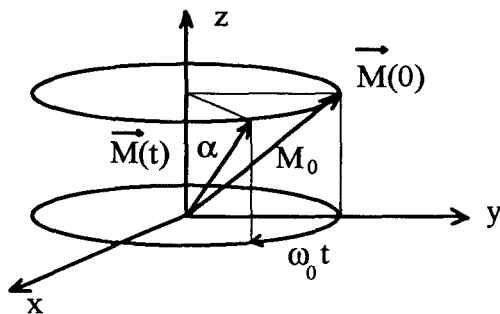


Figure A-2: Mouvement de précession de l'aimantation nucléaire \vec{M}

A-5)- Phénomène de résonance

La faible valeur des moments magnétiques nucléaires fait que la différence de population entre deux niveaux d'énergie est très faible. Il en résulte une aimantation macroscopique toujours très faible. A la température ambiante, elle sera même masquée par le

diamagnétisme électronique ($\gamma_e = 700\gamma_H$), ce qui élimine toute possibilité de détection directe. De ce fait, la direction du paramagnétisme nucléaire qui est d'une intensité très faible par rapport au paramagnétisme électronique, nécessite l'emploi d'une méthode de résonance au lieu d'une méthode d'observation directe et statique. Donc, pour observer expérimentalement le paramagnétisme nucléaire, on a recours au principe de résonance, introduit par Rabi [2]. Au cours des expériences sur les jets moléculaires, Rabi avait montré qu'il était possible de modifier l'aimantation macroscopique d'un échantillon par un deuxième champ \vec{B}_1 faible mais oscillant à une fréquence proche de la fréquence de Larmor.

Classiquement, le champ oscillant \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 exerce un couple supplémentaire sur l'aimantation en précession. Le champ \vec{B}_1 beaucoup faible par rapport à \vec{B}_0 ne peut avoir d'effet important que si la relation suivante est vérifiée:

$$\hbar\nu_0 = \Delta E_z = \gamma \hbar B_0$$

avec

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}; \quad \omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{A-12})$$

Donc, il y a résonance lorsque la fréquence du champ \vec{B}_1 est très proche de la pulsation de Larmor. L'équation (A-12) est la condition fondamentale d'absorption par R.M.N..

A-6)- Comportement de l'aimantation sous l'effet d'une induction alternative perpendiculaire au champ magnétique statique. Repère tournant. Impulsion radio-fréquence.

Dans une expérience de R.M.N., on peut appliquer une induction alternative \vec{B}_1' d'amplitude $2B_1 \cos \omega t$, avec \vec{B}_1 orienté et polarisé selon l'axe Ox du repère de la figure A-2 (\vec{B}_1 est créé de manière qu'il soit beaucoup moins intense que \vec{B}_0 ($\vec{B}_0 \gg \vec{B}_1$)). Seul l'effet de cette polarisation perpendiculaire à \vec{B}_0 est capable d'agir sur l'aimantation nucléaire

\vec{M} pour l'écarter de sa position d'équilibre \vec{M}_0 . L'induction alternative \vec{B}'_1 peut être décomposée en deux inductions de même amplitude B_1 , animés d'un mouvement de rotation dans le plan xOy , à des vitesses angulaires $\pm\omega$ (figure A-3). Si $\omega = \omega_0$, seule la composante tournant dans le même sens que la précession nucléaire autour de \vec{B}_0 (sens direct) peut agir efficacement sur l'aimantation nucléaire \vec{M} . La deuxième composante tourne à la pulsation $-(\omega + \omega_0)$ par rapport à l'aimantation. Par conséquent, elle ne peut avoir d'effet appréciable sur \vec{M} .

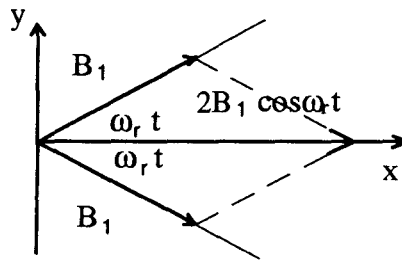


Figure A-3: Composantes d'une induction alternative polarisée selon l'axe Ox .

En pratique pour rendre compte d'une expérience de R.M.N., on doit considérer une induction statique \vec{B}_0 orienté selon l'axe Oz du repère fixe et d'une induction d'amplitude B_1 tournant à la vitesse angulaire $-\omega$, dans le plan xOy de ce même référentiel. L'approximation qui consiste à ne prendre en compte que la composante tournant dans le même sens que l'aimantation est dite approximation du champ tournant.

Pour étudier le mouvement de l'aimantation avec plus de commodité, il est nécessaire de définir un système de coordonnées $(O, x', y', z' \equiv z)$ tournant autour de l'axe Oz à la vitesse angulaire $-\omega$, de manière à ce que le vecteur induction \vec{B}_1 y apparaisse stationnaire (selon la direction Ox' par exemple) comme l'indique la figure A-4.

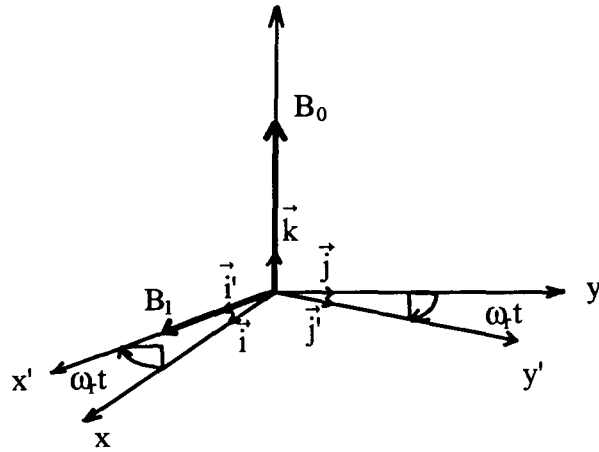


Figure A-4: Système de coordonnées $(O, x', y', z'=z)$ tournant dans lequel \vec{B}_0 et \vec{B}_1 sont stationnaires. \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} sont les vecteurs unitaires des trois axes Ox' , Oy' et Oz .

Le mouvement de l'aimantation nucléaire \vec{M} ($\vec{M} = M_{x'}\vec{i}' + M_{y'}\vec{j}' + M_z\vec{k}$) dans ce nouveau repère est décrit par l'équation:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = M_{x'} \frac{d\vec{i}'}{dt} + M_{y'} \frac{d\vec{j}'}{dt} + M_z \frac{d\vec{k}}{dt} + \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \quad (\text{A-13})$$

où $\frac{\delta\vec{M}}{\delta t} = \frac{\delta M_{x'}}{\delta t} \vec{i}' + \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} \vec{j}' + \frac{\delta M_z}{\delta t} \vec{k}$ représente la dérivée de l'aimantation \vec{M} par rapport au temps, vue du repère tournant. Si on introduit un vecteur rotation instantanée $\vec{\Omega}_r$ de composantes $(0, 0, -\omega)$, de tel sorte que, l'équation (A-13) devient:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}_r \times \vec{M} + \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} \quad (\text{A-14})$$

Cette relation traduit le fait que la vitesse est la somme de la vitesse d'entraînement et de la vitesse relative. En tenant compte de la relation (A-11), le comportement de l'aimantation en présence de \vec{B}_0 et de \vec{B}_1 peut être décrit par l'équation:

$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}} \quad (\text{A-15})$$

avec $\vec{B}_{\text{eff}} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i}'$

La composante tournante $2B_1 \cos(\omega t)$ devient dans ce nouveau référentiel, un champ stationnaire \vec{B}_1 parallèle à Ox , et le champ selon Oz (\vec{B}_0) est réduit à $(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k}$, puisque la précession de l'aimantation à la fréquence de Larmor autour de Oz est réduite de ω_0 à $\omega_0 - \omega$. L'aimantation est sensible à un champ \vec{B}_{eff} (figure A-5) résultant de $(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k}$ et $B_1 \vec{i}'$, appelé champ efficace.

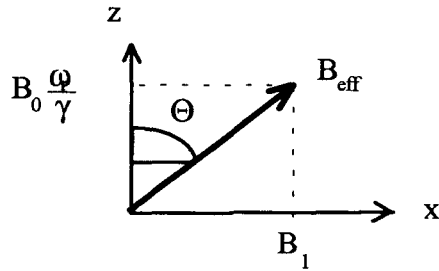


Figure A-5: Champ efficace \vec{B}_{eff}

On se rend compte ainsi que l'équation du mouvement de l'aimantation \vec{M} dans le repère tournant est de même nature que celle qui prévaut dans le repère fixe. L'équation (A-15) traduit donc le fait que le moment magnétique effectue maintenant un mouvement de précession autour de \vec{B}_{eff} à la fréquence de nutation ν_{nut} (fréquence de Rabi)

$$\nu_{\text{nut}} = \frac{\gamma \cdot B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\gamma \cdot B_0 - \omega)^2}}{2\pi} \quad (\text{A-16})$$

Le champ \vec{B}_{eff} fait un angle θ avec la direction de l'axe Oz de tel sorte que

$$\tan \theta = \frac{\gamma B_1}{\gamma B_0 - \omega} \quad (\text{A-17})$$

L'application la plus courante de la relation (A-16) est la mise en oeuvre d'impulsion radio-fréquence.

Supposons que la fréquence ν_{rf} (pulsation) de l'induction alternative B_1 , soit suffisamment proche de la fréquence de résonance $\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$ qui, en général se situe dans le domaine de la dizaine ou des centaines de MHz (raison pour laquelle on parle de champ radio-fréquence) et que son amplitude soit suffisamment importante pour que

$$\gamma B_1 \gg |\gamma B_0 - \omega|.$$

Dans ces conditions on aura:

$$B_{\text{eff}} = B_1,$$

et la fréquence de nutation ν_{nut} est simplement

$$\nu_{\text{nut}} = \frac{\gamma B_1}{2\pi}$$

La condition de résonance est alors remplie; l'aimantation va avoir maintenant un mouvement de précession autour de $B_{\text{eff}} = B_1$ dans le référentiel mobile à la vitesse angulaire $\omega_1 = -\gamma B_1$, tandis que le référentiel statique tourne autour de B_0 à la vitesse de ω_0 . Maintenant, il est possible d'imprimer à l'aimantation nucléaire \vec{M} le mouvement de rotation de son choix.

A partir d'un état d'équilibre (M_0 selon Oz), on peut appliquer un champ radio-fréquence B_1 pendant un temps $\tau(\frac{\pi}{2})$ tel que $\gamma \cdot B_1 \tau(\frac{\pi}{2}) = \frac{\pi}{2}$ et amener ainsi l'aimantation selon l'axe y du repère tournant (figure A-6). On dit que l'on a appliqué une impulsion à $\frac{\pi}{2}$.

Donc le mouvement de l'aimantation dans le plan Oyz dépend de la durée d'application du champ \vec{B}_1 ; ainsi une combinaison appropriée de l'intensité de B_1 et de la durée τ de l'impulsion radio-fréquence fait basculer l'aimantation selon l'angle choisi θ .

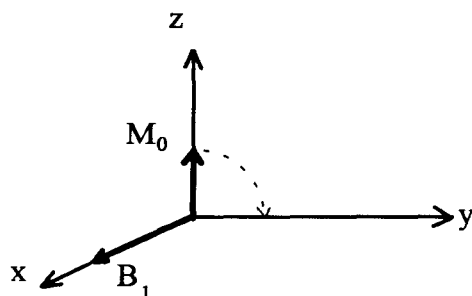


Figure A-6: Mouvement de l'aimantation nucléaire à partir d'un état d'équilibre, sous l'effet d'une impulsion à $\frac{\pi}{2}$.

Sur les spectromètres modernes la durée d'une impulsion à $\frac{\pi}{2}$ pour les protons peut varier de 1 à $10\mu\text{s}$ en fonction de la puissance de l'amplificateur HF (100W sur un spectromètre liquide à 1KW sur un spectromètre solide). L'amplitude de \vec{B}_1 est choisie de telle sorte que la durée d'une impulsion n'excède pas quelques dizaines de microsecondes, typiquement sur un spectromètre CXP100, ASX100, en R.M.N. du proton, on a $\tau(\frac{\pi}{2})$ qui n'excède pas $10\mu\text{s}$. Cette faible valeur qui correspond à un champ \vec{B}_1 très intense par rapport à \vec{B}_0 assure que l'angle θ entre B_{eff} et Oz reste proche de 90° pour toutes les aimantations individuelles d'un spectre moyennement étalé dans le domaines des fréquences. On évite ainsi les effets indésirables dus à l'éloignement d'une fréquence de résonance par rapport à la fréquence d'irradiation ν_{rf} (effet d'offset). Une fois l'aimantation dans le plan (xOy), elle devient détectable, après que l'application du champ radio-fréquence a cessé. La direction de B_{eff} coïncide avec celle de B_0 (B_0 demeure toujours constant), et il y a précession dans le plan (xOy) du repère tournant à la fréquence $\nu_0 - \nu_{rf} = \frac{(\gamma \cdot B_0 - \omega_{rf})}{2\pi}$ ou à la fréquence $\frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$ dans le repère fixe. Le plan (xOy) est souvent appelé plan de mesure.

Le renversement complet de l'aimantation nucléaire (impulsion à π) est notamment utilisé dans les méthodes de mesure des temps de relaxation. De même lors du processus de réglage des impulsions radio-fréquence, il s'avère plus précis de rechercher l'impulsion à π , qui correspond à une disparition du signal, plutôt que l'impulsion à $\frac{\pi}{2}$, qui correspond à un maximum assez plat. Aussi, on peut sélectionner à volonté l'axe de rotation en modifiant la phase de l'émission radio-fréquence.

A-7)- Equations de Bloch

Après avoir absorbé de l'énergie électromagnétique, les noyaux, préalablement écartés de leur position d'équilibre, reviennent à l'équilibre thermodynamique par différents processus de relaxation. Les équations de mouvement (A-11) et (A-14) sont évidemment incomplètes parce qu'elles décrivent seulement le mouvement de l'aimantation nucléaire lorsque celle-ci a été écartée de sa position d'équilibre. Pour compléter ces équations afin de rendre compte du nécessaire retour vers l'état d'équilibre thermodynamique, on introduit deux temps de relaxations distincts qui vont traduire l'effet des diverses interactions dépendant du temps que subissent des spins nucléaires et qui sont à l'origine des phénomènes d'amortissement. Il s'agit:

- du temps de relaxation longitudinale ou spin-reseau (T_1), qui caractérise le retour de la composante longitudinale M_z de l'aimantation à sa valeur d'équilibre M_0 ;
- du temps de relaxation transversale (T_2), qui caractérise le retour des composantes transversales $M_{x,y}$ de \vec{M} à leur valeur d'équilibre 0.

Maintenant, les équations (A-11) et (A-14) seront complétées par $(M_0 - M_z)/T_1$ pour l'aimantation longitudinale et par $-M_{x,y}/T_2$ pour le cas de l'aimantation transversale. On obtient ainsi les équations dites équations de Bloch, applicables au mouvement de l'aimantation nucléaire dans le repère fixe et dans le repère tournant et qui prédisent le retour à l'état d'équilibre thermodynamique.

Dans le référentiel fixe, l'équation d'évolution de l'aimantation sous l'influence des champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 devient:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} \quad (\text{A-18-a})$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) \cdot \vec{e}_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{e}_z \quad (\text{A-18-b})$$

Le processus de relaxation spin-spin se fait sans échange d'énergie avec l'extérieur; tandis que la relaxation longitudinale ou spin-réseau implique des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les temps de relaxations introduits traduisent donc, le fait que l'aimantation nucléaire revient vers sa valeur d'équilibre selon les équations d'évolution (cinétiques) du premier ordre. Les quantités $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ sont les constantes de temps pour les aimantations longitudinale et transversale, respectivement.

Dans le référentiel tournant, l'équation de Bloch décrivant l'évolution de l'aimantation est la suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM'_x}{dt} = \gamma M_y \Delta\omega - \frac{M'_x}{T_2} \\ \frac{dM'_y}{dt} = -\gamma M_x \Delta\omega_1 - \frac{M'_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} + \omega_1 M_y \end{array} \right. \quad (\text{A-19})$$

avec $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$

Pour résoudre facilement ces équations, on introduit l'aimantation transversale complexe $M_t = M'_x + iM'_y$; avec la fréquence de précession dans le repère tournant $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. Ainsi les relation (A-19) deviennent

$$\frac{dM_t}{dt} = -\left(\frac{1}{T_2} - 2i\pi \Delta\nu \right) M_t = -\left(\frac{1}{T_2} - i\Delta\omega \right) M_t$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \omega_1 M_y$$

En tenant compte des conditions initiales: $M_t(0) = M_0$ et $M_z(0) = 0$, on a

$$M_t = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \exp(i\Delta\omega t) \quad (\text{A-20})$$

d'où

$$M_x = M_0 \cos(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{A-21-a})$$

$$M_y = M_0 \sin(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{A-21-b})$$

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (\text{A-21-c})$$

On voit que lorsque $t \rightarrow \infty$, $M_z \rightarrow M_0$ (valeur d'équilibre) et toute l'aimantation transversale $M_{x,y}$ disparaît. Pour $t = 5 \times T_1$, alors $M_z = 0.99939M_0$. Les deux processus exponentiels l'un comme l'autre, sont disjoints, avec cependant $T_2 \leq T_1$. La quantité $\frac{1}{T_2}$ traduit la perte de

cohérence ou la défocalisation des spins de l'échantillon à étudier. En général, il convient de lui ajouter une condition due à l'inhomogénéité spatiale de \vec{B}_0 ; celle-ci s'accompagne d'une distribution de la pulsation $\Delta\omega$. Cette distribution accélère la perte de cohérence dans le plan xOy . On remplace la quantité $\frac{1}{T_2}$ par:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{inhomogénéité}} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

Il en résulte que $T_2^* < T_2$

Les facteurs cosinus et sinus qui apparaissent dans les relations (A-21-a) et (A-21-b) représentent la précession nucléaire dans le repère tournant. Le signal R.M.N. apparaît ainsi sous forme d'une sinusoïde amortie. Si le spectre comporte plusieurs raies de résonance, le résultat sera une superposition de sinusoïde amortie. Expérimentalement on détecte M_x et le signal en quadrature qui correspondent à M_y . L'ensemble de ces signaux de sinusoïdes amorties appartiennent au domaine temporel et ne peuvent pas être interprétés directement. Il faut appliquer au signal complexe M_t résultant, une transformée de Fourier, pour retrouver un spectre conventionnel correspondant au domaine fréquentiel:

$$\text{TF}(M_t) = \int_0^{\infty} M_t(t) e^{-2i\pi\nu t} dt \quad (\text{A-22})$$

Cela conduit au résultat suivant:

$$\text{TF}(M_t) = \frac{M_0 T_2^*}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu - \nu')^2} - \frac{i M_0 T_2^* 2\pi(\nu - \nu')}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu - \nu')^2} \quad (\text{A-23})$$

$$\text{TF}(M_t) = S(\nu) = V(\nu) + iU(\nu)$$

Le premier terme $V(\nu)$ (partie réelle de la TF) représente une courbe d'absorption dont la raie est une Lorentzienne d'amplitude maximale obtenue par $\nu = \nu'$ correspond à $M_0 T_2^*$ et une largeur à mi-hauteur égale à $\frac{1}{\pi T_2^*}$ (voir figure A-7). Le deuxième terme $U(\nu)$ (partie

imaginaire de TF) correspond à une courbe de dispersion.

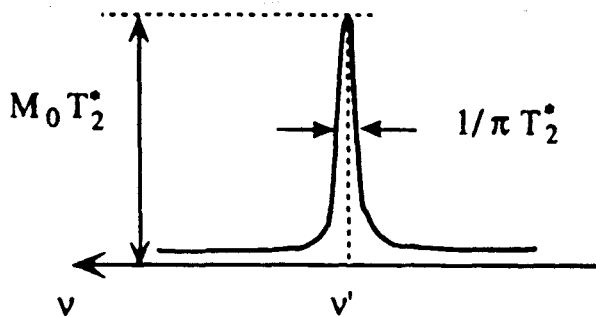


Figure A-7: Forme de raie Lorentzienne

Pour une impulsion d'angle α quelconque ayant amené l'aimantation dans le plan de mesure (xOy), les solutions de l'équation de Bloch dans le repère tournant deviennent:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \sin\alpha \cos(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_y(t) &= M_0 \sin\alpha \sin(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_z(t) &= M_0 \cos\alpha \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-24})$$

L'angle α qui caractérise la rotation apportée à l'aimantation lors de l'impulsion est égale à $\gamma B_1 \tau$.

En général, on définit une impulsion par deux angles donnés: α et ϕ . α définit l'angle dont bascule l'aimantation par rapport à Oz ($\equiv \vec{B}_0$) et ϕ indique la direction par rapport à Ox' autour de laquelle se fait le basculement (\equiv direction du champ \vec{B}_1) comme l'indique la figure A-8.

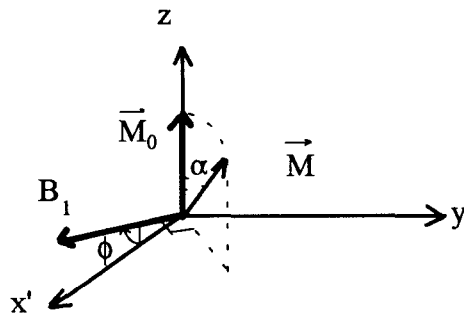


Figure A-8: Precession de l'aimantation \vec{M} dans le plan $y'oz$.

En tenant compte de ϕ , les équations (A-24) deviennent:

$$\begin{cases} M'_x(t) = M_0 \sin\alpha \cos(\Delta\omega t - \varphi) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M'_y(t) = M_0 \sin\alpha \sin(\Delta\omega t - \varphi) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_z(t) = M_0 \cos\alpha \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \end{cases} \quad (\text{A-25})$$

A-8)- Méthodes d'observation du signal en R.M.N.

Expérimentalement, pour observer la raie d'absorption $V(\nu)$ d'un échantillon donné, on peut appliquer deux méthodes:

- Soit on effectue un balayage continu lent en fréquence ou en champ (R.M.N. par onde continue);
- Soit, on procède à l'acquisition d'un signal temporel consécutif en appliquant une brève impulsion radio-fréquence et en effectuant une transformation de Fourier de ce signal temporel (R.M.N. en mode pulsé).

a)- Observation du signal R.M.N. par onde continue

Cette méthode d'observation est inspirée sur le mode de fonctionnement des premiers spectromètres R.M.N. utilisés jusqu'au années 1970. Bien qu'elle soit quasiment abandonnée de nos jours, nous tenterons de la décrire brièvement.

La détection du signal R.M.N. par onde continue est une technique qui consiste à utiliser un champ radio-fréquence de faible amplitude, appliqué continûment et accompagné d'un balayage très lent de la fréquence ν_{rf} ou de l'induction du champ magnétique \vec{B}_0 , de manière à faire apparaître successivement les différentes résonances du spectre. Dans ces conditions de balayage lent, on peut appliquer l'hypothèse des régimes stationnaires. Dans ce cas la solution des équations (A-19) s'obtient en faisant $\frac{dM_x}{dt} = 0$ et $\frac{dM_z}{dt} = 0$. On a alors:

$$\begin{cases} M_x = \frac{\Delta\omega\gamma B_1 T_2^* M_0}{D} \\ M_y = \frac{\gamma B_1 T_2^* M_0}{D} \\ M_z = \frac{[1 + \Delta\omega^2 T_2^*] M_0}{D} \end{cases} \quad (\text{A-26})$$

avec $D = 1 + \Delta\omega^2 T_2^* + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*$

Dans le référentiel du laboratoire, les composantes de M sont données par les relations suivantes:

$$M_x = M_x' \cos\omega t - M_y' \sin\omega t$$

$$M_y = M_x' \sin\omega t + M_y' \cos\omega t$$

Dans une bobine réceptrice placée dans le plan xOy , M_x 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{B}_1 proportionnel à M_x' : c'est la dispersion $U(\omega)$ et une composante en quadrature de phase avec \vec{B}_1 proportionnelle à M_y' : c'est l'absorption $V(\omega)$; elle est celle qui est effectivement détectée. Mais en pratique, le signal expérimental est souvent représenté par le signal d'absorption $V(\omega)$.

L'intensité et la forme du signal d'absorption (ou dispersion) dépend de T_1, T_2^*, \vec{B}_1 et de la pulsation ω de B_1 ; pour $V(\omega) \approx M_y'$. En pratique seuls \vec{B}_1 et ω peuvent être variés expérimentalement, tandis que T_1 et T_2^* sont des grandeurs liées au système du noyau à étudier.

A la résonance ($\omega = \omega_0$), l'absorption est maximum et est proportionnelle à

$$V(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma B_1 T_2^* M_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*} \quad (\text{A-27})$$

Pour des petites valeurs de \vec{B}_1 , le signal $V(\omega_0)$ est proportionnel à \vec{B}_1 . Si on a

$$B_1 = B^{\text{opt}} = (\gamma T_1 T_2^*)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-28})$$

alors $V(\omega_0)$ atteint son maximum (figure A-9-a).

Lorsque $B_1 \gg B_1^{\text{opt}}$, le signal d'absorption $V(\omega_0)$ tend vers zéro; on dit que c'est la saturation (figure A-9-b).

Pour une saturation négligeable ($\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^* \ll 1$), l'absorption $V(\omega) \approx M_y$, donnée par la relation (A-26) est une lorentzienne (figure A-9-c).

$$L(\Delta\omega, T_2) = \frac{T_2^*}{1 + \Delta\omega^2 T_2^{*2}} \quad (\text{A-29})$$

de largeur à mi-hauteur $\frac{1}{\pi T_2^*}$

$$V(\omega) \approx M_y(\omega) = \gamma B_1 M_0 L(\Delta\omega, T_2^*) \quad (\text{A-30})$$

Si la saturation est non négligeable, alors on aura:

$$V(\omega) \approx M_y = \gamma B_1 M_0 (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*)^{\frac{1}{2}} L(\Delta\omega, T_2') \quad (\text{A-31})$$

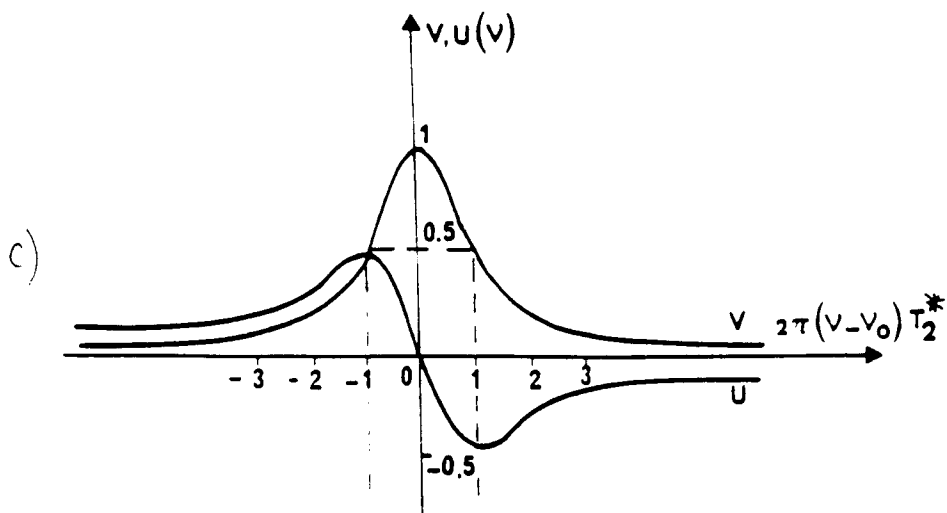
avec

$$L(\Delta\omega, T_2') = \frac{T_2'}{1 + (\Delta\omega T_2')^2} \quad (\text{A-32})$$

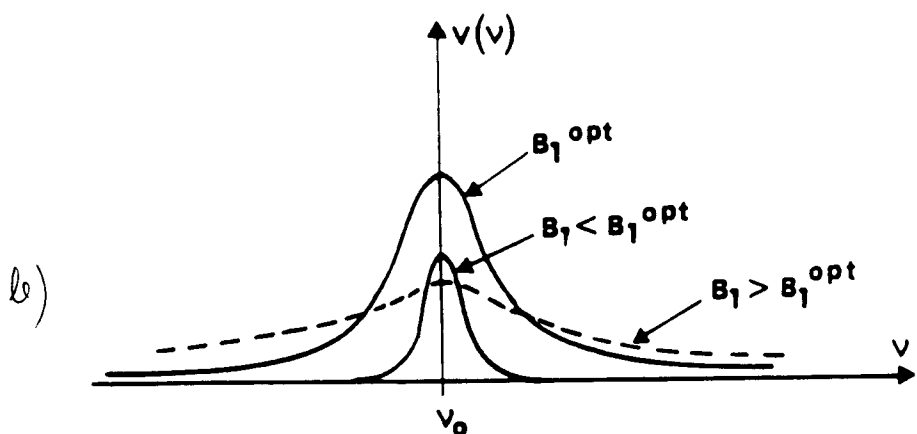
Donc, en présence d'une saturation, la courbe d'absorption $V(\omega)$ a également une forme de Lorentz, mais élargie dans un rapport

$$\frac{T_2'}{T_2^*} = (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-33})$$

Pour $B_1^{\text{opt}} = (\gamma T_1 T_2^*)^{\frac{1}{2}}$, on a:



Courbe d'absorption et de dispersion sans saturation : $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$



courbe d'absorption suivant la saturation

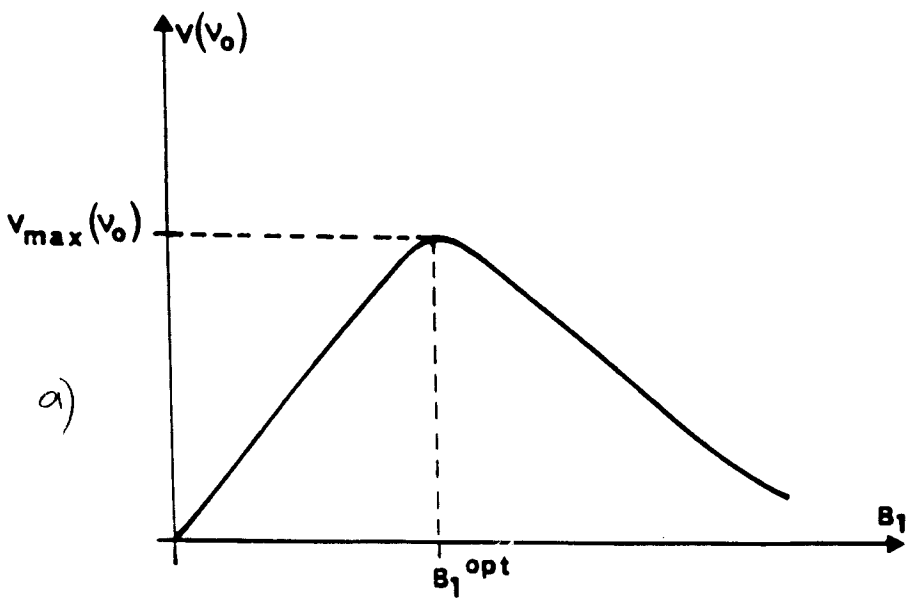


Figure A-9: Courbes d'absorption $V(v)$ et de dispersion $U(v)$ en R.M.N. continue.

$$V_{\max}(\omega_0) = \frac{M_0}{2} \left(\frac{T_2^*}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-34})$$

La courbe de dispersion $U(\omega) \approx M_y(\omega)$ présente une allure très différente de la courbe d'absorption $V(\omega)$; elle est une fonction impaire de $\Delta\omega$, donc nulle à la résonance. La dispersion $U(\omega)$ possède deux extrema:

$$|U_{\max}| = \gamma B_1 M_0 \frac{T_2^*}{2},$$

correspondant à

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*)^{\frac{1}{2}}}{T_2^*} \quad (\text{A-35})$$

Quand \bar{B}_1 augmente, $|U_{\max}|$ commence à croître de façon linéaire, puis tend asymptotiquement vers la valeur maximum du signal d'absorption $V(\omega_0)$ (figure A-9-a). Parallèlement, M_z décroît continûment vers zéro. Ce phénomène de saturation est appliqué en R.M.N. haute résolution (Phénomène de découplage hétéronucléaire).

b)- Obtention du signal R.M.N. par impulsion radio-fréquence (R.M.N. en mode pulsé).

En 1970, une autre technique d'expérience R.M.N. a vu le jour; c'est la R.M.N. en mode pulsé [2]. Comme nous l'avons déjà vue plus haut, cette méthode repose sur l'acquisition d'un signal temporel consécutif en appliquant une brève impulsion radio-fréquence. En effet, il s'agit d'amener l'aimantation dans le plan de mesure xOy par une impulsion radio-fréquence de $\frac{\pi}{2}$. Après arrêt du champ radio-fréquence, il y a précession de l'aimantation dans le référentiel fixe à la pulsation $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Cette précession de l'aimantation nucléaire entraîne l'apparition d'une force électromotrice induite aux bornes de la bobine de la sonde, généralement la même bobine utilisée pour l'émission et la réception. Le signal R.M.N. ainsi produit est démodulé par rapport à la fréquence ν_f (fréquence porteuse). Ceci entraîne que la détection du signal a lieu également dans le repère tournant. Ce signal va permettre de suivre le retour à l'équilibre de

l'aimantation sous l'effet des processus de relaxation; on l'appelle signal d'induction libre ou FID (Free Induction Decay, en anglais). En pratique, il correspond après transformation de Fourier aux spectres d'absorption et de dispersion obtenus en mode continu.

L'avantage de la R.M.N. en mode pulsé par rapport à la R.M.N. en onde continue, réside dans le fait que, le terme de sensibilité de la méthode R.M.N. par impulsion est axé sur le fait qu'on peut accumuler beaucoup d'expériences en un temps comparable dans une expérience en mode continu. Cela se traduit par un gain très important du rapport signal sur bruit.

Dans le repère tournant, l'évolution de l'aimantation est donnée par les équations de Bloch (A-25). Lors des processus de réglage des impulsions radio-fréquence, on applique les impulsions à π .

Une expérience R.M.N. en mode pulsé est schématisée sur la figure A-10.

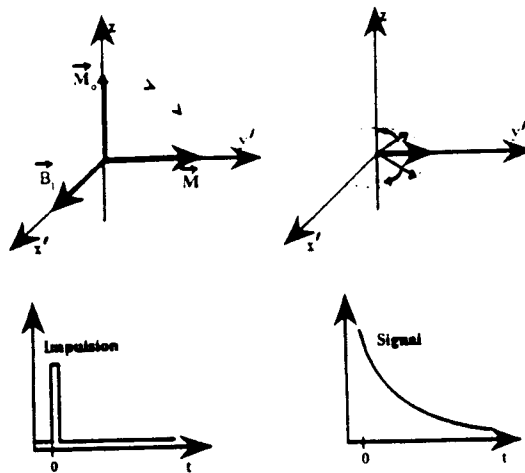


Figure A-10: Expérience R.M.N. en mode pulsé.

Un champ radio-fréquence, de pulsation ω proche de la pulsation de Larmor du noyau à étudier est appliqué sous une impulsion de type $(\frac{\pi}{2}, 0)$, pendant une durée très brève Δt , dans la direction Ox' du référentiel tournant. Au bout de ce instant Δt l'aimantation est

alignée selon Oy' , on arrête le champ radio-fréquence. Pendant un temps τ , l'aimantation M_0 supposée initialement à l'équilibre dans la direction Oz précesse autour du champ efficace B_{eff} . Par suite de la perte de cohérence de phase des moments magnétiques dans le plan $x'Oy'$, l'aimantation relaxe dans ce plan vers sa valeur initiale M_0 avec les temps de relaxation précédemment introduits. On peut alors observer la décroissance du signal temporel (FID).

On fait la transformée de fourier de ce FID (figure A-11).

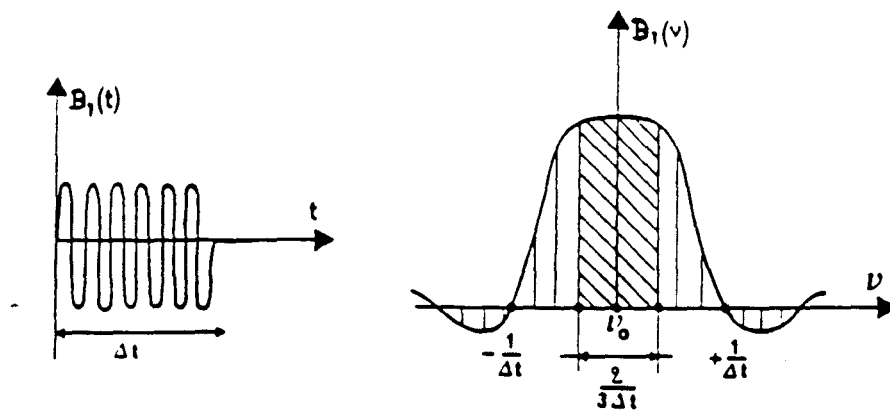


Figure A-11: Transformée de Fourier d'un signal radio-fréquence B_1

L'application du champ radio-fréquence sous la forme d'une impulsion à $\frac{\pi}{2}$ de durée très brève Δt , correspond à l'irradiation pour une gamme de fréquences. En tenant compte de l'orientation de \vec{B}_{eff} on trouve [3] que seules les aimantations des noyaux dont la fréquence de Larmor est située dans la gamme $\nu_0 \pm \frac{1}{3\Delta t}$ ont leurs composantes transversales dans le plan de mesure (xOy) atténuées au maximum de façon relative à celle de ν_0 de 10% en bord de zone.

Remarque: Dans un liquide, les raies sont étroites ($\ll 1\text{kHz}$), ce qui nécessite un amplificateur de puissance relativement faible (100W) pour irradier complètement le spectre. Par contre dans les solides les raies peuvent devenir très large ($> 1\text{MHz}$) et l'irradiation des fréquences n'est pas toujours homogène. Ceci explique pourquoi les amplificateurs des spectromètres R.M.N. de l'état solide ont une puissance beaucoup plus importante (1kW) et des temps de montée

beaucoup plus rapides que ceux destinés à l'étude des liquides. On peut donc appliquer une impulsion à $\frac{\pi}{2}$ à toutes les aimantations comprises dans une largeur spectrale de $\frac{2}{3\Delta t}$ (de l'ordre des MHz). Les durées Δt des impulsions radio-fréquence doivent être très brèves de manière qu'elles soient négligeables devant les temps de relaxation T_1 et T_2 . Cela permet de négliger les phénomènes de relaxation pendant l'impulsion.

En pratique, certains problèmes peuvent entacher une expérience R.M.N. en mode pulsé [4], conduisant ainsi à un spectre différent d'une raie d'absorption indiquée sur la figure A-11. Il s'agit par exemple des cas suivants:

- lorsque la fréquence γB_1 est inférieure à la largeur du spectre à étudier, on observe des effets d'offset, une perte d'amplitude, des effets de déphasage qui ne peuvent plus être négligés. Dans les solides où les spins sont soumis à des interactions dipolaires homonucléaires ou quadrupolaires électriques, ces effets sont difficiles à éviter.

- Si le temps entre deux acquisitions de FID (interférence entre FID successifs) n'est pas grand devant T_1 et T_2 , l'aimantation nucléaire ne revient pas vers son état d'équilibre entre deux expériences; ce qui conduit à l'atténuation et à la déformation du signal dans le plan de mesure.

La variation au cours du temps de la phase du champ radio-fréquence, généralement au début et à la fin des impulsions (erreur de phase) peut apporter des erreurs de mesure des spectres R.M.N..

- l'électronique de détection est aveuglée pendant quelques μs après les impulsions radio-fréquence. Le signal électrique de la bobine passe en effet de plusieurs centaines de volts durant l'impulsion à quelques microvolts pendant l'évolution libre. Cela est un problème gênant seulement pour les noyaux dont le FID est très court et dont une grande partie est perdue dans le temps mort. Pour résoudre ce problème, on a eu recours à la méthode des échos de spins [5]

A-9)- Validité des équations de Bloch

Les équations de Bloch restent valables dans les cas suivants:

- Cas des liquides: la courbe d'absorption est de type lorentzien. Comme nous l'avons vu plus haut, des équations de Bloch, il résulte que la largeur de raie à mi-hauteur lorsque la saturation est négligée, est théoriquement associée à T_2 . Expérimentalement, cette largeur de raie comporte deux contributions: une première est consécutive aux inhomogénéités du champ \vec{B}_0 et la seconde est liée aux mouvements moléculaires. Cette dernière décroît de manière continue avec l'augmentation de la température. On arrive actuellement à observer des raies de largeur à mi-hauteur égale à 0.1Hz avec une fréquence $\nu_0=700\text{Hz}$: homogénéité relative $\# 10^{-10}$.

- Cas des solides: les mouvements moléculaires introduisent une contribution statique à laquelle correspond une évolution de la largeur de raie par paliers. La courbe d'absorption a une allure quelconque. Cependant, lorsque les interactions sont de nature dipolaire, elle peut souvent être approximée par deux formes:

* Gaussienne: c'est le cas des noyaux à γ élevé à basse température lorsque les mouvements sont bloqués; dans ces conditions les équations de Bloch ne sont plus valables, mais leurs résultats restent qualitativement valables.

*Lorentzienne: ce cas pour lequel on peut définir un T_2 comme dans les liquides, est rencontré pour des noyaux de γ petit, en faible concentration (^{13}C par exemple), de γ élevé en présence de mouvement rétrécissant la raie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: A. Abragam, Principes du Magnétisme Nucléaire, PUF (1961).
- [2]: I.I. Rabi, J.M.B. Kellogg and J.R. Zacharias, Phys.Rev. 53, 318 (1938).
- [3]: P. Meakin and J.P. Jesson, J. of Magn. Rés. 10, 290-315 (1973).
- [4]: C. Cohen Tannoudji, J. Dupont Roc, G. Grynberg, Prcessus d'interaction entre photons et atomes, Edition du CNRS (1988).
- [5]: E.L. Hahn, Pys.Rev., 79, 685 (1950).

APENDICE B:

INTERACTIONS EN RMN
D'UN ETAT CONDENSE

Généralités.

En RMN, nous avons vu que tout système de spins nucléaires à l'état condensé (état solide ou liquide), placé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 , aussi intense que possible subit l'interaction Zeeman.

En plus de cette interaction Zeeman, il existe d'autres types d'interactions qui s'exercent sur les noyaux atomiques soumis à l'action du champ extérieur \vec{B}_0 et qui affectent les états quantiques des spins nucléaires dans la molécule; donc, qui contribuent à changer le signal réponse RMN ou l'aspect structural des spectres RMN. Nous nous proposons de faire la description des cas d'interactions suivantes:

- l'interaction dipolaire, qui provient du fait qu'un champ magnétique au niveau des noyaux d'une molécule est affecté par des champs locaux dus au moment magnétique dipolaire du noyau avoisinant;

- l'interaction quadrupolaire, due à l'interaction entre le moment quadrupolaire et le gradient de champ électrique, lorsque le noyau possède un nombre de spins $I > \frac{1}{2}$, sauf si l'environnement électronique du noyau à étudier est de symétrie sphérique;

- l'interaction de déplacement chimique, qui reflète l'environnement électronique du noyau;

- l'interaction de couplage indirect spin-spin (ou scalaire), responsable des structures hyperfines.

A l'état liquide l'environnement d'une molécule est en moyenne isotrope. Ainsi lors des processus de réorientation, les mouvements de translation et de rotation moléculaires sont très rapides par rapport aux variations des interactions affectant les spins nucléaires [1]. De plus, la molécule adopte toutes les orientations possibles avec la même probabilité. C'est ainsi que dans la plupart des spectres de RMN du ^1H ou du ^{13}C des cristaux liquides à l'état liquide, on observe les différentes raies bien séparées.



En général, dans les milieux anisotropes (solide sous forme de monocristal ou de poudre), ces mouvements moléculaires de translation et de rotation rapides n'existent pas usuellement et l'anisotropie des interactions entre spins provoquent des champs locaux, donc, des fréquences de Larmor ν_0 qui dépendent de l'orientation de l'échantillon par rapport à \vec{B}_0 . C'est pourquoi en RMN du ^1H ou du ^{13}C d'un échantillon de poudre par exemple, la courbe d'absorption est large. Elle correspond à l'enveloppe de toutes les fréquences de Larmor des différentes cristallites pris un à un. Cet élargissement est dû aux interactions dipolaires.

Dans les milieux organisés, tels que les cristaux liquides, qui possèdent, au moins localement, une direction privilégiée, les propriétés de l'état liquide restent valables, excepté que la molécule, au cours de son processus de réorientation n'adopte pas toutes les orientations possibles avec la même probabilité, [1]. De ce fait, ils présentent une caractéristique anisotrope.

Ainsi la différence essentielle entre les spectres obtenus à l'état solide et à l'état liquide provient du fait que dans un solide les interactions spécifiques aux spins sont anisotropes. Dans l'état solide, contrairement à l'état liquide, on perd beaucoup d'informations permettant de faire une interprétation complète d'un spectre RMN. Pour éviter cette perte d'informations en grande quantité, on supprime les effets d'interactions anisotropiques dipolaires, par l'utilisation des techniques RMN tel que le découplage par irradiation.

La notion d'anisotropie révèle le caractère tensoriel de toutes les interactions qui interviennent en RMN. De ce fait, l'étude des interactions de déplacement chimique anisotropique (CSA), de couplage direct (dipolaire), de couplage indirect spin-spin (J) et quadrupolaire nécessite la considération des grandeurs tensorielles telles que le tenseur d'écrantage électrique $\bar{\sigma}$, de gradient électrique \bar{V} , de couplage indirect \bar{J} et le tenseur de couplage direct \bar{D} .

L'hamiltonien total regissant un système de spins en milieu anisotrope peut s'écrire:

$$H = H^Z + H^D + H^Q + H^{CSA} + H^J \quad (B-1)$$

où

H^Z , est l'hamiltonien Zeeman comportant l'effet d'écran;

H^D , exprime l'hamiltonien de couplage dipolaire;

H^Q , représente l'interaction quadrupolaire;

H^{CSA} , est l'hamiltonien de déplacement chimique anisotropique comportant l'effet d'écran;

H^J , désigne l'hamiltonien de couplage indirect.

Dans le cas des liquides, seule la trace du tenseur est observée. Les tenseurs de couplage direct et quadrupolaire étant de trace nulle, ils ne seront pas accessibles directement en phase isotrope et l'hamiltonien total du système se réduit à :

$$H = H^Z + H^{CSA} + H^J \quad (B - 2).$$

Pour une interaction donnée λ , l'hamiltonien correspondant peut être écrit comme le produit de deux vecteurs U et U' et d'un tenseur cartésien:

$$H^\lambda = U t U'$$

On peut l'écrire aussi comme le produit de deux tenseurs irréductibles de rang k , l'un de variable d'espace R_k^λ , et l'autre d'opérateur de spins T_k^λ , [2, 3, 4].

$$H^\lambda = C^\lambda \sum_k \sum_{m=-k}^k (-1)^m R_{km}^\lambda R_{km}^\lambda \quad (B - 3).$$

L'intérêt d'une telle notation apparaît lorsque l'on réalise des changements de repères sur les variables d'espace ou de spins. Chaque interaction pourra être exprimée par rapport à un repère moléculaire. Par conséquent, tout élément tensoriel qui décrit chacune des interactions

que subissent les spins nucléaires peut être exploité à des fins structurales; mais à condition qu'il soit exprimé dans un repère moléculaire.

Pour mettre ces tenseurs en rotation, il est généralement plus commode de les représenter sous forme de tenseurs sphériques irréductibles [5].

Dans un premier temps nous allons aborder l'étude des interactions qui interviennent en RMN du liquide. Dans un deuxième temps, nous décrirons les interactions dans les milieux anisotropes.

B - 1) - Interactions en RMN du Liquide

L'analyse d'un spectre RMN en phase liquide nécessite la considération de deux propriétés permettant d'expliquer la séparation de massif correspondant aux différents groupements chimiques d'une molécule, et, la structure fine de chaque massif. Ce sont donc, l'interaction de déplacement chimique et le couplage indirect spin-spin.

B- 1-1) - Interaction de déplacement chimique

a)- Définitions.

Lorsque la Résonance Magnétique Nucléaire a été découverte pour la première fois, les physiciens la considéraient comme une méthode idéale pour les mesures des propriétés des noyaux atomiques. Cette considération était mise en doute lorsqu'il a été montré que la fréquence précise absorbée par un noyau donné dans un échantillon dépend de l'environnement chimique dans la molécule. Ce phénomène connu sous le nom de déplacement chimique a été découvert presque simultanément en 1950, par Dickson, Proctor et Yu. Il ne peut être observé qu'au moyen d'un champ magnétique statique \vec{B}_0 aussi homogène que possible sur tout le volume utile de l'échantillon.

Une théorie quantitative du phénomène de déplacement chimique a été donnée par Ramsey en 1950 [6]. Selon cette théorie, la valeur du champ magnétique au niveau des différents noyaux d'une molécule et de leurs spins associés n'est pas nécessairement la même par rapport au champ magnétique statique \vec{B}_0 dans laquelle elle est plongée. Le nuage électronique local peut apporter un effet perturbateur, qui fait qu'au niveau du noyau, la valeur du champ sera légèrement différente de celle de \vec{B}_0 .

Si l'origine principale du phénomène de déplacement chimique est la précession du moment cinétique orbital ($\sigma > 0$), qui est associé au mouvement de rotation du nuage électronique par rapport à \vec{B}_0 , alors le champ magnétique induit (\vec{B}_d) par cette précession vient s'opposer au champ appliqué \vec{B}_0 . Il s'agit donc, d'une contribution diamagnétique σ_d . Cet effet a été formalisé dès 1941 par Lamb [7]. Aussi le champ appliqué a pour effet, la déformation des couches électroniques du noyau en les polarisant. Ces couches ainsi polarisées produisent à l'endroit du noyau un champ magnétique \vec{B}_p dans la direction du champ permanent [6]. Cet effet paramagnétique du second ordre dû à l'anisotropie du nuage électronique est appelé contribution paramagnétique σ_p ; il s'ajoute au champ initial. La somme de ces deux contributions diamagnétique et paramagnétique conduit au coefficient d'écran:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

σ_d , ne dépend que de l'état fondamental du système électronique et peut être relié à la charge portée par l'atome considéré.

σ_p , dépend des états excités et surtout de la symétrie des orbitales de valence.

Le champ ressenti réellement par le noyau s'écrit:

$$\vec{B}_0 \rightarrow \vec{B}_0 + \vec{B}_d + \vec{B}_p = \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (\text{B-4})$$

où σ est le coefficient d'écran indépendant de \vec{B}_0 . C'est un nombre sans dimension de l'ordre de 10^{-6} .

Il en résulte donc, du phénomène de déplacement chimique que la fréquence de résonance n'est plus exactement égale à $\frac{\gamma B_0}{2\pi}$, mais

$$\nu_0 = \gamma (1 - \sigma) \frac{B_0}{2\pi} \quad (\text{B - 5})$$

La correction apportée au rapport gyromagnétique du facteur $(1 - \sigma)$ permet de différencier des fréquences de résonance en fonction de l'environnement électronique du noyau considéré et donc, de la nature du groupement auquel il appartient.

En général, la mesure de la valeur absolue du champ \vec{B}_0 avec une précision meilleure à 10^{-6} est impossible. Ainsi pour déterminer le déplacement chimique, il est préférable de faire une comparaison de la fréquence ν_0 par rapport à la fréquence de résonance d'une substance de fréquence pour lequel $\sigma = 0$ et donc $\nu_0 = \nu_{rf}$. On recommande de choisir comme référence, une substance conduisant à un pic unique, facilement soluble et peu sensible aux effets de solvant et résonant à une extrémité du spectre. Pour la spectroscopie du ^1H et du ^{13}C , on utilise généralement le tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), abrégé T.M.S, qui donne un seul pic pour chacun des deux noyaux. La référence peut être interne (mélangé avec l'échantillon) ou externe (placé dans une bobine RMN dans un capillaire en verre scélé dans le tube de l'échantillon). Le TMS présente de nombreux avantages: il est inerte, magnétiquement isotrope et son point d'ébullition est de 26.5°C .

La valeur de ν_0 dépend du champ statique \vec{B}_0 et il existe donc une fréquence de résonance différente pour chaque spectromètre. Afin de pouvoir comparer de façon plus commode des spectres enregistrés à l'aide des spectromètres différents, on utilise une échelle dite " δ ", exprimée en partie par million (ppm). Elle est définie comme suit:

$$\delta = \frac{\nu_{0(\text{échantillon})} - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \times 10^6 [\text{ppm}] \quad (\text{B - 6})$$

avec

$$\nu_{0(\text{échantillon})} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_{0(\text{échantillon})}); \quad \nu_{\text{réf}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_{\text{réf}})$$

La différence entre la fréquence de résonance observée ($\nu_{0(\text{échantillon})}$) et la fréquence de référence (fréquence de l'oscillateur) est:

$$\nu_{0(\text{échantillon})} - \nu_{\text{réf}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (\sigma_{\text{réf}} - \sigma_{0(\text{échantillon})}) \quad (\text{B} - 7)$$

Il pourrait avoir des inconvénients pour exprimer le déplacement chimique sous la forme (B-7), à cause de la différence $\nu_{0(\text{échantillon})} - \nu_{\text{réf}}$, qui dépend du champ magnétique \vec{B}_0 ; en d'autres termes des conditions expérimentales. Donc pour éliminer l'intensité B_0 , nous divisons la relation (B-7) par $\nu_{\text{réf}}$.

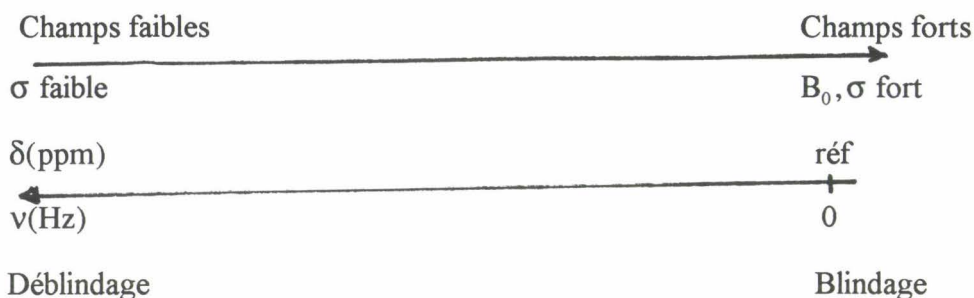
$$\delta = \frac{\nu_{0(\text{échantillon})} - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \times 10^6 = \frac{\sigma_{\text{réf}} - \sigma_{0(\text{échantillon})}}{1 - \sigma_{\text{réf}}} \times 10^6 [\text{ppm}] \quad (\text{B} - 8)$$

Si $\sigma_{\text{réf}} \ll 1$ ($\sigma_{\text{réf}} \approx 10^{-6}$), alors l'équation (B-8) prend la forme suivante:

$$\delta \approx (\sigma_{\text{réf}} - \sigma_{0(\text{échantillon})}) \times 10^6 \quad (\text{B} - 9)$$

Les phénomènes de l'interaction des déplacements chimiques ont été à l'origine de la RMN des liquides.

A cause des spectromètres à champs variables, les spectres sont représentés de telle manière que les fréquences vont dans le sens de la croissance de la droite vers la gauche. Il en est de même pour δ . Cependant l'échelle des σ varie dans le sens inverse à celui des δ ou des fréquences.



Dans les liquides le coefficient d'écrantage est un scalaire.

Le noyau du proton n'a pas d'électrons-p, donc, il n'existe pas de terme paramagnétique propre à ses électrons de valence. C'est pour cette raison que les déplacements chimiques des protons occupent une courte rangée (δ varie de 0 à 10 ppm). Quant aux noyaux du ^{13}C qui possèdent des électrons-p, leur déplacement chimique est supérieur ou égal à 200 ppm.

b)- Effet du courant de cycle benzénique sur le déplacement chimique

En dépit des informations structurales de nature intramoléculaire qu'il fournit, le déplacement chimique est sensible à certains effets de nature intermoléculaire comme la proximité d'un cycle aromatique, d'une espèce paramagnétique, etc.

Une contribution très importante aux déplacements chimiques du ^1H dans les composés aromatiques est due au courant du cycle aromatique. En effet quand une molécule de benzène est orientée perpendiculairement au champ magnétique appliqué \vec{B}_0 (figure B-1), les électrons π précessent exactement dans le même sens que les électrons s . Cela entraîne une circulation moléculaire des électrons, plutôt que la circulation atomique des électrons s . Il apparaît un courant de cycle qui circule dans la direction opposée aux électrons. De plus le courant induit donne lieu à un moment magnétique qui s'oppose au champ appliqué. Le long de l'axe d'ordre six de l'anneau benzène, le champ magnétique supplémentaire ou secondaire B' induit par le courant de cycle tend à s'opposer au champ appliqué \vec{B}_0 , provoquant ainsi un déplacement de la résonance vers les champs forts. Inversement, au niveau d'un proton du

benzène, le champ \vec{B}' , provenant de la circulation des charges s'ajoute au champ extérieur \vec{B}_0 , entraînant ainsi un déplacement de la fréquence de résonance vers les champs faibles (déblindage).

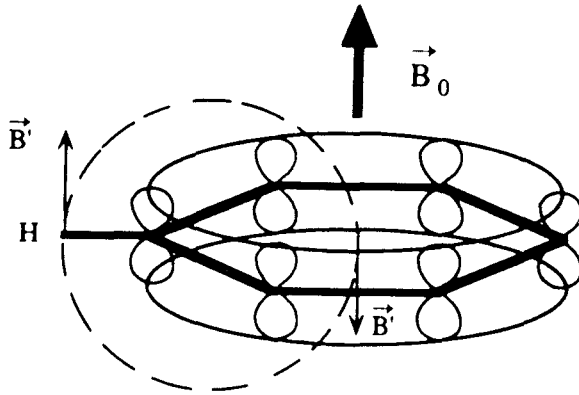


Figure B-1: Courant de cycle d'une molécule de benzène placée dans un champ magnétique \vec{B}_0 , [1].

Le champ magnétique induit disparaît lorsque \vec{B}_0 se trouve dans le plan de la molécule.

En pratique, les molécules du benzène sont en rotation rapide dans une phase liquide et le déplacement chimique est la moyenne sur toutes les orientations. Beaucoup de calcul du déplacement chimique dû au courant de cycle ont été tentés, [1]. On montre que pour un champ magnétique dû à un dipôle (μ) équivalent,

$$\Delta\delta(\text{ppm}) = \frac{\mu (1 - \cos^2\theta)}{r^3} \quad (\text{B-10})$$

où r est la distance entre le noyau considéré (proton par exemple) et un point P de la molécule. θ est l'angle entre r et la direction du vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$.

On remarque que pour $\theta = 0^\circ$ et 90° , il apparaît un déplacement de la fréquence de résonance vers les champs forts.

3) Hamiltonien de déplacement chimique.

L'interaction de déplacement chimique étant de nature anisotrope (Chemical Shift Anisotropy:CSA), son hamiltonien peut se définir comme le produit d'un spin nucléaire par le champ magnétique statique écranté $\overline{\sigma} \vec{B}_0$:

$$H_{CSA} = \gamma \overline{I} \overline{\sigma} \vec{B}_0 \quad (\text{B-11})$$

En posant,

$$T_{jk} = I_k B_{0j}, \quad (\text{B-12})$$

on définit ainsi un tenseur de rang 2 dont les composantes sont les neuf produits possibles des coordonnées des deux vecteurs de dimension trois. La relation (B-11) prend alors la forme suivante:

$$H^{CSA} = \gamma \sum_{k,j=1}^3 \sigma_{jk} T_{jk} \quad (\text{B-13})$$

Par définition [5], l'opérateur tensoriel irréductible T_k de rang k , est un opérateur qui présente $2k+1$ composantes T_{km} ($m = -k, \dots, k$), pouvant se transformer sous l'effet des rotations selon la relation suivante:

$$R T_{km} R^{-1} = \sum_{m'=-k}^k T_{km'} D^k_{m'm}(R) \quad (\text{B-14})$$

où R représente un opérateur de rotation correspondant. Les $D^k_{m'm}(R)$ expriment les éléments des matrices de Wigner de rang k où la rotation R des coordonnées est décrite par les angles d'Euler (α, β, γ).

Dans le référentiel du laboratoire (\vec{B}_0 selon l'axe oz), les composantes irréductibles T_{km}^σ du tenseur \overline{T}^σ s'exprime comme suit:

$$T^{\sigma}_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} I_z B_0 \quad (\text{B-15-a}); \quad T^{\sigma}_{10} = 0 \quad (\text{B-15-d})$$

$$T^{\sigma}_{1\pm 1} = -\frac{1}{2} (I_x \pm i I_y) B_0 \quad (\text{B-15-b}); \quad T^{\sigma}_{20} = \frac{1}{\sqrt{3}} I_z B_0 \quad (\text{B-15-e})$$

$$T^{\sigma}_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2} (I_x \pm i I_y) B_0 \quad (\text{B-15-c}); \quad T^{\sigma}_{2\pm 2} = 0 \quad (\text{B-15-f})$$

L'hamiltonien de déplacement chimique (CSA) est en général simplifié en négligeant la partie antisymétrique du tenseur de déplacement chimique, soit les éléments tensoriels d'ordre 1 [8].

D'après la relation (B-13), l'hamiltonien de déplacement chimique dans le référentiel du laboratoire prend la forme:

$$H^{\text{CSA}} = \gamma \left[\sigma_{00} T^{\sigma}_{00} + \sigma_{20} T^{\sigma}_{20} - (\sigma_{21} T^{\sigma}_{2-1} + \sigma_{2-1} T^{\sigma}_{21}) \right] \quad (\text{B-16})$$

On peut aussi l'exprimer dans son système d'axes propres (PAS) choisi de manière qu'il diagonalise le tenseur symétrique d'écrantage

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (\text{B-17})$$

Ainsi, en rotation de tenseurs sphériques dans le système d'axes propres, seules les trois composantes σ_{00} , σ_{20} et $\sigma_{2\pm 2}$ sont non nulles.

Le changement de référentiel (laboratoire \rightarrow PAS) du tenseur d'écrantage exprimé sous forme de tenseurs sphériques peut s'effectuer en utilisant les matrices de rotation de Wigner, définie par la relation (B-14):

$$\sigma_{km} = \sum_{m=-k}^k \sigma_{km}^{\text{PAS}} D^k_{mm'}(\Omega) \quad (\text{B-18})$$

où $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ sont les angles d'Euler qui définissent la rotation du système d'axes propres (PAS) vers le système de coordonnées du laboratoire (figure B-6).

L'intensité de l'interaction de déplacement chimique (CSA) est faible devant l'interaction Zeeman; de ce fait l'approximation qui consiste à ne conserver que la partie séculaire de l'hamiltonien de CSA. Ainsi dans le référentiel du laboratoire, en utilisant la relation (B-18), l'hamiltonien de déplacement chimique donné par la formule (B-16) devient:

$$H^{CSA} = \gamma \left\{ \sigma_{00}^{PAS} T_{00}^{\sigma} + \left[\sigma_{20}^{PAS} D_{00}^2(\Omega) + \sigma_{22}^{PAS} (D_{-20}^2(\Omega) + D_{20}^2(\Omega)) \right] T_{20}^{\sigma} \right\} \quad (B19)$$

avec

$$\begin{aligned} \sigma_{00}^{PAS} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ \sigma_{20}^{PAS} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})) \\ \sigma_{2\pm 2}^{PAS} &= \frac{1}{2} (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \end{aligned}$$

En utilisant les matrices de Wigner employées par Haeberlen [3], où:

$$\begin{aligned} D_{00}^2(\Omega) &= \frac{3\cos^2\beta - 1}{2}; \\ D_{-20}^2 &= \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\alpha}; \\ D_{20}^2 &= \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\alpha}; \end{aligned}$$

l'hamiltonien (B-19), devient:

$$H^{CSA} = \gamma \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} (3\cos^2\beta - 1 - \eta \sin^2\beta \cos^2 2\alpha) \right\} I_z B_0 \quad (B-20).$$

Selon la convention [3]: $|\sigma_z - \sigma_i| \geq |\sigma_x - \sigma_i| \geq |\sigma_y - \sigma_i|$,

$$\sigma_i = \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (B-21)$$

$$\eta = \frac{\sigma_y - \sigma_x}{\sigma_z - \sigma_i} \quad (B-22)$$

$$\delta = \sigma_z - \sigma_i = \frac{2}{3} \Delta\sigma = \frac{2}{3} \left(\sigma_z - \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} \right) \quad (B-23)$$

où σ_i est le paramètre de déplacement chimique isotrope, η représente l'asymétrie du tenseur de déplacement chimique et δ l'anisotropie de déplacement chimique. Ces paramètres

sont conventionnels et leur connaissance permet de caractériser l'interaction de déplacement chimique.

Si on utilise la convention $|\sigma_z - \sigma_i| \geq |\sigma_y - \sigma_i| \geq |\sigma_x - \sigma_i|$, alors la relation (B-20) prendra la forme suivante:

$$H^{CSA} = \gamma \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} (3\cos^2\beta - 1 + \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha) \right\} I_z B_0 \quad (\text{B-24}).$$

La première composante de l'hamiltonien de CSA (relation B-20 ou B-24) étant en fait isotrope, elle est la seule observée dans un échantillon en phase isotrope. La deuxième composante est anisotrope et est moyennée par le mouvement brownien.

Dans les solides, la composante tensorielle de rang 2 se manifeste par des formes de raies sensibles aux paramètres δ et η .

La simulation de la correction apportée à l'hamiltonien (B-20) pour un monocristal (unicité de α et β) donne une raie à la fréquence [9],

$$\nu = \nu_0 - \frac{\gamma}{2\pi} \left[\sigma_i + \frac{\delta}{2} (3\cos^2\beta - 1 - \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha) \right] B_0 \quad (\text{B-25})$$

Pour un échantillon de poudre, le spectre est la somme de toutes les raies associées aux différentes orientations. Il en résulte une raie large caractérisée par trois singularités (un pic central et deux épaulements extérieurs) liés aux trois valeurs propres du tenseurs de déplacement chimique (figure B-2), [10].

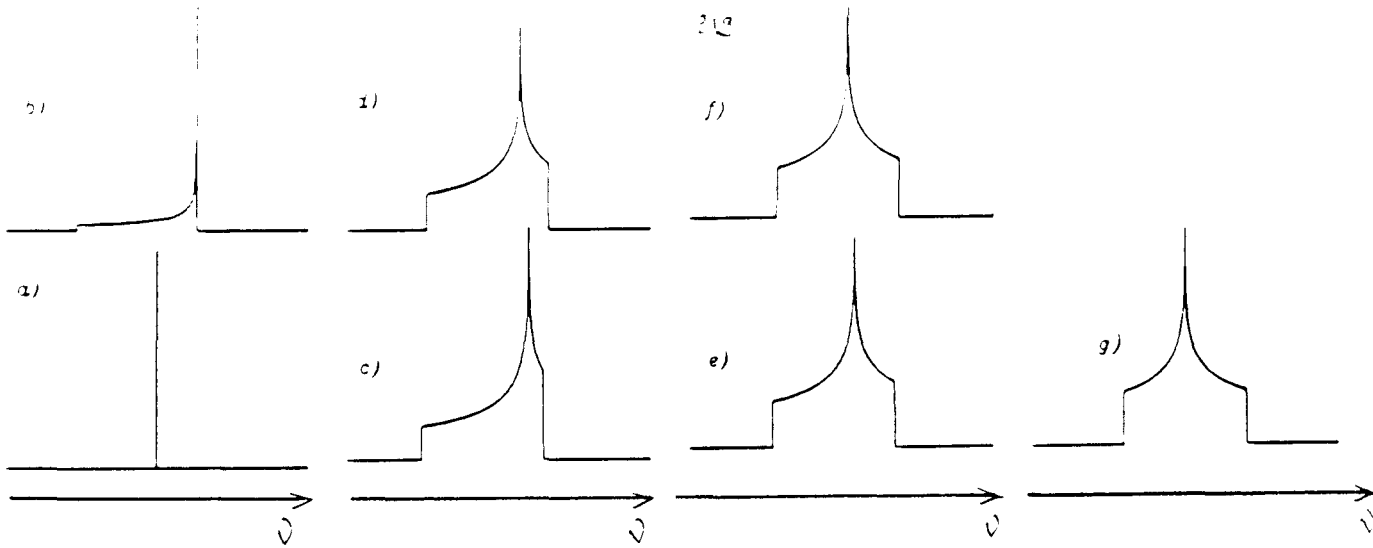


Figure B-2: Forme de raie pour $\Delta\sigma > 0$, lorsque δ et η varient, [10]:

a) $\delta = 0$, b) $\delta \neq 0$, $\eta = 0$; c) $\eta = 0.2$; d) $\eta = 0.4$; e) $\eta = 0.6$; f) $\eta = 0.8$; g) $\eta = 1$.

Lorsque η varie de 0 à 1, la singularité centrale ne décrit qu'une moitié de spectre. Il ne peut décrire l'autre moitié que par un changement de signe de $\Delta\sigma$.

B-1-2)- Interaction de couplage indirect spin-spin

1)-Définitions

Le second type d'effet responsable de la structure fine des spectres de RMN est lié aux spins des noyaux voisins via les spins des électrons de liaison qui sont appariés dans les systèmes diamagnétiques. Il s'agit alors de couplage indirect ou couplage J.

Cette interaction de couplage spin-spin se traduit par l'existence d'un champ \vec{B} créé au niveau du noyau étudié par le spin du noyau voisin. Le sens et le module de ce champ sont exclusivement dépendant de l'écran électronique séparant les deux noyaux. Le champ \vec{B} peut

être du même sens que le champ émis par l'aimant; on dira que sa contribution est paramagnétique. S'il est de sens opposé, on parlera de contribution diamagnétique.

Sur la figure B-3, on schématise un processus d'interaction de couplage indirect entre deux noyaux A et X de spin $\frac{1}{2}$. Le noyau A est supposé présenter une certaine orientation. Soumis aux effets du noyau A, le noyau X (étudié par exemple) se trouve en présence de deux situations de même probabilité: le noyau A peut percevoir le noyau X dans l'état de spin $m = +\frac{1}{2}$ ou dans l'état opposé $m = -\frac{1}{2}$. Les figures B-3-a et B-3-b, montrent que A et X correspondent à une configuration parallèle et antiparallèle respectivement.

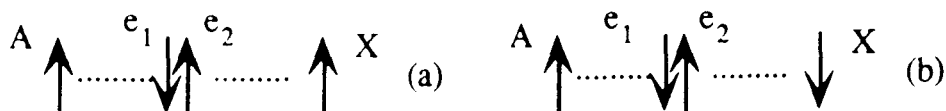


Figure B-3: Schéma simplifié de l'interaction de deux spins nucléaires A et X par l'intermédiaire des deux spins électroniques e_1 et e_2 . (a) et (b) représentent les deux configurations possibles [1].

Dans ce processus interactif pour ces deux noyaux de spins $\frac{1}{2}$, la prise en compte de la contribution paramagnétique fera que le signal de résonance associé au noyau A va apparaître à une fréquence légèrement déplacée par rapport à ν_A , à laquelle apparaîtrait un signal s'il n'existait aucun couplage entre les noyaux A et X.

La contribution diamagnétique a évidemment deux effets symétriques équiprobables, conduisant à la situation suivante: le signal positionné sur ν_A et qui correspondrait à la prise en compte des seuls effets d'écran électronique, disparaît au profit de deux signaux d'égale d'intensité, situé de part et d'autre de cette fréquence de résonance ν_A (figure B-4). On dit qu'on a un doublet. Le phénomène étant parfaitement réciproque, il apparaît également un

autre doublet de même écartement centré sur la fréquence ν_X . On appellera constante de couplage J , l'écart séparant les deux nouveaux signaux.

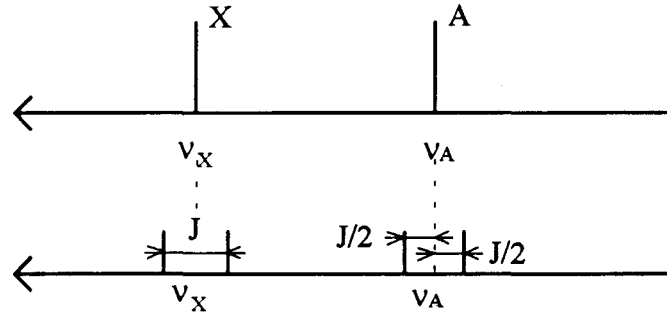


Figure B-4: Système de deux spins $\frac{1}{2}$ couplés.

La valeur de J correspond à la différence entre les fréquences ν_A^+ et ν_A^- . On désignera par $\frac{J}{2}$ et $-\frac{J}{2}$ les déplacements correspondants respectivement aux configurations parallèle et antiparallèle. Ainsi, J_{AX} est le couplage entre les noyaux A et X. J est constant, indépendant du champ appliqué et est exprimé en Hz. La situation que nous venons de décrire n'est en fait observée que lorsque la résonance du noyau étudié n'affecte pas de façon sensible le noyau voisin. En d'autres termes, la situation n'est complètement vérifiée que si $\nu_A - \nu_X$ est nettement supérieur à la constante de couplage J ($\nu_A - \nu_X \gg J$).

Dans le cas où on a affaire à un système de plus de deux spins, on peut rendre compte de la structure du multiplet en procédant par dédoublement successifs, comme le cas d'un système de trois spins $\frac{1}{2}$ couplés (AXY) représenté sur la figure B-5.

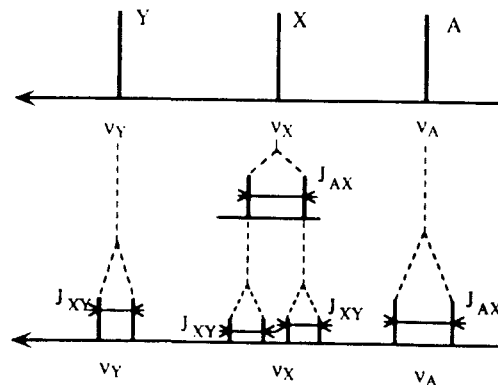


Figure B-5: Système de trois spins $\frac{1}{2}$ couplés.

Pour des raisons de simplicité, le couplage J_{AY} est supposé nul; seule la résonance de X est dédoublée deux fois, une première fois par le couplage J_{AX} , une deuxième fois par le couplage J_{XY} . On constate que le spectre du noyau X se représente sous la forme d'un doublet de doublets, à partir duquel il est aisé de déterminer les constantes de couplage J_{AX} et J_{XY} que l'on peut retrouver aussi dans les doublets des noyaux A et Y. On obtiendrait le même résultat en procédant d'abord à un dédoublement selon J_{XY} , puis à un deuxième dédoublement selon J_{AX} sur chacune des branches du premier doublet.

Dans le cas où J_{AX} devient égal à J_{XY} , alors les deux raies intérieures du doublet de doublets se regroupent et on observe un triplet centré sur ν_X de séparation $J=J_{AX} = J_{XY}$ et dont les intensités relatives sont dans le rapport 1:2:1 comme le montre la figure B-6.

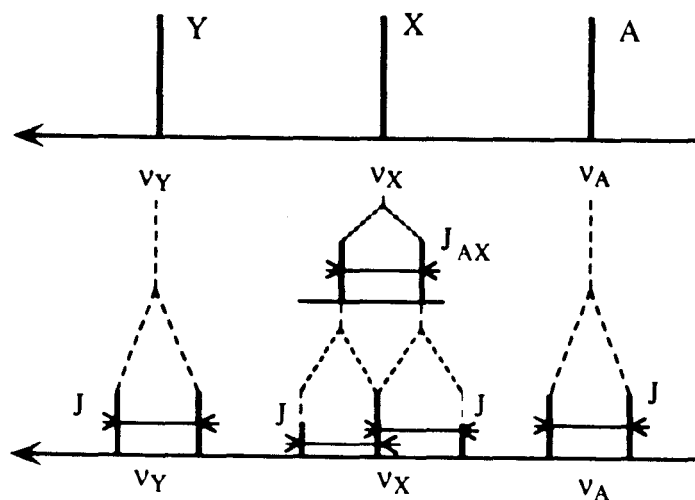


Figure B-6: Système de trois spins $\frac{1}{2}$ couplés avec $J_{AY} = 0$ et $J_{AX} = J_{XY} = J[1]$

Le même raisonnement peut s'appliquer à un noyau X couplé de manière identique à n noyaux A_i ($i = 1$ à n) avec $J_{A_i X} = J$ pour tout i . Chaque dédoublement conduit à une raie supplémentaire et les intensités du multiplet sont multipliées selon les coefficients du développement du binôme C_n^P de Pascal.

On peut résumer le problème de la façon suivante:

Un noyau X couplé de manière identique avec n noyaux de spins $\frac{1}{2} A_i$ ($i = 1$ à n ; $J_{A_i X} \equiv J$ pour tout i), apparaît sous la forme d'un multiplet à $(n+1)$ branches dont les intensités relatives sont données par les coefficients du binôme C_n^P . Chaque deux branches consécutives sont séparées par la distance égale à J .

Selon qu'il existe une interaction à une, deux, trois ou plus de trois liaisons, on parlera de couplages géminaux, vicinaux, à longue distance. Le nombre n des liaisons est alors placé en index devant le symbole de la constante de couplage J (${}^n J$). Dans les systèmes saturés, on peut indiquer simultanément la position des noyaux couplés par rapport à la double liaison (cis ou trans).

Le couplage est dit géminé lorsque deux protons sont portés par un même carbone. Les couplages qui font intervenir deux carbones distincts sont appelés couplages vicinaux.

Dans la notation de Pople [11], on symbolise l'écartement des déplacements chimiques des noyaux par l'éloignement des lettres de l'alphabet. Les noyaux séparés par un petit déplacement chimique sont désignés par les lettres A, B et C. Ceux séparés par un déplacement chimique large ($\frac{\Delta\nu}{J} > 10$) sont désignés par les lettres A, M, X et Y et les couplages sont dits du premier ordre.

Dans le cas de la figure B-5, $\Delta\nu \gg J$; on dit que l'on a un système AX. Le nombre de noyaux en interaction est alors placé en indice devant les lettres de l'alphabet correspondant. Pour le cas où $\nu_A = \nu_X$, on observe une seule raie, on a des noyaux identiques et un système A_2 . Dans l'évolution d'un système AX vers un système AM, puis AM vers un système A_2

(isochronie), on observe parallèlement au rapprochement des déplacements chimiques une exaltation des raies internes. Lorsque $\frac{\Delta\nu}{J} > 2$, les deux doublets se rapprochent, les deux raies du centre augmentent au détriment des raies externes. On a un système AM. Si maintenant $\Delta\nu \approx J$, les deux doublets sont très proches. On a alors des noyaux fortement couplés et un système AB. Quand $\frac{\Delta\nu}{J}$ est très faible, on dit que les couplages sont du deuxième ordre.

Un système de trois spins $\frac{1}{2}$ séparés chacun par un large déplacement chimique peut être désigné par $A_a M_m X_x$ (a, m et x représentent le nombre de noyaux). Si le déplacement chimique entre deux des noyaux est petit et que le troisième noyau soit largement séparé des deux autres par un grand déplacement chimique, alors le système peut être désigné par $A_a B_b X_x$.

2) Hamiltonien d'interaction de couplage indirect J.

La structure du spectre d'un système comportant n spins découle de la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien qui régit son comportement. L'hamiltonien de couplage indirect entre n noyaux s'exprime par la relation

$$H^J = \sum_{i=1, j>i}^n J_{ij} \vec{I}_i \vec{I}_j \quad (\text{B-26})$$

où J_{ij} est la constante de couplage entre les spins i et j.

Pour une molécule fixe, l'hamiltonien décrivant l'interaction de couplage indirect peut s'écrire comme le produit de deux vecteurs \vec{I}_i , \vec{I}_j et d'un tenseur de couplage $\overline{\overline{J}}_{ij}$.

$$H^J = \vec{I}_i \overline{\overline{J}}_{ij} I_j \quad (\text{B-27})$$

En se limitant aux seuls termes séculaires, l'hamiltonien (B-27) s'écrit:

$$H^J = \sum_{i < j} \left\{ J_{zz}^{ij} I_z^i I_z^j + \frac{1}{4} (J_{xx}^{ij} + J_{yy}^{ij}) (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right\} \quad (\text{B-28})$$

où $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$

Le deuxième terme de cette relation est non séculaire lorsque $|v_i - v_j| \gg J_{\alpha\beta}^{ij}$. C'est donc essentiellement l'élément tensoriel J_{zz}^{ij} qui va intervenir. Le deuxième terme est difficilement détectable en milieu anisotrope.

Les opérateurs relatifs à deux spins différents commutent quelle que soit leur nature. Aussi, le couplage spin-spin étant de nature intramoléculaire, le système de spin se limite aux noyaux d'une même molécule.

B-2) Interactions en RMN des milieux anisotropes

Dans le domaine de la Résonance Magnétique Nucléaire des milieux anisotropes, il existe de nombreuses interactions noyaux-noyaux, noyaux-électrons, couplage direct. Nous nous limiterons à la description des interactions dipolaires et quadrupolaires électriques, qui sont les principales interactions dominantes dans les solides et qui dissimulent les informations sur les structures fines des spectres dues aux interactions de déplacement chimique et de couplage indirect des spins de noyaux en interaction.

1)-Interactions dipolaires.

L'interaction dipolaire est due au couplage entre deux dipôles magnétiques. L'hamiltonien d'interaction dipolaire entre le noyau j de spin I_j et le noyau k de spin I_k peut s'écrire .

$$H^D = \sum_{j < k} \frac{\hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{r_{jk}^3} \left\{ I_j I_k - 3 \frac{(I_{j r_{jk}})(I_{k r_{jk}})}{r_{jk}^2} \right\} \quad (\text{B-29})$$

où γ_j et γ_k sont les rapports gyromagnétiques des noyaux j et k; r_{jk} est la distance entre les deux noyaux j et k.

Pour N noyaux en interaction dipolaire, la relation (B-29) prend la forme suivante:

$$H^D = \sum_{j < k}^N \frac{\hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{r_{jk}^3} \left\{ I_j I_k - 3 \frac{(I_{j r_{jk}})(I_{k r_{jk}})}{r_{jk}^2} \right\} \quad (B-30)$$

L'hamiltonien d'interaction dipolaire entre deux noyaux associés aux spins I_j et I_k peut être exprimé aussi en termes de tenseurs irréductibles:

$$H^D = C^D \sum_{m=-2}^2 (-1)^m R^D_{-km} T^D_{km} \quad (B-31)$$

avec

$$\begin{aligned} C^D &= -2\hbar^2 \gamma_j \gamma_k & R^D_{2\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \\ T^D_{2\pm 2} &= -\frac{1}{2} I_{\pm}^j I_{\pm}^k & R^D_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{r^3} \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ T^D_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} (I_z^j I_{\pm}^k + I_{\pm}^j I_z^k) & R^D_{20} &= \frac{1}{r^3} \sqrt{\frac{3}{8}} (3\cos^2 \theta - 1) \\ T^D_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^j I_z^k - I^j I^k) \end{aligned} \quad (B-32)$$

où $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$

Les angles θ et φ reperent le vecteur internucléaire \vec{r}_{jk} dans le référentiel du laboratoire.

L'interaction dipolaire est généralement très faible ($\leq 100\text{kHz}$) par rapport à l'interaction Zeeman ($\leq 10\text{MHz}$) dans un aimant supraconducteur courant. Dans ces conditions on peut appliquer l'approximation des champs forts, équivalente à une théorie de perturbation du premier ordre. Elle consiste simplement à ne prendre en compte dans l'hamiltonien de perturbation que la partie séculaire. On montre que seul les commutateurs $[T^D_{20}, I_z^j]$ ou $[T^D_{20}, I_z^k]$ sont non nuls. La partie séculaire de l'hamiltonien de l'interaction dipolaire peut s'écrire alors:

$$H^D = C^D R_0^{D,2} T_0^{D,2} = \sum_{j < k} 2D_{zz}^{jk} (I_z^j I_z^k - \frac{1}{3} I_j I_k) \quad (B-33)$$

L'hamiltonien dipolaire est donc directement proportionnel à l'élément tensoriel $D_{zz}^{jk} \equiv D_{jk}$, appelé encore couplage directe entre les noyaux j et k , exprimé en Hz:

$$D_{jk} = \frac{3\gamma_j\gamma_k\hbar^2}{4r_{jk}^3}(3\cos^2\theta_{jk} - 1) = d(3\cos^2\theta_{jk} - 1) \quad (\text{B-34})$$

où $d = \frac{3\gamma_j\gamma_k\hbar^2}{4r_{jk}^3}$ est appelé constante de couplage dipolaire. θ_{jk} est l'angle entre \vec{r}_{jk} et le champ magnétique appliqué \vec{B}_0 .

Pour un couplage direct entre noyaux différents (interaction dipolaire hétéronucléaire), l'expression (B-33) se simplifie comme suit [12]:

$$H^D = -\frac{\hbar^2\gamma_j\gamma_k}{r_{jk}^3}(3\cos^2\theta_{jk} - 1) \quad (\text{B-35})$$

B-2-2) Interactions quadrupolaires

La distribution des charges électriques nucléaires des noyaux de spin supérieur à $\frac{1}{2}$, appelés noyaux quadrupolaires n'est plus de symétrie sphérique; ce qui confère au noyau un moment quadrupolaire susceptible d'interagir avec tout gradient de champ électrique existant au niveau de ce noyau [13]. Ce gradient de champ électrique ayant essentiellement pour origine la distribution des charges électroniques, l'interaction entre le moment quadrupolaire et le gradient de champ électrique a toujours lieu, sauf si l'environnement électronique du noyau considéré est de symétrie sphérique.

Du point de vue de la mécanique quantique, l'hamiltonien d'interaction quadrupolaire peut s'écrire en fonction des tenseurs sphériques irréductibles comme suit:

$$H^Q = C^Q \sum_{k=0}^2 \sum_{m=-1}^1 (-1)^m R_{km} T_{k-m}^Q \quad (\text{B-36})$$

$$\text{où } C^Q = eQ / (2I(2I - 1)\hbar) \quad (\text{B-37})$$

Les R_{km} représentent les composantes du tenseur sphérique irréductible du potentiel électrique V à l'emplacement du noyau. Les expressions des composantes sphériques irréductibles du tenseur de gradient de champ électrique en fonction de ses coordonnées cartésiennes sont données dans le tableau II-9.

	Tenseur symétrique de trace nulle	
	Référentiel quelconque	P.A.S
R_{00}	0	0
R_{10}	0	0
$R_{1\pm 1}$	0	0
R_{20}	$\sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz}$
$R_{2\pm 1}$	$(V_{xz} \pm iV_{yz})$	0
$R_{2\pm 2}$	$(\frac{1}{2})(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})$	$(\frac{1}{2})(V_{xx} - V_{yy})$

Tableau II-9: Expressions des composantes sphériques irréductibles du tenseur de gradient de champ électrique en fonction de ses coordonnées cartésiennes.

Les composantes sphériques irréductibles T_{km}^Q associées au tenseur $\overline{\overline{Q}}$ sont définies

par les expressions suivantes:

$$T_{00}^Q = -(1/\sqrt{3})I^2 \quad (\text{B-37-a})$$

$$T_{10}^Q = -(i/\sqrt{2})(I_x I_y - I_y I_x) = (1/\sqrt{2})I_z \quad (\text{B-37-b})$$

$$T_{1\pm 1}^Q = \pm I_{\pm} / 2 \quad (\text{B-37-c})$$

$$T_{20}^Q = (1/\sqrt{6})(3I_z^2 - I^2) \quad (\text{B-37-d})$$

$$T_{2\pm 1}^Q = (1/\sqrt{2})(I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm}) \quad (\text{B-37-e})$$

$$T_{2\pm 2}^Q = I_{\pm}^2 \quad (\text{B-37-f})$$

$$\text{avec } I_{\pm} = I_x \pm iI_y \quad (\text{B-37-g})$$

Donc, si on exprime le gradient de champ électrique dans son système d'axes principaux (PAS), l'hamiltonien quadrupolaire (B-36) prend alors la forme suivante:

$$H^Q = C^Q \left\{ \sum_{m=-2}^2 (-1)^m (V_{20}^{PAS} D_{0m}^2(\Omega_{PL}^Q) + V_{2\pm 2}^{PAS} (D_{-2m}^2(\Omega_{PL}^Q) + D_{2m}^2(\Omega_{PL}^Q))) T_{2-m}^Q \right\} \quad (B-38)$$

où $D_{km}^2(\Omega_{PL}^Q)$ sont les matrices de Wigner définies par les angles d'Euler $\Omega_{PL}^Q = (\alpha, \beta, \gamma)$, associés à la rotation du PAS vers le référentiel du laboratoire. V_{km}^{PAS} sont les composantes du tenseur de gradient de champ électrique exprimés dans le système d'axes propres.

L'intensité de l'interaction quadrupolaire est faible par rapport à l'interaction Zeeman, de ce fait, on ne considère que l'hamiltonien quadrupolaire séculaire:

$$H_{Sécul}^Q = C^Q \left\{ V_{20}^{PAS} D_{0m}^2(\Omega_{PL}^Q) + V_{2\pm 2}^{PAS} (D_{-2m}^2(\Omega_{PL}^Q) + D_{2m}^2(\Omega_{PL}^Q)) \right\} T_{20}^Q \quad (B-39)$$

Les trois valeurs propres V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} du tenseur de gradient de champ et l'application de la condition de Laplace $\nabla^2 V = 0$, permettent de déterminer les paramètres suivants:

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}; \quad eq = V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

avec la convention $V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy}$

η_Q et eq sont appelés paramètre d'asymétrie et gradient de champ électrique respectivement.

En introduisant ces paramètres dans l'expression (B-39), on obtient:

$$H_{Sécul}^Q = C^Q (eq / 6) \{ 3 \cos^2 \beta - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} (3I_z^2 - I^2) \quad (B-40)$$

où (α, β) décrivent les coordonnées polaires de B_0 dans le référentiel d'axes propres du tenseur de gradient de champ électrique. L'énergie d'interaction quadrupolaire $eq^2 Q$ est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} ev. L'ordre de grandeur des gradients de champ électrique au voisinage du

noyau empêche évidemment toute influence notable de champ électrostatique macroscopiques pouvant être créé expérimentalement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Daniel Canet
La RMN Concepts et méthodes, Inter Editions Paris, 1991.
- [2] Mehring, M.,
High resolution N.M.R. Spectroscopy in solids, Springer Verlag Berlin, (1976)
- [3] Haeberlen, U.,
High resolution N.M.R. in solids selective averaging academic press, New York (1976)
- [4] Slichter, C.P.,
Principles of magnetic resonance 3^e edition, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg New York (1989).
- [5] A.R. Edmonds,
Angular momentum in quantum mechanics, University-Press, Princeton, (1957)
- [6] N.F. Ransley,
Phys. Rev. **78**, 6, 699 (1950).
- [7] W. E. Lamb,
Phys. Rev. **60**, 817, (1947).
- [8] H. C. Torrey,
Phys. Rev. **76**, 1059, (1949).
- [9] P. Bodard,
Thèse d'Université, Lille I, (1994).
- [10] E. Cochon,
Thèse d'Université, Lille I, (1993).
- [11] J.A. Pople, W.G.Schneider, H.J. Bernstein.
High resolution NMR. New York: Mc Graw-Hill. (1959).
- [12] H. Goldman,
Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids, Oxford (1970).
- [13] R. V. Pound,
Phys. Rev. **79**, 4, 685 (1950).

APPENDICE C:
RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA DSC

Tableau III-1: Transitions dans MBBA+CPG1337A

V_d (K/mn)	V_r (K/mn)	T_g (K)	ΔC_p	T_{C3} (K)	ΔH_{C3} (J/g)	T_{C4} (K)	ΔH_{C4} (J/g)	T_N (K)	ΔH_N (J/g)	T_{NI} (K)	ΔH_{NI} (J/g)
-40	+5	200.8	0.10	216.2	-0.58	243.6	-1.31	285.4	16.89	318.1	0.45
	+20	203.3	0.12	221.4	-0.73	251.5	-1.76	285.5	17.20	318.5	0.54
-60	+5	201.0	0.12	216.5	-1.82	243.4	-2.08	285.4	17.15	318.5	0.52
	+20	202.9	0.12	221.0	-2.25	249.0	-2.35	286.0	17.18	319.0	0.40
-80	+20	203.3	0.13	222.4	-2.67	249.1	-2.55	285.7	17.07	321.3	0.37
	+80	?	0.14	232.0	-2.57	256.0	-2.77	285.8	16.98	321.3	0.42
-100	+5	200.42	0.13	216.66	-2.58	244.87	-2.20	285.3	17.26	318.5	0.52
	+20	204.1	0.14	224.4	-2.81	248.8	-2.65	285.4	17.12	318.7	0.52
	+40	205.8	0.14	228.3	-4.06	252.2	-2.63	285.5	17.10	317.02	0.39
	+60	208.0	0.14	229.64	-4.54	255.6	-2.73	285.2	17.53	319.58	0.46
	+80	209.56	0.14	233.3	-4.98	256.5	-3.06	285.7	17.23	318.9	0.47
-200	+5	201.0	0.15	216.2	-3.15	245.1	-2.35	286.7	17.31	318.81	0.48
	+20	203.9	0.18	222.2	-3.32	250.5	-2.79	286.1	17.46	319.78	0.51

Tableau III-2: Transitions MBBA+CPG 337 Å

V_d (K/mn)	T_{N-C6} (K)	ΔH_{N-C6} (J/g)	T_{I-N} (K)	ΔH_{I-N} (J/g)
-5	258.5	-12.58	317.6	-0.44
-10	255.6	-11.78	317.5	-0.43
-20	248.0	-10.74	316.3	-0.45
-30	240.0	-9.01	316.0	-0.43
-60	215.0	-3.25	308.0	-0.43
-80	200.0	-1.01	300.0	-
-100				

Tableau III-3: Transitions dans MBBA+CPG156Å

$V_d(K/mn)$	$V_r(K/mn)$	$T_g(K)$	ΔC_p	$T_{C3}(K)$	$\Delta H_{C3}(J/g)$	$T_{C4}(K)$	$\Delta H_{C4}(J/g)$	$T_N(K)$	$\Delta H_N(J/g)$	$T_{NI}(K)$	$\Delta H_{NI}(J/g)$
-5	+5	-	-	-	-	256.6	-0.61	279.9	12.09	315.2	0.30
	+10	-	-	-	-	258.7	-1.12	280.2	11.87	315.7	0.36
	+20	-	-	-	-	262.1	-1.10	281.9	11.84	315.0	0.35
-10	+5	198.0	0.03	215.8	-0.75	256.1	-0.94	280.6	11.45	315.4	0.25
-20	+5	198.6	0.06	217.1	-2.18	256.3	-0.47	279.8	11.50	315.2	0.36
	+10	199.8	0.06	220.8	-2.17	256.1	-0.64	279.5	11.85	315.8	0.33
	+20	201.1	0.08	224.1	-2.30	257.1	-1.19	278.2	11.85	315.6	0.38
	+30	201.6	0.14	259.2	-2.03	257.8	0.75	276.3	12.63	314.7	0.36
	+40	202.9	0.10	237.4	-2.93	258.9	0.58	276.5	13.10	314.3	0.38
	+80	204.3	0.11	241.6	-3.54	-	-	276.0	13.45	314.3	0.23
	+100	212.0	0.12	261.0	-3.78	-	-	284.9	11.53	320.5	0.16
-30	+5	198.6	0.09	217.9	-2.57	-	-	279.7	11.63	315.3	0.30
	+20	199.8	0.11	228.0	-2.81	255.7	-0.75	278.9	11.95	315.3	0.26
	+40	201.1	0.13	236.3	-3.76	255.6	-0.96	276.7	13.14	315.1	0.29
	+80	204.0	0.13	246.1	-14.5	-	-	277.1	11.80	315.1	0.29
-40	+5	198.6	0.10	217.1	-2.97	-	-	279.7	11.65	315.1	0.27
	+20	199.4	0.12	229.0	-3.01	255.6	-0.97	280.0	12.05	314.2	0.36
	+80	204.0	0.12	247.6	-4.64	-	-	277.1	11.43	314.4	0.28
-60	+5	198.0	0.11	217.0	-2.96	-	-	277.5	11.75	317.7	0.29
	+20	199.6	0.12	229.6	-3.52	253.1	-1.03	277.0	12.15	315.3	0.27
	+80	203.8	0.14	249.3	-4.02	-	-	277.1	11.9	-	-
-80	+5	197.3	0.11	217.1	-3.23	-	-	277.83	11.8	315.1	0.40
	+20	200.6	0.12	230.5	-3.66	251.0	-1.25	277.0	12.20	315.1	0.30
	+80	204.0	0.14	249.2	-4.02	-	-	277.1	11.9	315.3	0.36-
-100	+5	197.9	0.11	217.3	-3.62	-	-	278.8	11.83	314.9	0.36
	+10	198.8	0.12	220.5	-3.91	255.4	-0.41	278.0	12.26	315.2	0.38
	+20	200.9	0.12	228.4	-4.27	255.9	-0.84	277.6	12.29	315.0	0.31
	+40	201.6	0.13	233.6	-4.51	256.1	-1.14	277.6	13.08	314.8	0.34
	+60	202.7	0.14	240.7	-4.45	258.2	-0.45	277.7	13.7	315.1	0.44
	+80	203.9	0.14	244.3	-4.68	-	-	278.4	12.5	315.8	0.34
	+100	212.0	0.14	256.0	-5.17	-	-	286.0	9.44	319.0	0.40
-200	+5	198.1	0.11	217.0	-3.71	-	-	279.7	11.62	315.0	0.38

Tableau III-4 : Transitions dans MBBA+CGP156A

Vd(K/mn)	T _{N-C6} (K)	ΔH _{N-C6} (J/gr)	T _{I-N} (K)	ΔH _{N-I} (J/gr)
-2	253.6	-9.46	316.0	-0.16
-5	244.9	-8.5	310.0	-0.39
-10	238.8	-5.83	309.8	-0.42
-20	232.2	-3.51	308.0	-0.22
-30	221.5	-2.07	308.0	-0.5
-40	210.0	-1.52	306.0	-0.57
-60	190.0	-0.71	300.0	-0.37
-80	-	-	-	-

Tableau III-5: Transitions dans MBBA+CGP82A

V _d (K/mn)	V _r (K/mn)	T _g (K)	ΔC _p (J/g*deg)	T _{C3} (K)	ΔH _{C3} (J/g)	T _{C3-N} (K)	ΔH _N (J/g)	T _{NI} (K)	ΔH _{NI} (J/g)
-0.5	+5	-	-	-	-	252.0	9.96	33.95	,
	+10	-	-	-	-	251.0	8.95	--	-
-1	+5	194.5	0.049	216.1	-0.64	249.6	7.14	298.5	0.51
-2	+1	194.5	0.06-	211.1	-1.8	245.6	7.24	298.5	0.51
	+2	195.0	0.12	217.4	-1.9	-255.0	7.37	298.6	0.48
	+5	194.3	0.10	217.4	-2.35	247.6	7.82	302.1	0.33
	+10	194.9	0.21	223.4	-3.2	254.1	7.24	-	-
-5	+5	194.4	0.23	219.1	-3.53	252.1	7.62	299.0	0.28
	+10	200.0	0.22	223.0	-4.56	256.1	7.83	301.0	0.27
-10	+5	194.4	0.30	223.6	-4.13	253.1	6.93	-	-
	+10	200.4	0.21	223.5	-4.76	256.0	7.98	301.0	0.28
	+5	194.0	0.13	221.3	-4.59	253.7	6.64	304.0	-
-100	+5	194.0	0.23	222.1	-5.15	254.2	6.91	300.0	0.17

