

---

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie  
Mémoire de Magister  
Spécialité : Rayonnement et Matière

Présenté par

*Azzemou Fatiha*

Intitulé

***Etude de la Rotation des Groupements Méthyles.  
Détermination des Paramètres Spectroscopiques  
à partir du Temps de Relaxation Spin-Réseau***

---

# Sommaire

## *Introduction générale*

Introduction .....	01
--------------------	----

### *Chapitre I : Théorie du groupement méthyle*

1.1 Introduction .....	04
1.2 Fonction d'onde totale du groupement méthyle .....	05
1.3 Le principe d'exclusion de Pauli .....	06
1.4 Les fonctions d'onde de spin .....	08
1.5 Les fonctions d'ondes rotationnelles .....	09
1.5.1 Le rotateur libre (groupement isolé) .....	10
1.5.2 Le groupement méthyle gêné .....	11
1.6 Energie de torsion et éclatement tunnel .....	13

### *Chapitre II : Dynamique du groupement méthyle*

2.1 Introduction .....	17
2.2 Le taux de réorientation du groupement méthyle .....	18
2.3 Modèle du thermomètre .....	18
2.4 Conclusion .....	21

### *Chapitre III : La RMN de base*

3.1 Introduction .....	25
3.2 Un noyau dans un champ magnétique .....	25
3.3 Les équation de Bloch .....	26
3.4 Le repère tournant .....	28
3.5 La RMN pulsée .....	29

---

3.6 Temps de relaxation $T_1$ (spin-réseau) et $T_2$ (spin-spin) .....	30
3.7 <i>F.I.D.</i> et l'aimantation nucléaire .....	32
3.8 Séquence utilisée pour la mesure de $T_1$ .....	32
3.9 L'interaction dipôle-dipôle .....	33
3.10 La température de spin .....	34
3.11 La densité spectrale et le temps de relaxation .....	35
3.12 La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound ( <i>B.B.P.</i> ) .....	36
3.13 Dispositif expérimental .....	37
3.13.1 Schéma bloc du spectromètre .....	37
3.13.2 Mesure du temps de relaxation spin-réseau.....	38

### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

4.1 Introduction .....	42
4.2 Mesure du temps de relaxation spin-réseau $T_1$ .....	42
4.2.1 Composé Thiaonisole .....	44
4.2.2 Composé 2-Méthylpyrazine .....	45
4.3 Dynamique du Groupement méthyle .....	46
4.3.1 Calcul du temps de réorientation .....	46
4.3.1.a Forme Arrhenius .....	46
4.3.1.b Modèle du Thermomètre .....	47
4.3.2 Fit en utilisant la forme Arrhenius .....	49
4.3.2.a Composé Thiaonisole .....	49
4.3.2.b Composé 2-Méthylpyrazine .....	50
4.3.3 Fit en utilisant le Thermomètre modèle .....	50
4.3.3.a Composé Thiaonisole .....	51
4.3.3.b Composé 2-Méthylpyrazine .....	52
4.3.3.c Composé Thiaonisole .....	52
4.3.3.d Composé 2-Méthylpyrazine .....	53
4.3.4 Calcul de la fréquence de Tunnel .....	54
4.3.5 Calcul des énergies d'excitations torsionnelles .....	56
4.4 Conclusion .....	61

---

***Conclusion générale***

**Conclusion .....63**

***Annexes***

**Annexe I .....65**

**Annexe II .....68**

**Annexe III .....71**

**Annexe IV .....74**

---

**Introduction**

**Générale**

---

## INTRODUCTION

Le groupement méthyle est un objet de choix pour l'étude des interactions inter-atomiques. Ce mouvement de grande amplitude est sensible à toutes les interactions atome-atome de l'environnement proche.

A basses températures le groupement méthyle se réoriente par effet tunnel à travers la barrière de potentiel.

A partir d'une certaine température, le groupement méthyle entre dans un régime de rotation incohérente (hopping) appelé régime de saut qui est caractérisé par un taux de rotation  $\tau_H^{-1}$  et une largeur spectrale  $\tau_C^{-1}$  directement liée à la barrière de potentiel et à la température.

Ce travail vise à améliorer la compréhension de la dynamique moléculaire et le mouvement de grande amplitude du groupement méthyle.

L'objectif majeur de ce travail que nous avons entrepris est de comprendre les mécanismes par lesquels le groupement méthyle se réoriente en utilisant la technique de Résonance Magnétique Nucléaire (*RMN*).

Cette technique est une technique non destructive et est largement utilisée par les chimistes, les biologistes, les imageries médicales et les physiciens.

En effet la sensibilité de la *RMN* sur la concentration des noyaux utilisés, la dynamique moléculaire de l'environnement de certains noyaux est utile pour étude sur le groupement méthyle.

Au cours du travail effectué dans ce mémoire de magister, nous avons mené en parallèle des études expérimentales et numériques.

Le plan de ce mémoire est le suivant.

Dans le premier chapitre nous rappellerons la théorie du groupement méthyle.

---

Dans le deuxième chapitre nous exposerons le modèle du thermomètre afin de modéliser le taux de réorientation pour le calcul du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .

Dans le troisième chapitre nous présenterons les principes de base de la *RMN*. Nous introduisons les seuls concepts et outils de la *RMN* dont nous aurons besoin. En particulier une partie sera consacrée à la technique utilisée pour mesurer le temps de relaxation longitudinale (temps de relaxation spin-réseau)  $T_1$ .

Le quatrième chapitre concerne la modélisation et la discussion des résultats obtenus.

On termine ce travail par une conclusion générale.

---

## **Chapitre I**

### **LA THEORIE DU GROUPEMENT METHYLE**

---

## CHAPITRE 1

### Théorie du groupement méthyle

#### 1.1 Introduction :

Le groupement méthyle est le système dynamique le plus simple. Sa simplicité, son abondance l'ont fait un groupement idéal pour l'étude des mouvements moléculaires dans les dernière années [1,2,3,10]. La forme de groupement méthyle est déterminée par des liaisons covalentes qui existent entre l'atome de carbone central et les trois protons.

La propriété principale de ce triangle rigide est son invariance à une rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  suivant l'axe  $C - R$  ou  $R$  décrit le reste de la molécule comme le montre la figure (1.1). L'influence de  $R$  sur l'orientation du méthyle peut être représentée par une barrière de potentiel.

Si la barrière de potentiel est grande alors elle limite le triangle des protons à des oscillations autour de la position d'énergie minimale définie par l'angle  $\phi$ . Ainsi les trois protons du groupement résident dans un plan et leur rotation peut être décrite par une seule variable  $\phi$ .

Notre but est de comprendre la rotation (ou torsion) du triangle des protons. Celle ci sera étudiée à travers le spin total du groupement méthyle puisque différents états rotationnels sont associés aux différents états de spin.

A basses températures, le groupement méthyle pénètre la barrière de potentiel par effet tunnel. Ce mouvement de tunnel est cohérent, sans direction et à spin corrélé.

Ceci implique une seule énergie discrète  $h\nu_T$  ou  $\nu_T$  est la fréquence de tunnel. Dans ce chapitre, nous développerons un modèle de mécanique quantique du mouvement du groupement méthyle, qui est basé dans sa majorité sur la mécanique du groupement méthyle introduit par Freed [4] et plus tard par Apaydin et Clough [5].

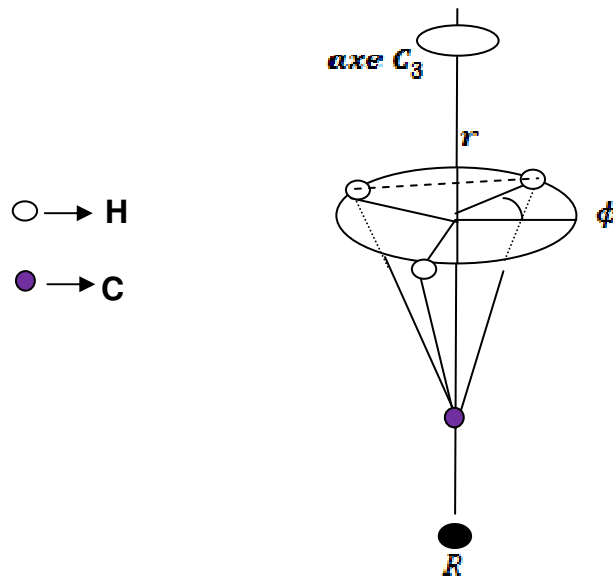


Figure 1.1 : Le groupement méthyle

## 1.2 Fonction d'onde totale du groupement méthyle :

La fonction d'onde d'un groupement méthyle doit contenir des termes de toutes les contributions électroniques et nucléaires. Cela peut être écrit sous la forme générale [6,10] comme suit

$$\psi = \psi_E \psi_S \psi_V \psi_R \psi_I \quad (1.1)$$

où  $\psi_E$ ,  $\psi_S$  sont les fonctions d'ondes de l'espace électronique et le spin et  $\psi_V$ ,  $\psi_R$ ,  $\psi_I$  sont les fonctions d'ondes nucléaires de vibrations, de rotations et de spins respectivement. En raison de la grande différence de masse entre le proton et l'électron, l'approximation de Bohr-Oppenheimer peut être invoquée et les mouvements électronique et nucléaire sont découplés [7].

Les fonctions d'onde deviennent alors

$$\psi = \psi_V \psi_R \psi_I \quad (1.2)$$

De plus dans le domaine de  $4^0K$  à la température ambiante,  $\psi_V$  est supposé occuper l'état fondamental puisque les énergies qui entrent en jeu sont très grand par rapport à  $kT$ . Les énergies vibrationnelles du groupement méthyle sont de l'ordre de  $2000 - 4000K$ , alors que les énergies rotationnelles par comparaison sont de  $1 - 10K$  [8,10].

Par conséquent, le groupement méthyle peut être considéré comme isolé et ceci justifie l'hypothèse des coordonnées rotationnelles simples. Donc on peut séparer le mouvement de vibration de celui de la rotation. Suite à la grande différence d'énergies associées, les fonctions d'onde sont simplifiées et on a

$$\psi = \psi_R \psi_I \quad (1.3)$$

### 1.3 Le principe d'exclusion de Pauli :

Afin de construire une forme d'équation (1.3), nous supposons qu'il est possible de marquer les trois protons du groupement par a, b et c. Si on choisit des coordonnées polaires tel que l'origine est prise au centre du groupement méthyle passant par l'axe  $C_3$  et  $\phi$  l'angle, nous aurons ainsi trois minimum à  $\phi_1, \phi_2$  et  $\phi_3$  qui sont distants de  $\frac{2\pi}{3}$  l'un sur l'autre.

Les trois orientations équivalentes du groupement méthyle [5] sont données par

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \xi_1(a)\xi_2(b)\xi_3(c) \\ \psi_2 &= \xi_1(c)\xi_2(a)\xi_3(b) \\ \psi_3 &= \xi_1(b)\xi_2(c)\xi_3(a) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Nous remarquons qu'une rotation du groupement méthyle entre deux de ses orientations est équivalente à une permutation cyclique des trois protons. Mais telles permutations sont isomorphes avec le groupe ponctuel  $C_{3V}$  (voir annexe I) et donc les fonctions décrivant les protons seront une des représentations irréductibles du groupe  $C_{3V}$ . Le groupement méthyle aura donc trois niveaux d'énergie ( $A$ ,  $E^a$  et  $E^b$ ).

Si une rotation de  $\frac{2\pi}{3}$ , est faite ceci laisse l'espèce  $A$  inchangée, pendant qu'il multiplie l'espèce  $E^a$  par  $\varepsilon = e^{\frac{2i\pi}{3}}$  et l'espèce  $E^b$  par  $\varepsilon^* = e^{-\frac{2i\pi}{3}}$ . La dénotation des protons est faite par commodité car en réalité les protons sont indiscernables et par conséquent, ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli.

Ce principe dit que la fonction d'onde du groupement devrait rester antisymétrique par rapport à l'échange de toutes les coordonnées de deux protons. Maintenant une paire d'échange donnera

$$\xi_1(\mathbf{a})\xi_2(\mathbf{b})\xi_3(\mathbf{c}) \rightarrow \xi_1(\mathbf{b})\xi_2(\mathbf{a})\xi_3(\mathbf{c}) \quad (1.5)$$

Cela ne surviendra pas probablement puisque il ne correspond pas à une rotation du groupement entier, mais seulement à un échange de deux protons. Cependant un échange de deux paires est plus possible à survenir puisqu' il est équivalent à une rotation du groupement entier par  $\frac{2\pi}{3}$  [9].

$$\xi_1(\mathbf{a})\xi_2(\mathbf{b})\xi_3(\mathbf{c}) \rightarrow \xi_1(\mathbf{b})\xi_2(\mathbf{c})\xi_3(\mathbf{a}) \quad (1.6)$$

Ceci permet une symétrie de la fonction d'onde. Comme les fonctions de type  $A$  sont des rotations symétriques, cela exige que la fonction d'onde totale doit être de type  $A$ . Le principe d'exclusion Pauli est parfaitement satisfait. Les lois de multiplication de  $C_{3v}$  sont

$$\begin{aligned} AA &= A \\ AE^{a,b} &= E^{a,b} \\ E^a E^b &= A \\ E^a E^a &= E^b \\ E^b E^b &= E^a \end{aligned} \quad (1.7)$$

Par conséquent une fonction rotationnelle de l'espèce  $A$  doit être seulement combinée avec une fonction de spin d'espèce  $A$ . Une fonction  $E^a$  doit multiplier une fonction de spin  $E^b$  et une fonction rotationnelle  $E^b$  doit multiplier une fonction de spin  $E^a$ . A partir des équations (1.3) et (1.7), on déduit que les seules combinaisons permises des fonctions ondes du groupement méthyle sont

$$\begin{aligned} \psi_R^A \psi_I^A \\ \psi_R^{E^a} \psi_I^{E^b} \\ \psi_R^{E^b} \psi_I^{E^a} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ces produits montrent que l'espace et les fonctions de spins sont corrélés. N'importe quel opérateur qui change un état, change simultanément l'autre pour garder la symétrie.

#### 1.4 Les fonctions d'onde de spin :

Chacun des trois protons du groupement méthyle peut avoir soit un spin up [(haut), ( $\alpha$ )] soit un spin down [(bas), ( $\beta$ )]. Donc il y aura huit états possibles.

$$\begin{aligned}
 &|\alpha\alpha\alpha\rangle \\
 &|\alpha\alpha\beta\rangle, |\alpha\beta\alpha\rangle, |\beta\alpha\alpha\rangle \\
 &|\beta\beta\alpha\rangle, |\beta\alpha\beta\rangle, |\alpha\beta\beta\rangle \\
 &|\beta\beta\beta\rangle
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

Pour que les protons du groupement soient indiscernables, il est nécessaire de faire une combinaison linéaire des fonctions de différente symétrie  $A$ ,  $E^a$  ou  $E^b$ .

La représentation  $A$  correspond au nombre de spin total  $I = \frac{3}{2}$ , il aura alors  $(2I + 1) = 4$  sous niveaux magnétiques avec les nombres quantiques magnétiques  $m = \pm\frac{3}{2}$ ,  $m = \pm\frac{1}{2}$ .

Les représentations  $E^a, E^b$  qui correspondent à un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  aura chacune deux ensembles d'états avec  $m = \pm\frac{1}{2}$ . Les fonctions d'ondes de spins sont alors données par

$$\psi_{3/2}^A = |\alpha\alpha\alpha\rangle$$

$$\psi_{1/2}^A = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle\}$$

$$\psi_{-1/2}^A = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle\}$$

$$\psi_{-3/2}^A = |\beta\beta\beta\rangle$$

$$\psi_{1/2}^{E^a} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + \varepsilon|\alpha\beta\alpha\rangle + \varepsilon^*|\beta\alpha\alpha\rangle\} \quad (1.10)$$

$$\psi_{-1/2}^{E^a} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + \varepsilon|\beta\alpha\beta\rangle + \varepsilon^*|\alpha\beta\beta\rangle\}$$

$$\psi_{1/2}^{E^b} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + \varepsilon^*|\alpha\beta\alpha\rangle + \varepsilon|\beta\alpha\alpha\rangle\}$$

$$\psi_{-1/2}^{E^b} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + \varepsilon^*|\beta\alpha\beta\rangle + \varepsilon|\alpha\beta\beta\rangle\}$$

### 1.5 Les fonctions d'ondes rotationnelles :

Le groupement méthyle se trouve dans un potentiel  $V(\phi)$  qui est caractérisé par une barrière de potentiel due à son environnement et qui est une fonction d'un seul paramètre : l'angle de rotation  $\phi$ .

L'équation de Schrödinger dynamique d'un groupement méthyle sera alors

$$H_R \psi_R(\phi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \psi(\phi)}{\partial \phi^2} + V(\phi) \psi(\phi) = E_R \psi_R(\phi) \quad (1.11)$$

où  $I = 5.31 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^2$  est le moment d'inertie de groupement méthyle et  $\psi_R$  les fonctions des états rotationnels.

Dans cette section on va résoudre l'équation de Schrödinger pour deux barrières de potentiel à savoir  $V = 0$  (groupement méthyle isolé) et  $V \neq 0$  (groupement méthyle gêné).

---

### 1.5.1 Le rotateur libre (groupement méthyle isolé) :

Dans le cas où  $V(\phi) = 0$ , l'équation de Schrödinger du groupement méthyle devient

$$H_R \psi_R(\phi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \psi_R(\phi)}{\partial \phi^2} = E_R \psi_R(\phi) \quad (1.12)$$

Les fonctions propres de cet hamiltonien sont des ondes planes de la forme

$$\psi_R^m = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{(im\phi)} \quad (1.13)$$

où  $m$  le nombre quantique rotationnel,  $m$  doit être entier. Les valeurs propres correspondantes sont

$$E_R^m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} = m^2 B \quad (1.14)$$

où  $B = 7,60K$  qui est l'éclatement entre  $m = 0$  et  $m = \pm 1$ .

Il y a trois séries des valeurs pour  $m$  qui correspondent aux symétries spatiales  $A$ ,  $E^a$  et  $E^b$ .

- Si  $m = 0, \pm 3n$  avec  $n = 0, 1, 2 \dots$  alors une permutation cyclique ajoute  $\frac{2\pi}{3}$  et laisse  $\psi_R$  inchangé. C'est une symétrie de type  $A$ .
- Si  $m = 1 \pm 3n$  alors, dans ce cas-là une permutation cyclique multipliera  $\psi_R$  par  $\varepsilon$ . C'est une symétrie de type  $E^a$ .
- Si  $m = -1 \pm 3n$  alors, dans ce cas-là une permutation cyclique multipliera  $\psi_R$  par  $\varepsilon^*$ . C'est une symétrie de type  $E^b$ .

Maintenant les fonctions de spin et les fonctions rotationnelles peuvent être combinées sous la règle de symétrie d'équation (1.8) pour donner les fonctions d'ondes du groupement méthyle dans le cas d'un rotateur libre.

$$\begin{aligned}
\psi_{3/2}^A \psi_R^A(\phi) &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\alpha\rangle\} e^{(im\phi)} \\
\psi_{1/2}^A \psi_R^A(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle\} e^{(im\phi)} \\
\psi_{-1/2}^A \psi_R^A(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle\} e^{(im\phi)} \\
\psi_{-3/2}^A \psi_R^A(\phi) &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\beta\rangle\} e^{(im\phi)}
\end{aligned} \tag{1.15}$$

Quand  $m = 0, \pm 3n$

$$\begin{aligned}
\psi_{1/2}^{E^a} \psi_R^{E^b}(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + \varepsilon |\alpha\beta\alpha\rangle + \varepsilon^* |\beta\alpha\alpha\rangle\} e^{(im\phi)} \\
\psi_{-1/2}^{E^a} \psi_R^{E^b}(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + \varepsilon |\beta\alpha\beta\rangle + \varepsilon^* |\alpha\beta\beta\rangle\} e^{(im\phi)}
\end{aligned}$$

Quand  $m = -1 \pm 3n$

$$\begin{aligned}
\psi_{1/2}^{E^b} \psi_R^{E^a}(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\alpha\alpha\beta\rangle + \varepsilon^* |\alpha\beta\alpha\rangle + \varepsilon |\beta\alpha\alpha\rangle\} e^{(im\phi)} \\
\psi_{-1/2}^{E^b} \psi_R^{E^a}(\phi) &= \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \{|\beta\beta\alpha\rangle + \varepsilon^* |\beta\alpha\beta\rangle + \varepsilon |\alpha\beta\beta\rangle\} e^{(im\phi)}
\end{aligned}$$

Quand  $m = 1 \pm 3n$

### 1. 5.2 Le groupement méthyle gêné :

En réalité il y a toujours un empêchement pour la rotation du groupement méthyle du à l'influence de l'environnement.

L' hamiltonien rotationnel contient donc les deux termes représentant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système comme mentionné dans l'équation (1.11). Comme nous avons pris l'hypothèse que le groupement méthyle est un triangle équilatéral rigide des protons, le potentiel doit refléter la symétrie du groupement, et le potentiel est exprimé comme une série de Fourier de la forme

$$V(\phi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_{3n}}{2} \{1 - \cos(3n(\phi - \phi_0) + \delta_{3n})\} \quad (1.16)$$

où  $\phi_0$  est la position de minimum potentiel,  $\delta_{3n}$  est la phase relative restreinte à 0 ou  $\pi$  et  $V_{3n}$  le coefficient de la contribution de la barrière.

Dans notre cas pour simplifier le problème, on prend  $\phi_0 = 0$  et  $\delta_{3n} = 0$  et en tronquant le potentiel aux deux premières contributions on a

$$V(\phi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\phi) \quad (1.17)$$

L'hamiltonien rotationnel devient alors

$$H_R = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\phi) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\phi) \quad (1.18)$$

Dans ce cas  $V_3$  et  $V_6$  sont traités comme un problème de perturbation d'un rotateur isolé. L'effet du potentiel perturbé est d'introduire des éléments off diagonaux qui sont associés à des états différents de  $m$ . La formule générale des éléments matriciels de symétrie  $X$  est de la forme

$$M_{mm'}^X = \left( m^2 E + \frac{V_3}{2} + \frac{V_6}{2} \right) \delta(m, m') - \frac{V_3}{4} \delta(m, m' \pm 3) - \frac{V_6}{4} \delta(m, m' \pm 6) \quad (1.19)$$

où  $X = A, E^a$  ou  $E^b$  et  $m, m'$  peuvent prendre les valeurs définies dans l'équation (1.15).

Les valeurs et les vecteurs propres sont obtenus par la diagonalisation de la matrice.

Les différents états du système ne sont pas couplés, donc on peut diagonaliser séparément chaque matrice qui décrit l'espèce.

Cette méthode permet de réduire l'ordre de la matrice et le temps pour faire les calculs. Une matrice de  $81 \times 81$  pour chaque espèce est suffisante pour donner des résultats plus proches à la réalité.

---

Un programme informatique simple peut être utilisé pour déterminer et tracer les niveaux d'énergie et les vecteurs propres.

Les fonctions propres sont alors prises dans la forme d'une combinaison linéaire des rotateurs rigides et sont donnés par

$$\psi_{R_p} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \sum_m \alpha_{mp} e^{(im\phi)} \quad (1.20)$$

où  $\psi_{R_p}$  est la fonction propre correspond à  $p$  et  $\alpha_{mp}$  sont des constantes obtenues par la diagonalisation.

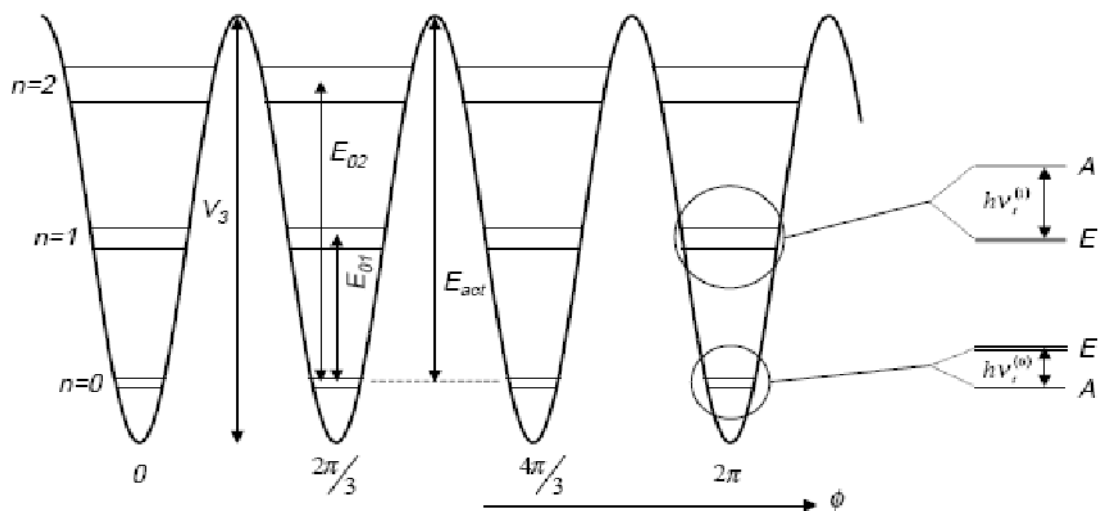
Les fonctions d'ondes totales du groupement méthyle gêné peuvent être obtenues par combinaison des fonctions de spin et les fonctions rotationnelles sous la règle de symétrie de l'équation (1.8).

#### 1.6 Energie de torsion et éclatement tunnel :

Un groupement méthyle fortement gêné, sera confiné à une des trois orientations équivalentes. Les niveaux d'énergie prédits sont appelés les niveaux de torsion et sont huit fois dégénérés en raison de leurs différents états de spin.

Pour une barrière de potentiel finie, la fonction d'onde de n'importe quel niveau particulier peut pénétrer la barrière qui entraîne un chevauchement entre les fonctions.

Ce chevauchement permet aux protons de passer la barrière par Effet Tunnel. Dans le cas où la barrière est infinie, l'éclatement de tunnel est égale à zéro et dans le cas d'absence de la barrière (rotateur isolé), l'éclatement de tunnel est égale à  $B$ . Le diagramme des niveaux d'énergie est illustré dans la figure (1.2).



**Figure 1.2: Diagramme de la Surface d'Energie Potentielle (SEP)**

---

## REFERENCES

- [1] E R Andrew and R Bersohn  
J. Chem. Phys., 18 , 159 , (1959).
- [2] E O Stejskal and H S Gutowsky  
J. Chem. Phys., 23 , 1692 , (1959).
- [3] S Clough and F Poldy  
J. Chem. Phys., 51 , 2076 , (1969).
- [4] J H Freed  
J. Chem. Phys., 5 , 1710 , (1965).
- [5] F Apaydin and S Clough  
J. Chem. Phys., 1 , 932 , (1968).
- [6] T Hobson  
Doctoral Thesis , Nottingham Universty , (1975).
- [7] P J McDonald  
Doctoral Thesis , Nottingham University , (1984).
- [8] C N Barnell 'Fundamentals of molecular spectroscopy'  
Mac Graw-Hill , London , (1983).
- [9] S Clough and P J McDonald  
J. Chem. Phys., 16 , 5753 , (1983).
- [10] A Aibout  
Doctoral Thesis , Nottingham University , (1990).

---

## **Chapitre II**

### **DYNAMIQUE DU GROUPEMENT METHYLE**

---

## CHAPITRE 2

### Dynamique du groupement méthyle

#### 2.1 Introduction :

Un but de notre travail est d'étudier la réorientation du groupement méthyle en utilisant la technique de résonance magnétique nucléaire *RMN*. Le temps de corrélation  $\tau_c$ , peut être calculé à travers le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  mesuré dans l'expérience de *RMN*.

La barrière de potentiel qui gêne le groupement méthyle est liée à son environnement chimique. On croit que les seuls facteurs qui influencent les caractéristiques du mouvement du groupement méthyle sont la température et la barrière de potentiel [1,3].

Comme l'éclatement de tunnel est aussi lié à la barrière de potentiel, le taux de saut dépend aussi de la hauteur de la barrière et de la température. Le groupement méthyle se réoriente de trois façons différentes selon la température ou il se trouve.

A hautes températures le temps de réorientation  $\tau_c$  est donné par la forme Arrhénius et on a :

$$\tau_c = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $\tau_0$  est le temps de corrélation à la température infinie

Aux températures intermédiaires, le mouvement de groupement méthyle peut être compris par le modèle phénoménologique simple suivant. Le groupement méthyle commence à subir des collisions qui impliquent un changement dans son état de torsion. En même temps le groupement méthyle se réoriente en pénétrant la barrière. Dans ce cas là, le temps de corrélation  $\tau_c$  est lié à la moyenne de la fréquence de tunnel  $\nu_T$ .

---

A basses températures, le groupement méthyle pénètre la barrière sans changement de son état de torsion et sa réorientation est un processus cohérent. C'est l'effet tunnel et le temps de corrélation  $\tau_c$  est lié à la fréquence de tunnel  $\nu_T$ .

## 2.2 Le taux de réorientation du groupement méthyle :

Il y a deux différentes approches d'évaluer le taux de réorientation  $\tau_c^{-1}$  de groupement méthyle. Cela dépend surtout de la nature du couplage entre le mouvement rotationnel du groupement méthyle et le mode de réseau.

Dans une approche les phonons du réseau d'hôte sont le paramètre clé dans la détermination du taux de saut. Dans la deuxième approche les phonons du réseau joue un rôle mineur d'un bain de chaleur qui maintient la population de Boltzmann dans les états propres accessibles au groupement méthyle.

Donc le groupement est considéré en équilibre thermique permanent avec le réseau et la distribution des niveaux de torsion obéit à la loi de Boltzmann. Dans ceci la rotation du groupement méthyle peut être interprétée comme un thermomètre de l'environnement local.

Clough [1,2] montre avec le modèle du thermomètre qu'un grand corps des données expérimentales sur les groupements méthyles sont cohérentes avec le modèle théorique. Dans la figure (2.1), Clough et al montre la corrélation entre la fréquence de tunnel et la température pour laquelle on a un temps de relaxation spin réseau minimum.

La conclusion remarquable est que l'éclatement du tunnel est un processus très simple et dépend seulement de la température et de la hauteur de la barrière et non pas du spectre de phonons du réseau.

## 2.3 Modèle du thermomètre :

Pour une hauteur de barrière particulière  $V$ , il est possible de déduire les niveaux d'énergies et les états propres d'un groupement méthyle, par la diagonalisation des matrices discutée dans le chapitre I. En général la fonction propre d'un état  $P$  du groupement méthyle peut être écrite comme une combinaison linéaire des fonctions propres du rotateur isolé comme suit

$$\psi_p = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \sum_m \alpha_{mp} e^{im\phi} \quad (2.2)$$

où  $m$  peut prendre les valeurs définies dans l'équation (1.15) pour les trois espèces de symétrie qui sont discutées dans chapitre suivant.

On définit la valeur moyenne du moment angulaire  $\langle \Omega \rangle_p$  par la relation suivant

$$\begin{aligned} \langle \Omega_p \rangle &= \langle \psi | -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \int_0^{2\pi} \psi^* \frac{\partial}{\partial \phi} \psi d\phi \\ &= \hbar \sum_q \alpha_{pq}^2 q \\ &= \hbar \langle m \rangle_p \end{aligned} \quad (2.3)$$

Pour les états  $A$ ,  $m = 0, \pm 3, \pm 6 \dots$ , les coefficients  $\alpha_{mp} = -\alpha_{mp}$  et le moment angulaire est égal à zéro. Cependant pour les états  $E$  c'est-à-dire les espèces  $E^a$  et  $E^b$ , les valeurs du moment angulaire sont finies et égales mais opposées.

Comme le groupement méthyle est en équilibre thermique, la population peut être décrite par une seule distribution et le moment angulaire total est donné par la relation suivante

$$\langle |m_p| \rangle_T = \frac{1}{3} \left[ \frac{\sum_{-\infty}^{\infty} |m_{3n+1}| e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}}{\sum_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}} \right] \quad (2.4)$$

Cette expression peut être simplifiée, en supposant que les fonctions des trois espèces sont égales et d'où le facteur  $\frac{1}{3}$ . Cette hypothèse est valable dans la gamme des températures dont nous nous occupons.

À basses températures, l'équation (2.4) prédit un moment angulaire fini d'amplitude  $\frac{|m_1|}{3}$  pour chaque espèce de  $E$ . Par la soustraction de toutes les valeurs de moment angulaire à l'état fondamental l'équation (2.4) dévient.

$$\langle |m_p| \rangle_T = \frac{1}{3} \left[ \frac{\sum_{-\infty}^{\infty} |m_{3n+1}| - \langle m_1 \rangle e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}}{\sum_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}} \right] \quad (2.5)$$

Cela garantit que le taux de réorientation incohérent tend vers zéro à basses températures.

D'autre part, le taux de rotation  $\tau_p^{-1}$  relatif à chaque état  $p$  pour une rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  peut être trouvé en égalant l'expression du moment angulaire et l'équation (2.3).

$$\langle \Omega_p \rangle = I \omega_p = I \frac{2\pi}{3} \langle \tau^{-1} \rangle_p \quad (2.6)$$

ce qui donne

$$\langle \tau_p^{-1} \rangle = \frac{3}{2\pi I} \langle \Omega_p \rangle = \frac{3}{2\pi I} \hbar |m_p| \quad (2.7)$$

où  $I$  est le moment d'inertie du groupement méthyle. Donc la moyenne thermique du taux de réorientation  $\langle \tau^{-1} \rangle_p$  est liée au taux de déplacement à travers un angle de  $\frac{2\pi}{3}$  de la manière suivant

$$\langle \tau_p^{-1} \rangle = 2\tau_H^{-1} \quad (2.8)$$

avec

$$\tau_c^{-1} = 3\tau_H^{-1} \quad (2.9)$$

en combinant les équations (2.7), (2.8) et (2.9), on trouve

$$\tau_c^{-1} = \frac{9}{4\pi I} \hbar |m_p| \quad (2.10)$$

et en remplaçant dans l'équation (2.5), on obtient

$$\tau_c^{-1} = \frac{3\hbar}{4\pi I} \left[ \frac{\sum_{-\infty}^{\infty} |m_{3n+1}| - \langle m_1 \rangle e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}}{\sum_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{E_{3n+1}}{kT}\right)}} \right] \quad (2.11)$$

---

Cette équation nous permet de calculer la valeur du taux de réorientation  $\tau_c^{-1}$  à n'importe quelle température pour une hauteur de barrière de potentiel. Ainsi elle constitue une expression universelle reliant le taux de réorientation à la température pour un groupement méthyle dans une barrière de potentiel  $V$ . Pour calculer le temps de relaxation spin-réseau des protons, l'expression (2.11) sera insérée dans la formule du temps de relaxation  $T_1$  que nous allons définir dans le chapitre suivant.

#### 2.4 Conclusion :

Dans la figure (2.1), plus de 30 échantillons contenant des groupements méthyles ont été testés. Cet accord remarquable entre le modèle et les données expérimentales suggèrent que le groupement méthyle se comporte comme un thermomètre. Quoique ce modèle marche très bien en connectant les deux régimes c'est-à-dire le régime quantique et le régime classique, il n'explique pas la transition entre ces deux régimes.

THERMOMETER MODEL FIT

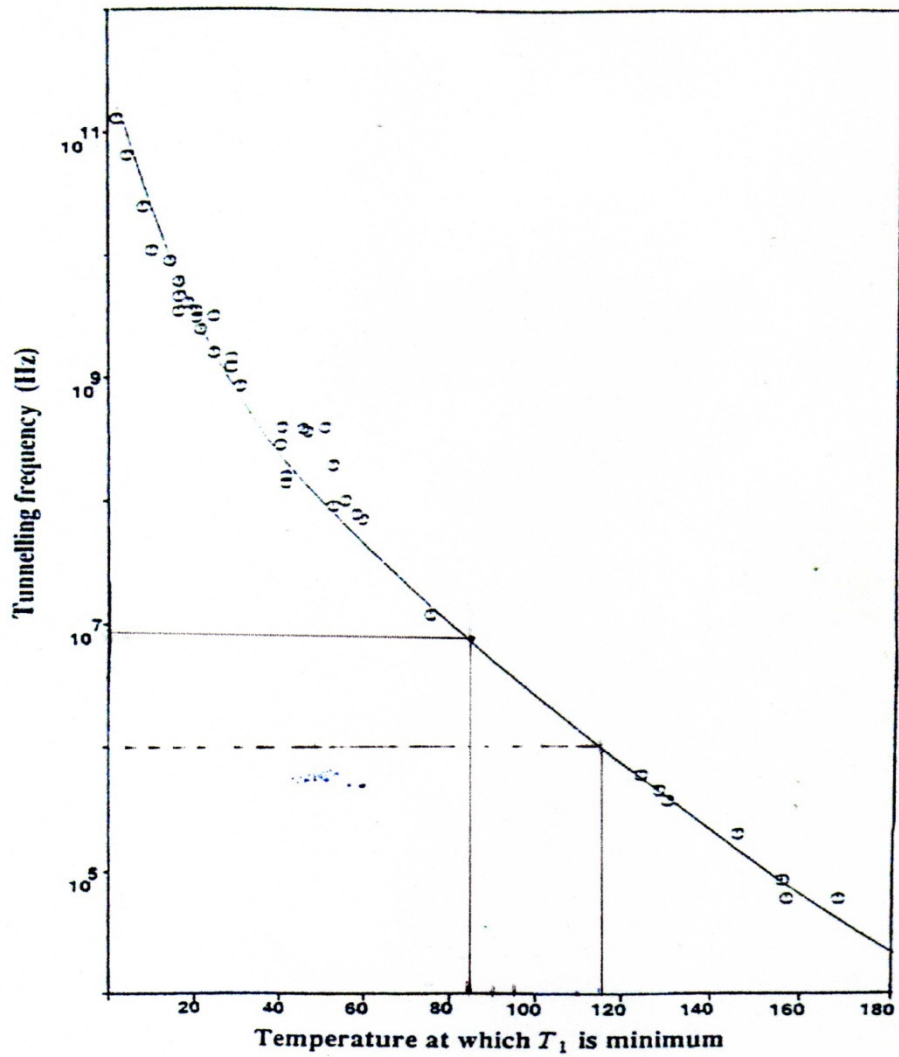


Figure 2.1 : La courbe de corrélation entre la fréquence de tunnel et la température  $T_{min}$  pour laquelle on a un  $T_1$  minimum, pour une barrière de potentiel  $V_3$  pure. La ligne solide est donnée par l'expression (2.11) et les ronds sont des données expérimentaux.

---

## **REFERENCES**

**[1] S Clough, A Heidemann, A J Horsewill, J D Lewis and M N J Plaley**

**J. Phys. C : Solid State Phys., 15 , 2495 , (1982).**

**[2] S Clough and P J McDonald**

**J. Phys. C : Solid State Phys., 15 L1039 , (1982).**

**[3] A Aibout**

**Doctoral thesis, Nottingham University, (1990).**

---

## **Chapitre III**

### **LA R.M.N. DE BASE**

---

## CHAPITRE 3

### La RMN de base

#### 3.1 Introduction :

La technique de Résonance Magnétique Nucléaire (*RMN*) est une méthode adaptée à l'étude des mouvements de grande amplitude du groupement méthyle.

Dans ce chapitre nous allons introduire la technique de base pour la mesure du temps de relaxation spin-réseau.

#### 3.2 Un noyau dans un champ magnétique [1] :

Un noyau possédant un moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  qu'est proportionnel et colinéaire avec le moment angulaire  $\vec{I}$ . Ces deux grandeurs sont reliées par la relation

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3.1)$$

où  $\gamma$  est une constante, appelée rapport gyromagnétique. Cette constante est caractéristique pour chaque noyau.

- pour le proton  $\gamma = 2.67 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Puisque l'un des principes fondamentaux de la physique moderne stipule que le moment angulaire total  $\vec{I}$  est quantifié. Il est de même pour le moment magnétique  $\vec{\mu}$ , et on écrit

$$\vec{I} = \hbar \vec{I} \quad (3.2)$$

$\vec{I}$  est appelé le spin et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

La projection de moment angulaire sur l'axe Oz est

$$I_z = \hbar I_z \quad (3.3)$$

où  $I_z = m_I$  est la projection du spin sur l'axe Oz. Ce qui entraîne

$$\mu_z = \gamma m_I \hbar \quad (3.4)$$

où  $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$  et  $I$  est le nombre quantique de spin nucléaire.

- Pour le proton  $I = \frac{1}{2}$ .

En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  appliqué, l'énergie d'interaction entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}_0$  est donné par l'hamiltonien de Zeeman

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar I B_0 \cos\theta = -\gamma \hbar I_z \cdot B_0 \quad (3.5)$$

Les états propres de l'hamiltonien de Zeeman  $H_z$  sont ceux de  $I_z$  et leurs valeurs propres sont les niveaux d'énergies Zeeman.

$$E_m = -m_I \hbar \gamma B_0 \quad (3.6)$$

où  $m_I$  prend l'orientation de  $2I + 1$ .

Les  $2I + 1$  niveaux énergétiques seront également espacés par une quantité d'énergie  $\Delta E$  telle que.

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.7)$$

Les transitions entre ces niveaux peuvent être induites en irradiant le système avec des rayonnements électromagnétiques appropriés. En utilisant la condition de Bohr.

$$\Delta E = h\nu \quad (3.8)$$

on obtient

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.9)$$

Cette formule est appelée la relation de Larmor.

### 3.3 Les équations de Bloch :

L'interaction magnétique entre le moment magnétique  $\vec{\mu}$  et le champ magnétique  $\vec{B}_0$  exerce un couple  $\vec{\Gamma}$ . D'après la mécanique classique, le couple est égal à la dérivée du moment  $\vec{I}$

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{l}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (3.10)$$

En utilisant l'équation (3.1), l'équation de mouvement devient

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \gamma \vec{B}_0 \quad (3.11)$$

D'après l'équation (3.10), la variation du moment magnétique est perpendiculaire au champ magnétique  $\vec{B}_0$  et au moment magnétique  $\vec{\mu}$ . Donc si le moment magnétique est constant, le moment nucléaire tourne autour le champ magnétique  $\vec{B}_0$  avec un angle constant  $\theta$  et une fréquence  $\nu$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.12)$$

$\nu$  est la fréquence de Larmor.

Pour un système de  $N$  spins, l'aimantation nucléaire totale  $\vec{M}$  est la somme des moments magnétiques  $\vec{\mu}_i$ .

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (3.13)$$

L'équation de mouvement macroscopique est

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B} \quad (3.14)$$

Si on applique un champ radiofréquence (RF)  $\vec{B}_1$  suivant l'axe  $X$  pour stimuler les transitions, l'équation du mouvement doit en tenir compte et devient

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \gamma (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) = \vec{M} \wedge \gamma \vec{B}_T \quad (3.15)$$

où  $\vec{B}_T$  est la somme du champ statique  $\vec{B}_0$  et le champ RF appliqué  $\vec{B}_1$ . Le champ magnétique  $\vec{B}_1$  peut être décrit comme un champ de rotation simple qui a deux composantes.

$$\begin{aligned} B_{1x} &= B_1 \cos \omega t \\ B_{1y} &= -B_1 \sin \omega t \end{aligned} \quad (3.16)$$

L'effet du  $\vec{B}_1$  est de perturber l'équilibre du système c'est-à-dire faire un changement de leur orientation par rapport du champ statique  $\vec{B}_0$ .

Bloch a observé que l'aimantation transversale  $M_x, M_y$  décroît avec le temps. Tous les spins sont distribués et l'aimantation transversale s'annule après un temps  $T_2$  qu'est appelé le temps de relaxation spin-spin. Mais l'évolution de la composante longitudinale de l'aimantation  $M_z$  s'annule aussi après un temps  $T_1$  appelé le temps de relaxation spin-réseau.

En tenant compte des effets de relaxation dans l'équation (3.14). Nous obtenons les équations de Bloch [2]

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \end{aligned} \quad (3.17)$$

où  $M_0$  est l'aimantation d'équilibre c'est-à-dire l'aimantation du système dans le cas d'équilibre thermique avec le réseau. Elle est reliée à la susceptibilité nucléaire  $\chi$  et le champ statique  $\vec{B}_0$  par la relation suivante.

$$M_0 = \chi B_0 = N^2 \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{B_0}{3kT} \quad (3.18)$$

Pour la RMN du proton  $I = \frac{1}{2}$

$$M_0 = \chi B_0 = N^2 \gamma^2 \hbar^2 \frac{B_0}{4kT} \quad (3.19)$$

### 3.4 Le repère tournant :

Pour résoudre (3.17) il est utile de se placer dans un système de coordonnées tournant. Soit un référentiel  $S'$  tournant par rapport au référentiel du laboratoire  $S$  avec une vitesse angulaire représentée par un vecteur  $\vec{\omega}$ . D'après le théorème de la composition des vitesses, la dérivée d'un vecteur quelconque dépendant du temps  $\overline{A(t)}$  calculée dans le référentiel du laboratoire  $S$ , soit  $\left(\frac{d\overline{A}}{dt}\right)_S$ , est liée à la dérivée  $\left(\frac{d\overline{A}}{dt}\right)_{S'}$  du même vecteur calculée dans le système mobile  $S'$  par la relation (3.19)

$$\left(\frac{d\overline{A}}{dt}\right)_S = \left(\frac{d\overline{A}}{dt}\right)_{S'} + \vec{\omega} \wedge \overline{A} \quad (3.21)$$

En combinant (3.14) et (3.17), l'équation qui régit le mouvement de l'aimantation dans le système tournant s'écrit :

$$\left(\frac{d\overline{M}}{dt}\right)_S = \gamma \overline{M} \wedge \left(\overline{B}_T + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right) \quad (3.22)$$

Cette équation a la même forme que l'équation (3.15) à condition de remplacer le champ  $\overline{B}_T$  par un champ efficace  $\overline{B}_{eff} = \overline{B}_T + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$

où encore

$$\overline{B}_{eff} = \overline{B} - \frac{\omega}{\gamma} \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \quad (3.23)$$

avec  $\vec{i}'$  et  $\vec{k}'$  les vecteurs unitaires du repère tournant. L'équation de mouvement de l'aimantation a un nouveau mouvement de précession avec une fréquence angulaire  $\gamma \overline{B}_{eff}$  dans le champ efficace  $\overline{B}_{eff}$ . Si la fréquence angulaire est proprement choisie telle que

$$\vec{\omega} = -\gamma \overline{B}_0 \quad (3.24)$$

on obtient

$$\overline{B}_{eff} = \overline{B}_1 \quad (3.25)$$

---

Dans ce cas, l'aimantation a un mouvement de précession autour du champ magnétique  $\vec{B}_0$  avec une fréquence angulaire  $\gamma \vec{B}_1$ .

### 3.5 La RMN pulsée :

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

$$\theta = \gamma B_1 t \quad (3.26)$$

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  $\frac{\pi}{2}$ . Dans ce cas l'aimantation résultante n'est plus dans la direction Oz mais perpendiculaire à celui-ci c'est-à-dire dans le plan transverse voir figure (3.1).

### 3.6 Temps de relaxation $T_1$ (spin-réseau) et $T_2$ (spin-spin) :

Si on place un système de  $N$  spins dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . A l'équilibre thermique l'aimantation est parallèle au champ statique appliqué  $\vec{B}_0$ . Donc on peut définir deux types d'aimantation.

- L'aimantation longitudinale :  $M_z = M_0$
- L'aimantation transversale :  $M_x = M_y = 0$

où  $M_0$  est l'aimantation d'équilibre.

Si on provoque un changement d'orientation des spins en appliquant  $\vec{B}_1$ , l'aimantation va retourner à sa valeur à l'équilibre thermique en un temps caractéristique, appelé temps de relaxation.

- 
- Le temps caractéristique d'établissement de la valeur à l'équilibre thermique de l'aimantation dans la direction  $Oz$  est le temps de relaxation longitudinale  $T_1$ .
  - Le temps caractéristique de la perte de l'aimantation dans le plan  $Oxy$  (perte de cohérence des spins) est le temps de relaxation transversale  $T_2$ .

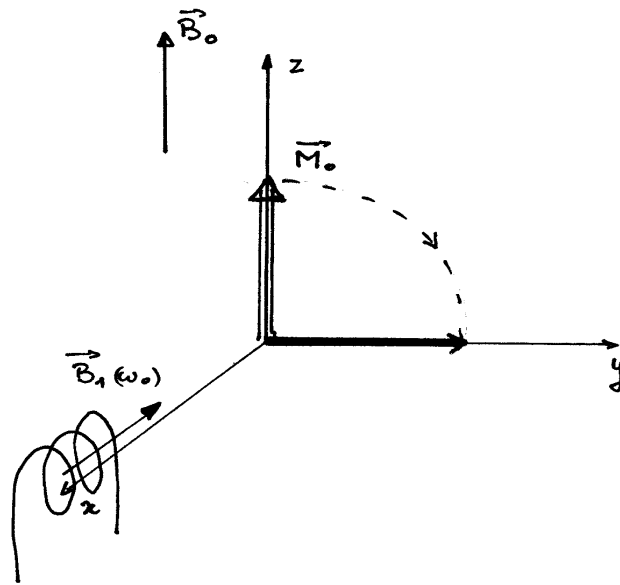


Figure 3.1 : Aimantation après l'application de l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  [3]

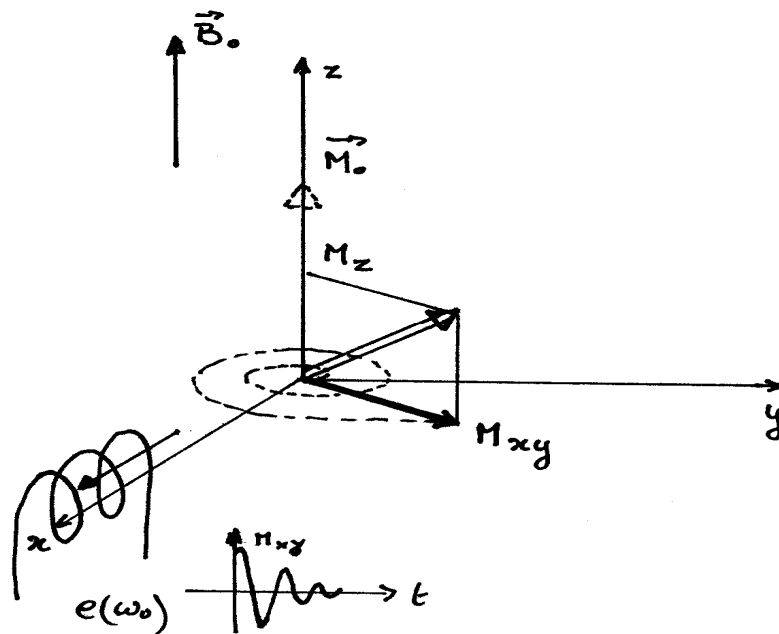


Figure 3.2 : Evolution de l'aimantation avec le temps [3]

---

### 3.7 *F.I.D.* et l'aimantation nucléaire :

Si une bobine est placée le long de la direction  $Ox$ , les moments magnétiques de précession induisent une tension alternative dans la bobine. Ce voltage est proportionnel à la composante  $M_x$  de l'aimantation.

Ce voltage est ensuite amplifié; c'est le signal de précession libre (*F.I.D.*). Ceci est illustré dans la figure (3.2). La hauteur de la *FID* est proportionnelle à l'aimantation nucléaire. Donc pour une impulsion de  $90^\circ$ , le signal de  $M_{xy}$  tend vers zéro pendant un temps  $T_2$ . Par la suite l'aimantation  $M_z$  récupère à sa valeur d'équilibre  $M_0$  pendant un temps  $T_1$ . La récupération de l'aimantation  $M_z(t)$  à un temps  $t > T_2$  est décrite par une des équations de Bloch (3.17). L'intégration de cette équation avec les conditions initiales à

$t = 0, M_z(0) = M_0$  et  $M_x = M_y = 0$  donne

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (3.27)$$

Cette équation montre que l'aimantation suivant l'axe  $Oz$  peut être calculée à différents temps par l'application d'une impulsion de  $90^\circ$  ensuite, on mesure l'amplitude de *FID*.

### 3.8 Séquence utilisée pour la mesure de $T_1$ :

Dans toutes les expériences de *RMN*, des séquences d'impulsion sont nécessaires pour perturber le système de spins et ensuite contrôler leur évolution [4,5]. La perturbation de système implique une impulsion ou un groupe d'impulsions pour préparer le système de spin c'est-à-dire mettre les spins nucléaires dans une configuration de non équilibre.

Pour la mesure de  $T_1$  on a utilisé la séquence saturation récupération qui consiste à appliquer une impulsion  $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ , puis on laisse l'aimantation récupérer pendant un temps  $\tau$  variable, ensuite on envoie une 2<sup>ème</sup> impulsion de  $\frac{\pi}{2}$  et on mesure l'aimantation voir figure (3.3).

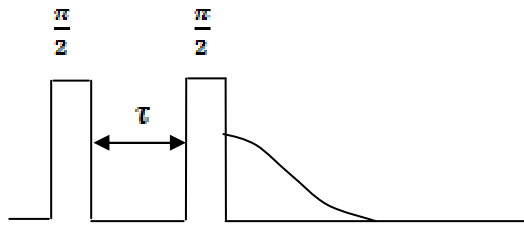


Figure 3.3

### 3.9 L'interaction dipôle-dipôle :

L'interaction dipolaire représente l'interaction entre une paire des spins. L'expression classique de l'énergie pour trois dipôles magnétiques réagissant est de la forme

$$H_D = \sum_{i>j=1}^3 \left\{ \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij})}{r_{ij}^5} \right\} \quad (3.28)$$

où  $r_{ij}$  est le vecteur raccordant les deux dipôles  $i$  et  $j$ ,  $\vec{\mu}$  le moment magnétique.

L'hamiltonien dipolaire contient des opérateurs qui agissent sur le spin et sur les états spatiaux. Il est souvent réécrit avec les termes  $I^+$  et  $I^-$  et dans les coordonnées sphérique  $\theta_{ij}$  et  $\phi_{ij}$  qui spécifient l'orientation de  $r_{ij}$  par rapport au l'axe  $Oz$ .

L'expression classique de l'énergie est convertie à un opérateur de mécanique quantique et nous obtenons

$$H_D = \sum_{i>j=1}^3 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} \{A + B + C + D + E + F\} \quad (2.29)$$

Dans lequel chacun de ces termes est un produit d'une fonction de  $\theta_{ij}$  et  $\phi_{ij}$  et un opérateur de spin nucléaire. Ces termes correspondent à six différents champs que chaque nucléon produit autour de son environnement. Ces termes sont :

$$\begin{aligned}
A &= \sum_{i>j=1}^3 I_{iz} I_{jz} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \\
B &= \frac{1}{4} \sum_{i>j=1}^3 (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \\
C &= -\frac{3}{2} \sum_{i>j=1}^3 (I_i^+ I_j^z + I_i^z I_j^+) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\phi_{ij}} \\
D &= -\frac{3}{2} \sum_{i>j=1}^3 (I_i^- I_j^z + I_i^z I_j^-) \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i\phi_{ij}} \\
E &= -\frac{3}{4} \sum_{i>j=1}^3 I_i^+ I_j^+ \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\phi_{ij}} \\
F &= -\frac{3}{4} \sum_{i>j=1}^3 I_i^- I_j^- \sin^2 \theta_{ij} e^{2i\phi_{ij}}
\end{aligned}$$

Chacun des six termes provoque des transitions entre les niveaux. Les deux premiers termes sont efficaces dans le réseau rigide et représentent la partie séculaire de l'hamiltonien dipolaire [6,7].

Le premier terme (*A*) décrit les niveaux d'énergies de Zeeman. Le deuxième terme (*B*) appelé 'flip-flop' a le rôle est de tenir les populations des niveaux d'énergies en équilibre interne. Les quatre autres produisent des combinaisons entre états.

### 3.10 La température de spin :

On considère un système de *N* spins, si le système est à l'équilibre thermique avec le réseau, le rapport de la population dans les deux états sera donné par la relation de Boltzmann.

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{\Delta E}{kT_R}} \quad (3.30)$$

où  $\Delta E$  est la différence de l'énergie entre les deux états et  $T_R$  la température de réseau. Supposons que nous excitons quelques nucléons à l'état supérieur, même si le système n'est pas dans l'équilibre thermique, nous pouvons toujours décrire la population par la relation de Boltzmann pourvu nous changeons la température. Puisque le nouveau rapport de population  $\frac{N_u}{N_l}$  est grand, la nouvelle température  $T_S$  doit être grand que  $T_R$ .

La température de spin  $T_S$  récupérera à  $T_R$  en libérant de l'énergie où un temps  $T_1$ .

### 3.11 La densité spectrale et le temps de relaxation :

Si l'approximation de température tient, on peut montrer [16,18] que l'inverse de  $T_1$  est relié à la probabilité de transition  $W_{mn}$  par unité du temps entre les états  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  et nous avons

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)}{\sum_n E_n^2} \quad (3.31)$$

Les probabilités des transitions sont

$$W_{mn} = |\langle m | H_{Dspin} | n \rangle|^2 J(\omega_{mn}) \quad (3.32)$$

où  $J(\omega_{mn})$  est la densité spectrale de fluctuation dipolaire à  $\omega_{mn}$ . La densité spectrale est la transformée de Fourier de la fonction d'auto corrélation  $G(t)$  et nous avons

$$J(\omega_{mn}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega_{mn}t} dt \quad (3.33)$$

dans le cas où

$$G(t) = e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (3.34)$$

où  $\tau_c$  est le temps de corrélation

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

$$J^1(\omega) = \frac{1}{6} J^0(\omega) \quad (3.35)$$

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

### 3.12 La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (B.B.P.) :

La relation entre  $T_1$  et la densité spectrale  $J$  est donnée par la relation suivante.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^1(\omega) + J^2(2\omega)] \quad (3.36)$$

en utilisant l'équation (3.35), cela peut être réécrit comme suit pour la RMN du proton ( $I = \frac{1}{2}$ )

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.37)$$

Généralement on écrit l'équation (3.37) sous la forme

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.38)$$

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.

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

$$\omega \tau_c = 0,6158 \quad (3.39)$$

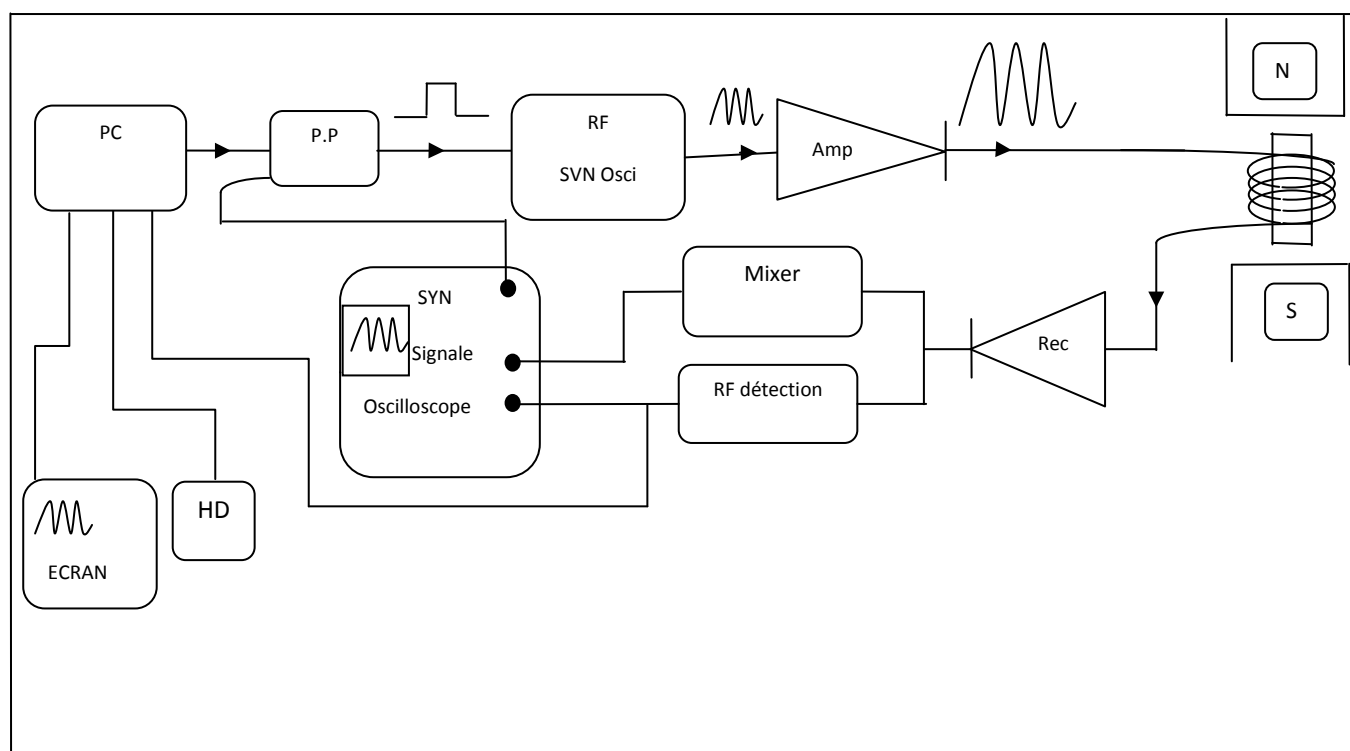
La constante  $C$  dans l'équation (3.38) est déterminée par la variation de la profondeur du minimum dans la courbe de l'inverse de  $T_1$  versus l'inverse de la température.

### 3.13 Dispositif expérimental :

#### 3.13.1 Schéma bloc du spectromètre :

Le spectromètre utilisé pour la mesure du temps de relaxation est un BRUCKER RS 232 fonctionnant en mode pulsé à 21,04MHz.

Dans la figure (3.4), on montre les principales fonctions qui constituent le dispositif expérimental.



**Figure 3.4 : Schéma Bloc du Spectromètre**

### 3.13.2 Mesure du temps de relaxation spin-réseau :

Le temps de relaxation  $T_1$  a été mesuré pour deux composés contenant le groupement méthyle. Dans la mesure où la bobine RF n'enregistre que les variations de l'aimantation transversale  $M_x(t)$  ou  $M_y(t)$ , il n'y a pas de possibilité d'observer directement l'évolution des variations de l'aimantation longitudinale  $M_z(t)$ . Pour contourner cette difficulté on fait les basculements de  $90^\circ$  de l'aimantation  $M_z$  et on peut la lire dans le plan transversal  $xOy$ . C'est ainsi que plusieurs séquences ont été imaginées. La séquence appelée saturation récupération est le plus souvent utilisée pour mesurer les temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .

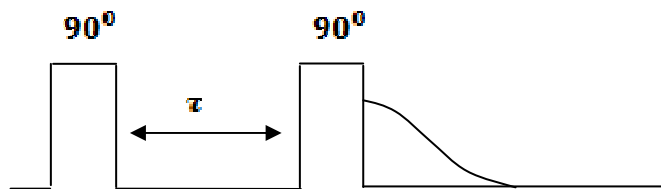


Figure 3.5

Dans cette séquence, on envoie une première impulsion de  $90^\circ$  qui fait basculer l'aimantation longitudinale totale  $M_z$  dans le plan transversal. On attend un certain temps  $\tau_i$  pour que l'aimantation remonte à une valeur  $M_z(\tau_i)$  puis on envoie une deuxième impulsion de  $90^\circ$  qui va permettre de lire dans le plan transverse un signal RMN dont l'amplitude sera effectivement  $M_z(\tau_i)$ .

Dans notre expérience, on a utilisé la séquence saturation récupération, mais au lieu d'avoir en première une seule impulsion  $90^\circ$ , on l'a remplacée par un train d'impulsions (6 à 10 impulsions).

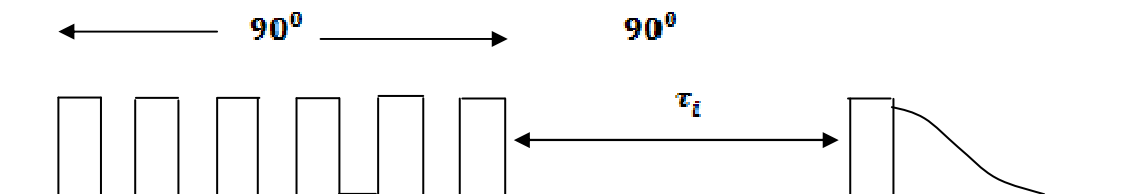


Figure 3.6

Le train d'impulsions permet de détruire totalement la composante  $M_z$  puis on attend différents temps  $\tau_i$  afin de permettre à l'aimantation de remonter à  $M_z(\tau_i)$ , et on envoie une impulsion  $90^\circ$  pour lire  $M_z(\tau_i)$ .

Ainsi pour chaque  $\tau_i$ , on mesure une valeur  $M_z(\tau_i)$ . La courbe obtenue  $M_z(\tau_i)$  représente la courbe de relaxation longitudinale qui sera de la forme

$$M_z(\tau_i) = M_0 \left( 1 - e^{-\tau_i/T_1} \right) \quad (3.40)$$

Le calcul de la constante du temps  $T_1$  se fait par ordinateur à partir de la courbe

$$\ln \left( \frac{M_{zi} - M_0}{M_0} \right) = -\frac{\tau_i}{T_1} \quad (3.41)$$

où  $M_0$  est l'aimantation pour un temps  $t = 5\tau_i$ .

Ici on donne la méthode suivie pour mesurer le temps  $T_1$  pour chaque température.

- a- Au début de l'expérience, on a besoin d'un temps  $T_1$  estimé pour mesurer l'aimantation  $M_0$  à l'équilibre.
- b- On règle la température  $T^0$  à la valeur désirée, et on attend 4 à 5 minutes afin d'obtenir l'équilibre thermique de la sonde.
- c- On envoie un train d'impulsions  $90^\circ$  afin de détruire complètement  $M_z$ .
- d- On attend un temps  $\tau$  égal à 10 fois  $T_{1est}$  pour s'assurer que  $M_z(\tau)$  recouvre totalement sa valeur d'équilibre et est égale à  $M_0$ .
- e- Puis on envoie une impulsion  $90^\circ$  pour lire cette aimantation. L'aimantation est déterminée par intégration de la surface de signal.
- f- Le temps  $T_{1est}$  est divisé en 10 temps et  $\tau_i$  varie de  $\left[ \frac{T_{1est}}{10} \text{ à } T_{1est} \right]$ . On répète les opérations c et d et pour chaque  $\tau_i$  on a une  $M_z(\tau_i)$ .
- g- La valeur de  $T_1$  est calculée pour ordinateur à partir de la formule (3.41) en utilisant la méthode des moindres carrées.

---

h- Les données  $(T_i^0, T_{1i})$  sont sauvées sur disquette ou sous disque dur et on répète l'expérience pour une autre  $T^0$ .

---

## REFERENCES

- [1] R K Harris, 'Nuclear magnetic resonance spectroscopy'  
Pittman, (1984).
- [2] F Bloch  
Phys. Rev., 70 , 460 , (1946).
- [3] J.F. LE BAS CHU – GRENOBLE 'Imagerie par résonance  
magnétique'
- [4] E L Hahn  
Phys. Rev., 80 , 580 , (1950).
- [5] H Y Car and E M Purcell  
Phys. Rev., 94 , 630 , (1954).
- [6] A Abragam, 'The principles of nuclear magnetism'  
Clarendon press, Oxford, (1968).
- [7] C P Slichter, 'principles of magnetic resonance'  
Spinger-Verlag, Berlin, (1980)

---

## **Chapitre IV**

### **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

---

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4-1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus à partir de la mesure du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de certains composés contenant des groupements méthyles. La dynamique du groupement méthyle est liée à la forme et la hauteur de la barrière de potentiel et la température.

L'origine de cette barrière de potentiel est due aux intra-/inter-interactions moléculaires. Les faibles forces intermoléculaires proviennent principalement des forces de Van Der Waals alors que les fortes forces intramoléculaires proviennent des forces électroniques des liaisons. Donc la hauteur et la forme de la barrière de potentiel reflètent la structure moléculaire et électronique de l'environnement dans lequel le groupement méthyle se trouve.

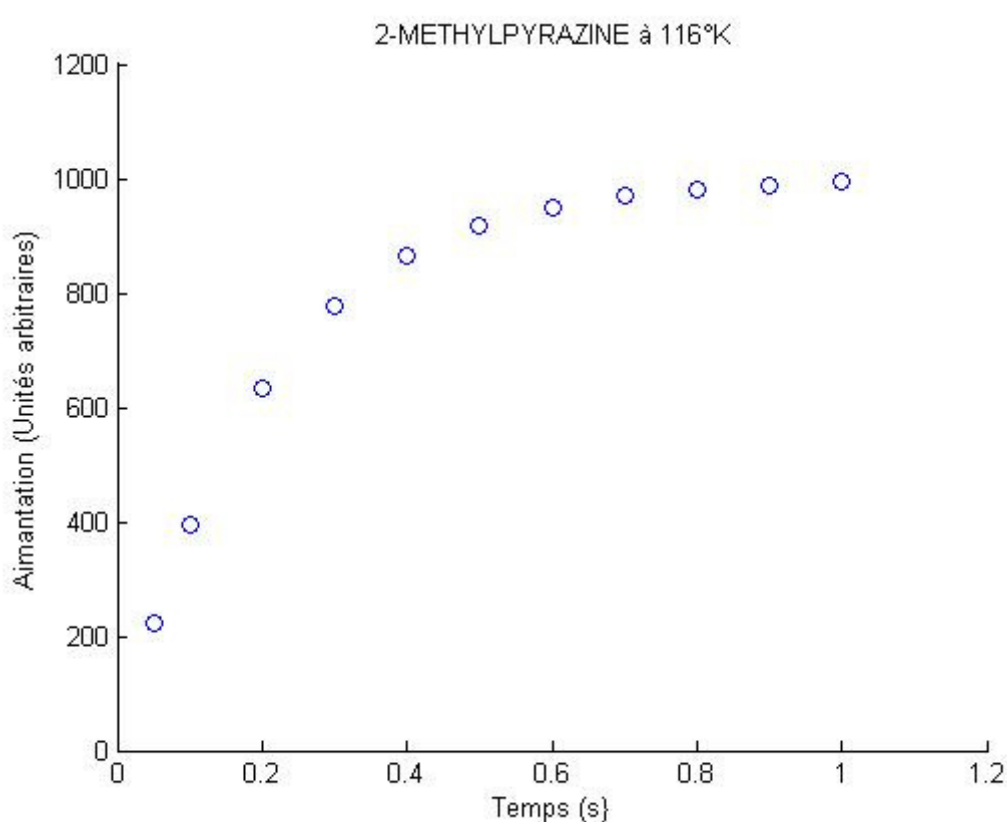
Aux basses températures, la dynamique du groupement méthyle est dominée par l'effet tunnel et le taux de réorientation est déterminé par l'éclatement tunnel de l'état fondamental.

Aux hautes températures, le groupement méthyle est dans un régime de rotation incohérente. Ce régime est caractérisé par un taux de réorientation  $\tau^{-1}$  qui est lié à la forme et à la hauteur de la barrière de potentiel  $V$ .

#### 4.2 Mesure du temps de relaxation spin réseau $T_1$ :

La dépendance du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de deux composés contenant des groupements méthyles à savoir le composé *Thiaonisole* (Methyl Phenyl Sulfide -  $C_6H_5SCH_3$ ) et le composé *2-Méthypyrazine* ( $C_4H_3N_2CH_3$ ) a été mesuré 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 **30 Ω**.

Pour mesurer ces temps, la séquence ‘Saturation Récupération’ décrite au chapitre 3 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 3. Chaque mesure, à la température voulue, est répétée plusieurs fois afin d’augmenter le rapport signal/bruit. Dans la figure (4.1), on donne l’évolution de l’aimantation du composé 2-*Methylpyrazine* en fonction du temps à la température de 116°K. On remarque qu’elle est de la forme exponentielle (équation (3.40)).



**Figure 4.1 : Evolution de l’aimantation longitudinale  $M_z(t)$  en fonction du temps.**

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  pour chaque température est calculé automatiquement en utilisant la méthode des moindres carrés. Si on trace la courbe de l’équation (3.41), la pente nous donne l’inverse du temps de relaxation spin-réseau. La figure (4.2) montre la

courbe  $\text{Ln} \left[ \frac{(M_x - M_0)}{M_0} \right]$  en fonction du temps. Dans cet exemple, on trouve  $T_1 = 0.2001s$  à la température de  $116^\circ K$ .

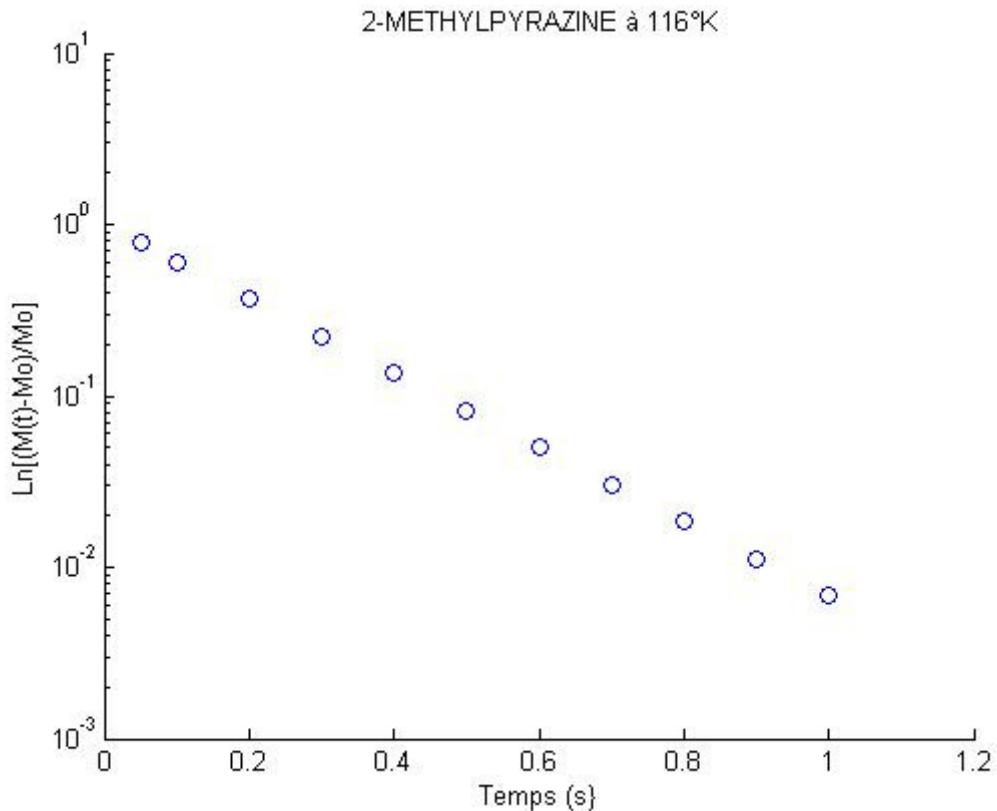
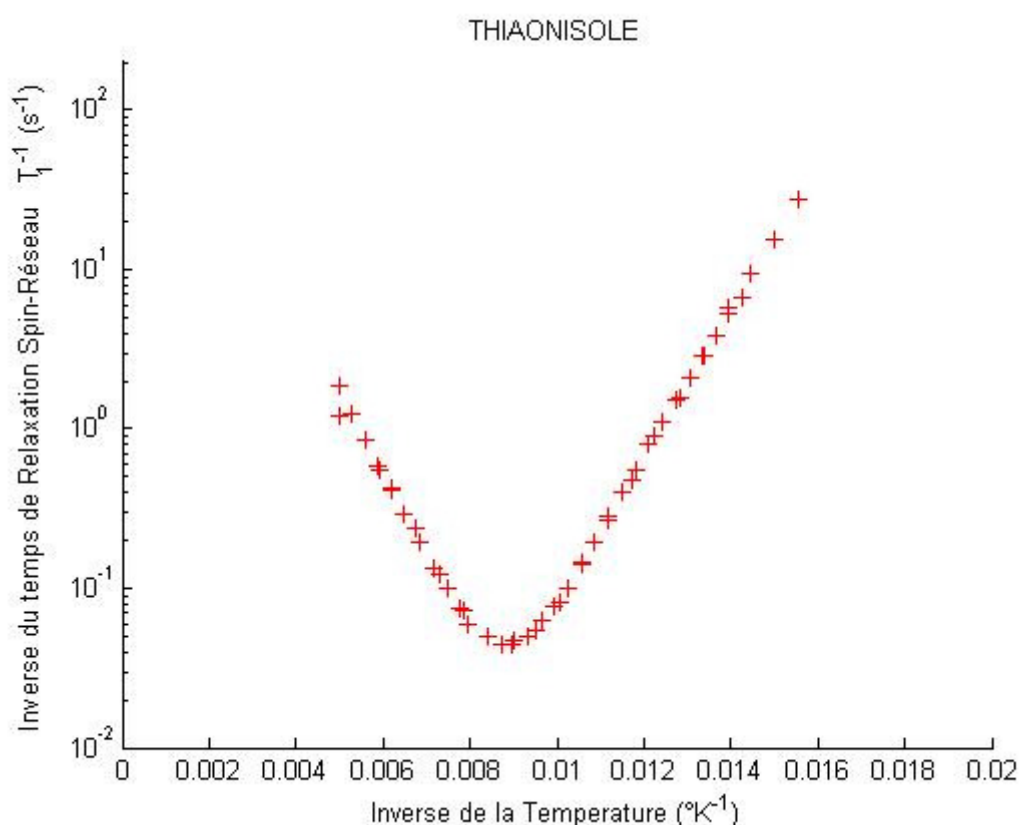


Figure 4.2 : Calcul du temps de relaxation  $T_1$  à partir de la pente.

#### 4.2.1 Composé *Thiaonisole* :

Les résultats expérimentaux du temps de relaxation spin réseau  $T_1$  de ce composé sont donné dans la figure (4.3). Cette figure montre un minimum à la température  $T_{min} = 115^\circ K$  et la valeur de  $T_1$  est de  $0,044s$ . Dans la partie gauche du minimum, (hautes températures) l'énergie d'activation a été calculée et  $E_a^H = 1045K$  et dans la partie droite du minimum (basses températures) l'énergie d'activation est égale à  $E_a^B = 1065K$ . En utilisant la courbe de corrélation de la figure

(2.1) un éclatement de tunnel de **1MHz** est prédit ce qui correspond à une barrière de potentiel de **1380K** pour une  $V_3$  pure.



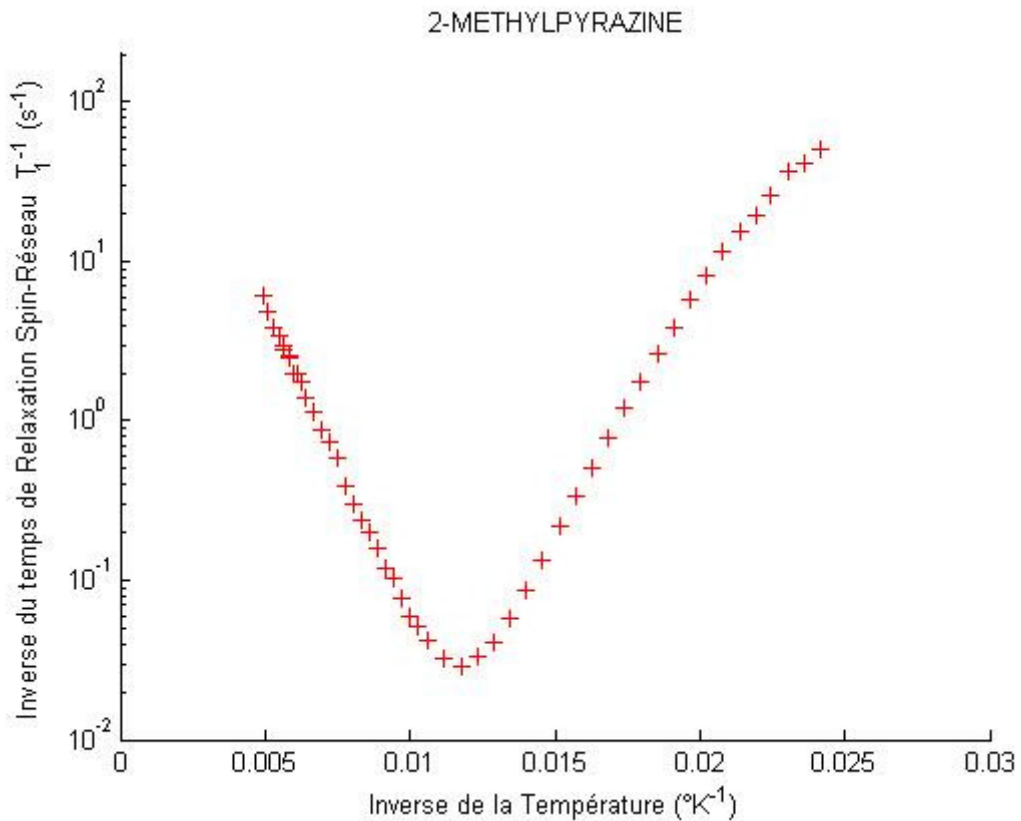
**Figure 4.3: Inverse du Temps de relaxation spin-réseau en fonction de l'Inverse de la Température de THIAONISOLE.**

#### 4.2.2 Composé 2-Methylpyrazine :

Les résultats expérimentaux du temps de relaxation spin réseau  $T_1$  de ce composé sont donné dans la figure (4.4).

Cette figure montre un minimum à la température  $T_{min} = 85^0K$  et la valeur de  $T_1$  est de **0,02885 s**. Dans la partie gauche du minimum, (hautes températures) l'énergie d'activation a été calculée et  $E_a^H = 880K$  et dans la partie droite du minimum (basses températures) l'énergie

d'activation est égale à  $E_a^B = 650K$ . En utilisant la courbe de corrélation de la figure (2.1) un éclatement de tunnel de  $8\text{ MHz}$  est prédit ce qui correspond à une barrière de potentiel de  $1045K$  pour une  $V_3$  pure.



**Figure 4.4: Inverse du Temps de relaxation spin-réseau en fonction de l'Inverse de la Température de 2\_METHYLPYRAZINE.**

### 4.3 Dynamique du Groupement Méthyle :

Nous avons déjà dit que la dynamique du groupement méthyle dépend de la forme et de la hauteur de la barrière de potentiel ainsi que de la température. Dans ce chapitre nous allons discuter la dynamique du groupement méthyle c'est-à-dire nous allons calculer le temps de réorientation  $\tau_c$  en utilisant deux méthodes : la méthode directe sous la forme *Arrhénius* puis à partir du modèle du *thermomètre*.

---

#### 4.3.1 Calcul du temps de réorientation :

##### 4.3.1.a Forme Arrhenius :

Dans le premier modèle le temps de réorientation est calculé directement par la fonction *Arrhénius* en fonction de la température.

$$\tau_c = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Il est ensuite introduit dans l'équation générale (3.18) de l'inverse du temps de relaxation spin-réseau définie au chapitre 3. L'organigramme du programme et le programme sont donnés dans l'annexe II.

Pour cela, on a besoin de l'énergie d'activation  $E_a$  et du temps de corrélation à la température infinie  $\tau_0$ . Ces deux variables sont calculées à partir des données expérimentales du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . L'énergie d'activation est calculée à partir de la pente des hautes températures et le temps de corrélation  $\tau_0$  est calculé à partir du minimum de  $T_1$  car à cette température minimum on  $\omega\tau = 0.6158$ .

D'après les données de  $T_1$  et à partir de la pente pour les hautes températures on a  $E_a = 1045 K$  pour Thiaonsole et  $E_a = 750 K$  pour 2-Méthylpyrazine.

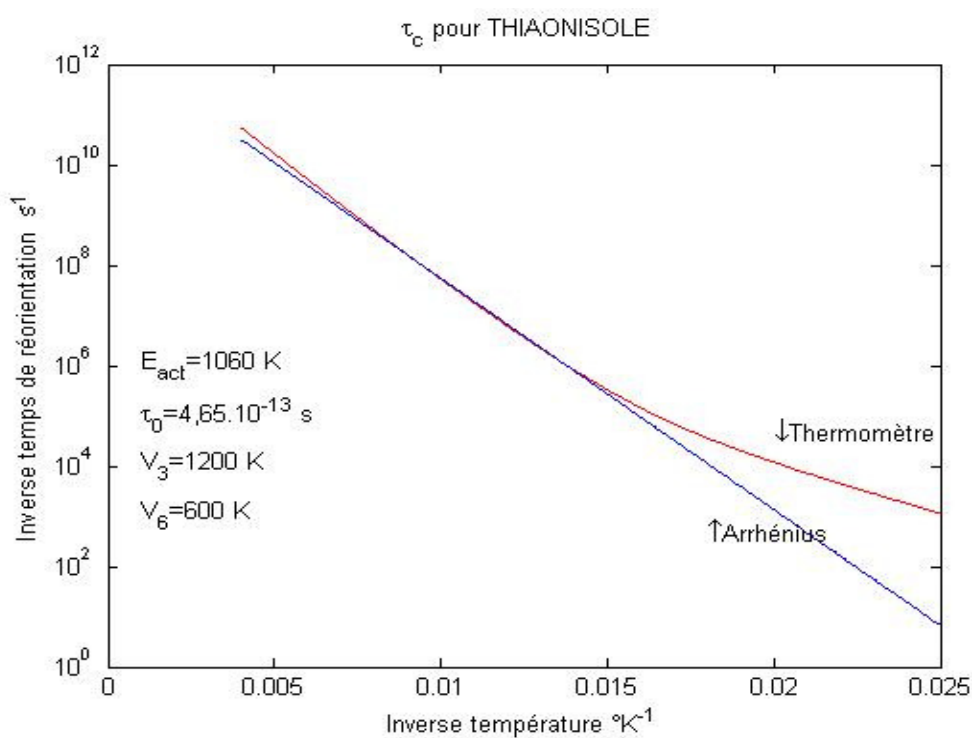
Les temps de corrélation à la température infinie sont calculés et on a  $\tau_0 = 4.65 \cdot 10^{-13} s$  pour *Thiaonsole* et  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-13} s$  pour 2-Méthylpyrazine.

##### 4.3.1.b Modèle du *Thermomètre* :

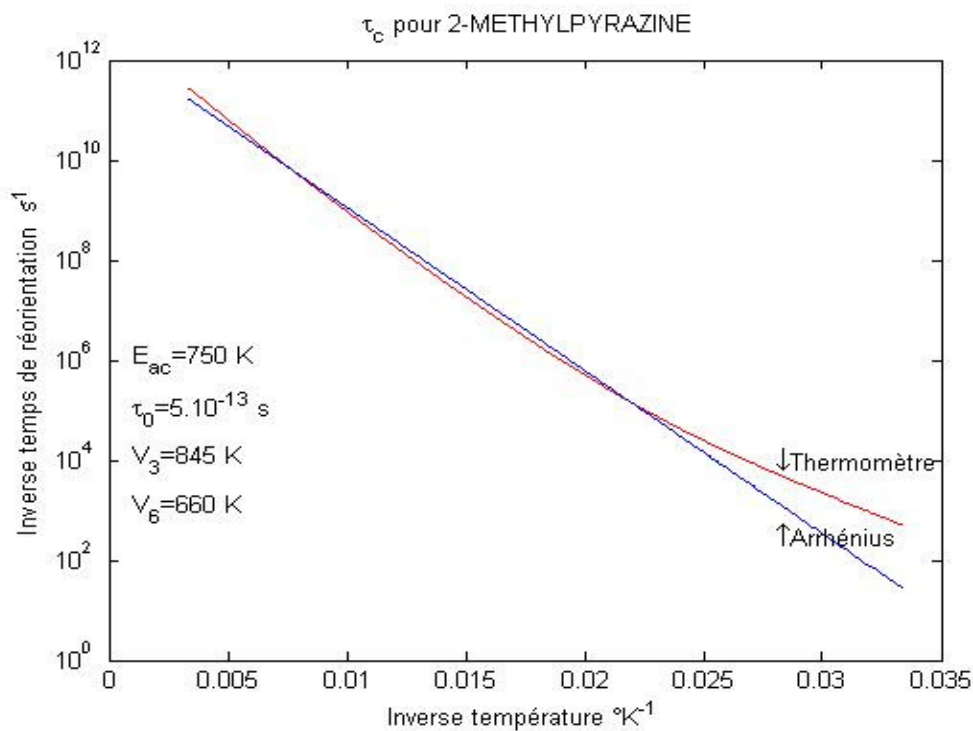
Le modèle du thermomètre a été introduit dans le chapitre 2. Pour calculer le temps de réorientation, on a écrit un programme informatique dont l'organigramme et le programme sont donnés dans l'annexe III. Afin de calculer, ce temps on introduit des variables connues telles que la fréquence  $\omega$ , la constante de rotation  $B$  et des variables inconnues telles que la variable  $C$ ,  $V_3$  et  $V_6$ .

La comparaison des deux temps de réorientation est donnée dans la figure (4.5) pour le composé *Thiaonisole* et la figure (4.6) pour *2-Méthylpyrazine*.

On remarque que les deux modèles coïncident aux hautes températures alors qu'ils divergent à basses températures.



**Figure 4.5 : Inverse du temps de réorientation calculé par les deux modèles en fonction de la température pour le composé THIAONISOLE.**

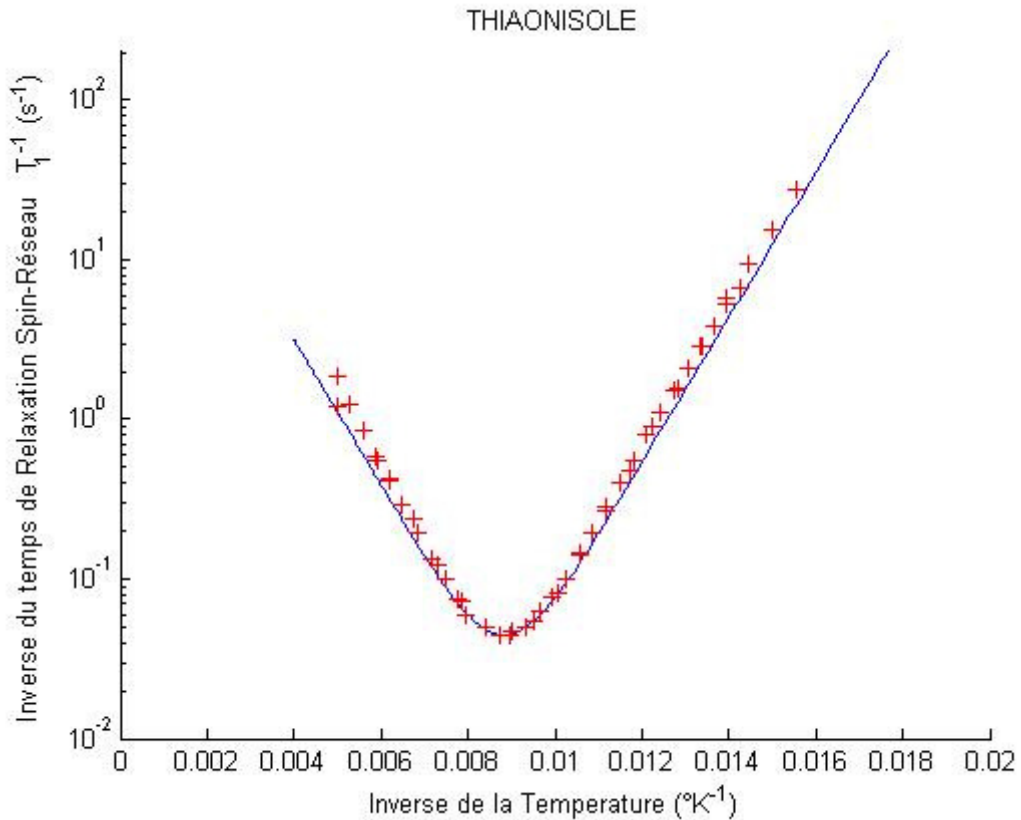


**Figure 4.6 : Inverse du temps de réorientation calculé par les deux modèles en fonction de la température pour le composé 2\_METHYLPYRAZINE.**

#### 4.3.2 Fit en utilisant la forme Arrhénius :

##### 4.3.2.a Composé Thiaonisole :

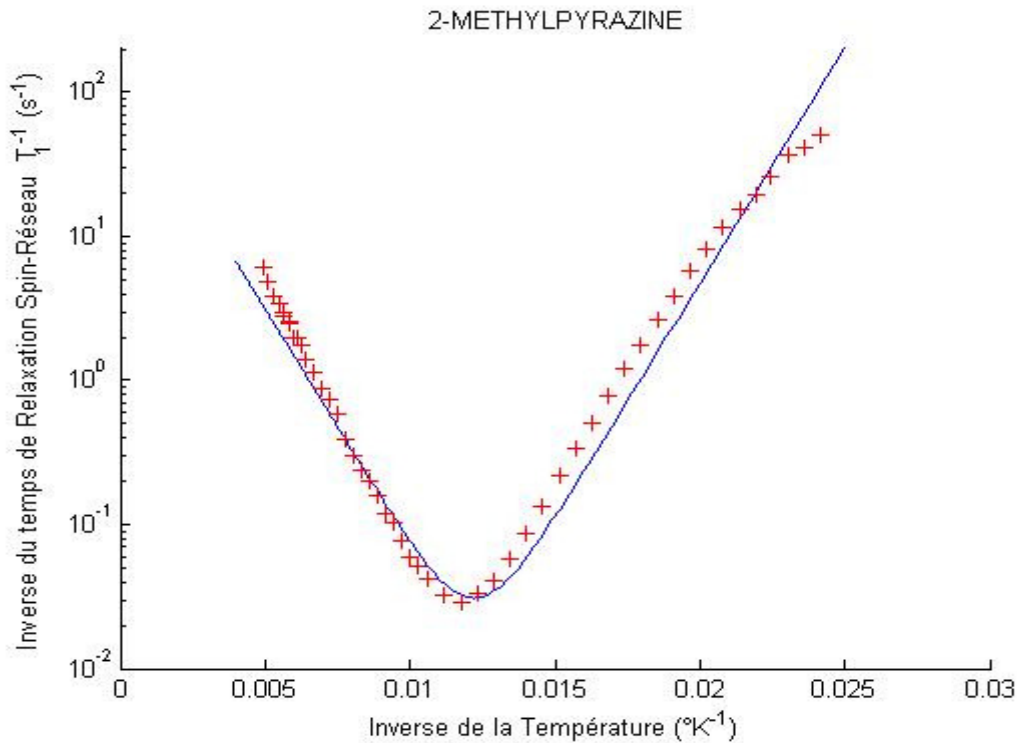
La figure (4.8) montre le fit du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . On remarque que pour les valeurs  $E_a = 1045K$  ,  $\tau_0 = 4.65 \cdot 10^{-13} s$  <sup>13</sup> et  $C = 2.085 \cdot 10^9 s^{-2}$  on a un bon fit entre les données expérimentales et le modèle.



**Figure 4.7: Fit du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de Thiaonisole. La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé à partir de la forme Arrhenius.**

#### 4.3.2.b Composé 2-Méthylpyrazine

Pour les valeurs  $E_{\alpha} = 760K$ ,  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-13}s$  et  $C = 3.2 \cdot 10^9 s^{-2}$  le fit entre les données expérimentales et le modèle est encourageant mais les pentes dans la partie à hautes températures diffèrent.



**Figure 4.8 : Fit du Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de 2\_Méthylpyrazine. La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé par la forme Arrhenius.**

#### 4.3.3 Fit en utilisant le thermomètre modèle :

L'organigramme et le programme principal est donné dans l'annexe III pour le calcul du temps de corrélation en utilisant le modèle du thermomètre décrit dans le chapitre 2. Celui-ci fait appel à des sous-routines pour

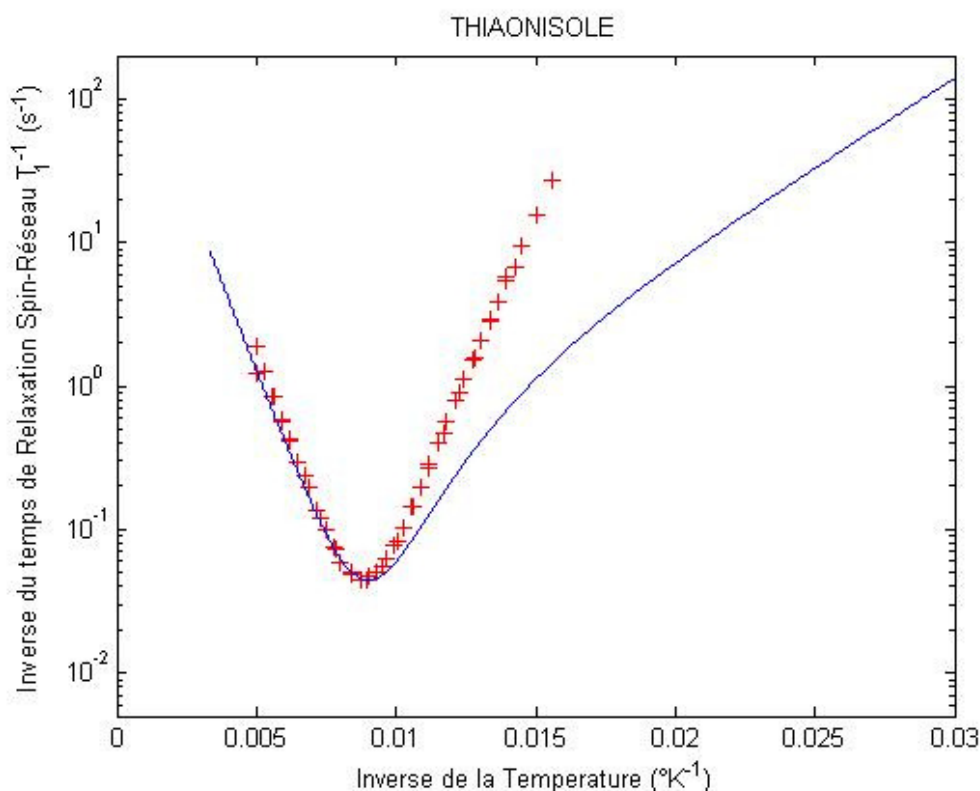
- ❖ diagonaliser les matrices afin de calculer les vecteurs et les valeurs propres.
- ❖ calculer le moment angulaire.
- ❖ calculer le taux de réorientation et enfin le calcul du temps de relaxation  $T_1$ .

Dans cette section nous allons comparé le temps de relaxation spin réseau  $T_1$ , calculé par la formule générale décrite par l'équation (3.38) au chapitre 3, avec les données expérimentaux du temps de relaxation spin réseau  $T_1$  mesuré par la RMN.

Dans un premier temps, on a pris en compte que la contribution  $V_3$  seule ( $V_3$ ) et on a calculé le temps de relaxation et on essayé d'avoir le meilleur fit possible pour les deux composés.

#### 4.3.3.a Composé Thiaonisoile :

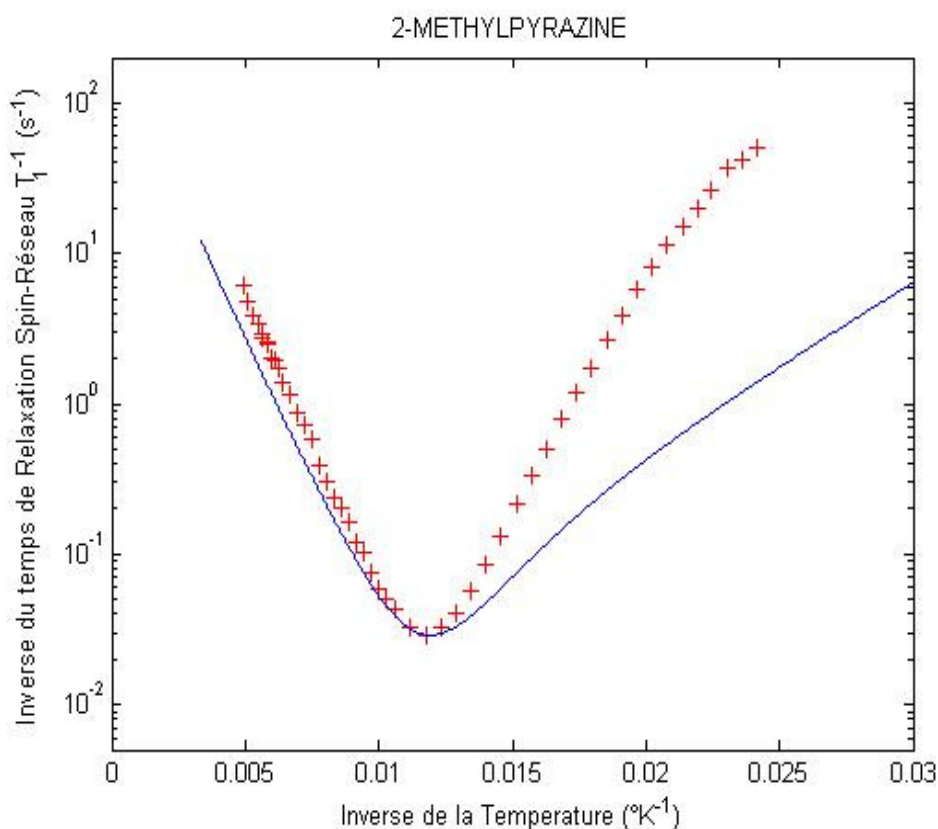
Dans la figure (4.9), on montre le meilleur fit possible de Thiaonisoile obtenu avec les variables suivantes  $V_3 = 1328K$  et  $C = 2.085 \cdot 10^9 s^{-2}$ . Comme l'énergie d'activation  $E_a$  (voir figure (1.2)) est définie comme  $V_3$  diminuée de l'énergie du niveau fondamental (on prend l'énergie moyenne entre  $A$  et  $E$ ), on trouve par calcul  $E_a = 1045K$ . On remarque qu'à hautes températures le fit est exceptionnel mais ne marche pas à basses températures.



**Figure 4.9 : Fit du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de Thiaonisoile. La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé par le modèle du thermomètre avec une pure  $V_3$ .**

#### 4.3.3.b Composé 2-Méthylpyrazine :

Dans la figure (4.10), on montre le meilleur fit possible de 2-Méthylpyrazine obtenu avec les variables suivantes,  $V_3 = 1028K$  et  $C = 3.2 \cdot 10^6 s^{-2}$ . On trouve par calcul que  $E_a = 781 K$ . On remarque qu'à hautes températures le fit est bon mais ne marche pas à basses températures.

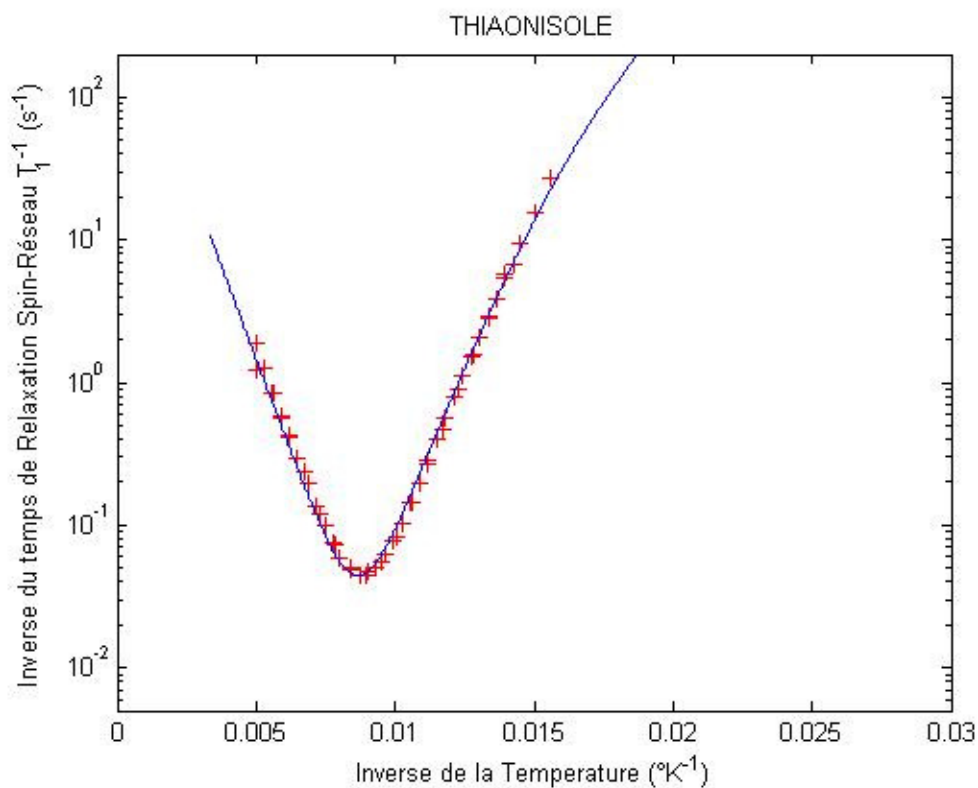


**Figure 4.10 : Fit du Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de 2\_Méthylpyrazine. La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé par le modèle du thermomètre avec une pure  $V_3$ .**

#### 4.3.3.c Composé Thiaonisole :

Dans cette section on tient compte de la contribution de  $V_6$ . Ceci est montré dans la figure (4.11).

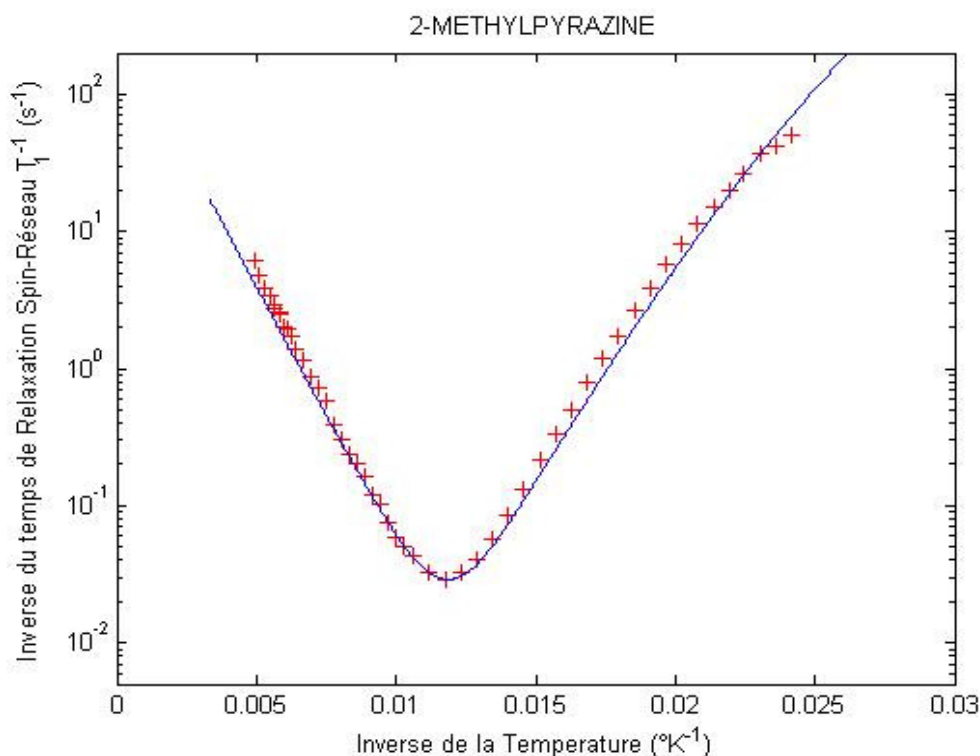
On remarque que pour les variables  $V_3 = 1160K$ ,  $V_6 = 660K$  et  $C = 2.085 \cdot 10^9 s^{-2}$ , on a un fit parfait entre les données expérimentales et le modèle du thermomètre.



**Figure 4.11 : Fit du Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de Thiaonisole.**  
**La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé par le**  
**modèle du thermomètre avec une barrière de potentiel composée des**  
**termes  $V_3$  et  $V_6$ .**

#### 4.3.3.d Composé 2-Méthylpyrazine :

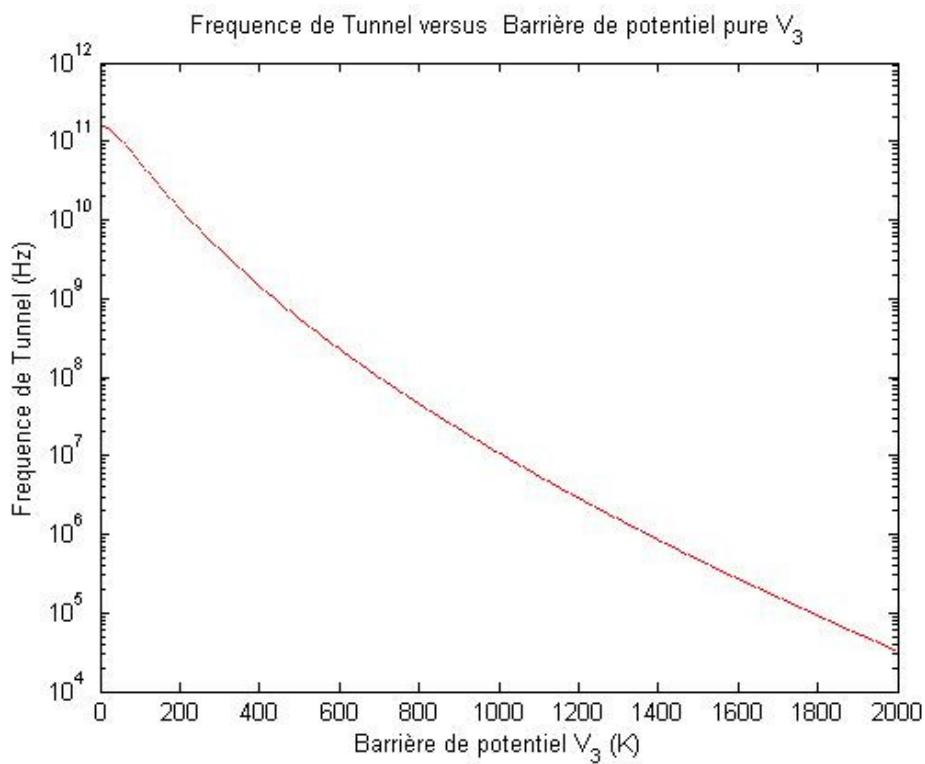
Le résultat du fit est montré dans la figure (4.12). On remarque qu'aussi on a un fit parfait pour les variables  $V_3 = 845K$ ,  $V_6 = 660K$  et  $C = 3.2 \cdot 10^9 s^{-2}$ .



**Figure 4.12 : Fit du Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de 2-Méthylpyrazine. La ligne solide est donnée par un taux de réorientation calculé par le modèle du thermomètre avec une barrière de potentiel composée des termes  $V_3$  et  $V_6$ .**

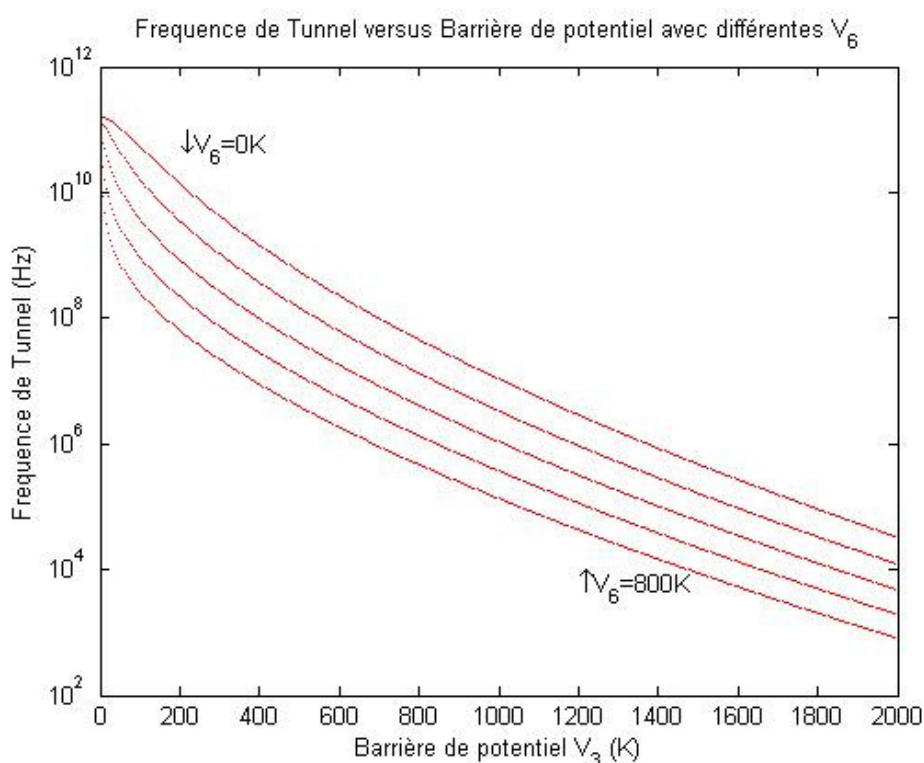
#### 4.3.4 Calcul de la fréquence de Tunnel :

Le programme nous permet de calculer l'éclatement tunnel (la fréquence de tunnel) du niveau fondamental et l'énergie de la première excitation (première libration) en fonction de la contribution  $V_3$  seule ou avec les contributions de  $V_3$  et  $V_6$ . La figure (4.13) montre l'évolution de l'éclatement tunnel en fonction de  $V_3$ . On remarque que la fréquence de tunnel du groupement méthyle est une fonction exponentielle.



**Figure 4.13 : La variation de la fréquence de tunnel avec la barrière de potentiel pour une  $V_3$  pure.**

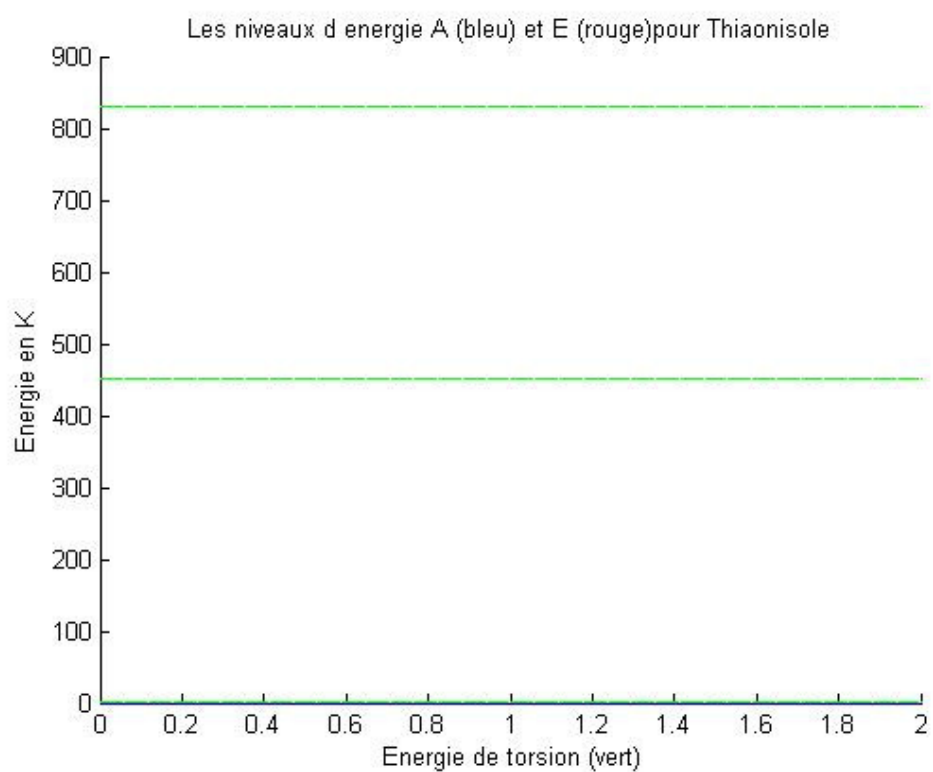
Dans la figure (4.14) on montre l'évolution de l'éclatement tunnel en fonction de  $V_3$  pour différentes valeurs de la contribution  $V_6$ .



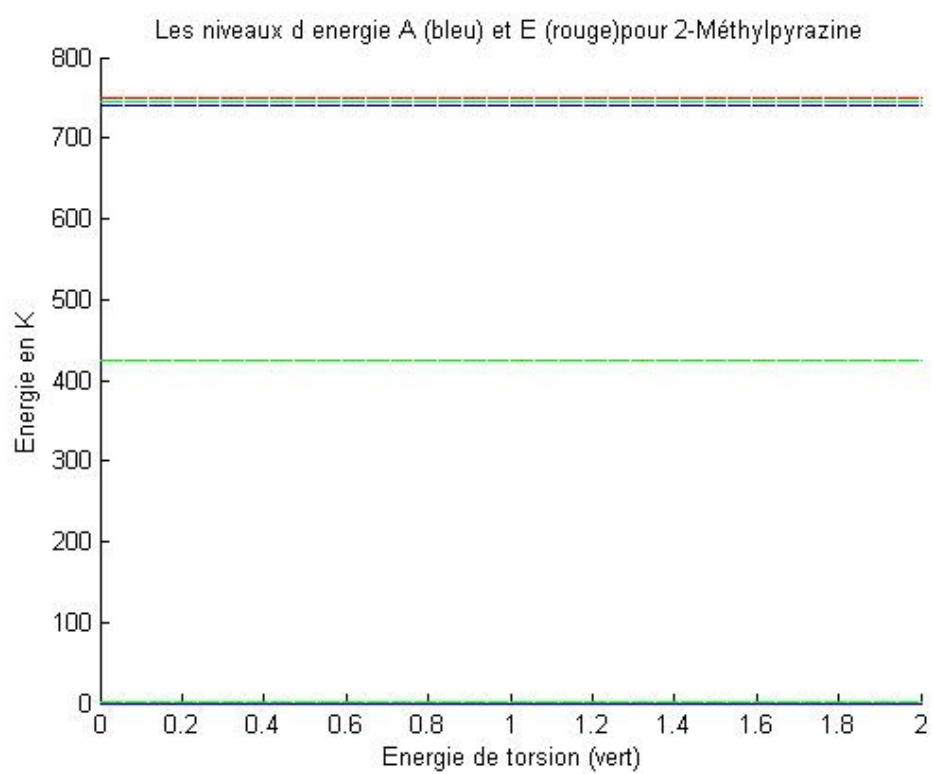
**Figure 4.14 : La variation de la fréquence de tunnel avec la barrière de potentiel  $V_3$  avec différentes valeurs de  $V_6$ .**

#### 4.3.5 Calcul des énergies d'excitations torsionnelles :

Le programme nous a permis de calculer et tracer les énergies d'excitations torsionnelles pour les deux composés. Dans les figures (4.15) et (4.16) on montre les énergies de première et deuxième excitation pour les contributions  $V_3 = 1160K$  et  $V_6 = 660K$  pour *Thiaonisole* et les contributions  $V_3 = 845K$  et  $V_6 = 660K$  pour *2-Méthylpyrazine*. Les énergies d'excitation torsionnelle trouvées sont  $E_{01} = 451K$  et  $E_{02} = 830K$  pour *Thiaonisole* et  $E_{01} = 424K$  et  $E_{02} = 745K$  pour *2-Méthylpyrazine*.

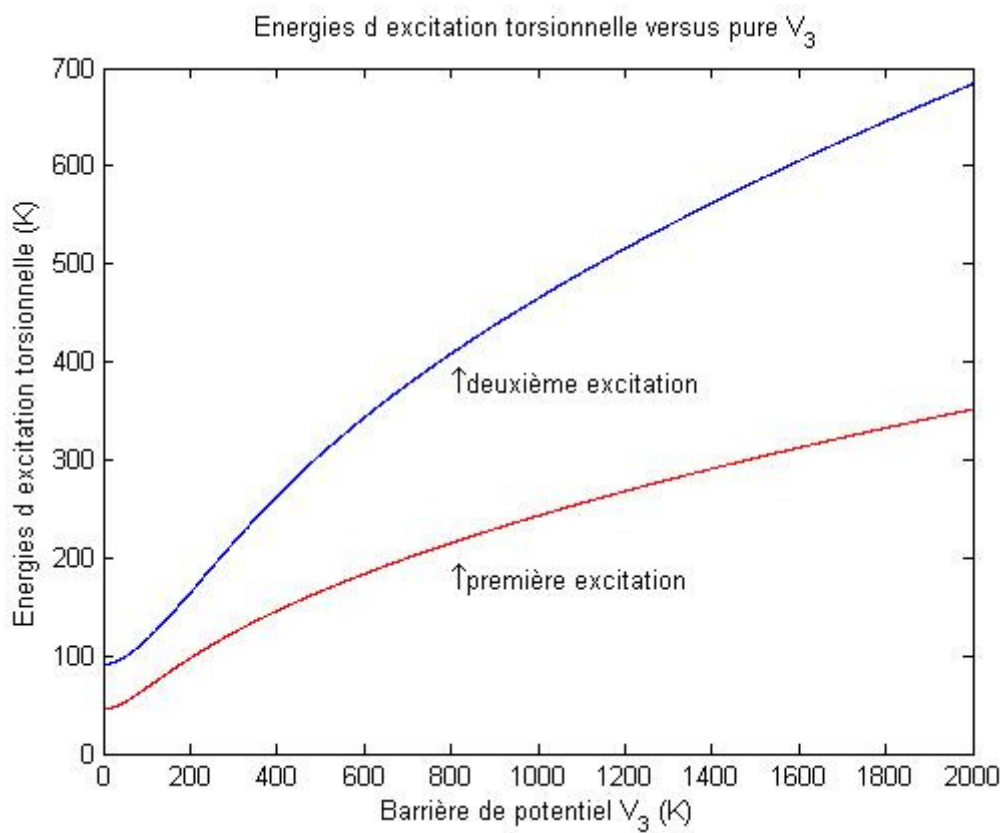


**Figure 4.15 : Les énergies de première et deuxième excitation pour Thiaonisole pour  $V_3 = 1160K$  et  $V_6 = 660K$ .**



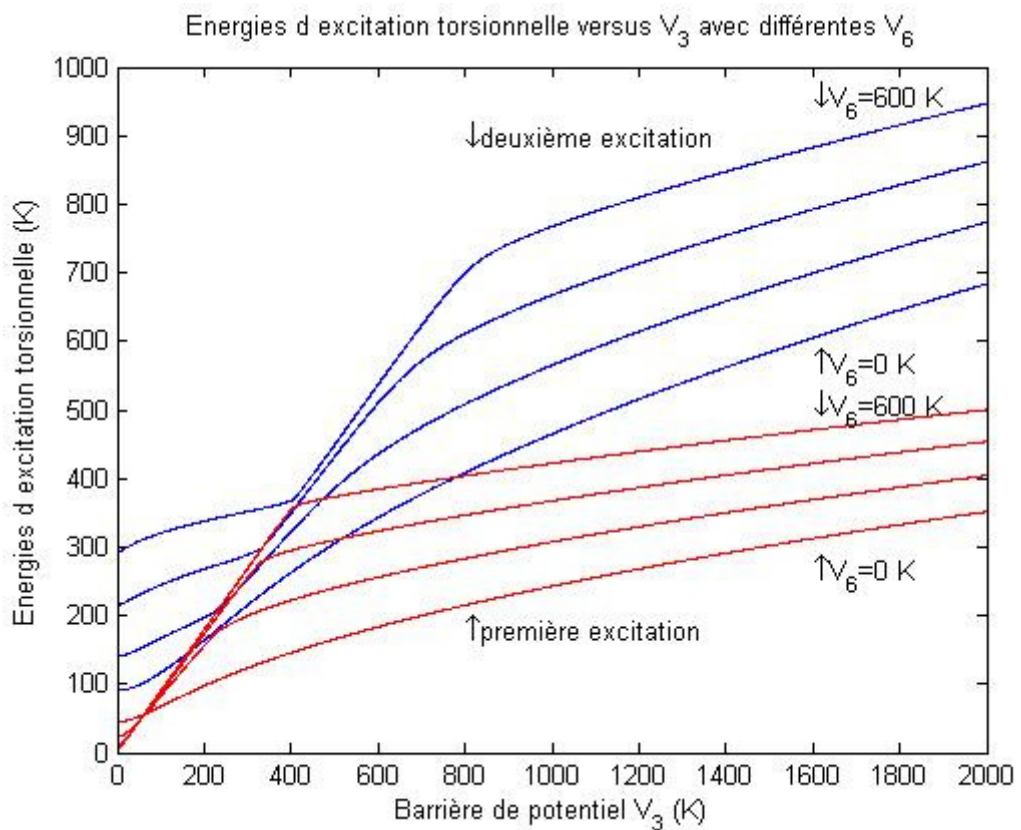
**Figure 4.16: Les énergies de première et deuxième excitation pour 2-Méthylpyrazine pour  $V_3 = 845K$  et  $V_6 = 660K$ .**

Dans la figure (4.17), On montre l'évolution de l'énergie d'excitation torsionnelle de première et deuxième excitation avec une contribution pure  $V_3$ . On voit que ces énergies augmentent avec  $V_3$ .



**Figure 4.17: Evolution des énergies de première et deuxième excitation avec  $V_3$ .**

Dans la figure (4.18), on montre l'évolution de l'énergie d'excitation torsionnelle de première et deuxième excitation avec  $V_3$  avec différentes valeurs de  $V_6$ .



**Figure 4.18: Evolution des énergies de première et deuxième excitation avec  $V_3$  et différentes  $V_6$ .**

#### 4.4 Conclusion :

Les tableaux (5.1) et (5.2) regroupent les résultats des 2 composés étudiés dans ce mémoire. Les résultats obtenus pour Thiaonisole concordent parfaitement avec ceux obtenus dans la thèse du *Dr A. Aibout*.

Les résultats pour *2-Méthylpyrazine* sont conformes aux résultats trouvées dans la littérature. Il faut faire d'autres expériences avec d'autres spectroscopies (la *RMN* aux champs bas ou encore par la diffusion inélastique des neutrons) afin de vérifier les valeurs de l'éclatement et les énergies de torsion.

Echantillon	$\theta_{min}$ (°K)	$V_3$ (K)	$V_6$ (K)	$\nu_T$ Prédite (KHz)	$\nu_T$ (KHz)	$E_{rot}$ (K)	$E_{01}$ (K)	$E_{02}$ (K)	$C$ ( $10^9 s^{-2}$ )
Thiaonisole	115	1328	0	$10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	1045	283	546	2.085
	115	1160	660	$10^3$	$1.07 \cdot 10^2$	709	451	830	2.085

**Tableau 5.1**

Echantillon	$\theta_{min}$ (°K)	$V_3$ (K)	$V_6$ (K)	$\nu_T$ Prédite (KHz)	$\nu_T$ (KHz)	$E_{rot}$ (K)	$E_{01}$ (K)	$E_{02}$ (K)	$C$ ( $10^9 s^{-2}$ )
2_Méthyl- -pyrazine	85	1028	0	$8 \cdot 10^3$	$1.08 \cdot 10^4$	781	247	472	3,2
	85	845	660	$8 \cdot 10^3$	$7.25 \cdot 10^2$	420	424	745	3,2

**Tableau 5.2**

---

**Conclusion**

**Générale**

---

## CONCLUSION

Ce travail concerne l'étude de la dynamique du groupement méthyle. Nous avons utilisés la spectroscopie *RMN* pour caractériser les états torsionnelles du groupement méthyle.

L'analyse des donnés du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  par la technique de Résonance Magnétique Nucléaire (*RMN*) peut fournir beaucoup d'information sur la rotation des groupements méthyles.

Les temps de relaxation spin-réseau de Thiaonisole et 2-Methylpyrazine ont été mesurés et analysés. En utilisant le modèle du thermomètre développé par S. Clough, on a calculé l'éclatement tunnel du niveau fondamental des deux composés ainsi que la barrière de potentiel.

On a remarqué que pour une barrière de potentiel pure  $V_3$  le mode n'est pas en accord à basse températures avec les données expérimentales mais quand on ajoute un terme additionnel  $V_6$ , le fit de la courbe théorique et les données expérimentales est exceptionnel.

Donc dans certains cas la contribution peut être suffisante pour reproduire une seconde composante au potentiel.

Les énergies d'activation ont été calculées pour la rotation du groupement méthyle pour les deux composés. De même les énergies de torsion du groupement méthyle ont été établies.

De ces énergies les fréquences de tunnel ainsi que le temps de corrélation ont été calculés. Tous correspondantes. Donc les barrières de potentiel sont un facteur significatif dans le processus de relaxation.

En conclusion ce travail nous a permis de calculer plusieurs paramètres spectroscopiques et de tester la validité du modèle de Clough et al.

En perspective, on aimerait vérifier les paramètres spectroscopiques obtenus par la *RMN*, en utilisant d'autres méthodes telles que la *RMN* à champs bas ou la diffusion neutronique.

---

## **ANNEXES**

## Annexe I

### 1. Le groupe $C_{3v}$ :

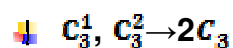
Est un groupe ponctuelle possède des représentations irréductibles. Ces représentations sont regroupe dans un table de caractère

### 2. Les opérations de symétrie d'un groupement méthyle :

Les opérations de symétrie qui peuvent être appliquées sur la molécule  $CH_3$ .

$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v'$  et  $\sigma_v''$

Certaines de ces opérations de symétrie sont semblables :



Telle que les chiffres 2,3 indiquent le nombre d'opérations de symétrie dans une classe. Le tableau de caractère est :

*Tableau 1 :*

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$



Symboles de Mulliken

caractères de représentation irréductibles

bases de représentation couramment utilisées

### 3. Les Modes de rotation :

Pour trouver la représentation réductible du groupe  $C_{3v}$ , on utilise la formule de réduction suivante :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (\chi(R)^* \chi_i(R) n_R) \quad (1)$$

où :

$\chi_i(R)$  : le caractère de la représentation irréductible d'indice  $i$  pour élément de symétrie.

$\chi(R)$  : Le caractère de la représentation réductible pour un élément de symétrie.

$h$  : L'ordre du groupe (nombre d'opérations de symétrie qu'il contient).

$n_R$  : l'ordre de la classe de symétrie considérée.

$a_i$  : le nombre de fois que la représentation irréductible d'indice  $i$  apparaît dans la représentation réductible.

➤ Représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  du groupe  $C_{3v}$  :

Tableau 2 :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Nombre d'atomes non déplacés	4	1	2
Contribution au caractère	3	0	1
$\Gamma_{3N}$	12	0	2

Appliquant la relation (1), on trouve :

$$A_1 = \frac{1}{6} [(12 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (2 \times 1 \times 3)] = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{6} [(12 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 2) + (2 \times -1 \times 3)] = 1$$

---

$$E = \frac{1}{6} [(12 \times 2 \times 1) + (0 \times -1 \times 2) + (2 \times 0 \times 3)] = 4$$

Donc  $\Gamma_{3N}$  s'écrit :

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

D'après le tableau 1 de caractère des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  on obtient :

Les modes de rotation correspondent à  $R_x, R_y, R_z$

$$\Gamma_R = A_1 + E$$

Les modes de translation correspondent à  $x, y, z$ .....

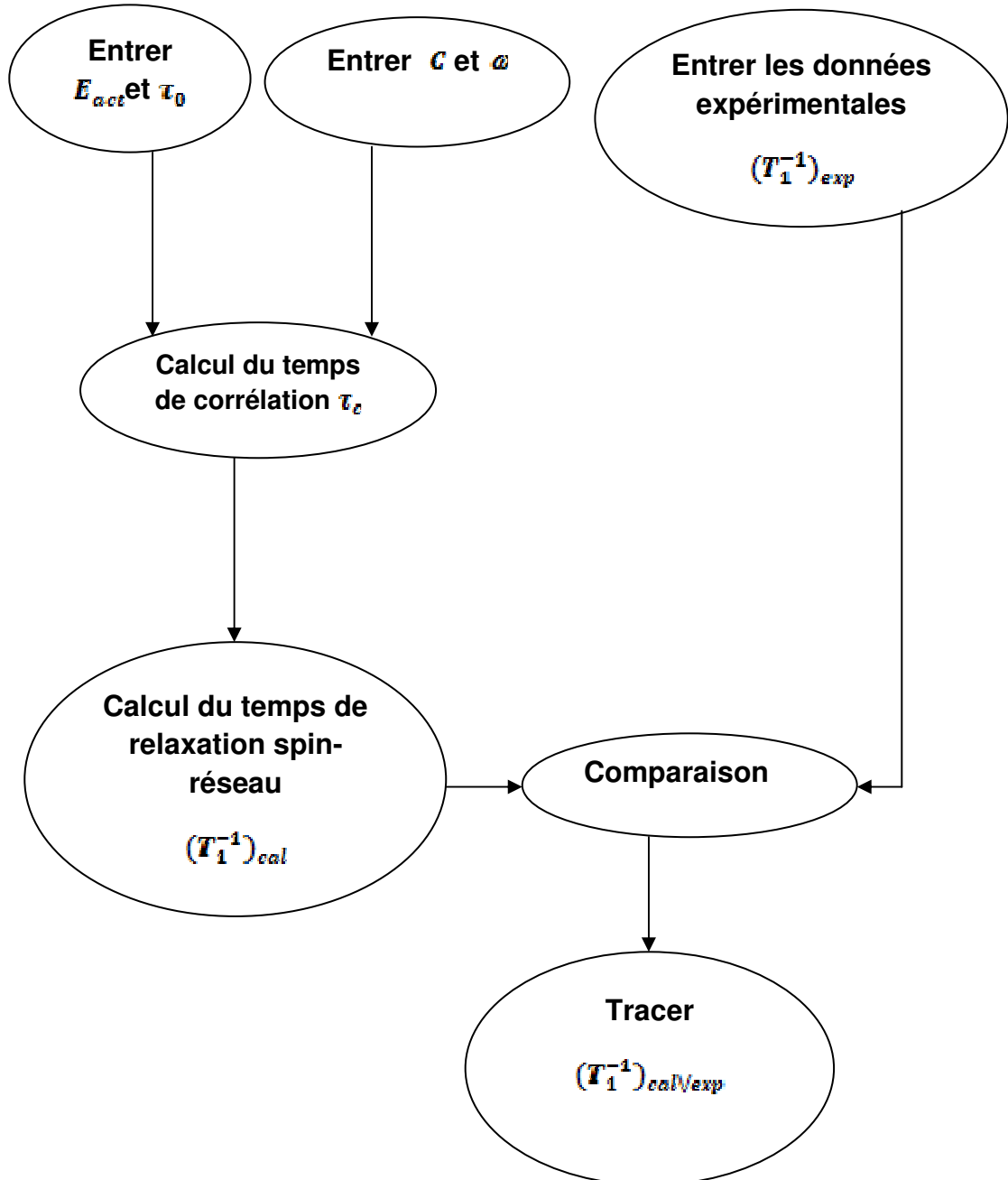
$$\Gamma_T = A_2 + E$$

Le groupe  $C_{3v}$  possède deux modes de rotation  $A_1$  et  $E$  ( $E$  correspond à deux niveaux d'énergies égaux), c'est-à-dire le méthyle groupe ayant trois niveaux d'énergies rotationnelles.

---

Annexe II

Organigramme



*Organigramme du programme informatique utilisé pour la modélisation du temps de relaxation par la méthode Arrhénius*

---

## Programme

```
% Programme utilisé pour la simulation de T1
% tau calculé par la forme Arrhénius du temps de corrélation
clear all;
% lire les données expérimentales
[Expdata_X Expdata_Y] = textread('dataibout\methylpyrazine_2.txt','%f
%f');
pi=3.1415927;
c =3.2e9;
Tau0= 5e-13;
w = 21.04e6*2*pi;
Eact = 750;
%Subroutine pour le calcul du temps de corrélation et du temps de
relaxation
n=1;
for Temp =35:250;
Tauc(n) = Tau0*exp(Eact/(Temp));
T1inv(n) = c*((Tauc(n)/(1+w^2*Tauc(n)^2))+
(4*Tauc(n)/(1+4*w^2*Tauc(n)^2)));
temp(n) = Temp;

n=n+1;

end

Tempinv=temp.^-1;
```

---

```
X = Tempinv;
T1=T1inv.^-1;
Y = T1;
figure;
hold on;

semilogy(X,Y,'b');
Expdata_Xm = Expdata_X;
semilogy(Expdata_Xm,Expdata_Y,'r+')

xlabel('Inverse de la Température (°K-1)'); ylabel('Inverse du temps
de Relaxation Spin-Réseau T1-1 (s-1)');

set(gca,'YScale','log');

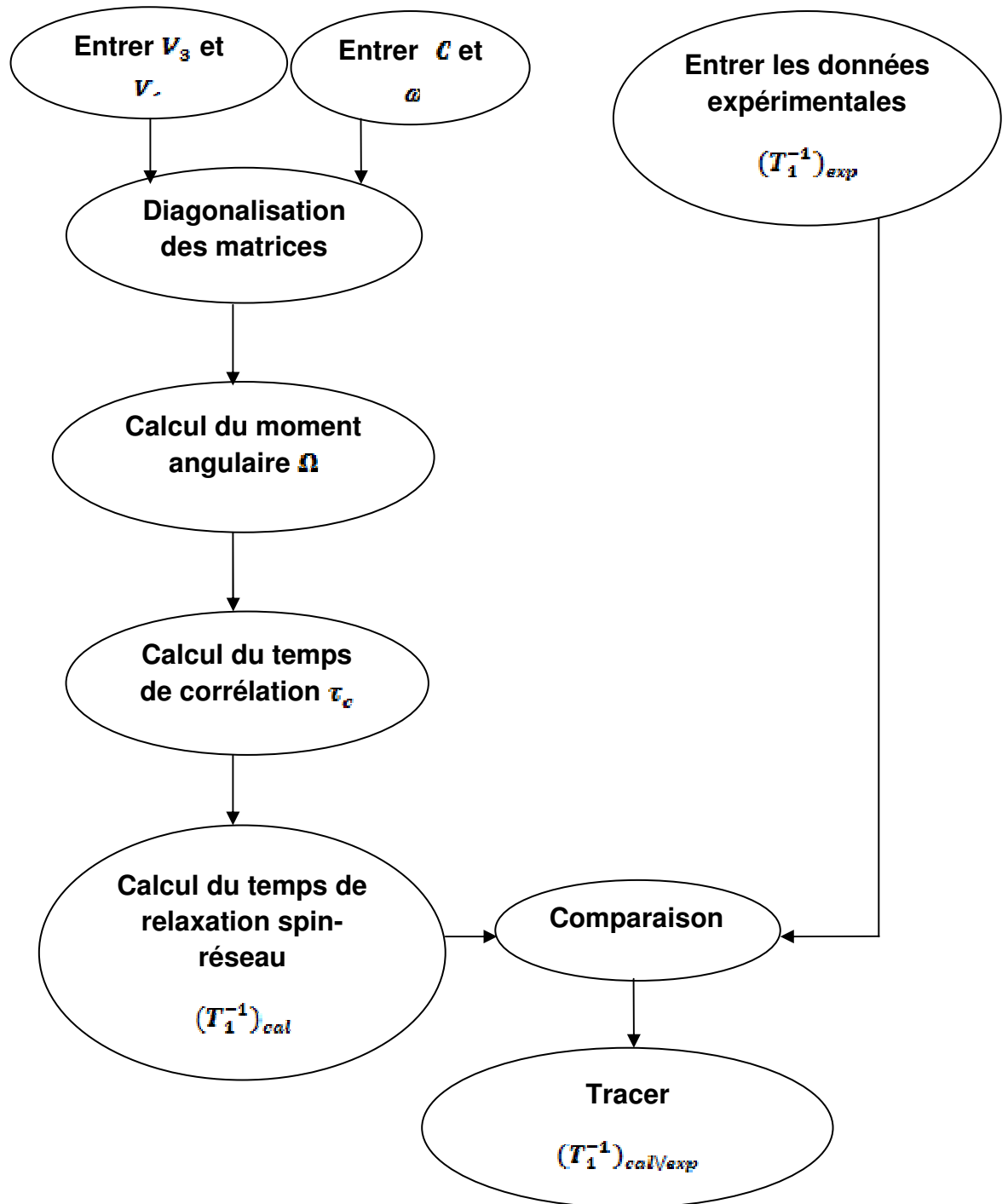
Ylim([1e-2 2e2]);
Xlim([0 0.03]);

title(' 2-METHYLPYRAZINE')

hold off;
```

Annexe III

Organigramme



**Organigramme du programme informatique utilisé pour la modélisation du temps de relaxation par la méthode du thermomètre**

---

## Programme

```
% Programme utilisé pour la simulation de T1
% tau calculé par le modèle du thermomètre
pi=3.1415927 ;
Omega = 2.104e7*2*pi ;
    C = input('Enter a value for C \n') ;
    V3 = (Enter a value for V3 (in units of Kelvin) \n') ;
    V6 = (Enter a value for V6 (in units of Kelvin) \n') ;
n = 81 ;
% lire les données expérimentales
[Expdata_X Expdata_Y] = textread('donnés\methylpyrazine 2.txt' , '%f
%f') ;
% Snbroutine Diagonalisation des deux espèces A et E
    [A,aV,a] = diagA(n ,V3,V6) ;
    [E,eV,e] = diagE(n,V3 ,V6) ;
N = size (a,1) ;
GND = a(1) ;
For i = (1 :1 :N) ;
    a(i) = a(i) – GND ;
    e(i) = e(i) – GND ;
end
%Subroutine pour le calcul du moment angulaire
    eM = ang_mom_meth(eV) ;
i = 1 ;
for Temp = (38 :0.1 :220) ;
```

---

```

    inv_temp(i,1) =1/Temp ;
%Subroutine pour le calcul du temps de corrélation
    Tau(i,1) = tau_meth(e,eM,Temp) ;
    inv_tau(i,1) = 1/tau(i,1) ;
%Subroutine pour le calcul du temps de relaxation
    T1(i,1) = (spec_dens(C,tau(i,1),omega))^-1 ;
i = i+1 ;
end
    T1_res(1 :size(T1,1)) = T1 ;
Expdata_Xm = Expdata_X ;
    semilogy (Expdata_Xm, Expdata_Y, 'ro')
hold on
    semilogy (inv_temp, T1, 'b-')
hold on

```

## Annexe IV

### TABLEAU DE CONVERSION D'UNITES D'ENERGIE

Ce tableau repose sur les formules suivantes :

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = kT = mc^2 = |e|V$$

On a utilisé les valeurs recommandées pour les constantes universelles à savoir :

$$h = 6,62068 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg s}^{-1}$$

$$k = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$$

$$e = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$c = 299792458 \text{ m/s}$$

	<i>J</i>	<i>eV</i>	<i>Hz</i>	<i>K</i>	<i>m<sup>-1</sup></i>	<i>Kg</i>
<i>J</i>	1	6,2415 10 <sup>18</sup>	1,5092 10 <sup>33</sup>	7,243 10 <sup>22</sup>	5,0341 10 <sup>24</sup>	1,1127 10 <sup>-17</sup>
<i>eV</i>	1,6022 10 <sup>-19</sup>	1	2.418 10 <sup>14</sup>	11605	8,0655 10 <sup>5</sup>	1,7827 10 <sup>-36</sup>
<i>Hz</i>	6,6207 10 <sup>-34</sup>	4,1357 10 <sup>-15</sup>	1	4,7992 10 <sup>-11</sup>	3,3356 10 <sup>-9</sup>	7,3725 10 <sup>-51</sup>
<i>K</i>	1,3807 10 <sup>-23</sup>	8,6173 10 <sup>-5</sup>	2,0837 10 <sup>10</sup>	1	69,504	1,5362 10 <sup>-40</sup>
<i>m<sup>-1</sup></i>	1,986 10 <sup>-25</sup>	1,2398 10 <sup>-6</sup>	2,9979 10 <sup>8</sup>	1,4388 10 <sup>-2</sup>	1	2,210 10 <sup>-42</sup>
<i>Kg</i>	8,9876 10 <sup>16</sup>	5,6096 10 <sup>35</sup>	1,3564 10 <sup>50</sup>	6,5097 10 <sup>39</sup>	4,5244 10 <sup>41</sup>	1