



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et l'Informatique

Domaine Sciences de la Matière

Département de Physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté

Par

SEBA Mourad

Sujet

Etude de la Dynamique moléculaire. Application à l'étude de transfert de proton hydrogène dans la liaison hydrogène dans les acides carboxyliques dimères par la RMN.

Soutenu le : **25/06/2014**

Devant le jury composé de :

- | | | |
|----------------------------|--------------------------------|-----------|
| ✓ Dr Terki Hassaine Mounir | M.C.A Université de Mostaganem | examineur |
| ✓ Dr Benotsmane Ahmed. | M.C.A Université de Mostaganem | examineur |
| ✓ Dr Aibout Abdellah | M.C.A Université de Mostaganem | Encadreur |

Année universitaire : 2013-2014

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : les principes de base de la RMN	02
I-1 Moment magnétique.....	02
I-2 Spin nucléaire.....	04
I-3 Interaction des noyaux avec un champ magnétique.....	04
I-4 Energie des niveaux.....	06
I-5 population des niveaux.....	08
I-6 Relation de larmor.....	09
I-7 aimantation	09
I-8 Equation de bloch.....	10
I-9 Référentiel tournant.....	10
I-10 RMN pulsée.....	13
I-11 Phénomène de relaxation	14
➤ Temps de relaxation spin- réseau	15
➤ Temps de relaxation spin spin.....	17
I-12 décroissance libre du signal RMN ou FID	18
I-13 la théorie de BPP.....	20
I-14 spectromètre RMN.....	21
I-15 séquences utilisées pour la détermination des temps de relaxation.....	23
Chapitre II : proton transfert dans les acides carboxyliques dimers	26
II-1 Liaison hydrogène.....	26
II-2 Acides carboxyliques dimères	26
II-3 la théorie du proton transfert dans ces acides.....	27
Chapitre III : resultats et discussions	34
III-1 données expérimentales.....	34
III-2 Application à l'acide Benzoïque	35
a. Mesure du temps de relaxation T_1	35
b. Calcul du taux de réorientation	37
III.3 Application à l'acide Diglycolique.....	40
a. Mesure du temps de relaxation T_1	40
b. Calcul du taux de réorientation	42
Conclusion générale	45
Bibliographie	46
Annexe	47

Introduction générale :

Le mouvement des protons d'hydrogène dans la liaison hydrogène est présent dans un grand nombre de composés. Il joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques. De ce fait, il est intensivement étudié. L'objectif de ce travail est de comprendre la dynamique des protons d'hydrogène dans les acides carboxyliques dimères.

Pour cela nous avons utilisé le modèle développé par Skinner et trommsdorff afin de modéliser le temps de relaxation spin réseau T_1 .

La partie expérimentale pour la détermination du temps de relaxation, a été faite au laboratoire de physique de l'université de Nottingham en utilisant un spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Ce projet est composé de 3 chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre nous rappellerons la théorie de base de la Résonance Magnétique Nucléaire. Dans le deuxième chapitre nous parlerons de la liaison hydrogène et les acides carboxylique dimères. Nous donnons aussi un bref résumé sur le modèle développé par Skinner et trommsdorff sur le double puit transfert dans ces liaisons hydrogènes. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus et discussions. On termine ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :**Les principes de base de la RMN****Introduction :**

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée aux particules atomiques ayant un spin nucléaire non nul. C'est une méthode d'analyse permettant d'obtenir des renseignements sur la structure chimique des composés et la dynamique moléculaire. Elle se base sur l'interaction entre le moment magnétique que possèdent certains noyaux et les radiations électromagnétiques. L'absorption de ces radiations pousse le moment magnétique à passer d'un niveau d'énergie à un autre puis à se relaxer.

I-1 Le moment magnétique :

En physique, le noyau d'un atome peut être considéré, en première approximation, comme une sphère chargée positivement et tournant sur elle-même. La rotation de ces charges induit un petit champ magnétique appelé moment magnétique nucléaire et noté $\vec{\mu}$.

Le moment cinétique intrinsèque d'un noyau est lié à sa rotation propre (à ne pas confondre avec le moment cinétique rotationnel). Du point de vue magnétique, un noyau de moment cinétique intrinsèque non nul I , possède un moment magnétique nucléaire qui est représenté par un vecteur $\vec{\mu}$ colinéaire à I . On traduit cela par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad (\text{I.1})$$

Ou

γ : est constante gyromagnétique pour le proton cette constante est: $\gamma = 2,67 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot T^{-1} S^{-1}$

I : *moment cinétique intrinsèque non nul (spin).*

μ : *moment magnétique nucléaire.*

On notera que le proton possède un rapport gyromagnétique particulièrement élevé si on le compare aux autres noyaux possédant une propriété analogue.

Noyau	¹⁹ F	¹³ C	³¹ P	¹ H
γ (rad.T ⁻¹ .s ⁻¹)	2,518.10 ⁸	0,6728.10 ⁸	1,084.10 ⁸	2,67.10 ⁸

On peut remarquer d'ores et déjà que le noyau de carbone ¹²C ne figure pas dans cette liste. Son moment magnétique intrinsèque est nul. Ce fait expérimental sera justifié plus loin.

Pour les nucléons (proton et neutron), I est égal à 1/2. Pour les noyaux, le nombre quantique de spin est déterminé par la contribution de chacune des particules élémentaires qui le constituent. Pour les noyaux à nombre de masse et de numéro atomique pair (noyaux pairs-pairs), I = 0. Tous les autres noyaux ont un I = 1/2. I est un entier pour les noyaux impairs-impairs et un multiple impair de 1/2 pour les noyaux impairs-pairs et pairs-impairs.

Le nombre de spin I détermine le nombre d'orientations possibles qu'un noyau peut adopter dans un champ magnétique externe. En présence d'un champ magnétique externe \vec{B}_0 . La composante de $\vec{\mu}$ suivant \vec{B}_0 prendra les valeurs discrètes : [1]

$$\mu_z = \gamma \hbar m \tag{I.2}$$

Le nombre quantique magnétique **m** peut prendre les valeurs **m = I, I-1, I-2, ... -I**.

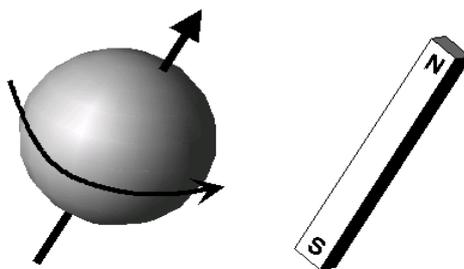


Figure 1.1 : Le noyau possède un moment magnétique qui peut être assimilé en première approximation à un petit aimant.

La valeur de I, dépend de la nature du noyau.

A	Z	I	Exemples
pair	Pair	0	¹² C, ¹⁶ O, ³² S
pair	Impair	entier	² H, ¹⁴ N
impair	pair	demi entier	¹ H, ¹³ C, ¹⁹ F,

I-2 Le spin nucléaire :

Le spin nucléaire est une grandeur physique caractéristique d'un noyau qui permet de décrire ses propriétés magnétiques. Il s'agit d'une *propriété quantique* qui ne possède *pas d'équivalent classique* bien qu'une image élémentaire a consisté historiquement à l'associer à la rotation de la particule sur elle-même (*to spin* : tourner.) L'hypothèse de l'existence d'un spin nucléaire pour le proton a été émise par W. Pauli en 1924.

Le spin nucléaire peut être décrit par un opérateur vectoriel \vec{I} de module $\|I\|$ et dont la projection sur un axe fixe est notée I_z . Le choix de la direction verticale Oz comme axe de quantification est commode mais n'est pas impératif. Il est dicté par le fait que l'on choisit cet axe comme direction du champ magnétique statique dans la suite. La description quantique fait intervenir des opérateurs. Pour le proton, on utilise les matrices de Pauli. [1]

- le module $\|I\|$ est *quantifié*. Il s'exprime en fonction du nombre quantique de spin nucléaire I , par la relation suivante

(h est la constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.) :

$$\|I\| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{I.3})$$

- la projection sur l'axe Oz, notée I_z , est également *quantifiée* :

$$I_z = \frac{m_I h}{2\pi} \quad (\text{I.4})$$

I_z fait intervenir un second nombre quantique

$$m_I \in [-I, -I+1, \dots, I-1, I]$$

I-3 Interaction d'un noyau avec un champ magnétique :

Lorsqu'un noyau de moment magnétique classique $\vec{\mu}$ est soumis à un champ d'induction magnétique \vec{B}_0 , le moment magnétique subit d'abord un moment de rotation qui tend à l'orienter dans la direction du champ. L'impulsion de rotation propre du noyau provoque ensuite un mouvement de précession autour de l'axe \mathbf{z} , que l'on peut aisément expliquer d'après les lois de la théorie gyroscopique.

La fréquence de rotation ou vitesse angulaire de précession est :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{I.5})$$

ω_0 est la fréquence de Larmor.

Le moment magnétique angulaire est :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{l} \quad (\text{I.6})$$

γ c'est le rapporte gyromagnétique

Pour la composante $L_z = m\hbar$

$$\mu_z = \gamma m\hbar$$

Avec $-l < m < l$

Pour $\vec{l} = \vec{l}$ donc $-l < m < l$

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = \frac{d\vec{l}}{dt} \quad (\text{I.7})$$

En applique le théorème du moment cinétique

$$\frac{d\vec{l}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad (\text{I.8})$$

Ou encore

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B} \quad (\text{I.9})$$

On obtient les équations suivantes

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma B \mu_y$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma B \mu_x \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0$$

La solution à ces équations :

à $t=0$; $\mu_x(0) = \mu_y(0) = \mu = cte$

$$\mu_x(t) = \mu_x \sin \omega t$$

$$\mu_y(t) = \mu_y \cos \omega t \quad (\text{I.11})$$

$$\mu_z = \mu$$

Avec

$$\omega = \gamma B$$

La vitesse angulaire ω_0 étant orienté négativement dans la direction de z, on a

$$\omega_0 = \gamma B_0 \tag{I.12}$$

μ_z reste inchangée et μ_{xy} tourne de \vec{B} , le vecteur $\vec{\mu}$ est donc bien animé d'un mouvement de précession autour de \vec{B} .

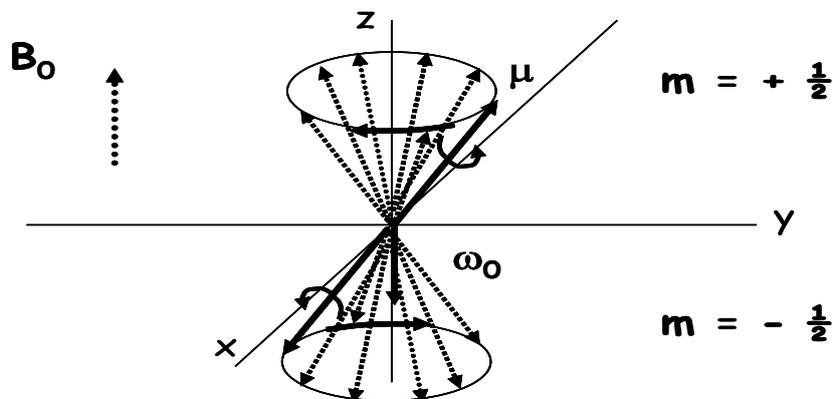


Figure 1.2 : Comportement du moment magnétique dans un champ magnétique extérieur

I-4 Niveaux d'énergie:

Si l'on considère l'énergie potentielle d'un tel système, elle dépend de l'amplitude et des orientations relatives de $\vec{\mu}$ et \vec{B}_0 :

$$E = -\vec{\mu}\vec{B}_0 \tag{I.13}$$

La mécanique quantique démontre que cette énergie est quantifiée, ceci implique donc que les orientations de $\vec{\mu}$ par rapport à \vec{B}_0 (imposé) seront prédéterminées. La série d'orientations possibles de \vec{I} dans \vec{B}_0 est imposée par les valeurs de m (nombre quantique magnétique) = +I, I-1, ..., -I; c'est-à-dire 2I+1 orientations pour le moment de spin \vec{I} (ou pour $\vec{\mu}$). L'énergie de chacun de ces états correspond ainsi à :

$$E = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = -I_z\gamma B\cos\theta = -\gamma\hbar\vec{B}\vec{I} \tag{I.14}$$

$$E = -m\gamma\hbar B_0$$

Avec $m=2I+1$

Pour la RMN du proton $I=1/2$ donc on aura

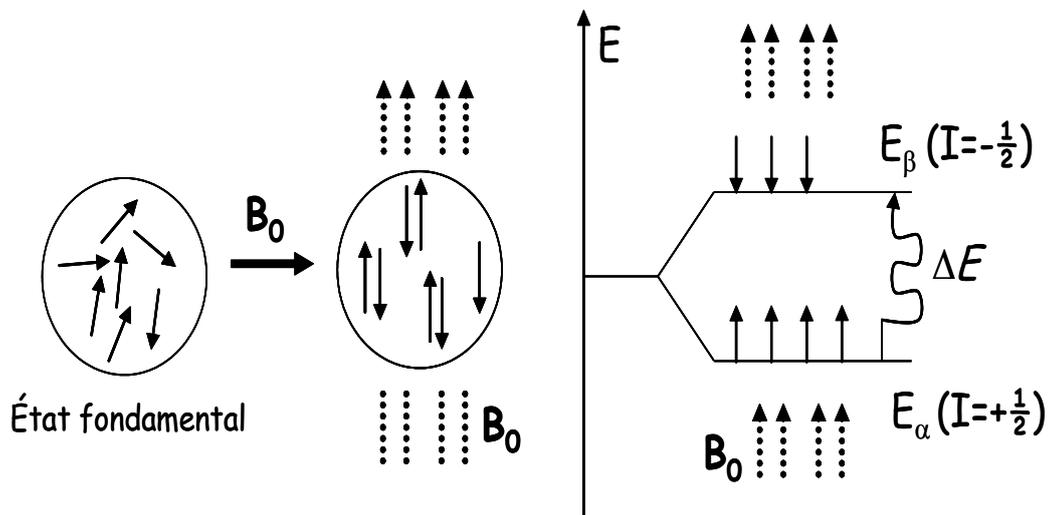


Figure 1.3 :Energie potentielle d'un système où $I=1/2$.

A ces deux valeurs de m_I correspondent deux valeurs possibles pour l'énergie en présence d'un champ magnétique. L'énergie d'interaction la plus basse vaut :

$$E_{\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{4\pi} = -\frac{1}{2} \gamma B_0 \hbar$$

Tandis que l'autre, est. :

$$E_{-\frac{1}{2}} = \frac{\gamma B_0 \hbar}{4\pi} = \frac{1}{2} \gamma B_0 \hbar$$

L'écart entre les deux énergies vaut :

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}} \tag{I.15}$$

$$\Delta E = \frac{\gamma B_0 \hbar}{2\pi} = \gamma B_0 \hbar$$

Les transitions entre les deux niveaux peuvent être induites en irradiation le système avec des rayonnements électromagnétique

$$\Delta E = h\nu$$

Avec

$$\nu = \gamma B_0$$

C'est pourtant sur cette différence d'énergie très faible que repose la spectroscopie de RMN. L'écart énergétique augmente proportionnellement au champ appliqué. On a donc intérêt à travailler avec un champ élevé si on veut l'accroître. Cela explique qu'on cherche à produire expérimentalement des champs magnétiques de plus en plus élevés. [2]

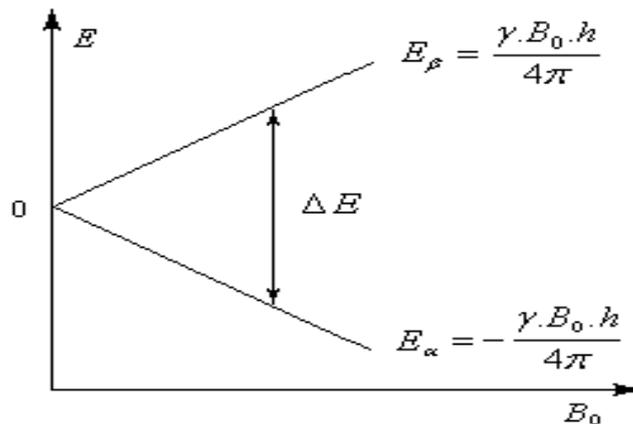


Figure 1.4 : les niveaux d'énergie

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire se base précisément sur la possibilité de provoquer des transitions entre ces niveaux d'énergie, à partir de radiation électromagnétiques de fréquence $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$. Il s'agit de radio fréquences.

I-5 Population des niveaux :

Pour un ensemble de spins donnés, le nombre de spins orientés dans le sens parallèle au champ magnétique \vec{B}_0 est N_α . Ces noyaux occupent le niveau E_α . De même le nombre de spins qui sont antiparallèle au champ magnétique \vec{B}_0 est N_β . Cette distribution suit la loi de Boltzmann :[2]

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (\text{I.16})$$

I-6 Relation de larmor :

L'énergie d'un moment magnétique \vec{M} soumis a un champ magnétique \vec{B} s'écrit :

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (\text{I.17})$$

Recherchons la vitesse angulaire ω_0 de rotation d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ autour de \vec{B}_0 , on tire $d\mu = \mu \cdot \sin\theta \cdot d\theta$ ou par définition

$$\omega_0 = \frac{d\theta}{dt} \implies \frac{d\mu}{dt} = \mu \cdot \sin\theta \cdot \gamma B_0 \quad (\text{I.18})$$

Nous avons été amené à écrire précédemment : $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$

La vitesse angulaire de rotation est donc proportionnelle à l'intensité du champ appliqué.

Pour la fréquence nous aurons donc : $\nu_0 = \gamma B_0$

Notre démonstration s'est appliquée à un proton. Pour un ensemble de protons, il y aura une précession de l'ensemble des moments magnétiques quantifiés autour de \vec{B}_0 . Cela doit donc pouvoir se traduire, à l'équilibre, par une aimantation résultante \vec{M}_0 le long de \vec{B}_0 (on parle de paramagnétisme nucléaire). [3]

I-7 Aimantation :

L'aimantation nucléaire est une la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires est alors non-nulle et dirigée dans la direction du champ B_0 Cette somme est appelée l'aimantation nucléaire et notée \vec{M} . Le module de l'aimantation peut être calculé à partir de l'expression du moment magnétique μ ainsi que de la différence de population entre les niveaux α . et β . On obtient : [1]

$$M = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4KT} \quad (\text{I.19})$$

Considérons d'abord un système de N noyaux indépendants des autres, tous de la même espèce, avec un numéro quantique de spin $I = 1/2$, et occupant un volume V .

Supposons que le système soit en contact thermique avec le réseau et puisse échanger de l'énergie avec ce dernier. On définit par aimantation du système le moment magnétique moyen par unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} (\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i) \quad (\text{I.20})$$

Où la somme est porté sur à tous les moments magnétiques contenus dans V . En général, l'aimantation du système est exprimée en fonction de la position et du temps $\vec{M} = \vec{M}(r, t)$.

Un moment magnétique $\vec{\mu}_I$ immergé dans un champ magnétique statique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ à une énergie égale :

$$U = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{I.21})$$

I-8 Equations de BLOCH :

Les équations de Bloch sont utilisées pour calculer la magnétisation nucléaire $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$ en fonction du moment où les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 sont présents. Les équations de Bloch sont des phénoménologiques équations qui ont été introduites par Felix Bloch en 1946.

$$\begin{aligned}\frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma(M(t) \cdot B(t))_x - \frac{M_x(t)}{T_2} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= \gamma(M(t) \cdot B(t))_y - \frac{M_y(t)}{T_2} \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= \gamma(M(t) \cdot B(t))_z - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (I.22)$$

Où γ est le rapport gyromagnétique et $\vec{B}(t) = (B_x(t), B_y(t), B_0 + B_z(t))$ est la densité de flux magnétique subie par les noyaux. La composante z de la densité de flux magnétique \vec{B} est généralement composé de deux termes : l'un, B_0 , est constante dans le temps, l'autre, $B_z(t)$, est fonction du temps. [3]

I-9 Référentiel Tournant :

En physique classique, un référentiel est un système de coordonnées de l'espace de trois dimensions dont l'origine est un corps ponctuel réel ou imaginaire. Il permet à un observateur de quantifier les positions et déplacements. Souvent, on utilise un repère cartésien.

On considère trois axes (x' , y' et z') également orthogonaux, mais x' et y' tournent autour de z' à la même vitesse angulaire que le champ radiofréquence \vec{B}_1

Celui-ci est donc immobile dans le référentiel tournant. Par ailleurs, z' est confondu avec z et donc parallèle à \vec{B}_0 . L'axe z (ou z') est appelé axe longitudinal et le plan (xy) ou ($x'y'$) est appelé plan transversal. A un instant quelconque d'une expérience de RMN, l'aimantation a une composante parallèle à \vec{B}_0 dite aimantation longitudinale (notée M_z) et une composante perpendiculaire \vec{B}_0 dite aimantation transversale (notée M_{xy}). [4]

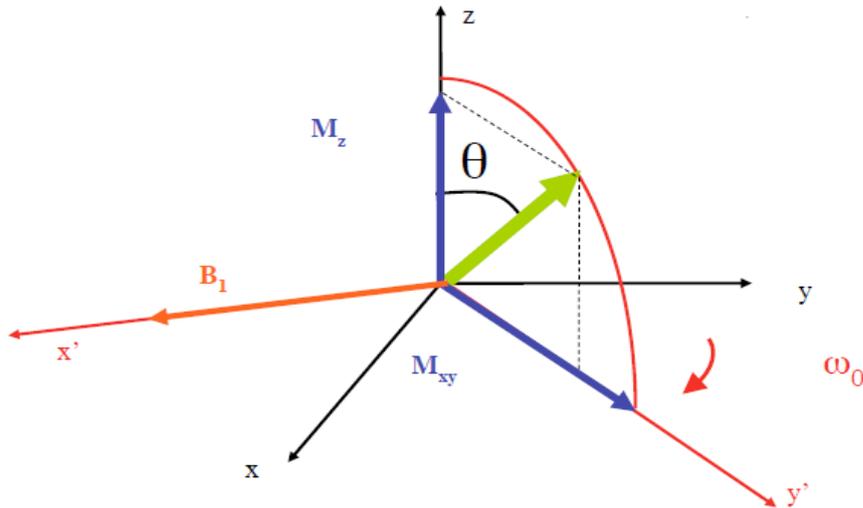


Figure1.5 :référentiel tournant

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_F = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B}_0 \tag{I.23}$$

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_T = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B}_T \tag{I.24}$$

$$\vec{B}_T = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \tag{I.25}$$

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt}\right]_{labo\ fixe} = \left[\frac{d\vec{M}}{dt}\right]_{labo\ tour} + \vec{\omega} \wedge \vec{M} \Rightarrow \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_T = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_F - \vec{\omega} \wedge \vec{M} \tag{I.26}$$

Ou

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt}\right]_{labo\ tour} = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B}_{eff}$$

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_T = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B}_T - \vec{\omega} \wedge \vec{M} = \vec{M} \wedge \gamma (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) - \vec{\omega} \wedge \vec{M} = \vec{M} \wedge \gamma \left(\vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$$

Si

$$\vec{B}_0 = -\frac{\vec{\omega}}{\gamma} \Rightarrow \vec{B}_T = \vec{B}_1$$

Tout devient plus simple en changeant de référentiel. En effet, le champ oscillant peut se décomposer en deux composantes d'amplitude constante, mais tournant en sens inverse dans le plan perpendiculaire à z :

$$\vec{B}(t) = B_0 \vec{e}_z + \vec{B}_1(t) \quad (I.27)$$

Avec :

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega_{rf}t) \vec{e}_x$$

D'après l'équation de Bloch :

$$\vec{B}_1(t) = (B_1(\cos(\omega_{rf}t) \vec{e}_x + \sin(\omega_{rf}t) \vec{e}_y)) \quad (1)$$

$$+ (B_1(\cos(\omega_{rf}t) \vec{e}_x - \sin(\omega_{rf}t) \vec{e}_y)) \quad (2)$$

On peut négliger (2)

$$\vec{B}_1(t) \approx B_1(\cos(\omega_{rf}t) \vec{e}_x + \sin(\omega_{rf}t) \vec{e}_y)$$

On cherche la solution pour l'équation de Bloch :

Le vecteur d'aimantation dans un repère tournant écrit sous la forme $\vec{M}^r = \mathbf{T} \vec{M}$

Avec la matrice de transformation

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \cos(\omega_{rf}t) & \sin(\omega_{rf}t) & 0 \\ -\sin(\omega_{rf}t) & \cos(\omega_{rf}t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Alors l'équation de Bloch

$$\vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - R(\vec{M} - \vec{M}_0) \quad (I.28)$$

Peut-être s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{T} \vec{M} = \gamma \mathbf{T}(\vec{M} \times \vec{B}(t)) - \mathbf{T}[R(\vec{M} - \vec{M}_0)] \quad (I.29)$$

$$= \gamma \mathbf{T}(\vec{M} \times \vec{B}(t)) - R(\mathbf{T} \vec{M} - \vec{M}_0)$$

$$= \gamma \vec{M}^r \times \vec{B}^r - R(\vec{M}^r - \vec{M}_0)$$

Avec

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix}$$

$$\vec{B}^r = B_0 \vec{e}_x + B_1 \vec{e}_x \tag{I.30}$$

Finalement on obtient l'équation de Bloch

$$\vec{M} = \vec{M}^r \times (\gamma \vec{B}^r + \omega_{rf} \vec{e}_z) - R(\vec{M}^r - \vec{M}_0) \tag{I.31}$$

avec

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

$$\Omega = \omega_0 - \omega_{rf}$$

$$\Delta B = -\frac{\Omega}{\gamma} = B_0 + \frac{\omega_{rf}}{\gamma} \tag{I.32}$$

Donc la présence de champ radio fréquence \vec{B}_1 , induit le champ effective B_{eff} dans repere tournant on obtient :

$$\vec{B}_{eff} = \Delta B \vec{e}_z + B_1 \vec{e}_x \tag{I.33}$$

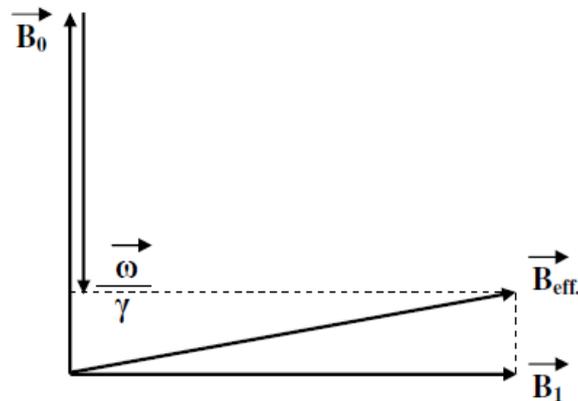


Figure1.6 : calcul de champ effectif \vec{B}_{eff}

I-10 LaRMN pulsée :

- **Basculement de l'aimantation :**

Dans toutes les expériences de RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 dirigé suivant l'axe Oz.

Après un certain temps, l'équilibre dynamique est établi entre les spins et une aimantation macroscopique en résulte. Quand on applique un signal avec une impulsion de durée t au système de spins, l'aimantation tournera d'un angle donné par la relation

$$\theta = \gamma B_1 t \quad (\text{I.34})$$

Où B_1 est le champ de RF appliqué et t la durée de l'impulsion. Pour un \vec{B}_1 donné le temps t peut être choisi pour avoir un angle de $\frac{\pi}{2}$.

Il faut aussi noter que l'intensité de \vec{B}_1 est beaucoup plus faible que celle de \vec{B}_0 dans la technique la plus ancienne de balayage en onde continue, on applique un champ \vec{B}_1 de l'ordre de $[10^{-6} \text{ T} ; 10^{-2} \text{ T}]$.

Dans la technique impulsionnelle. On expliquera plus loin la raison de ces choix. Que se passe-t-il ensuite, lorsque la condition de résonance n'est plus remplie ? Si, par exemple $\nu = \nu_0$ ou si l'on coupe l'impulsion de radiofréquence ν produite dans la bobine d'inductance durant le temps t ? On constate que l'aimantation \vec{M}_{xy} dans le plan (xOy) disparaît rapidement et qu'ensuite, parfois bien après, on retrouve l'aimantation d'équilibre \vec{M}_0 selon Oz. Pour expliquer ces observations, on conçoit un ensemble de phénomènes qu'on nomme phénomènes de relaxation. [5]

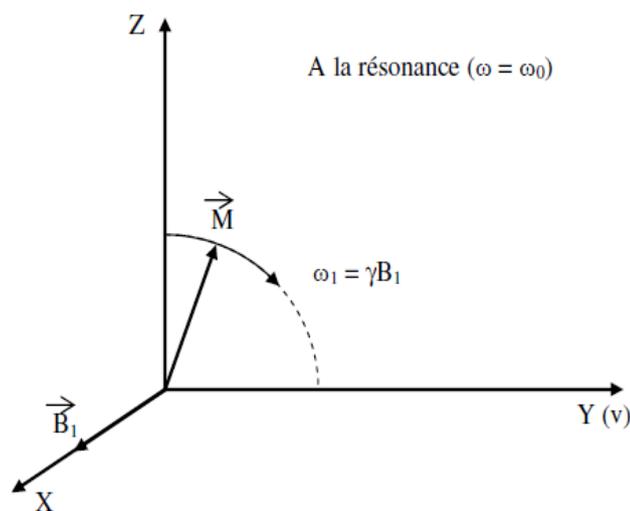


Figure 1.7: Basculement de l'aimantation \vec{M}

I-11 Les phénomènes de relaxation :

On appelle relaxation nucléaire l'évolution d'un système de spins nucléaires vers l'équilibre thermodynamique. Désignons par N l'écart du nombre de noyaux par rapport à la répartition de Boltzmann, celui-ci va évoluer selon une cinétique du premier ordre.

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} \quad (\text{I.35})$$

Cet écart va donc suivre une loi exponentielle avec une constante de temps τ .

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{I.36})$$

On peut séparer le système étudié en deux sous-systèmes :

- le système de spins.
- l'environnement extérieur, appelé *réseau*.

Dans une première *approche phénoménologique*, l'évolution temporelle du système est décrite par le vecteur aimantation. Son évolution au cours du temps est donnée par les équations de Bloch.

$$\vec{M}(t) = \gamma \vec{M}(t) \wedge \vec{B}(t) - R(\vec{M} - \vec{M}_0) \quad (\text{I.37})$$

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix} \quad (\text{I.38})$$

La matrice diagonale fait intervenir deux temps de relaxation T_1 et T_2 . Lors du retour de vecteur aimantation à l'équilibre, on distingue donc deux types de relaxation. [5]

a- Relaxation spin-réseau ou longitudinale(T_1) :

Le retour à l'équilibre de la composante M_z implique un retour du peuplement des niveaux d'énergie à leur valeur d'équilibre.

L'aimantation longitudinale à l'équilibre : $M_z = M_0$. En envoyant une onde RF perpendiculaire à M_z , les protons de E_1 (haute énergie) vont se déplacer vers E_2 (basse énergie). L'aimantation

longitudinale : $M_z=0$. Ensuite, en arrêtant l'onde RF, les protons vont retourner à leur position d'équilibre ($M_z=M_0$). De plus, grâce à une antenne réceptrice, il est possible de capter les variations d'énergies causées par le déplacement des protons ($M_z=M_0$, $M_z=0$), à l'aide de la technique saturation-récupération. Par ailleurs, selon le temps (T_1) que prennent les protons à retrouver leur position d'équilibre.

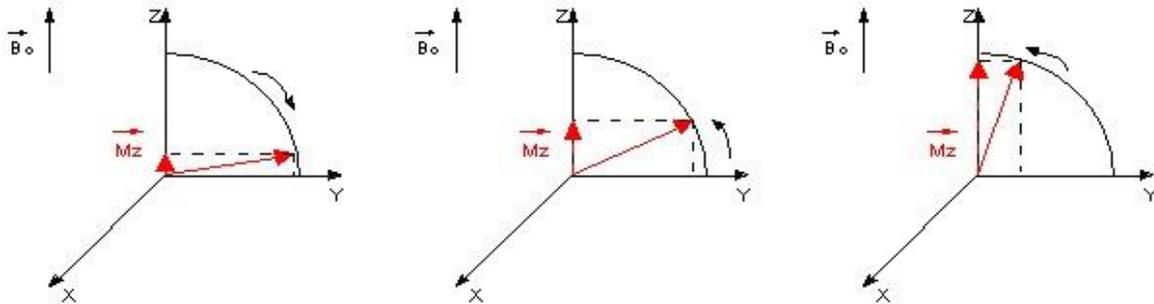
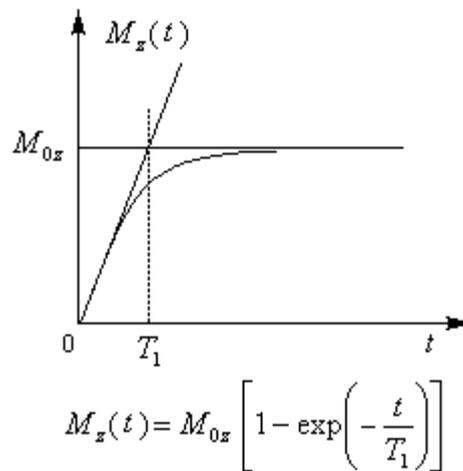


Figure 1.8 : Phénomène de relaxation T_1 (aimantation longitudinale)



$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{T_1} (M_z - M_0) \tag{I.39}$$

avec :

- T_1 : Temps de relaxation longitudinal, caractéristique de la vitesse à laquelle est établi l'équilibre thermique entre le système de spins et le milieu extérieur.
- M_0 , magnétisation d'équilibre de \vec{M} suivant \vec{B}_0

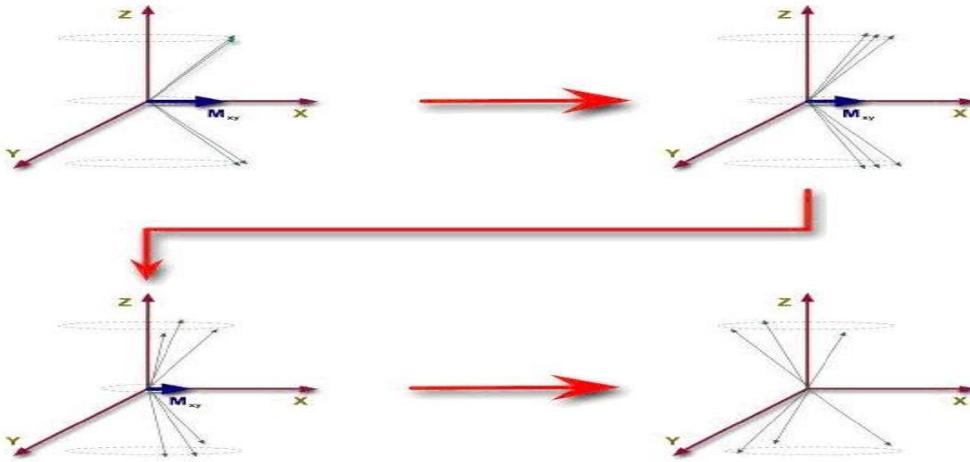
b- Relaxation spin-spin ou transversale (T_2) :

Figure 1.9 : Phénomène de relaxation T_2 (aimantation transversale)

La relaxation transversale est le retour à zéro de la composante transversale M_{xy} correspond le temps de *relaxation transversale*. Temps T_2 .

Le temps de relaxation transversal. C'est le temps nécessaire à la disparition de M_x et M_y . Cette constante dépend notamment des interactions spin-spin qui se manifestent à l'état solide ou liquide en raison des faibles distances internucléaires et de la grande densité des noyaux.

Après le basculement, la composante transversale de l'aimantation va diminuer puis s'annuler avec un temps de relaxation T_2 . Ce phénomène est dû à une interaction entre les spins nucléaires qui provoque une perte de cohérence de phase des moments magnétiques dans leur mouvement autour de B_0 . Cette désynchronisation des aimantations élémentaires est appelé *relaxation spin-spin*. Elle s'effectue plus rapidement que le retour à l'équilibre de la composante longitudinale. Le temps de relaxation T_2 est donc toujours inférieur au temps de relaxation T_1 . Ce processus de relaxation est associé à une *perte de cohérence* des moments magnétiques donc a une modification de l'ordre à énergie globale constante.

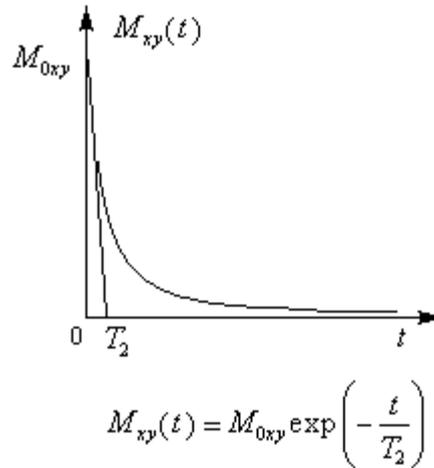


Figure 1.10 : l'aimantation M_{0xy} en fonction du temps

$$M_{xy} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2} \quad (I.40)$$

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$M_y(t) = M_x(0) \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

$$M_x = M_y = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (I.41)$$

I-12 La décroissance libre du signal ou FID :

La décroissance de l'aimantation transversale se fait selon une exponentielle décroissante de constante de temps T_2 , ou FID (Free Induction Decay). Cette constante dépend du milieu car c'est lui par ses interactions internes qui provoquent les déphasages.

$$M_x^r = M_0 \sin(\beta) \cos(\Omega t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$M_y^r = -M_0 \sin(\beta) \cos(\Omega t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

Donc

$$M_y(t) = M_x^r \sin(\omega_{rf} t) + M_y^r \cos(\omega_{rf} t) \quad (I.42)$$

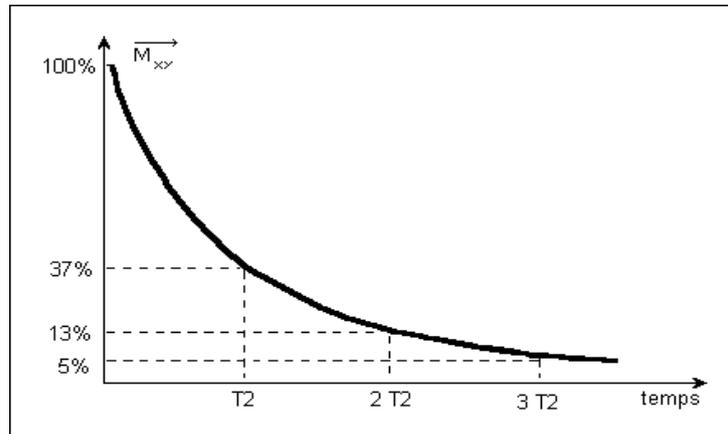


Figure 1.11 :La décroissance de l'aimantation transversale

Si on supprime le champ B_1 , le vecteur \vec{M} a tendance à revenir à sa position initiale c'est à dire colinéaire à l'axe Oz. Sa composante M_y se déphase et tend alors vers 0, de même pour M_x , tandis que M_z croît. Cette décroissance de M_y se fait de façon exponentielle et engendre un courant induit dans une bobine située sur l'axe Oy.

Une fois amplifié, le signal induit capté par la bobine est appelé FID (Free Induction Decay) ou encore signal de précession libre. Le signal FID représente un ensemble de sinusoides amorties en fonction du temps.

La transformée de Fourier du signal permet de rendre compréhensible le signal. On obtient ainsi un signal fonction de la fréquence représentant le spectre RMN final.[5]

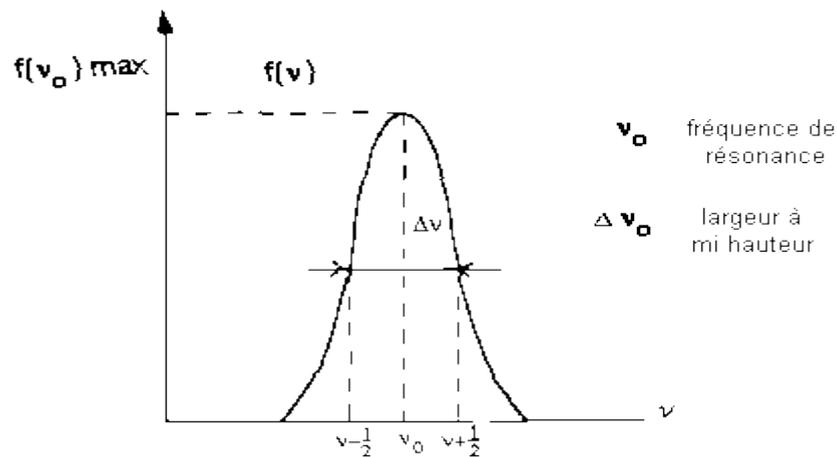


Figure 1.12 :la partie réelle du signal de précession libre (FID).

Cette courbe représente la partie réelle du signal de précession libre (FID), après la transformée de Fourier.

L'expression mathématique de la transformée de Fourier est :

$$f(\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \tag{I.43}$$

La fonction $f(\nu)$ s'exprime par :

$$f(\nu) = \frac{K}{1+4\pi^2(\nu_0-\nu)^2T_2^2} \tag{I.44}$$

avec K constante.

I-13 La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (B.P.P.)

D'après la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) la relation entre T_1 et la densité spectrale J est donnée par la relation suivante.[6]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^1(\omega) + J^2(2\omega)] \tag{I.45}$$

Ou

$$J^0(\omega) = \frac{24}{5r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

$$J^1(\omega) = \frac{1}{6} J^0(\omega)$$

$$J^2(\omega) = \frac{2}{3}J^0(\omega)$$

Cela peut être réécrit comme suit pour la RMN du proton ($I = \frac{1}{2}$).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{I.46})$$

Généralement on écrit cette équation sous la forme

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{I.47})$$

où $C = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6}$ est une constante qui inclut tous les facteurs indépendants de la température et de la fréquence. Elle dépend de la géométrie de la molécule.

La constante C dans l'équation est déterminée par la variation de la profondeur du minimum dans la courbe de l'inverse de T_1 en fonction de l'inverse de la température.

La dépendance de la température du temps de relaxation T_1 prévoit un minimum quand le temps de corrélation τ_c satisfait à la condition suivante :

$$\omega \tau_c = 0,6158 \quad (\text{I.48})$$

I-14 Le Spectromètre RMN :

✓ Description du spectromètre :

Un spectromètre de R.M.N. est constitué des éléments suivants :

◆ D'un aimant à l'origine de B_0 . Il s'agit d'un électro-aimant constitué d'un solénoïde alimenté par un courant continu. L'élévation de température (par effet Joule) nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des cryo-aimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide).

Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1,409T ; 2,115T ; 5,872T et 11,743T correspondant respectivement à 60, 90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton. On utilise d'ailleurs très souvent cette grandeur, la fréquence, pour caractériser l'appareil. Dans ces appareils à onde continue, la fréquence est fixée par l'émetteur et on fait un balayage en faisant varier très légèrement le

champ B_0 à l'aide d'un variateur de champ (quelques spires autour des pièces polaires de l'aimant principal.) pour obtenir la résonance.

Mais un besoin de sensibilité et de résolution plus élevées ont conduit à la production d'appareils de fréquence allant de 200 à 500 et même 600 MHz. Pour tous les appareils de fréquence supérieure à 100 MHz, on utilise des cryo-aimants.

- ◆ D'un émetteur-récepteur de radiofréquence : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif de fréquence égale à la fréquence de Larmor. La bobine est émetteur pendant l'impulsion et récepteur lorsqu'elle capte le F.I.D.
- ◆ D'un ordinateur + logiciel : il pilote le spectromètre et il permet de stocker et de traiter (transformées de Fourier) les F.I.D. pour obtenir le spectre R.M.N.
- ◆ L'échantillon à étudier (quelques milligrammes) est placé dans un tube de verre cylindrique de 2,3 cm de long et de 0,69 cm de diamètre.

Le tube contenant l'échantillon est placé dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « Skinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.[7]

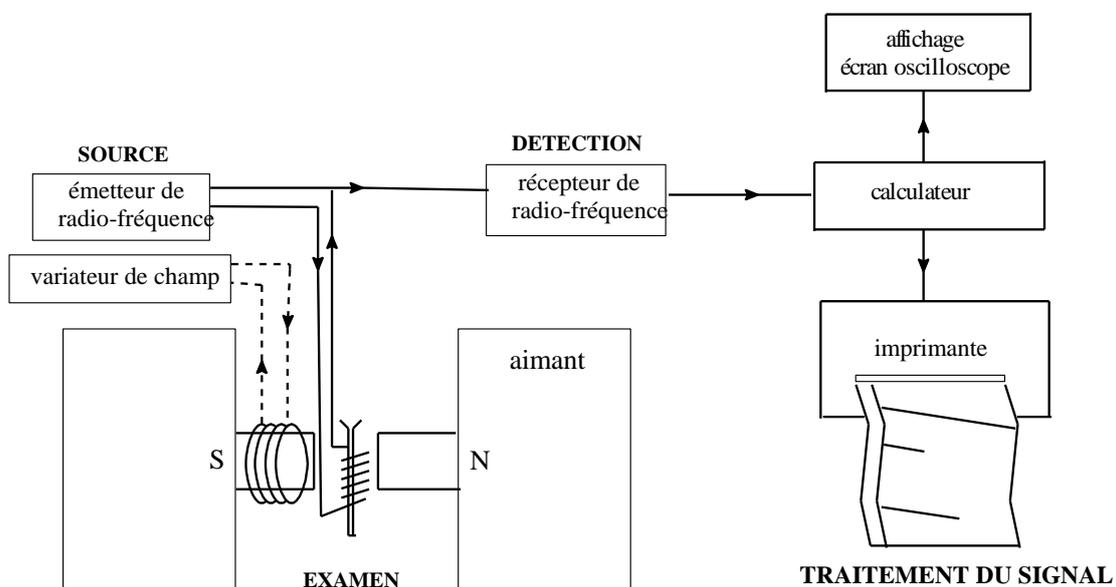


Figure 1.13 : Schéma de principe d'un spectromètre de R.M.N.

I-15 Séquences Utilisées :

La deuxième constante de temps fondamentale est le temps de relaxation spin-réseau, T_1 . Pour mesurer T_1 on prépare le système dans un état d'aimantation hors équilibre et bien connu. On attend un temps t_{var} et on applique une séquence de lecture pour connaître l'aimantation à ce moment. On peut citer deux techniques particulières.

a. Inversion-Récupération.

La préparation consiste à inverser l'aimantation M_0 d'équilibre en appliquant une impulsion π . Si on fait la lecture sans attendre (t_{var} petit devant T_1) on va mesurer une aimantation $-M_0$.

Plus on attendra plus cette aimantation mesurée se rapprochera de M_0 . En traçant la courbe $M(t_{var})$ on obtiendra une courbe croissante de $-M_0$ à M_0 que l'on peut ajuster par la fonction :

$$M(t_{var}) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t_{var}}{T_1}}\right) \quad (I.49)$$

Une liste bien choisie de valeur de t_{var} permet donc d'extraire la valeur de T_1 .

Avant d'effectuer l'inversion il faut être sûr que le système est bien à l'équilibre. Il est donc nécessaire d'attendre entre deux mesures un temps de quelques T_1 . Cette technique peut donc devenir très coûteuse en temps si T_1 est long. Par contre elle bénéficie du fait que la variation du signal s'étend sur $2M_0$. [8]

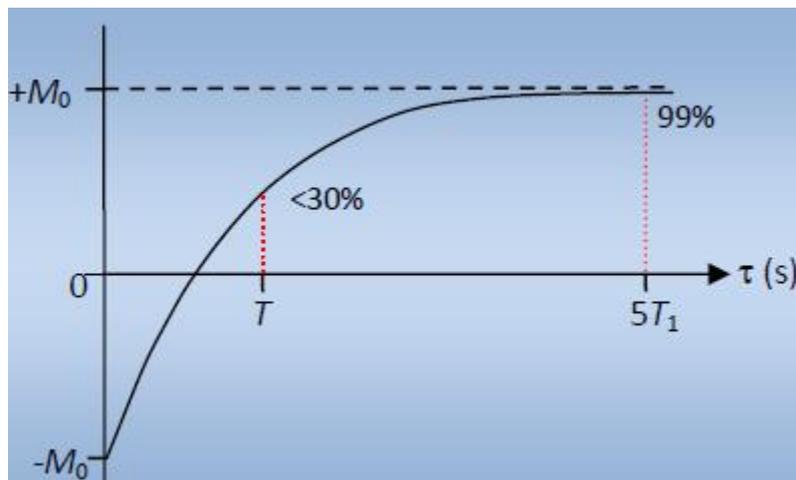


Figure 1.14 : Inversion-Récupération

b. Saturation-Récupération

Avec cette technique la préparation consiste à détruire l'aimantation avec un peigné d'impulsions $\pi/2$ séparées d'une durée supérieure à T_2 . Normalement une impulsion suffit puisqu'alors l'aimantation a basculé dans le plan xOy et s'est délocalisé au bout d'un

temps. Le peigne permet de s'affranchir des mauvais réglages en annulant successivement les résidus d'aimantation. Pour éviter les échos indésirables il est important d'espacer les impulsions suffisamment (temps supérieur à T_2).

Si on fait la lecture sans attendre (t_{var} petit devant T_1) on va mesurer une aimantation nulle.

Plus on attendra plus cette aimantation mesurée se rapprochera de M_0 . En traçant la courbe $M(t_{var})$ on obtiendra une courbe croissante de 0 à M_0 que l'on peut ajuster par la fonction :

$$M(t_{var}) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t_{var}}{T_1}}\right) \quad (\text{I-50})$$

Avec cette technique il n'est pas important d'attendre le retour à l'équilibre puisque la première opération consiste à détruire l'aimantation. Elle est donc bien adaptée à la mesure de T_1 longs. En revanche la dynamique de mesure n'est que de M_0 . [8]

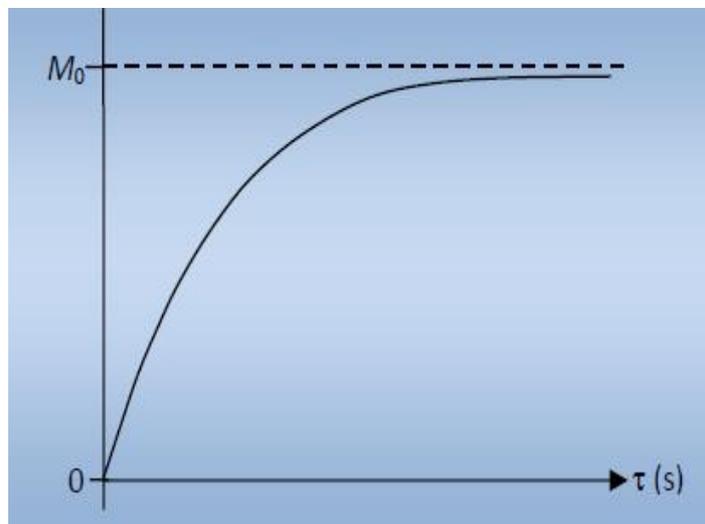


Figure 1.15 :saturation récupération

- Mesure du temps de relaxation spin-réseau :

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 a été mesuré par l'utilisation de la technique saturation- récupération décrite auparavant.

L'équation II.2 peut être réécrite dans une forme suivant

$$\frac{t_{var}}{T_1} = -L_n \left(\frac{M_0 - M_z(t)}{M_0} \right) \quad (\text{I-51})$$

ou M_0 est l'aimantation d'équilibre et T_1 le temps de relaxation spin-réseau. L'aimantation d'équilibre M_0 et l'aimantation récupérée $M_z(t)$ peut être toujours mesurée par cette méthode en utilisant des différents temps d'attente. T_1 est ainsi obtenu par la méthode des moindres carrés.

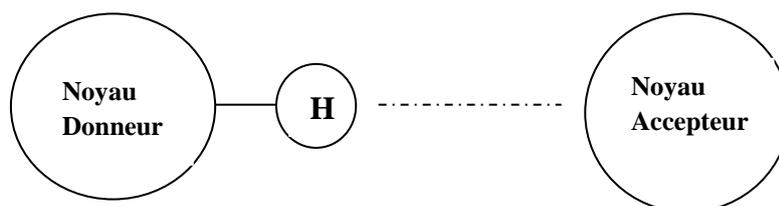
La mesure de ce temps peut être résumée comme suit :

- a- Au début de l'expérience, un T_{1est} estimé est nécessaire pour mesurer l'aimantation d'équilibre.
- b- La température est alors posée à une valeur désirée. Un temps de 4 à 5 minutes est permis pour que l'échantillon soit à l'équilibre thermique avec le bloc de la sonde.
- c- L'aimantation est détruite par un peigne de 10 ou 12 impulsions de 90° . Après le fait d'attendre environ 10 fois le temps estimé de T_{1est} pour garantir la récupération complète, le signal est obtenu par une impulsion de 90° .
Cette opération se fait plusieurs fois pour améliorer le rapport signal bruit. L'aimantation d'équilibre est alors déterminée en intégrant la région sous le FID.
- d- L'opération « c » est répétée pour différents temps t dans un intervalle de $\frac{T_{1est}}{10}$ à T_{1est} .
- e- La valeur de T_1 est calculée à partir la méthode du moindre carré de l'équation linéaire.
- f- En remplaçant T_{1est} par la valeur de T_1 déterminée, on refait l'expérience à différentes températures.

Chaque valeur de T_1 mesurée à une température donnée est conservée en mémoire sur le disque dur de l'ordinateur.

CHAPITRE IITRANSFERT DE PROTON DANS LES ACIDES CARBOXYLIQUES DIMERES**II-1 Liaison hydrogène :**

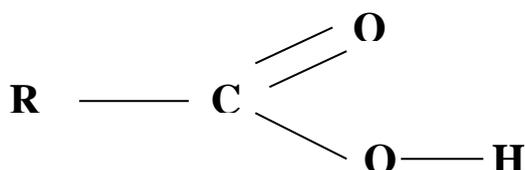
La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un noyau d'hydrogène lié de façon covalente à un noyau donneur tel que l'oxygène (O), l'azote (N) ou le fluor (F) et un noyau accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur.



La liaison hydrogène est donc un cas particulier de la liaison covalente. Elle est d'une grande importance en Physique, en Chimie et en Biologie. Elle joue un rôle central dans la dynamique des molécules et a connu un intérêt croissant ces dernières années. Ceci parce que c'est un système simple à étudier et qu'il a montré un transfert par effet tunnel à basses températures.

II-2 Acides carboxyliques dimères :

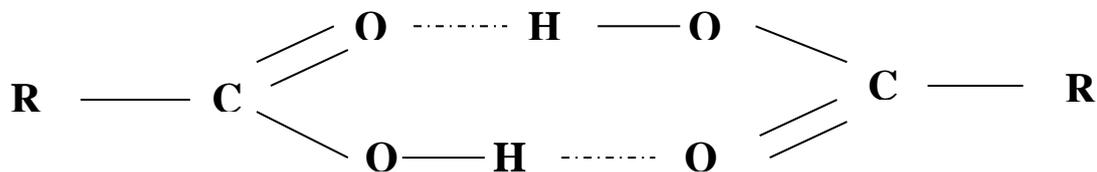
Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile (appelé aussi proton acide) attaché à un carbone électrophile.



Les liaisons hydrogènes formées dans ces composés peuvent être intramoléculaire comme dans l'acide maléique ou intermoléculaire comme dans les acides carboxyliques dimères (acide benzoïque ou acide diglycolique).

Les températures d'ébullition des acides carboxyliques sont supérieures à celles des alcools de masse molaire comparable. Ce résultat s'explique par l'existence des liaisons hydrogènes plus fortes que dans les alcools.

A l'état solide ou à l'état liquide les acides carboxyliques sont associés sous forme de dimères dans lesquels il existe deux liaisons hydrogènes. En effet la liaison hydrogène, entre le proton du groupement OH et l'oxygène du carbonyle d'un autre acide carboxylique est très fort.



Une telle disposition géométrique qui place les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans le même alignement, rend ces liaisons hydrogènes particulièrement solides.

II-3 La théorie du transfert de proton dans acides carboxyliques dimères :

a- Théorie pour le transfert d'un proton dans un double puits de potentiel couplé à un bain :

On considère un système du proton couplé, à un bain l'hamiltonien du système total peut être écrit :

$$H = H_0 + H_{ph} + H' \quad (\text{II.1})$$

$$H_0 = T_q + v(q) \quad (\text{II.2})$$

$$H_{ph} = T_Q + V(Q) \quad (\text{II.3})$$

$$H' = V(q, Q) \quad (\text{II.4})$$

ou

H_0 est l'hamiltonien du proton, T_q est l'énergie cinétique du proton et $v(q)$ est l'énergie potentielle du proton.

H_{ph} est l'hamiltonien du réseau, T_Q est l'énergie cinétique du réseau et $V(Q)$ est l'énergie potentielle du réseau coordonnées $Q = (Q_1, \dots, Q_N)$

$V(q, Q)$ est l'énergie potentielle de couplage de l'interaction proton et le réseau.

$$v(q) = v_0(q) + A'q \quad (\text{II.5})$$

Où $v(q)$ est un double puits de potentiel symétrique avec $\pm q_0$

A basse température, il suffit de considérer les deux états propres les plus bas de H_0 . Pour le cas symétrique, quand $A' = 0$, ces deux états que nous appellerons $|\psi_1^0\rangle$ et $|\psi_2^0\rangle$ ont une différence d'énergie

$$E_2^0 - E_1^0 = J > 0$$

Afin de faciliter le calcul, nous pouvons choisir $E_1^0 = -\frac{J}{2}$ et peut prendre la fonction d'onde

$$\langle q|\psi_1^0\rangle = \psi_1(q) \text{ et } \langle q|\psi_2^0\rangle = \psi_2(q)$$

avec $\psi_1(q) > 0$ et $\psi_2(q) > 0$ pour $q > 0$

A partir de ces états on peut construire de nouveaux états.

$$|\alpha\rangle = |\phi_1\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) (|\psi_1^0\rangle - |\psi_2^0\rangle) \text{ et } |\beta\rangle = |\phi_2\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) (|\psi_1^0\rangle + |\psi_2^0\rangle)$$

Les fonctions d'onde

$$\langle q|\alpha\rangle = \psi_\alpha(q) \text{ et } \langle q|\beta\rangle = \psi_\beta(q)$$

Dans ce cas H_0 peut être écrit :

$$H_0 = \begin{bmatrix} -A/2 & -J/2 \\ -J/2 & -A/2 \end{bmatrix} \tag{II.6}$$

ou $A = 2A'q'_0$ et $q'_0 = \langle \beta|q|\beta\rangle \approx q_0$

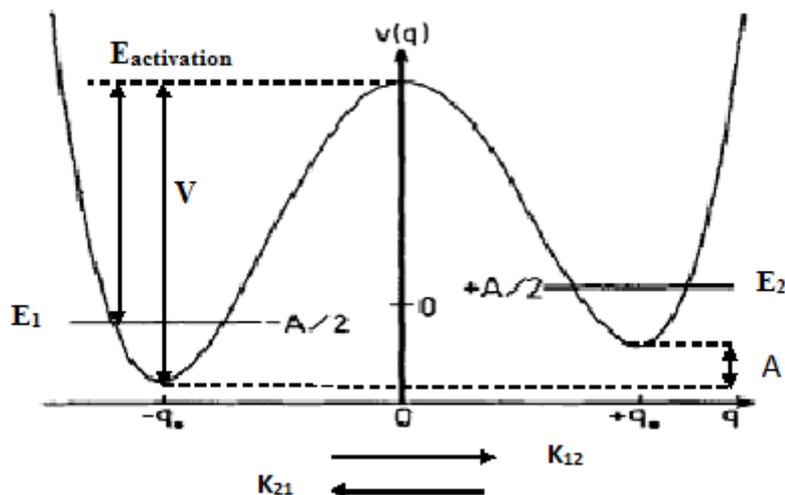


Figure 2.1 : double puits de potentiel V asymétrique en fonction de la coordonnée q.

On exprime Les états propres de H_0

$$|\psi_j\rangle = \sum_{i=1}^2 M_{ij} |\psi_i\rangle \tag{II.7}$$

La matrice de transformation peut être écrite :

$$M = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \tag{II.8}$$

où $\tan 2\phi = \frac{J}{A}$ Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_1 = -\frac{1}{2}\sqrt{A^2 + J^2} \quad (\text{II.9})$$

$$E_2 = -E_1$$

$$H_{ph} = \sum_k \hbar \omega_k (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) \quad (\text{II.10})$$

où k et $\omega_k = c|k|$ sont des vecteurs d'onde des phonons et la fréquence (c est la vitesse du son).

b_k^\dagger et b_k sont les opérateurs de création et d'annihilation des bosons.

De l'approximation de la déformation du potentiel, nous prenons le couplage bilinéaire H' :

$$H' = \frac{aq}{2q_0} \delta\rho(R)$$

$$\delta\rho(R) = -\hbar \sum_k \sqrt{\frac{\omega_k \omega_D}{N}} (b_k e^{-i\vec{k}\vec{R}} + b_k^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{R}}) \quad (\text{II.11})$$

$\delta\rho(R)$ est la densité de fluctuation du milieu élastique à la position R , qui est au centre de la symétrie de l'acide carboxylique.

ω_D est la fréquence de coupure de Debye pour les modes longitudinaux internes, N le nombre de ces modes et a est une constante sans dimensions.[9]

Dans la représentation localisée nous avons :

$$H' = \begin{bmatrix} -\delta A/2 & 0 \\ 0 & \delta A/2 \end{bmatrix} \quad (\text{II.12})$$

avec

$$\delta A = a\delta\rho(R)$$

Généralement pour un Hamiltonien avec des états propres $|\psi_i\rangle$ et des valeurs propres E_i couplé à un hamiltonien de bain H_{ph} avec une interaction H' , la théorie de perturbation du second ordre donne la constante pour la transition $|\psi_m\rangle$ à $|\psi_l\rangle$

$$k_{ml} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_{ml}\tau} \langle H'_{ml}(\tau)^\dagger H'_{ml} \rangle \quad (\text{II.13})$$

Où

$$\omega_{ml} = (E_m - E_l)/\hbar \quad (\text{II.14})$$

$$H'(\tau) = e^{\frac{iH_{ph}\tau}{\hbar}} H' e^{-\frac{iH_{ph}\tau}{\hbar}} \quad (\text{II.15})$$

$$= \frac{\text{Tr}_{ph}[e^{-\beta H_{ph}}]}{\text{Tr}_{ph}[e^{-\beta H_{ph}}]}$$

Avec

$$\beta = 1/KT$$

Pour le modèle décrit ci-dessus avec $m = 2$ et $l = 1$ ce qui donne

$$k_{21} = \frac{1}{\hbar} (\sin 2\phi/2)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_{ml}\tau} \langle \delta A(\tau)^+ \delta A \rangle \quad (\text{II.19})$$

En définissant la densité d'états de Debye par :

$$\rho(\omega) = \sum_k \delta(\omega_k - \omega) = \frac{3N\omega^2}{\omega_D^3} \quad (\text{II.20})$$

$$k_{21} = k_{21}^0 [(n\omega_{21}) + 1] \quad (\text{II.21})$$

$$k_{21}^0 = k\omega_{21} \quad (\text{II.22})$$

$$k = \frac{3\pi}{2} a^2 \left(\frac{J}{\hbar\omega_D} \right)^2 \quad (\text{II.23})$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (\text{II.24})$$

k est sans dimension, la constante de vitesse k_{21} est similaire

$$k_{21} = k_{21}^0 n(\omega_{21}) \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = e^{-\beta\hbar\omega_{21}} \quad (\text{II.26})$$

Le taux k_{21} a des contributions d'émission à la fois stimulée et spontanée du phonon, et par conséquent non nulle à $T=0^\circ\text{K}$.

Par contraste le taux k_{12} disparaît à $T=0^\circ\text{K}$, le taux de réorientation fondamental est donnée par

$$\frac{1}{\tau} = k_{12} + k_{21} = k_{21}^0 \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_{21}}{2}\right) \quad (\text{II.27})$$

Considérons maintenant deux doubles puits de potentiels identiques de coordonnées q_1 et q_2 couplés l'un à l'autre, et couplés aux phonons. Le hamiltonien est :

$$H = H_0 + H_{ph} + H' \quad (\text{II.28})$$

Où

$$H_0 = H_1 + H_2 + v(q_1 q_2) \quad (\text{II.29})$$

$$H' = H'_1 + H'_2 \quad (\text{II.30})$$

$$H'_i = \frac{aq_i}{2q_0} \delta\rho(R_i) \quad (\text{II.31})$$

et R_i est la position de l'acide. Dans l'approximation la plus simple que nous prenons $v(q_1, q_2)$ doit être bilinéaire dans les coordonnées du proton :

$$v(q_1, q_2) = v_0 q_1 q_2 - v_0 q_0^2 \quad (\text{II.32})$$

De même, il est plus facile de travailler dans la représentation localisée des deux doubles puits. Si $|\alpha_1\rangle$ et $|\beta_1\rangle$ sont les états localisés de gauche et de droite pour le $i^{\text{ème}}$ double puits, donc on a :

$$|\phi_1\rangle = |\alpha_1 \alpha_2\rangle$$

$$|\phi_2\rangle = |\alpha_1\beta_2\rangle$$

$$|\phi_3\rangle = |\beta_1\alpha_2\rangle \text{ (II.33)}$$

$$|\phi_4\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle$$

avec

$$H_0 = \begin{bmatrix} -A & -\frac{J}{2} & -\frac{J}{2} & 0 \\ -\frac{J}{2} & -B & 0 & -\frac{J}{2} \\ -\frac{J}{2} & 0 & -B & -\frac{J}{2} \\ 0 & -\frac{J}{2} & -\frac{J}{2} & A \end{bmatrix} \quad \text{(II.34)}$$

$$\text{où } B = v_0 q_0^2$$

En fait, cet Hamiltonien a été utilisé précédemment par Hochstrasser et Trommsdorff

La perturbation H' n'a que des éléments diagonaux, et peut être écrite

$$\begin{aligned} H' &= \frac{\alpha}{2} [\delta\rho(R_1) + \delta\rho(R_2)] (|\phi_4\rangle\langle\phi_4| - |\phi_1\rangle\langle\phi_1|) \\ &+ \frac{\alpha}{2} [\delta\rho(R_1) + \delta\rho(R_2)] (|\phi_3\rangle\langle\phi_3| - |\phi_2\rangle\langle\phi_2|) \\ H' &= \delta A (|\phi_4\rangle\langle\phi_4| - |\phi_1\rangle\langle\phi_1|) \end{aligned} \quad \text{(II.35)}$$

où comme précédemment $\delta A = \alpha\delta\rho(R)$

Si $J \ll |A \pm B|$, alors nous pouvons appliquer la théorie des perturbations au premier ordre, en traitant les éléments hors diagonale partie de H_0 comme une perturbation. En conséquence, au premier ordre en J les valeurs propres de H_0 sont inchangés par rapport aux éléments diagonaux. Pour les fonctions propres, nous obtenons au premier ordre. [9]

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |\phi_1\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_2\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_3\rangle \\ |\psi_2\rangle &= |\phi_2\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_1\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_4\rangle \\ |\psi_3\rangle &= |\phi_3\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_1\rangle + \frac{J/2}{A-B} |\phi_4\rangle \text{ (II.36)} \\ |\psi_4\rangle &= |\phi_4\rangle - \frac{J/2}{A-B} |\phi_2\rangle - \frac{J/2}{A-B} |\phi_3\rangle \end{aligned}$$

avec $A > 0$, ces états propres sont écrits en ordre croissant de l'énergie où $|\psi_2\rangle$ et $|\psi_3\rangle$ sont des états dégénérés.

Ensuite, nous pouvons calculer les taux de transition entre ces états propres de H_0 avec les équations suivantes :

$$k_{ji} = k_{ji}^0 [n(\omega_{ji}) + 1] \quad \text{(II.37)}$$

$$k_{ij} = k_{ji}^0 [n(\omega_{ji})] \quad \text{(II.38)}$$

$$k_{ji}^0 = k\omega_{ji} \quad (\text{II.39})$$

b- Temps de de réorientation :

A hautes températures $\omega\tau_c \ll 1$ et $> \Delta E$, $\alpha \approx 1$

$$\text{Ln}(T_1) = \text{Ln}\left(\frac{8}{5C\tau_0}\right) - \frac{V}{KT} \quad (\text{II.40})$$

Dans la limite des basses températures telle que $\omega\tau_c \gg 1$ et $< \Delta E$, $\alpha \gg 1$

$$\text{Ln}(T_1) = \text{Ln}\left(\frac{\omega^2\tau_0}{2C}\right) + \frac{V}{KT} \quad (\text{II.41})$$

A basses températures

$$k_{AB} = \frac{1}{\tau_1} e^{-E\alpha/KT} \quad (\text{II.42})$$

$$k_{BA} = \frac{1}{\tau_1} e^{-(E\alpha-\Delta E)/KT} \quad (\text{II.43})$$

Si $\omega\tau_c \gg 1$ et $< \Delta E$, $\alpha \gg 1$ on trouve

$$\text{Ln}(T_1) = \text{Ln}\left(\frac{\omega^2\tau_1}{2C}\right) + \frac{E\alpha}{KT} \quad (\text{II.44})$$

$$k_{BA} = k_{BA}^0 \quad (\text{II.45})$$

$$k_{AB} = k_{BA}^0 e^{-\Delta E/KT} \quad (\text{II.46})$$

$$\text{Ln}(T_1) = -\text{Ln}\left[CB\left(\frac{1}{k_{BA}^0}\right)\right] + \frac{\Delta E}{KT} \quad (\text{II.47})$$

A basses températures :

$$\Delta E \approx A$$

$$k_{21}^L = k_{21}^0 [n(\omega_{21}) + 1] \quad (\text{II.48})$$

$$k_{12}^L = k_{21}^0 n(\omega_{21}) \quad (\text{II.49})$$

ou

$$k_{21}^0 = k(\omega_{21}) \quad (\text{II.50})$$

A hautes températures :

$$k_{12}^H = 1/\tau_0 e^{-V/KT} \quad (\text{II.51})$$

$$k_{21}^H = 1/\tau_0 e^{-(V-A)/KT} \quad (\text{II.52})$$

Donc

$$k_{21} = k_{21}^H + k_{21}^L \quad (\text{II.53})$$

$$k_{12} = k_{12}^H + k_{12}^L \quad (\text{II.54})$$

$$\frac{1}{\tau_c} = k_{12} + k_{21} \quad (\text{II.55})$$

c- Temps de relaxation spin réseau T₁ :

Nagaoka et al ont effectué des mesures RMN sur le temps de relaxation spin réseau T_1 des protons sur les acides carboxyliques. Leurs résultats ont été analysés et interprétés par la formule du temps de relaxation de BPP décrite au chapitre 1. Cette formule a ensuite été modifiée par Look and Lowe [10] pour tenir compte de l'asymétrie.

On a la relation suivante :

$$T_1 = (1 + \alpha)^2 / \alpha CB(\tau_c) \quad (\text{II.56})$$

$$\alpha = e^{\Delta E/KT} = e^{A/KT} \quad (\text{II.57})$$

$$B(\tau_c) = \frac{\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+4(\omega\tau_c)^2} \quad (\text{II.58})$$

avec

$$\frac{1}{\tau_c} = k_{12} + k_{21} \quad (\text{II.59})$$

$$k_{12} = k_{12}\alpha \quad (\text{II.60})$$

$$k_{12} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{V}{KT}} \quad (\text{II.61})$$

A basses température la relaxation se fait par l'effet tunnel

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Données expérimentales :

Dans ce chapitre nous présentons les données expérimentales du temps de relaxation spin réseau et les résultats obtenus à partir de la modélisation du temps de relaxation spin-réseau T_1 des deux acides carboxyliques dimères étudiés.

La dépendance du temps de relaxation spin-réseau T_1 de deux acides carboxyliques à savoir l'acide Benzoïque (C_6H_5COOH) et l'acide diglycolique $O(CH_2CO_2H)_2$ a été mesurée en utilisant un spectromètre BRUCKER RS322 opérant à 21.04 MHz. Il est doté d'un aimant super conducteur de 3 Teslas et la température peut varier de 4,2°K à la température ambiante. La température est contrôlée par un chauffage fait d'une résistance Ni/Cr de 30Ω.

Pour mesurer ces temps, la séquence 'Saturation Récupération' décrite au **chapitre I** a été utilisée. A chaque température désirée, on mesure le temps de relaxation spin-réseau T_1 par la technique décrite à la fin du **chapitre I**. Chaque mesure, à la température voulue, est répétée plusieurs fois afin d'augmenter le rapport signal/bruit.

Si on trace la courbe $\ln\left[\frac{(M_z - M_0)}{M_0}\right]$ en fonction du temps, la pente nous donne l'inverse

du temps de relaxation spin-réseau. Le temps de relaxation spin-réseau T_1 pour chaque température est calculé automatiquement par l'ordinateur en utilisant la méthode des moindres carrés.

Dans un premier temps nous allons essayer de reproduire les résultats obtenus par Skinner et Trommsdorff avec l'acide benzoïque et ensuite l'appliquer pour le deuxième composé : l'acide diglycolique. Dans le modèle proposé par Skinner et Trommsdorff, on a cinq paramètres à savoir la constante C (qui indique la profondeur du minimum), l'asymétrie A, la barrière de potentiel V, le temps de réorientation τ_0 (ou encore temps à la température infinie) et k_0 , le taux de l'effet tunnel à déterminer. C'est une tâche difficile à faire mais on peut toujours estimer quelques paramètres dans les limites de basses et hautes températures. Ceci nous facilite le calcul de ces paramètres.

III.2 Application à l'acide Benzoïque :**a- Mesure du temps de relaxation T_1**

Les résultats expérimentaux du temps de relaxation spin réseau T_1 de l'acide benzoïque sont donnés dans la figure 3.1.

Cette figure montre un minimum à la température $T_{\min}=51$ °K et la valeur de T_1 est de 3,034 s.

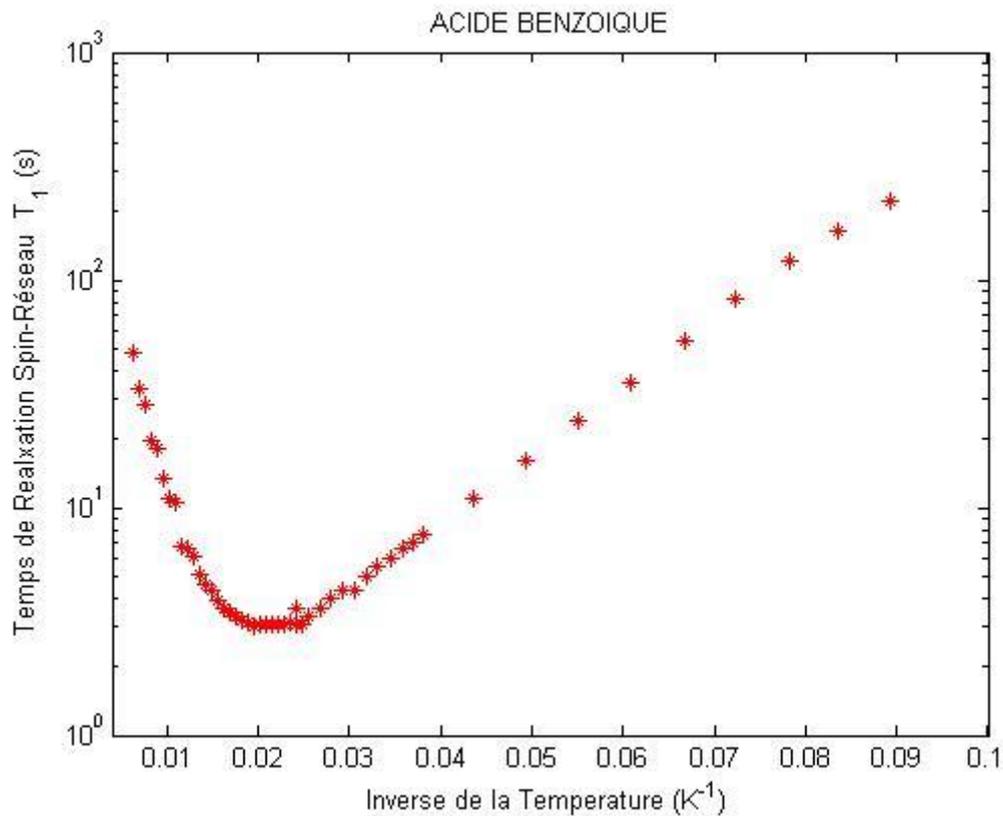


Figure 3.1 : Le temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de l'inverse de la température de l'acide benzoïque

On a déjà dit qu'au minimum de la courbe on a la relation

$$\omega\tau_C = 0,6158$$

Ce qui nous permet d'estimer le taux de réorientation dans ce minimum et τ_{Cmin} est égal à :

$$\tau_{Cmin} = \frac{0,6158}{\omega} = \frac{0,6158}{1,322 \cdot 10^8} = 4,658 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

D'autre part à basses températures, on peut estimer la valeur de A à partir de la formule donnée dans l'équation (II.47)

$$\ln(T_1) = -\ln\left[CB\left(\frac{1}{k_{BA}^0}\right)\right] + \frac{\Delta E}{KT}$$

Utilisant le logiciel « Origin » nous avons pu calculer les pentes à basses et hautes températures.

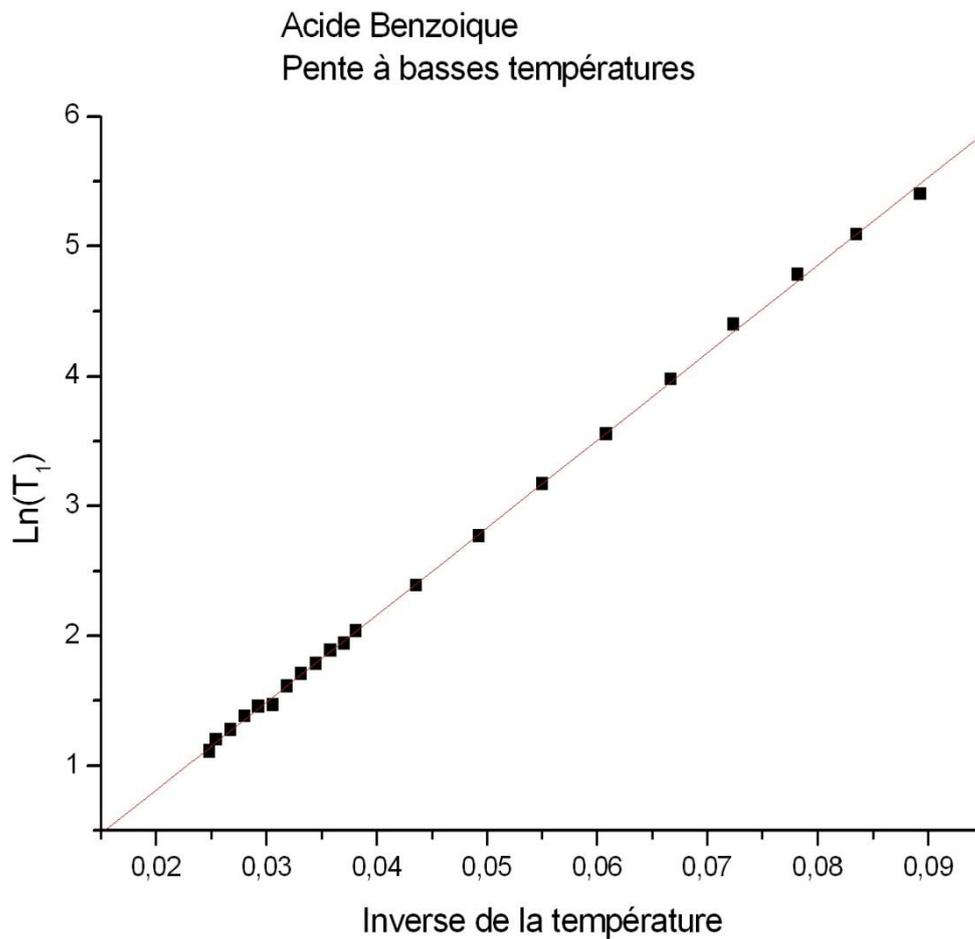


Figure 3.2 : Calcul de la pente à basses températures. Estimation de A.

D'où on a une estimation de $\Delta E = A = (68.0 \pm 0,5) \text{ K}$.

De même pour les hautes températures et d'après l'équation (II.40), on peut estimer V

$$\ln(T_1) = \ln\left(\frac{8}{5C\tau_0}\right) - \frac{V}{KT}$$

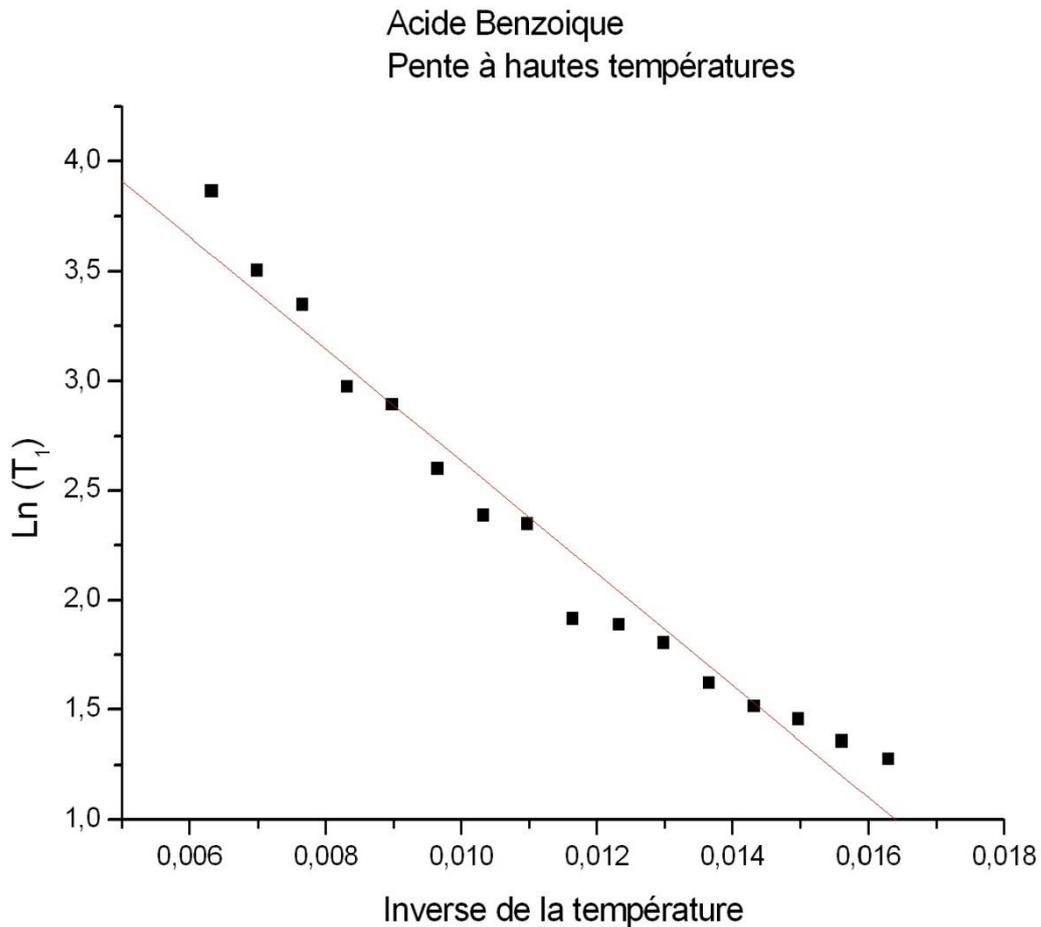


Figure 3.3 : Calcul de la pente à hautes températures. Estimation de V.

Utilisant le même logiciel on trouve que $V = (256 \pm 14)$ K.

Donc on peut estimer τ_0 et k_0 si on assume que τ_c varie selon une loi d'Arrhenius.

$$\tau_c = \tau_0 e^{\frac{-V}{k_B T}}$$

Il est de l'ordre de $4,8 \cdot 10^{-12}$ s et k_0 de l'ordre 10^9 s⁻².

b- Calcul du taux de réorientation :

Un programme informatique utilisant MATLAB (voir annexe) a été écrit afin de calculer le taux de réorientation τ_c^{-1} . Ce programme est inspiré du modèle de Skinner et Trommsdorff. Afin de calculer ce temps on introduit les variables connues et estimées (ω , τ_0 , k_0 , V et A).

La figure 3.4 montre l'inverse du temps de réorientation calculé en fonction de la température pour l'acide benzoïque.

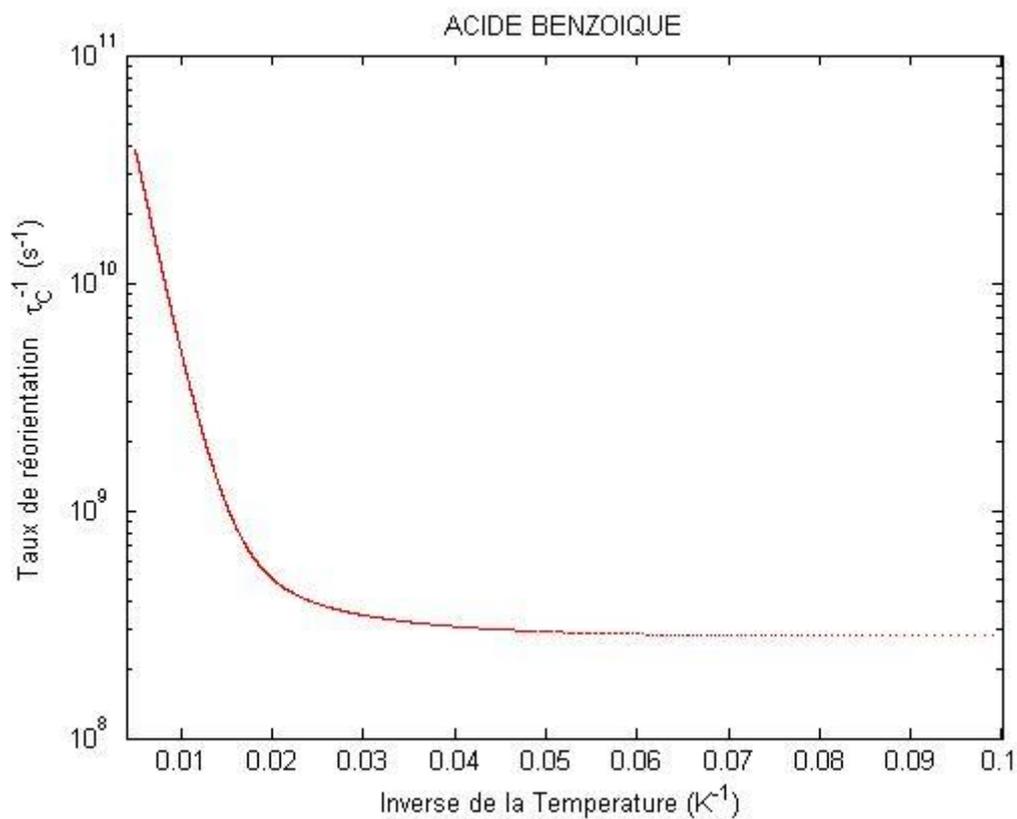


Figure 3.4 : L'inverse du temps de réorientation en fonction de l'inverse de la température de l'acide benzoïque

Ce taux calculé est utilisé dans l'équation (II.56) pour modéliser le temps de relaxation spin réseau T_1 pour l'acide benzoïque.

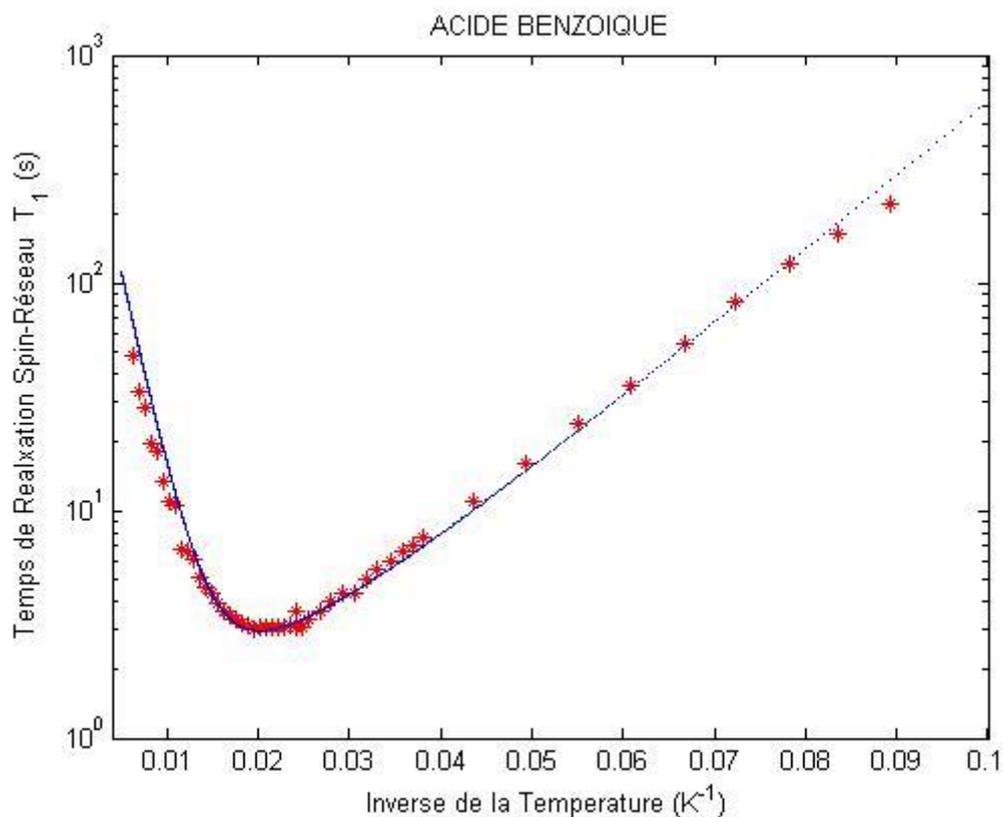


Figure 3.5 : Le temps de relaxation spin-réseau T₁ en fonction de l'inverse de la température de l'acide benzoïque

La figure (3.5) montre le fit du temps de relaxation spin réseau en fonction de l'inverse de la température. On remarque que les deux courbes concordent parfaitement. Ainsi nous avons reproduit presque les mêmes résultats donnés par Skinner et Trommsdorff dans son article. Les paramètres qui ont servi à l'analyse du temps de relaxation sont donnés dans le tableau ci-dessous. Nos résultats sont en noir et ceux de Skinner entre parenthèses et en rouge.

	C (s ⁻²)	V (K)	A (K)	τ ₀ (s) *10 ⁻¹²	k ₀ (s ⁻¹)*10 ⁸
Acide benzoïque	2,84 10 ⁸	480 (460)	75 (60)	6.0 (3,3)	2,8 (4,5)

En conclusion on voit que nos résultats coïncident avec ceux de Skinner si on tient compte des erreurs et que ce ne sont pas les mêmes données du temps de relaxation spin-réseau T₁. On peut donc appliquer ce modèle aux données de l'acide diglycolique.

III.3 Application à l'acide Diglycolique :

a- Mesure du temps de relaxation T_1

Les résultats expérimentaux du temps de relaxation spin réseau T_1 de ce composé sont donnés dans la figure 3.6.

Cette figure montre un minimum à la température $T_{\min} = 94,31 \text{ °K}$ et la valeur de T_1 est de 7,060 s.

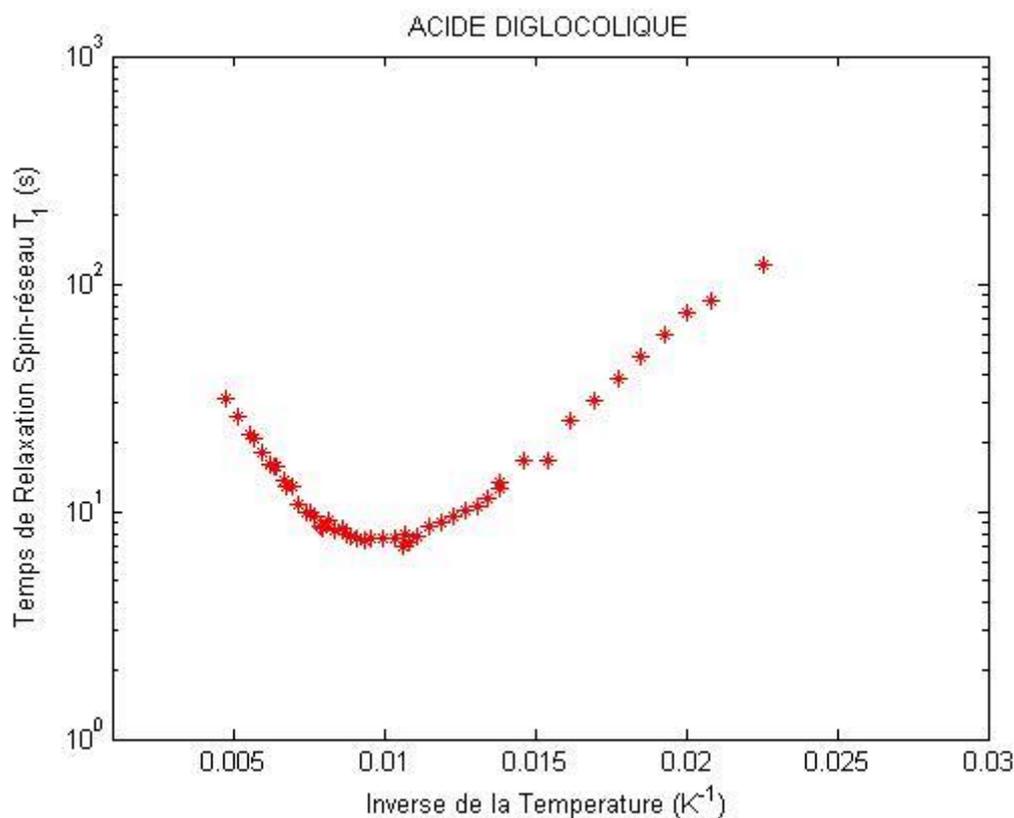


Figure 3.6 : Le temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de l'inverse de la température de l'acide diglycolique

Utilisant le même logiciel que pour l'acide benzoïque, nous avons aussi calculé les pentes à basses et hautes températures.

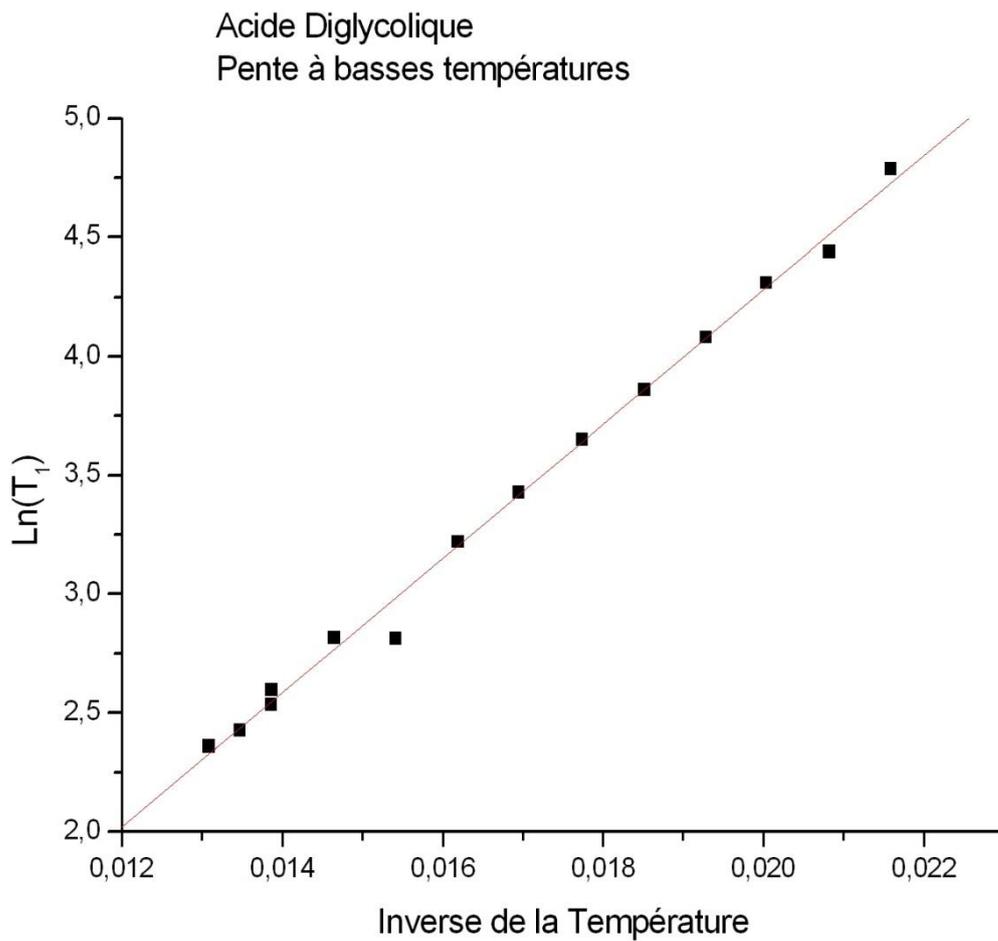


Figure 3.7 : Calcul de la pente à basses températures. Estimation de A.

D'où on a une estimation de $\Delta E = A = (283 \pm 6)$ K. à basses températures et une estimation de $V = (411 \pm 10)$ K. à hautes températures.

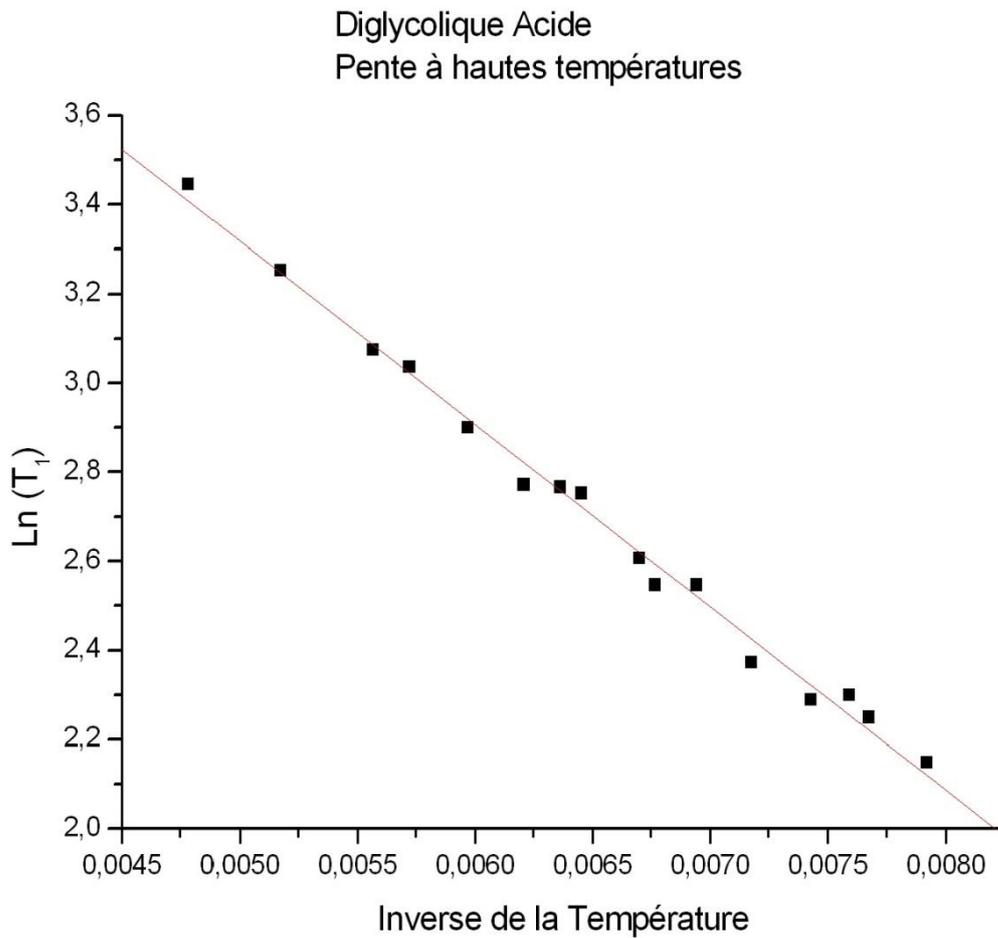


Figure 3.8 : Calcul de la pente à hautes températures. Estimation de V.

De même pour l'acide diglycolique on a estimé τ_0 et k_0 .

On a trouvé τ_0 de l'ordre de $7,52 \cdot 10^{-11}$ s et k_0 de l'ordre 10^8 s⁻²

b- **Calcul du taux de réorientation**

Le même programme informatique (voir annexe) a été utilisé pour calculer le taux de réorientation τ_c^{-1} de l'acide diglycolique sauf que les paramètres sont changés.

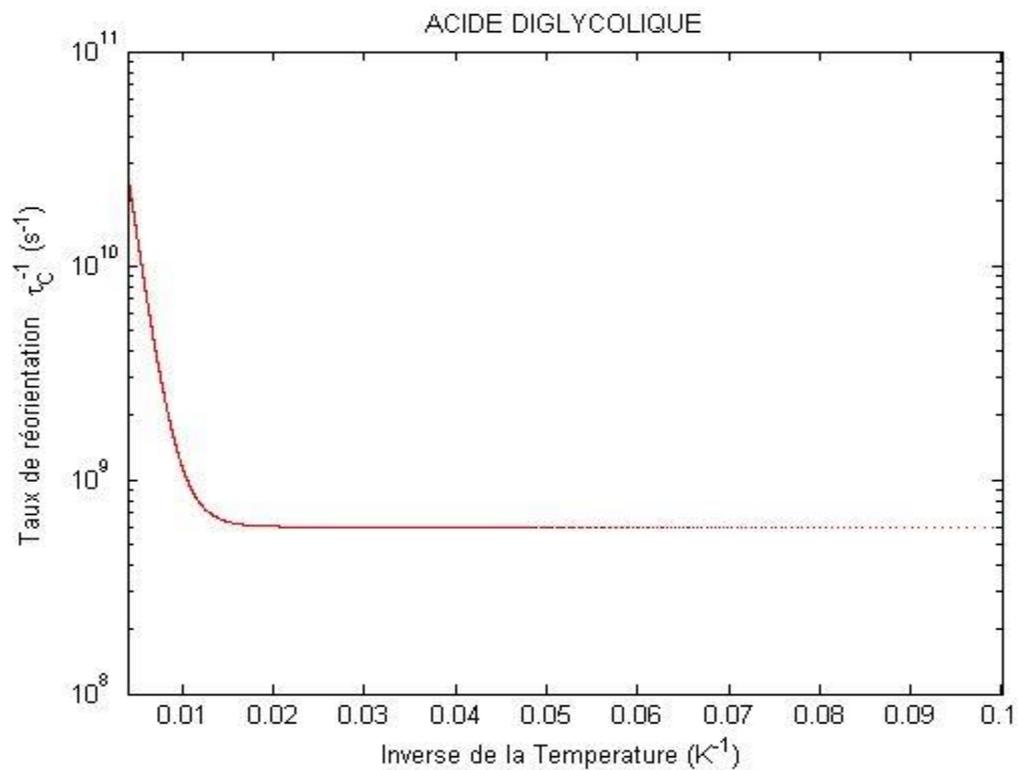


Figure 3.9 : L'inverse du temps de réorientation en fonction de l'inverse de la température de l'acide diglycolique

De même ce taux calculé est utilisé dans l'équation (II.56) pour modéliser le temps de relaxation spin réseau T_1 pour l'acide diglycolique.

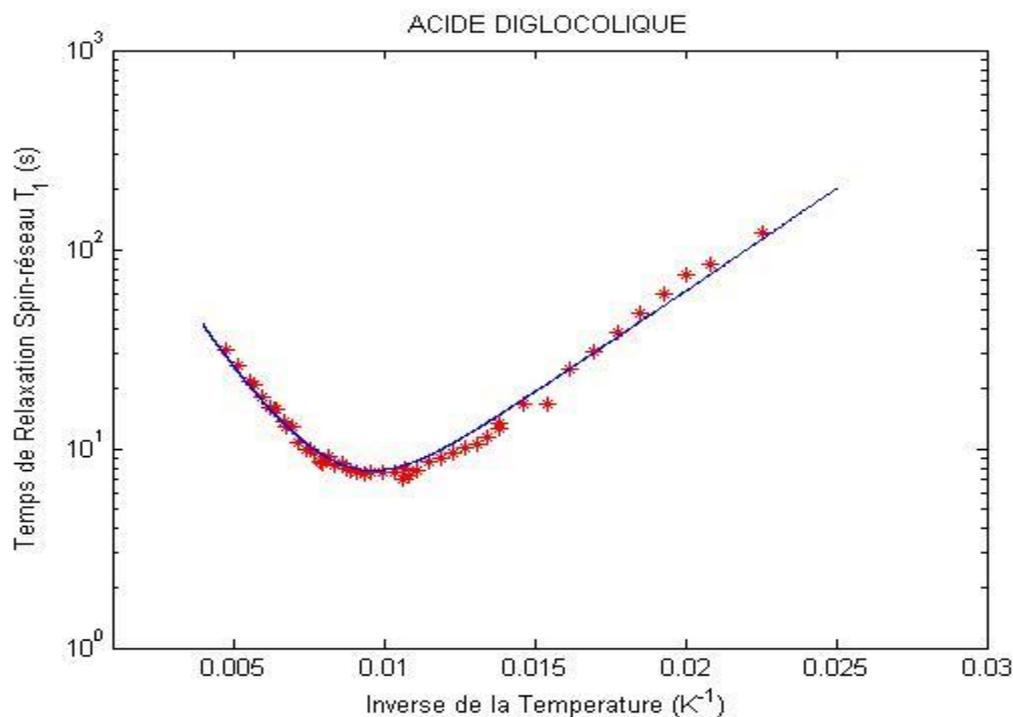


Figure 3.10 : Le temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de l'inverse de la température de l'acide Diglycolique

La figure (3.10) montre le fit du temps de relaxation spin réseau en fonction de l'inverse de la température de l'acide diglycolique. On remarque que les deux courbes concordent parfaitement. Les paramètres qui ont servi à l'analyse du temps de relaxation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	C (s^{-2})	V (K)	A (K)	τ_0 (s) $\cdot 10^{-12}$	k_0 (s^{-1}) $\cdot 10^8$
Acide diglycolique	$7,3 \cdot 10^8$	920	295	4	6

Conclusion :

On voit que le modèle développé par Skinner et Trommsdorff donne des résultats plus que satisfaisants vu le fit parfait des courbes calculées avec les données expérimentales.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail est l'étude du transfert de proton hydrogène dans la liaison hydrogène dans les acides carboxyliques dimères. Le mouvement de ces protons se fait par saut sur la barrière de potentiel à hautes températures et par effet tunnel à basses températures. Cette dynamique est interprétée en termes de temps de cohérence ou de réorientation que l'on essaye de déterminer.

La spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire (RMN) a été choisie pour étudier cette dynamique à travers la mesure du temps de relaxation spin réseau T_1 . Les données expérimentales du temps de relaxation spin réseau T_1 ont été modélisées par le modèle du transfert de proton dans la liaison hydrogène dans les acides carboxyliques dimères proposé par Skinner et Trommsdorff.

Nous avons ainsi calculé plusieurs paramètres spectroscopiques tels que l'asymétrie A , la barrière de potentiel V , le temps de réorientation τ_C .

Dans un premier temps nous avons reproduit les données et les résultats obtenus pour l'acide benzoïque qui a été trouvés par Skinner et Trommsdorff. Nos résultats sont en accord total avec ceux de Skinner et Trommsdorff. Nous avons ensuite appliqué ce modèle à l'acide diglycolique afin de calculer ses paramètres spectroscopiques.

Ce travail m'a permis de tester et valider le modèle Skinner et Trommsdorff. Il m'a aussi permis d'étudier et de comprendre l'utilisation de la RMN pour la dynamique moléculaire. J'ai beaucoup appris sur la programmation et l'utilisation de MATLAB. Cela m'a aussi permis de me familiariser avec le logiciel « ORIGIN ».

Références bibliographiques

- [1] sergeAKOKA, IntroductionàRMN, principe de base, p .1, 2005.
- [2] www.wékepidia.com.
- [3]C.J. Ducauze et D.N. Rutledge, La résonance magnétique nucléaire (RMN), Principe et applications, 2009.
- [4]marc-andré delsuc-ESBS-starsburg.application de RMN, mars 2011.
- [5]P Moulin, resonance Magnétique Nucléaire ,2011.
- [6]Najat salamah, théorie et manuel pratique, RMN, 2013-2014.
- [7]Claude berthier, principe de RMN, 2009-2010, p 5,6.
- [8]A. Abragham, Principles of Nuclear Magnetism (International Series of Monographs on Physics) Clarendon; 3rd Edition, 1983 (niveau avancé).
- [9] J.L.Skinner and H.P.Trommsdroff : proton transfert in benzoicacidcrystals,Laboratoire de Spectrométrie Physique, associe au C .N.R.S.Universite scientifique, Technologique etMedicale de Grenoble, B.P. 87, 38402 St. Martin d'Ireres, Cedex, France, 1988.
- [10] D.C.Look and I.J.Lowe, J.Chem.phys.44, 3437(1966).

Annexe

```
clear screen
%Entrée des données
f=21.04e6;
omega=2*pi*f;
tau_0=1e-11;
invtau_0=1/tau_0;
K_0=1.8e8;
C=1.84e8;
A=240;
V=900;
%Lire les données de T1 versus inv_température
[data_x data_y]=textread('diglocolicacid.txt','%f%f');
Expdata_x=1./data_x;
% Figure des données
semilogy(Expdata_x,data_y,'r*');
axis(axis)
set(gca,'ylim',[1e0 1e3])
set(gca,'xlim',[0.004 0.03])
hold on;
%Calcul du taux de réorientation et du temps de relaxation spin-réseau
for tp=(40:0.1:250)
    beta=1/(tp);
    KH12=invtau_0*exp(-beta*V);
    KH21=invtau_0*exp(-beta*(V-A));
    D=exp(beta*A);
    nw=1/(D-1);
    KL12=K_0*nw;
    KL21=K_0*(nw+1);
    K12=KH12+KL12;
    K21=KH21+KL21;
    invtau_C=K12+K21;
    tau_C=1/invtau_C;
    B1=tau_C/(1+(omega*tau_C)^2);
    B2=4*tau_C/(1+(2*omega*tau_C)^2);
    B=B1+B2;
    G=D/((1+D)^2);
    T1_inv=C*G*B;
    T1=1/T1_inv;
    semilogy(beta,T1,'b-');
    hold on
end
xlabel('Inverse de la Temperature (K^{-1})'); ylabel('temps de relaxation Spin-
réseau T_1 (s)');
set(gca,'yscale','log');
ylim([1e0 1e3]);
xlim([0.004 0.03]);
title(' ACIDE DIGLYCOLIQUE ');
hold off
```