



HAL
open science

Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux

Emilie Steiner

► **To cite this version:**

Emilie Steiner. Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10121 . tel-01746273

HAL Id: tel-01746273

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746273>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

FACULTE DES SCIENCES & TECHNOLOGIES

U.F.R. Sciences

Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires (SESAMES)

Département de Formation Doctorale de Chimie Physique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré-Nancy I

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par **Emilie STEINER**

Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux

Soutenue publiquement le 18 novembre 2011 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs : M. Pascal FRIES

M. Lothar HELM

Directeur de Recherche, CEA Grenoble

Professeur, Université de Lausanne

Examineurs : M. Jean-Luc BLIN

M. Marc FLEURY

Mme. Sabine BOUGUET- BONNET

M. Daniel CANET

Professeur, UHP Nancy I

Docteur, Ingénieur de Recherche, IFP Paris I

Maître de Conférences, UHP Nancy I

Professeur, UHP Nancy I

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été mené au sein de l'équipe de Méthodologie RMN, du laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM² - UMR CNRS 7036) associé à l'Université Henri Poincaré et au CNRS.

Je tiens, tout d'abord, à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Daniel Canet, pour m'avoir permis d'intégrer son équipe durant ces trois années. Ses qualités scientifiques et sa disponibilité m'ont permis de mener à bien mes travaux de recherche. Je lui témoigne ma gratitude pour les conseils qu'il a sus me donner et pour avoir suivi constamment l'évolution de mon travail.

Mes remerciements vont ensuite à Sabine Bouguet-Bonnet, Maître de Conférences et qui a co-dirigé mes travaux, pour le temps et l'énergie qu'elle a sus me consacrer. Sa pédagogie et sa gentillesse ont vraiment rendu ces années agréables. Un grand merci à elle pour les bons moments passés ensemble et pour son soutien sans limite.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Pascal Fries, Directeur de Recherche au CEA de Grenoble, et à M. Lothar Helm, Professeur à l'Université de Lausanne, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail ainsi qu'à M. Marc Fleury, Ingénieur de Recherche à l'IFP de Paris, pour avoir fait parti de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont passé à la lecture de mon manuscrit et pour l'évaluation qu'ils en ont faite.

J'adresse un remerciement tout particulier à M. Jean-Luc Blin, Professeur à l'Université Henri Poincaré, pour m'avoir fait le plaisir, en prime, de présider la soutenance.

Je remercie l'équipe de Physicochimie des Colloïdes de la Faculté des Sciences et Technologies pour m'avoir permis de travailler sur les matériaux mésoporeux. Je pense, bien entendu, à Marie-José Stébé et Jean-Luc Blin ainsi qu'aux anciens membres de l'équipe et amis : Florentin, Lyne, Na et Kévin.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe de Méthodologie RMN, anciens et actuels, pour leur disponibilité et pour la bonne entente qu'ils ont sue maintenir, avec une mention spéciale pour Mehdi, Sébastien et Anthony.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, ma mère et ma sœur, Jonathan, ainsi que mes amis pour leur présence au quotidien. J'adresse une pensée particulière à mon père qui aurait été fier de mon parcours. Je lui dédie ce manuscrit.

Table des matières générale

Introduction	13
Chapitre 1.....
Milieux poreux et Résonance Magnétique Nucléaire	17
1) Les milieux poreux	20
1.1) Description générale.....	20
1.2) Caractérisation des milieux poreux.....	22
1.2.1) Adsorption-désorption d'azote.....	23
1.2.1.1) <i>Détermination de la surface spécifique – méthode BET.....</i>	<i>24</i>
1.2.1.2) <i>Détermination de la taille des pores – méthode BJH.....</i>	<i>25</i>
1.2.2) Diffraction des rayons X aux petits angles – SAXS.....	26
1.2.3) Techniques RMN appliquées aux milieux poreux.....	27
1.2.3.1) <i>Relaxation RMN du proton ¹H.....</i>	<i>27</i>
1.2.3.2) <i>Diffusion et Imagerie.....</i>	<i>28</i>
1.2.3.3) <i>Cryoporométrie RMN.....</i>	<i>29</i>
1.2.3.4) <i>RMN des autres noyaux.....</i>	<i>30</i>
2) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	31
2.1) Le champ magnétique en RMN	31
2.2) Relaxation de spin	33
2.2.1) Temps de relaxation	33
2.2.1.1) <i>Temps de relaxation longitudinale T₁ et transversale T₂.....</i>	<i>34</i>
2.2.1.2) <i>Temps de relaxation T_{1ρ} dans le repère tournant.....</i>	<i>35</i>
2.2.2) Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation	36
2.2.2.1) <i>Interaction avec un champ local</i>	<i>36</i>
2.2.2.2) <i>Interaction dipolaire</i>	<i>39</i>
2.2.3) Interprétation dynamique des densités spectrales normalisées	44
2.2.3.1) <i>Courbes de dispersion.....</i>	<i>44</i>
2.2.3.2) <i>Etat de l'art de la relaxométrie RMN.....</i>	<i>45</i>
Bibliographie du Chapitre 1.....	51
Chapitre 2.....
Systemes étudiés et Méthodologie de la mesure des paramètres de relaxation magnétique nucléaire.....	58
1) Systemes étudiés.....	62

1.1) Matériaux mésoporeux silicatés.....	62
1.1.1) Formation des matériaux mésoporeux à structure 2D-hexagonale.....	63
1.1.1.1) Tensioactifs et Systèmes Moléculaires Organisés (SMO).....	63
1.1.1.2) Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM).....	64
1.1.2) Synthèse des matériaux mésoporeux silicatés.....	66
1.1.2.1) Produits utilisés.....	66
1.1.2.2) Protocole expérimental.....	67
1.1.3) Caractérisation des matériaux obtenus.....	67
1.1.3.1) Diffractogrammes RX.....	68
1.1.3.2) Isothermes d'adsorption-désorption de diazote.....	69
1.1.4) Préparation des échantillons RMN contenant la matrice poreuse.....	70
1.2) Organogels.....	71
1.2.1) Définition et classification des gels.....	71
1.1.4.1) Gels inorganiques.....	72
1.1.4.2) Gels organiques.....	72
1.2.2) Description de l'organogel étudié.....	73
2) Relaxométrie RMN.....	74
2.1) Méthodes expérimentales.....	74
2.1.1) Mesure du T_1 : temps de relaxation longitudinale.....	75
2.1.1.1) Séquence d'inversion-récupération.....	75
2.1.1.2) Séquence de saturation-récupération.....	78
2.1.1.3) Relaxométrie à champ cyclé.....	80
2.1.2) Mesure du T_2 : temps de relaxation transversale.....	83
2.1.2.1) Séquence de Hahn.....	83
2.1.2.2) Séquence CPMG.....	86
2.1.3) Mesure du $T_{1\rho}$: temps de relaxation dans le repère tournant.....	90
2.2) Méthode de raccordement des paramètres R_1 - $R_{1\rho}$	92
2.2.1) Raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ selon la théorie des <i>random fields</i>	93
2.2.2) Raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ selon la théorie des <i>like spins</i>	96
Bibliographie du Chapitre 2.....	100

Chapitre 3.....

Méthode d'analyse des courbes de dispersion : étude du comportement dynamique du solvant dans une phase organogel..... 105

1) Détermination expérimentale des courbes de dispersion dans le cas d'un spectre RMN ^1H comportant plusieurs résonances.....	108
1.1) Courbes de dispersion à champ faible.....	110
1.2) Courbes de dispersion à haut champ.....	111
1.2.1) Utilisation du mode d'amplitude.....	111
1.2.2) Détermination d'une vitesse de relaxation longitudinale moyenne.....	113

2) Analyse des courbes de dispersion ^1H des protons du toluène pur et dans la phase gel	117
2.1) Théorie.....	117
2.1.1) Cas du toluène pur	118
2.1.2) Cas du toluène dans la phase organogel.....	121
2.2) Procédures d'ajustement pour l'analyse des courbes de dispersion	122
2.3) Interprétation des paramètres dérivés des courbes de dispersion.....	125
 Bibliographie du Chapitre 3.....	 132
 Annexes.....	 135
 Chapitre 4.....	
Relaxométrie RMN des protons de l'eau introduite à l'intérieur de matériaux mésoporeux silicatés à structure 2D-hexagonale	151
 1) Courbes de dispersion d'échantillons contenant une matrice poreuse hydratée.....	 154
1.1) Relaxation des protons de l'eau en confinement	154
1.2) Courbes de dispersion d'échantillons contenant différentes teneurs en eau ..	156
 2) Détermination expérimentale des courbes de dispersion des protons résiduels de l'eau lourde introduite dans les matériaux mésoporeux	 157
2.1) R_1 des protons résiduels déterminés à champ faible	159
2.2) R_1 des protons résiduels déterminés à haut champ.....	160
 3) Interprétation des courbes de dispersion ^1H de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux.....	 161
3.1) Ajustement des courbes de dispersion au-delà de 1 MHz	161
3.2) Ajustement des courbes de dispersion en deçà de 1 MHz	164
3.3) Ajustement des courbes de dispersion complètes et interprétation.....	167
 Bibliographie du Chapitre 4.....	 176
 Conclusion.....	 180

Liste des abréviations

B_0 : champ magnétique statique

B_1 : champ radiofréquence

BET : (*méthode*) Brunaer, Emmett et Teller

BJH : (*méthode*) Baret, Jayne et Halenda

BMSD : Bulk Mediated Surface Diffusion

CTM : Cooperative Templating Mechanism

CPMG : (séquence) Carr-Purcell Meiboom-Gill

D : coefficient de diffusion translationnel

δ : déplacement chimique

FID : Free Induction Decay

g : gradients de champ internes

γ : rapport gyromagnétique

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

J : densité spectrale

\tilde{J} : densité spectrale normalisée

K : constante caractéristique d'un mécanisme de relaxation

M : aimantation nucléaire

MCM : Mobil Crystalline Materials

NLLS : Non Linear Least Squares

ν_0 : fréquence de résonance en Hz

ω : fréquence exprimée en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

PFG : (*séquence*) Pulsed Field Gradient

PGSE : (*séquence*) Pulsed Gradient Spin Echo

R_1 : vitesse de relaxation longitudinale

$R_{1\rho}$: vitesse de relaxation dans le repère tournant

R_2 : vitesse de relaxation transversale

rf : random fields

RF : radiofréquence

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMS : Root Mean Square

RMTD : Reorientation Mediated by Translational Displacements

SAXS : Small Angle X-Ray Scattering

T_1 : temps de relaxation longitudinale

$T_{1\rho}$: temps de relaxation dans le repère tournant

T_2 : temps de relaxation transversale

τ_c : temps de corrélation

Introduction

La relaxation de spin est une thématique importante en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les grandeurs auxquels cette technique donne accès, appelés temps de relaxation, permettent de mettre en évidence les phénomènes dynamiques existant à l'état liquide. Les expériences de RMN montrent que, lorsqu'un liquide est en état de confinement, les temps de relaxation peuvent devenir fortement dépendants de la valeur du champ magnétique statique B_0 et donc de la fréquence de mesure, traduisant ainsi l'existence éventuelle de mouvements moléculaires lents ou encore d'interactions entre la surface d'un solide et un fluide introduit à l'intérieur.

Pour caractériser les interactions et la mobilité moléculaires au sein de structures complexes, la relaxométrie RMN vise à déterminer les temps de relaxation dans une gamme de fréquence aussi large que possible et notamment à très basse fréquence où se manifestent les mouvements lents. L'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 (qui correspond à l'inverse du temps de relaxation longitudinale T_1 gouvernant le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire parallèle à B_0) en fonction de la fréquence de mesure est généralement représentée sous la forme de courbes de dispersion qui s'étendent de quelques kHz à plusieurs dizaines de MHz (40 MHz au plus et souvent 10 MHz), au moyen d'expériences réalisées sur des appareils appelés relaxomètres à champ cyclé.

Pour la première fois au laboratoire, les travaux présentés dans cette thèse sont entièrement dédiés à cette technique que nous avons décidé d'appliquer à l'étude de fluides introduits à l'intérieur de milieux poreux.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit de façon générale les milieux poreux et les propriétés physicochimiques qui les définissent. Nous verrons qu'il existe une variété incroyable de techniques RMN pouvant être appliquée aux milieux poreux pour caractériser aussi bien les propriétés structurales et texturales d'un matériau poreux que l'état dynamique d'un fluide confiné. Une introduction à la relaxométrie permettra de comprendre les mécanismes à l'origine des phénomènes de relaxation dont l'interprétation peut conduire aux propriétés structurales et dynamiques des molécules.

Dans le second chapitre, les systèmes ayant servi de support à l'étude de fluides en confinement sont présentés au travers des protocoles qui ont permis leur synthèse et des propriétés physicochimiques qu'ils possèdent. Les systèmes choisis sont de natures très différentes puisqu'ils concernent 1) des matériaux mésoporeux silicatés qui ont été hydratés dans le but d'étudier le comportement des molécules d'eau introduites à l'intérieur et 2) des organogels formés dans le toluène pour lesquels nous avons mené une étude du comportement dynamique du solvant à l'issue du processus de gélification. Pour mener à bien ces travaux et

caractériser au mieux la dynamique à l'intérieur de ces systèmes, des méthodes expérimentales originales ont été développées dans le but d'obtenir des courbes de dispersion couvrant une gamme de fréquence la plus étendue possible. Ces méthodes ont nécessité l'utilisation de plusieurs spectromètres, à savoir : un relaxomètre à champ cyclé dont la gamme de fréquences de mesure s'étend de 5 kHz à 10 MHz, un électroaimant à champ variable équipé pour des fréquences de résonance du proton allant de 8 MHz à 90 MHz et trois cryoaimants dont les fréquences de résonance du proton sont de 200, 300 et 400 MHz. Grâce à cet ensemble d'appareillages uniques dont dispose le laboratoire et à une méthode permettant d'exploiter la relaxation dans le repère tournant, les différentes expériences conduites ont permis d'effectuer des mesures de relaxométrie entre 0 et 400 MHz.

Les chapitres 3 et 4 sont ainsi consacrés à l'analyse des courbes de dispersion obtenues pour les deux systèmes. Nous verrons que celles-ci sont très complexes car elles résultent des effets de plusieurs mécanismes de relaxation et nécessitent par conséquent des procédures d'ajustement particulières. Une interprétation des paramètres issus des ajustements sera proposée pour chacun des systèmes.

Chapitre 1

Milieux poreux et Résonance Magnétique Nucléaire

Table des matières du Chapitre 1

1) Les milieux poreux	20
1.1) Description générale.....	20
1.2) Caractérisation des milieux poreux.....	22
1.2.1) Adsorption-désorption d'azote.....	23
1.2.1.1) <i>Détermination de la surface spécifique – méthode BET</i>	<i>24</i>
1.2.1.2) <i>Détermination de la taille des pores – méthode BJH.....</i>	<i>25</i>
1.2.2) Diffraction des rayons X aux petits angles – SAXS.....	26
1.2.3) Techniques RMN appliquées aux milieux poreux.....	27
1.2.3.1) <i>Relaxation RMN du proton 1H</i>	<i>27</i>
1.2.3.2) <i>Diffusion et Imagerie.....</i>	<i>28</i>
1.2.3.3) <i>Cryoporométrie RMN.....</i>	<i>29</i>
1.2.3.4) <i>RMN des autres noyaux.....</i>	<i>30</i>
2) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	31
2.1) Le champ magnétique en RMN	31
2.2) Relaxation de spin	33
2.2.1) Temps de relaxation	33
2.2.1.1) <i>Temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2.....</i>	<i>34</i>
2.2.1.2) <i>Temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans le repère tournant.....</i>	<i>35</i>
2.2.2) Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation	36
2.2.2.1) <i>Interaction avec un champ local</i>	<i>36</i>
2.2.2.2) <i>Interaction dipolaire</i>	<i>39</i>
2.2.3) Interprétation dynamique des densités spectrales normalisées	44
2.2.3.1) <i>Courbes de dispersion.....</i>	<i>44</i>
2.2.3.2) <i>Etat de l'art de la relaxométrie RMN.....</i>	<i>45</i>
Bibliographie du Chapitre 1.....	51

Ce chapitre est dédié aux généralités qui permettront la compréhension du travail présenté dans la suite de ce manuscrit.

La première partie est consacrée aux milieux poreux et à leurs domaines d'application. Les propriétés physico-chimiques de ces milieux sont présentées brièvement ainsi que les principales techniques permettant leur caractérisation.

La seconde partie s'intéresse à la Résonance Magnétique et Nucléaire (RMN) appliquée aux milieux poreux, qui est l'outil d'investigation majeur de ce mémoire. Les principes de la RMN du proton sont développés et une attention particulière est portée au phénomène de relaxation de spin.

Ce chapitre a pour objectif de faire comprendre comment la RMN, via la détermination des paramètres de relaxation, est utile pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux.

1) Les milieux poreux

1.1) Description générale

Les milieux poreux sont des matrices solides possédant des espaces vides interconnectés ou non à travers lesquels un fluide peut s'écouler. Les cavités, canaux ou interstices qui constituent ces milieux sont appelés pores et sont par définition plus profonds que larges. L'accessibilité d'un fluide au milieu poreux va dépendre de la taille des pores qui peut être classée, d'après les recommandations prévues par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), en trois catégories^[1] (Figure 1.1):

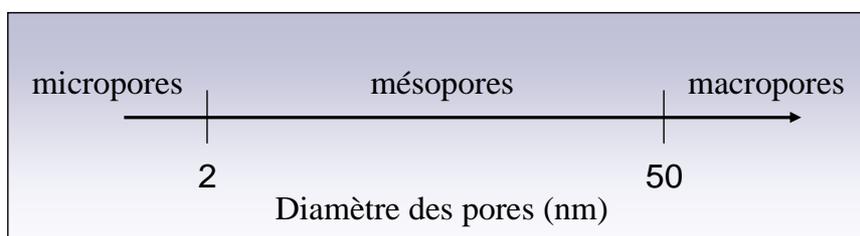


Figure 1.1 : Classification des pores en fonction de leur taille

A l'intérieur d'un solide, plusieurs types de pores, se différenciant par leur capacité à accueillir un fluide, peuvent coexister (Figure 1.2) : parmi eux, les pores fermés (*a*), isolés de leurs voisins et les pores ouverts (*b*, *c*, *d*), qui communiquent avec la surface externe des grains. L'observation des milieux poreux montre aussi que les pores se distinguent par leur forme qui peut être (pour ne citer que quelques exemples) cylindrique (*b*, *d*), sphérique, en fente ou en bouteille (*c*).

La description d'un milieu poreux peut s'avérer relativement complexe car il existe généralement, au sein de la même structure, une distribution de la taille et de la forme des pores, qui peuvent eux-mêmes être interconnectés ou non.

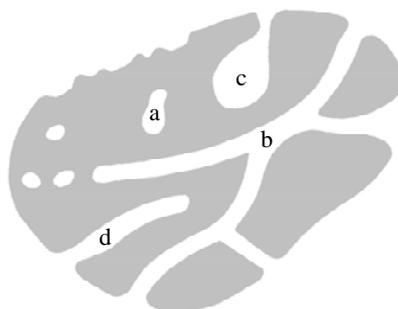


Figure 1.2 : Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux adaptée de ^[2]

D'un milieu poreux à un autre, le nombre, la taille ou encore la forme des pores est susceptible de varier, ce qui explique alors la grande diversité de structures poreuses naturelles ou artificielles observées et le nombre conséquent d'applications dont elles font l'objet.

La découverte de nouveaux matériaux poreux, au moyen du contrôle de leurs propriétés et de l'élaboration des techniques permettant leur caractérisation, n'a fait qu'accroître leurs applications dans des domaines variés^[3, 4, 5, 6].

En effet, dans le domaine industriel, les milieux poreux peuvent être utilisés dans les procédés d'adsorption pour le piégeage de molécules, de séparation où ils agissent comme des tamis moléculaires (dépollution des eaux, séparation de gaz dans les gisements), ou encore dans les procédés de catalyse (craquage de molécules en pétrochimie).

Les matériaux poreux tiennent également une place importante dans le domaine médical et pharmaceutique où ils permettent l'encapsulation de principes actifs et la restitution ciblée de médicaments.

Certains milieux poreux ont la capacité de remplir une ou plusieurs de ces fonctions. Parmi eux, l'exemple qui peut être cité est celui des zéolithes^[7], découvertes en 1756 par le minéralogiste Crönstedt. Les zéolithes sont des solides cristallins généralement aluminosilicatés. Elles sont constituées d'une suite de tétraèdres SiO_4^- et AlO_4^- liés entre eux par un atome d'oxygène commun, dont l'arrangement tridimensionnel va délimiter des cages, canaux ou cavités (*Figure 1.3*).

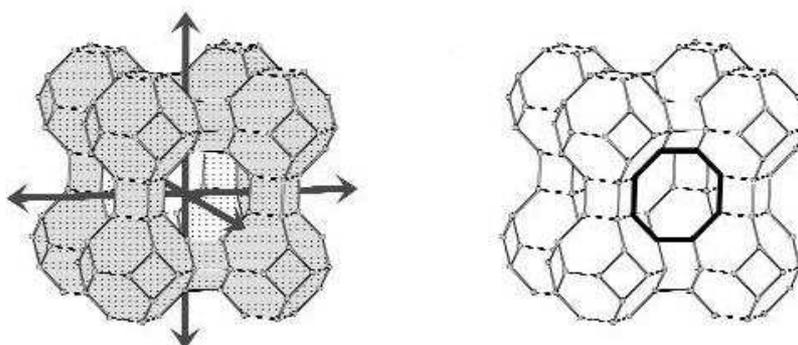


Figure 1.3 : Arrangement tridimensionnel (gauche) et cavité (droite) présents dans les zéolithes A^[8]

La présence de ces cages confère aux zéolithes des propriétés sélectives de taille et de forme, qui s'avèrent intéressantes dans l'industrie chimique et tout particulièrement dans le domaine de la catalyse^[9]. Mais les applications de ces solides poreux restent limitées car leur porosité n'excède pas 2 nm, limitant ainsi l'accès aux molécules de petite taille.

Pour qu'un milieu poreux soit attractif, la taille de ses pores doit pouvoir être modulée ou encore présentée une certaine homogénéité selon l'utilisation voulue, ce qui explique que la plupart des matériaux poreux soient généralement obtenus par voie de synthèse chimique.

Même si à l'état naturel les solides poreux ont un intérêt faible pour l'industrie du fait de leur hétérogénéité trop importante, ils font toutefois l'objet de recherches très approfondies dans le domaine de la géophysique^[10, 11, 12]. Grâce à la détermination de leurs propriétés texturales et hydrodynamiques, il est possible de comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation et ainsi de prédire leur évolution dans le temps et dans l'espace. Les études se rapportant aux milieux poreux naturels contribuent à l'amélioration des qualités environnementales (dépollution des sols) et de sécurité (construction de bâtiments) mais elles présentent également un intérêt économique dans la recherche par exemple de gisements de pétrole ou de réservoirs d'eau potable.

Qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, les milieux poreux possèdent de multiples fonctions. Pour qu'ils puissent répondre à des critères précis en vue d'une application, il a fallu développer des techniques capables de déterminer les propriétés structurales et texturales de ces milieux mais aussi, dans le cas où les matériaux poreux servent uniquement de support à une étude, des méthodes permettant de comprendre le comportement d'un fluide à l'intérieur des pores.

1.2) Caractérisation des milieux poreux

Cette partie concerne les méthodes expérimentales permettant de caractériser un milieu poreux. Il s'agit dans un premier temps de présenter uniquement les techniques qui ont été utilisées, dans le cadre de cette thèse, pour la détermination des propriétés structurales et texturales (voir Chapitre 2). Enfin, dans un second temps, les techniques RMN appliquées aux milieux poreux, leurs principes ainsi que les paramètres auxquels elles donnent accès, seront passées en revue.

1.2.1) Adsorption-désorption d'azote

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz.

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente^[1].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC^[13], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (Figure 1.4).

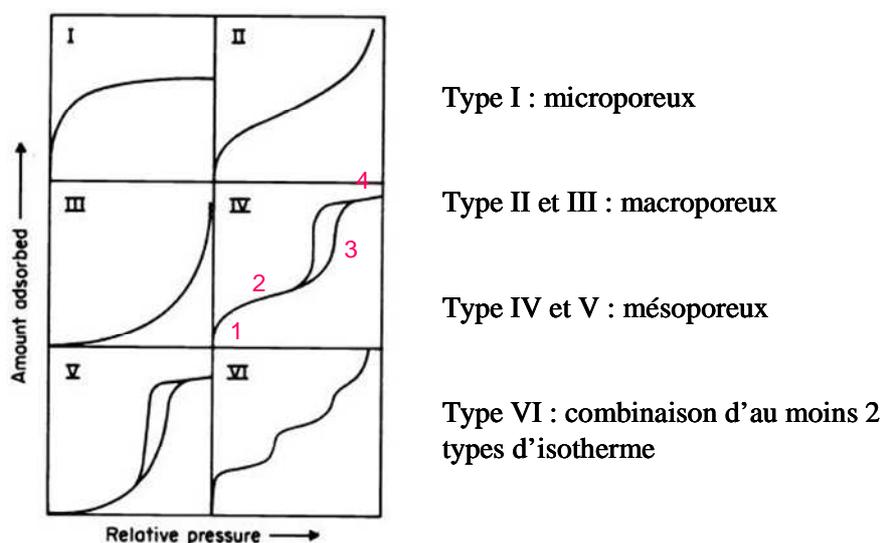


Figure 1.4 : Classification des isothermes d'adsorption

L'interprétation des isothermes d'adsorption physique se limite ici aux isothermes de type IV, rencontrées lors de ce travail.

Ces isothermes sont caractérisées aux pressions relatives faibles par la fixation de l'adsorbat sur les sites les plus actifs (1), puis par la formation de la monocouche de Langmuir (2). Aux pressions relatives plus élevées, l'adsorption devient de type multimoléculaire. Le volume

adsorbé augmente progressivement jusqu'à atteindre un saut de condensation capillaire (3), correspondant à la condensation du gaz sous forme liquide dans les pores. Enfin lorsqu'il n'y a plus d'espace libre, un palier de saturation apparaît (4). La désorption d'azote se fait à des pressions relatives plus faibles que l'adsorption, traduisant ce phénomène par une hystérésis.

1.2.1.1) Détermination de la surface spécifique – méthode BET

Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (Figure 1.5).

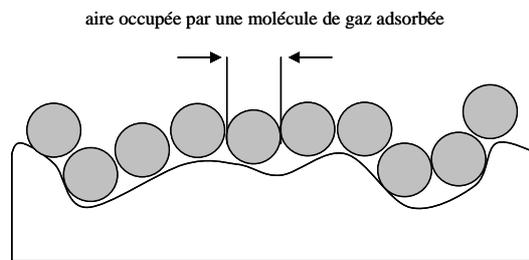


Figure 1.5 : Formation de la monocouche sur la surface du solide

La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($16,2\text{\AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} Na\sigma \quad (1.1)$$

Avec V_m : volume de la monocouche

V_{mol} : volume molaire du gaz

Na : nombre d'Avogadro

σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller)^[14] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (1.2)$$

Avec V : volume adsorbé à la pression P
 V_m : volume de la monocouche
 P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant
 C : constante

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (1.2) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives $P/P_0 \leq 0,3$ avant la condensation capillaire).

Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

1.2.1.2) Détermination de la taille des pores – méthode BJH

Le diamètre des pores est obtenu à l'aide de la méthode BJH (Barett, Jayne et Halenda)^[15], fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Ce modèle repose sur l'équation de Kelvin, dont la forme simplifiée est la suivante :

$$(r_p - t) = \frac{2\gamma W_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (1.3)$$

Avec r_p : rayon du pore
 t : épaisseur d'une couche adsorbée
 γ : tension superficielle
 W_m : volume molaire de l'adsorbant liquide

Connaissant le rayon d'un pore, la méthode BJH donne accès, à partir de procédures itératives appliquées à la branche d'adsorption de l'isotherme, à la distribution de la taille des pores.

1.2.2) Diffraction des rayons X aux petits angles – SAXS

La diffraction des rayons X aux petits angles (*SAXS – Small Angle X-Ray Scattering*) est une technique non-destructive, généralement utilisée dans l'étude des paramètres structuraux de milieu poreux, notamment pour déterminer l'arrangement géométrique des pores. Cette technique s'applique aux systèmes présentant un arrangement périodique dont la périodicité est supérieure à plusieurs nanomètres^[2].

L'expérience est basée sur l'émission de photons qui vont interagir avec les électrons de la matière. La diffraction du faisceau de photons va alors fournir des informations sur les fluctuations de densité électronique à l'intérieur du matériau. Celles-ci se traduisent, sur les diffractogrammes obtenus, par l'observation de raies d'intensité décroissante, appelées pics de Bragg dont l'espacement est spécifique de la structure étudiée.

A partir de la position des pics de Bragg, la distance de répétition entre les plans de diffraction est obtenue en appliquant la loi de Bragg :

$$2d_{\text{Bragg}} \sin \theta = n\lambda \quad (1.4)$$

Avec d_{Bragg} : distance entre deux plans réticulaires

θ : demi-angle de diffraction

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X

En effectuant le rapport des distances de répétition, il est possible de déterminer la symétrie selon laquelle un matériau poreux est organisé.

Les pics de Bragg, obtenus après une expérience de diffraction des rayons X aux petits angles, proviennent d'une organisation à des échelles beaucoup plus élevées que celles séparant les atomes. Les distances de répétition sont elles-mêmes grandes, ce qui explique, au vu de la loi de Bragg, que les angles de diffraction soient petits et que, dans le montage expérimental utilisé, la distance entre l'échantillon et le détecteur soit suffisamment importante pour pouvoir détecter le faisceau diffracté (*Figure 1.6*).

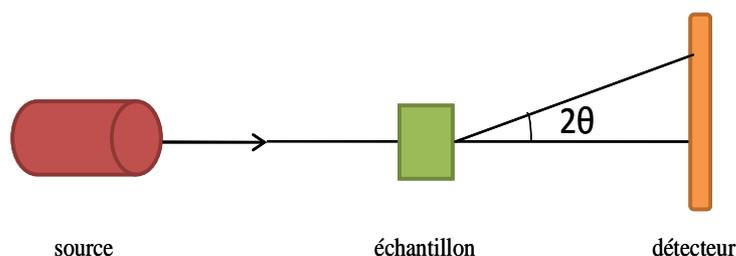


Figure 1.6 : Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X aux petits angles

1.2.3) Techniques RMN appliquées aux milieux poreux

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une spectroscopie non-destructive et non-invasive particulièrement adaptée à l'étude des milieux poreux. Elle permet de déterminer les propriétés structurales et texturales de matériaux mais aussi de caractériser l'état d'un fluide confiné dans les pores^[16].

Les paragraphes suivants présentent de façon générale le principe des méthodes RMN les plus couramment utilisées pour l'étude des milieux poreux et les paramètres que ces expériences fournissent.

1.2.3.1) Relaxation RMN du proton 1H

La relaxation RMN du proton est une technique fréquemment appliquée aux structures poreuses. Elle est généralement utilisée pour l'étude des fluides à l'intérieur des pores et plus précisément pour l'étude de la dynamique des molécules influencées par les interactions avec la surface. Le choix du proton (dont l'abondance naturelle vaut 99,99%) comme noyau d'intérêt garantit l'application de la RMN à de nombreux milieux poreux, via des méthodes expérimentales faciles à mettre en œuvre.

Ces méthodes expérimentales visent généralement à mesurer les temps de relaxation RMN, qui correspondent au retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire après avoir subi une perturbation (voir section 2.2.1). La détermination de ces paramètres RMN, sensibles au confinement des molécules dans les pores, permet de caractériser à la fois des propriétés liées à la géométrie du milieu étudié, comme par exemple la distribution de la taille des pores, et des propriétés de surface, telles que la relaxivité de surface (vitesse de relaxation à la surface

des pores) ou encore la mouillabilité (affinité d'un solide poreux vis-à-vis d'un fluide) [17, 18, 19].

Une version plus poussée est la relaxométrie RMN^[20, 21] qui consiste à mesurer les temps de relaxation en fonction du champ magnétique statique ou encore par analogie en fonction de la fréquence de résonance du proton. Grâce à des appareillages adaptés, il est possible de sonder des domaines de fréquence allant de quelques kHz à plusieurs centaines de MHz. La dispersion des temps de relaxation en fonction de la fréquence d'observation permet de caractériser la dynamique moléculaire c'est-à-dire de déterminer la nature des mouvements résultant d'interactions entre les molécules et la surface du solide.

1.2.3.2) Diffusion et Imagerie

Pour caractériser la structure des milieux poreux et les propriétés de transport des fluides confinés, de nombreuses séquences d'imagerie et de diffusion RMN se développent depuis une vingtaine d'années sur la base de l'utilisation des gradients de champ^[22].

Les méthodes à gradient de champ pulsé PFG (*Pulsed Field Gradient*) permettent de déterminer la géométrie d'un milieu poreux en mesurant le coefficient d'auto-diffusion des molécules dont les mouvements sont restreints^[23]. Une des techniques les plus communes utilisant des gradients de champ magnétique statique est l'expérience PGSE (*Pulsed Gradient Spin Echo*)^[24]. En suivant la variation du coefficient effectif de diffusion en fonction de l'intervalle de diffusion Δ , l'expérience peut conduire à la détermination de la taille des pores ou de la tortuosité (caractère non rectiligne des canaux dans un pore).

Pour obtenir une image par Résonance Magnétique, les gradients de champ sont appliqués dans les trois directions X, Y et Z de l'espace, par un procédé de marquage spatial. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la dimension des pores dès lors que la porosité du milieu étudié est supérieure à une dizaine de micromètres. La résolution d'une image sera d'autant meilleure que les gradients utilisés seront intenses.

Ces techniques s'appliquent très bien aux milieux poreux « modèles » mais pour les « vrais » matériaux poreux, présentant généralement une certaine hétérogénéité, la qualité des mesures peut être affectée par des différences de susceptibilité magnétique à l'intérieur même de l'échantillon. Pour remédier à ces problèmes, il faut alors avoir recours à une méthode

n'impliquant non pas des gradients de champ magnétique statique mais des gradients de champ radiofréquence. Cette méthode, développée au laboratoire^[25-26-27], permet de s'affranchir facilement des artéfacts mentionnés précédemment.

1.2.3.3) Cryoporométrie RMN

La cryoporométrie RMN^[28-29] s'appuie sur le fait que les propriétés physiques d'un liquide confiné sont différentes de celles d'un liquide libre ne subissant aucune contrainte (*bulk liquid*)^[30]. Le but de cette méthode, développée par Strange et al.^[31], est de s'intéresser à l'abaissement du point de fusion qui est, d'après l'équation de Gibbs-Thomson, inversement proportionnel à la taille des pores :

$$\Delta T_m = T_m - T_m(x) = \frac{k}{x} \quad (1.5)$$

Avec T_m : point de fusion du liquide libre

$T_m(x)$: point de fusion du liquide confiné dans un pore de diamètre x

k : constante

D'un point de vue expérimental, l'idée consiste à refroidir un échantillon contenant le solide poreux jusqu'à ce que le liquide (généralement de l'eau ou du cyclohexane) saturant les pores soit gelé. L'échantillon est ensuite chauffé progressivement et l'intensité du signal RMN correspondant au volume V de glace fondue est enregistrée en fonction de la température.

A une température T donnée, V représente le volume de liquide contenu dans les pores dont les dimensions n'excèdent pas x (*cf. équation (1.5)*). En augmentant la température de dT , le volume total augmente de dV et correspond alors au volume de liquide dans les pores de dimensions inférieures ou égales à $x+dx$. La distribution de la taille des pores dV/dx est ainsi obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{k}{x^2} \frac{dV}{dT} = \frac{k}{x^2} \frac{dI_{RMN}}{dT} \quad (1.6)$$

Où I_{RMN} représente l'intensité du signal RMN.

1.2.3.4) RMN des autres noyaux

RMN solide du ^{29}Si

La surface spécifique, qui est une propriété importante notamment pour les procédés de catalyse et d'adsorption, dépend de la chimie de surface d'un milieu poreux. Dans le cas de la surface des matériaux silicatés, l'atome de silicium peut être lié à une ou plusieurs fonctions hydroxyles, donnant ainsi naissance à des groupements silanols. Le nombre et la nature de ces groupements conditionnent les phénomènes d'adsorption à la surface dans la mesure où ils sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les molécules incluses dans le milieu.

L'outil de choix pour obtenir des informations sur ces groupements est la RMN en phase solide du ^{29}Si ^[32-33]. Cette technique est sensible à l'environnement chimique des atomes de silicium en surface. Elle va permettre de distinguer les atomes de silicium impliqués dans les ponts siloxanes Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), dans les silanols Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) et dans les silanols Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$) et de ce fait d'évaluer quantitativement la concentration des fonctions hydroxyles à la surface, qui conditionnent les propriétés physicochimiques du milieu.

RMN du ^{129}Xe

L'atome de xénon, de par son petit diamètre (4,4Å), est particulièrement adapté pour l'étude des micropores à l'intérieur desquels il peut se loger. Le nuage électronique de cet élément est très polarisable, ce qui rend son déplacement chimique très sensible à la moindre modification de son environnement.

Il est possible, par conséquent, d'établir à partir des spectres RMN du ^{129}Xe ^[34-35], des corrélations entre le déplacement chimique et les dimensions du site (taille du pore) où se situe l'atome de xénon.

Les différentes techniques faisant appel à la RMN, présentées ci-dessus, montrent combien le champ d'application de cette spectroscopie est vaste.

Dans ce manuscrit dédié à l'étude de la dynamique de fluides dans les milieux poreux, la relaxation RMN du proton ^1H est la technique d'investigation qui a été privilégiée. La seconde partie de ce chapitre lui est par conséquent dédiée. La théorie de la RMN appliquée au proton ainsi que les mécanismes responsables de la relaxation de spin y sont exposés.

2) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Depuis sa découverte en 1945, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a connu des développements considérables, lui conférant un champ large et varié d'applications. Cette technique spectroscopique non-destructive est devenue un outil de choix pour l'étude de composés à l'état liquide ou solide.

Dans cette partie, l'intérêt portera essentiellement sur une thématique importante en Résonance Magnétique Nucléaire : la relaxation de spin dont l'interprétation des paramètres peut conduire à des informations structurales mais aussi mener à la compréhension des phénomènes dynamiques moléculaires.

Les travaux menés pour la rédaction de ce manuscrit ont fait appel à des techniques RMN impulsives appliquées au proton, possédant un spin $1/2$.

2.1) Le champ magnétique en RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire est devenue un moyen d'investigation incontournable pour l'étude de molécules. Pour résoudre des structures moléculaires de plus en plus complexes, il a fallu équiper les spectromètres d'aimants supraconducteurs capables de générer un champ magnétique statique aussi élevé qu'homogène.

Lors d'une expérience de RMN, le champ magnétique statique B_0 joue un rôle essentiel en orientant les spins parallèlement ou antiparallèlement, assurant ainsi la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques. L'excès de spins orientés parallèlement au champ magnétique statique se traduit par l'apparition d'une aimantation nucléaire macroscopique M_0 alignée avec B_0 . Celle-ci peut être écartée de sa position d'équilibre au moyen d'une perturbation correspondant à l'application d'impulsions radiofréquences (RF) générées par un champ magnétique B_1 perpendiculaire au champ magnétique statique B_0 . L'aimantation nucléaire peut ainsi être manipulée à volonté. Elle peut être inversée (impulsion à 180° ou π), ne donnant lieu à aucun signal ou encore être amenée dans le plan de mesure perpendiculaire à B_0 (impulsion à 90° ou $\pi/2$) où l'amplitude du signal RMN enregistré aux bornes de la bobine de détection sera maximale.

A l'issue de la perturbation, l'aimantation nucléaire est animée d'un mouvement de précession autour de B_0 à la fréquence de Larmor ou de résonance ν_0 :

$$\nu_0 = \gamma(1 - \sigma) \frac{B_0}{2\pi} \quad (1.7)$$

Avec γ : rapport gyromagnétique du noyau considéré

σ : coefficient d'écran

Le facteur $(1 - \sigma)$ traduit l'effet perturbateur du nuage électronique local qui modifie légèrement la valeur du champ B_0 au niveau de chaque noyau. Ceci conduit, par conséquent, à la différenciation des fréquences de résonance en fonction du groupement chimique auquel appartient un noyau considéré. Cet effet, connu sous le nom de déplacement chimique, fait de la RMN une méthode d'analyse structurale puissante dans la mesure où la position des massifs ainsi que leur structure fine (liée aux couplages J) peuvent être corrélés à la nature des différents groupements chimiques. C'est pour ces raisons, dans le but d'augmenter la résolution spectrale (dispersion en déplacement chimique) et la sensibilité (proportionnelle à $\gamma^3 B_0^2$), que la nécessité de travailler avec un champ magnétique statique intense et homogène est devenue évidente.

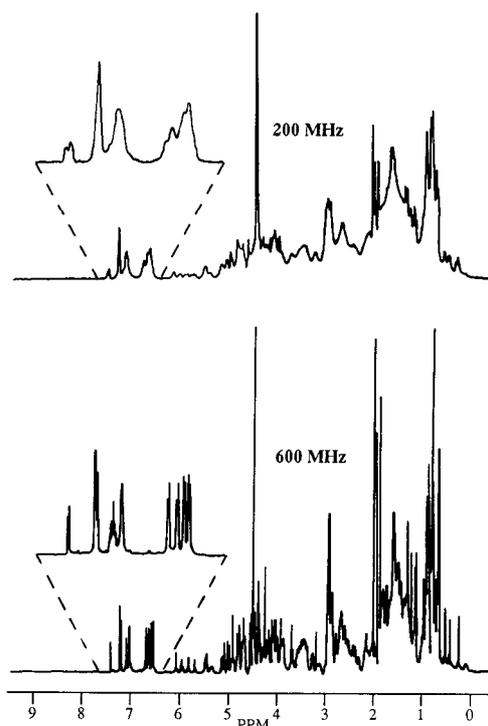


Figure 1.7 : Spectre protonique d'une petite protéine (60 résidus) obtenu à 200 MHz (haut) et 600 MHz (bas) adapté de ^[36]

Grâce à l'utilisation de champs intenses, les spectres RMN sont susceptibles de fournir quantité d'informations et la détermination de structures moléculaires complexes, comme celles des protéines, est facilitée (*Figure 1.7*). Malgré tout, à haut champ, certaines informations restent inaccessibles.

En effet, c'est aux faibles valeurs de champ magnétique, que les phénomènes dynamiques se manifestent essentiellement. Les paramètres de relaxation de spin, qui sont liés aux paramètres dynamiques, peuvent dépendre fortement de la valeur du champ magnétique statique et le suivi de leur évolution en fonction de B_0 (ou de manière équivalente en fonction de la fréquence de mesure) peut être un moyen efficace de caractérisation.

Pour mettre en évidence ces phénomènes dynamiques apparaissant à bas champ, la relaxométrie RMN, développée il y a plus de vingt ans, permet, en s'affranchissant des problèmes de sensibilité, de déterminer les paramètres de relaxation en fonction de la fréquence de mesure. C'est autour de cette technique, des paramètres auxquelles elle donne accès et de leur interprétation que s'articule l'ensemble du travail présenté dans ce manuscrit.

2.2) Relaxation de spin

2.2.1) Temps de relaxation

En Résonance Magnétique Nucléaire, la relaxation de l'aimantation de spin^[36, 37, 38] correspond à l'ensemble des phénomènes qui ramène l'aimantation vers sa position d'équilibre après l'avoir préalablement perturbée.

Pour comprendre le retour à l'équilibre de l'aimantation après l'avoir perturbée, un repère d'axe z colinéaire à la direction du champ magnétique statique B_0 est généralement défini.

Lorsque l'aimantation est écartée de sa position d'équilibre, après avoir été soumise à une induction B_1 perpendiculaire à B_0 , la projection du vecteur aimantation laisse apparaître une composante M_z dirigée selon l'axe z , qualifiée d'aimantation longitudinale et une composante $M_{x,y}$ contenue dans le plan (x, y) , dite aimantation transversale (*Figure 1.8*).

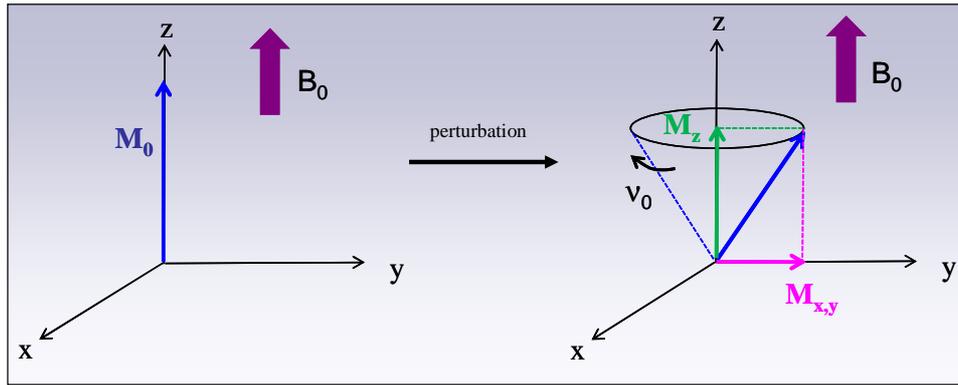


Figure 1.8 : Aimantation nucléaire à l'équilibre (gauche) et précession à la fréquence de Larmor ν_0 après perturbation, décomposition de l'aimantation nucléaire (droite)

Le retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation nucléaire est assuré par la disparition de l'aimantation transversale dans le plan (x, y) et la reconstruction de l'aimantation longitudinale selon l'axe z . Ces deux processus sont totalement disjoints et sont respectivement caractérisés par deux constantes de temps : le temps de relaxation longitudinale T_1 (*spin-lattice relaxation time*) et le temps de relaxation transversale T_2 (*spin-spin relaxation time*) dont les valeurs peuvent s'étendre de quelques millisecondes à plusieurs dizaines de secondes.

2.2.1.1) Temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2

L'évolution des composantes de l'aimantation nucléaire en fonction des temps de relaxation qui les gouvernent peut être décrite par les équations phénoménologiques de Bloch^[39] :

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x,y}}{dt} &= -\frac{1}{T_2} M_{x,y} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{1}{T_1} (M_z - M_0) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Avec M_0 : aimantation à l'équilibre

Pour comprendre comment s'effectue le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire, il faut se placer dans le cas où l'aimantation a été basculée le long de l'axe x du repère tournant. En tenant compte des conditions initiales suivantes : $M_x(0) = M_0$, $M_y(0) = 0$, $M_z(0) = 0$, la résolution des équations différentielles (1.8) conduit à :

$$\begin{aligned}
 M_{x,y}(t) &= M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\
 M_z(t) &= M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right]
 \end{aligned}
 \tag{1.9}$$

Les trois composantes de l'aimantation nucléaire évoluent de façon exponentielle et le processus de retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire devient alors explicite. En effet, lorsque t tend vers l'infini, l'aimantation nucléaire a retrouvé sa valeur d'équilibre M_0 (typiquement pour un temps t supérieur à $5T_1$) et toute aimantation transversale (M_x et M_y) a disparu.

Il est important de noter qu'en réalité les composantes selon x et y de l'aimantation nucléaire ne décroissent pas selon le « véritable » temps de relaxation transversale T_2 (*ceci rend la mesure de T_2 particulièrement délicate. Ce point sera détaillé au Chapitre 2 lors de la mise en œuvre des méthodes expérimentales visant à déterminer T_2*). En effet, il apparaît un temps de relaxation transversale effectif T_2^* , inférieur à T_2 , résultant des inhomogénéités du champ B_0 :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \text{inhomogénéités } B_0
 \tag{1.10}$$

2.2.1.2) Temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans le repère tournant

Pour s'affranchir des inconvénients liés à la mesure de T_2 , il est possible d'avoir recours à la détermination d'un autre temps de relaxation : le temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans le repère tournant dont la valeur est très proche du (sinon identique au) temps de relaxation transversale^[40].

Le temps de relaxation $T_{1\rho}$ caractérise la disparition de l'aimantation nucléaire, qui après application d'un champ radiofréquence suffisamment intense, est verrouillée (spin-lockée) le long de celui-ci. Un avantage immédiat dans la détermination de ce temps de relaxation tient au fait qu'il n'y a pas de précession durant la période où l'aimantation évolue (ceci se traduit, entre autres, par l'absence de modulation liée aux éventuels couplages scalaires J).

L'étude des temps de relaxation en RMN présente un intérêt majeur car ils peuvent directement être liés aux propriétés structurales mais aussi dynamiques des molécules. En effet, les mouvements moléculaires, qu'ils soient rotationnels ou translationnels, ont une incidence sur la relaxation de spin. En interprétant ces paramètres, il est possible de mettre en évidence les mécanismes responsables des phénomènes de relaxation et de caractériser ainsi la force et le type des interactions qui s'exercent sur les molécules au sein d'un échantillon.

2.2.2) Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation

2.2.2.1) Interaction avec un champ local

Il a été montré précédemment que l'application d'un champ radiofréquence, dont la fréquence est proche de la résonance, est susceptible d'agir sur l'aimantation nucléaire. Pour expliquer le processus de retour à l'équilibre, il est possible d'imaginer qu'il existe, au sein même de l'échantillon, des champs locaux issus des mouvements aléatoires des molécules et des interactions subies par les spins (*random fields (rf)*). Ces champs locaux fluctuants vont, à l'inverse d'un champ radiofréquence, induire des transitions afin de ramener cette fois-ci l'aimantation nucléaire vers sa position d'équilibre.

Pour avoir un effet semblable à B_1 , un champ local (noté $\vec{b}(t)$) doit dépendre du temps et présenter une certaine cohérence temporelle (possibilité de prévoir sa valeur à un instant t connaissant sa valeur à $t = 0$) qui peut être évaluée au moyen d'une fonction de corrélation :

$$\overline{b(t)b(0)} \neq 0 \quad (1.11)$$

Comme cette fonction reflète les propriétés de mémoire, elle est bien entendu nulle si le champ local ne se « souvient » pas de ce qu'il était à l'instant zéro. Pour savoir si cette fonction de corrélation est effective à une fréquence $\nu = \omega/2\pi$, il faut alors procéder à sa transformée de Fourier, qui conduit à une grandeur $J(\omega)$, appelée densité spectrale, qui permet de quantifier l'efficacité du mécanisme de relaxation :

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} \overline{b(t)b(0)} \exp(-i\omega t) \quad (1.12)$$

Dans le cas où les réorientations des molécules (assimilées à des sphères) sont isotropes, $\overline{b(t)b(0)}$ s'écrit sous la forme $\overline{b^2} \exp(-t/\tau_c)$ ^[41]. τ_c , appelé temps de corrélation, correspond au temps nécessaire à une molécule pour se réorienter d'un radian et vaut $1/6D_r$ où D_r , le coefficient de diffusion rotationnelle, est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi a^3 \eta} \quad (1.13)$$

Avec k_B : constante de Boltzmann

T : température absolue

a : rayon d'une molécule dont la symétrie est supposée sphérique

η : viscosité

Pour les mouvements caractérisés par un seul temps de corrélation, la transformée de Fourier de (1.12) conduit à la densité spectrale normalisée $\tilde{J}(\omega)$ dont l'expression la plus simple est une fonction lorentzienne du type :

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (1.14)$$

La réorientation des petites molécules (par exemple l'eau) est généralement caractérisée par des temps de corrélation courts (de l'ordre de la ps) tels que le terme $\omega^2 \tau_c^2$ est négligeable devant 1. La densité spectrale est alors indépendante de la fréquence (*Figure 1.9*) et vaut $2\tau_c$. Cette situation est qualifiée de rétrécissement extrême (*extreme narrowing*). Lorsque les temps de corrélation sont suffisamment grands pour être en dehors du rétrécissement extrême (dans le cas de molécules de taille importante libres en solution comme les protéines ou dans le cas de molécules en milieu confiné), les densités spectrales deviennent dépendantes de la fréquence de mesure. Pour le proton ^1H (qui est le noyau d'intérêt dans le cadre de cette thèse), cette dépendance peut s'observer dans une gamme de fréquence très large allant du champ terrestre à plusieurs centaines de MHz. Un des objectifs principaux du travail présenté dans ce mémoire est de montrer que, précisément dans des situations comme celles-ci, la relaxation de spin apporte beaucoup d'informations sur les mouvements moléculaires.

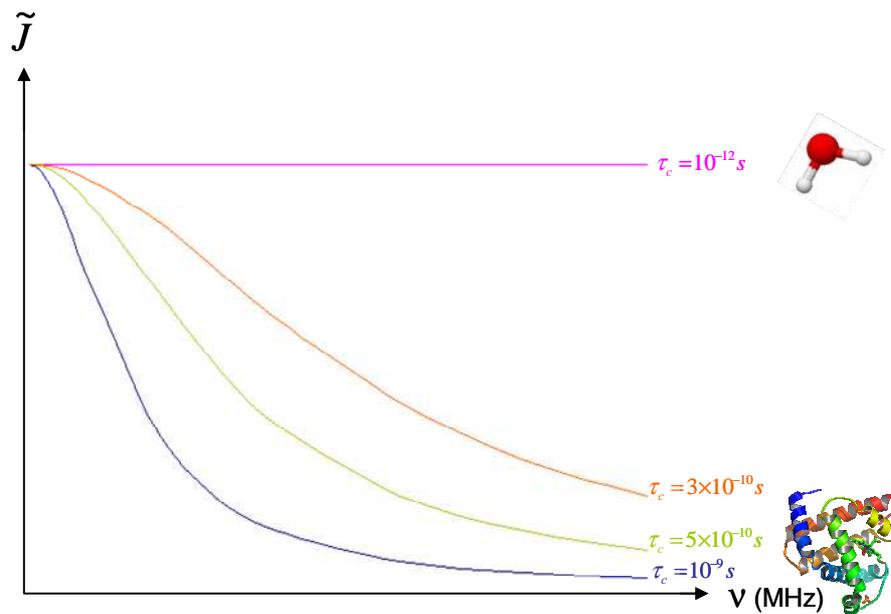


Figure 1.9 : Evolution de la densité spectrale normalisée \tilde{J} (normée à 1 pour $\omega=0$) en fonction de la fréquence ν pour des temps de corrélation τ_c caractéristiques de la réorientation de molécules de tailles différentes

Un des aspects fondamentaux à retenir ici est que toute vitesse de relaxation, correspondant à l'inverse du temps de relaxation, peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de densités spectrales données par (1.14). En faisant l'hypothèse que les champs locaux sont bien à l'origine du mécanisme de relaxation, les équations de Bloch peuvent être retrouvées de sorte que les temps de relaxation T_1 , T_2 et $T_{1\rho}$ s'expriment selon des fonctions de densité spectrale.

A partir de l'équation gouvernant l'évolution d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ soumis à un champ local \vec{b} :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{b} \quad (1.15)$$

Et à l'aide de calculs fondés sur la méthode des perturbations dépendant du temps^[36], l'équation d'évolution de la composante selon z de l'aimantation nucléaire est donnée par :

$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0) \left[\gamma^2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} (\overline{b_x(t)b_x(0)} + \overline{b_y(t)b_y(0)}) \exp(-i\omega_0 t) dt \right] \quad (1.16)$$

En identifiant $1/T_1$ à la quantité en facteur de $-(M_z - M_0)$ dans (1.16) qui n'est autre que l'équation de Bloch (1.8), les temps de relaxation s'écrivent, dans le cas de phénomènes de relaxation dus aux champs aléatoires :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1} \right)^{rf} &= (R_1)^{rf} = 2\gamma^2 \tilde{J}_{rf}(\omega_0) \\ \left(\frac{1}{T_2} \right)^{rf} &= (R_2)^{rf} = \gamma^2 [\tilde{J}_{rf}(\omega_0) + \tilde{J}_{rf}(0)] \\ \left(\frac{1}{T_{1\rho}} \right)^{rf} &= (R_{1\rho})^{rf} = \gamma^2 [\tilde{J}_{rf}(\omega_0) + \tilde{J}_{rf}(\omega_1)] \end{aligned} \quad (1.17)$$

R_1 , R_2 et $R_{1\rho}$ sont les vitesses de relaxation, correspondant respectivement à l'inverse des temps de relaxation T_1 , T_2 et $T_{1\rho}$. En écrivant les vitesses de relaxation sous la forme de combinaisons linéaires de densités spectrales, la dépendance de ces paramètres de relaxation vis-à-vis de la fréquence de résonance apparaît clairement.

2.2.2.2) Interaction dipolaire

L'approche considérant les champs aléatoires responsables des phénomènes de relaxation reste tout à fait valable lorsque le système peut être approximé à un seul spin $1/2$, possédant deux niveaux énergétiques. Cependant, lorsque deux spins $1/2$ A et X sont en interaction, la situation est plus délicate car il faut cette fois tenir compte de quatre niveaux énergétiques et les densités spectrales doivent par conséquent être fonction des fréquences correspondant à ces transitions : ω_A et ω_X pour les transitions à un quantum, $(\omega_A - \omega_X)$ pour les transitions à zéro quantum et $(\omega_A + \omega_X)$ pour celles à deux quanta (*Figure 1.10*).

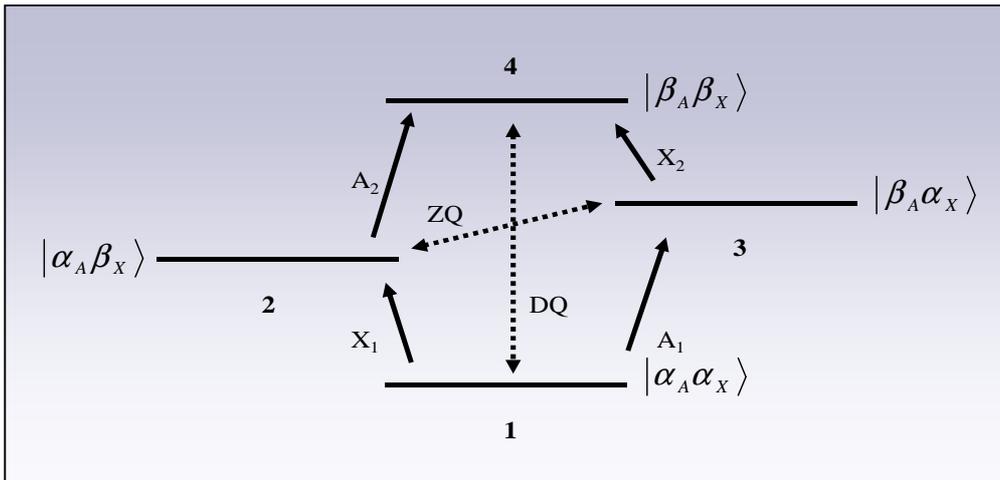


Figure 1.10 : Diagramme énergétique pour un système de deux spins $\frac{1}{2}$ A et X, α et β représentent les fonctions de spin, les flèches pleines correspondent aux transitions à un quantum physiquement observées et les flèches en pointillés aux transitions à zéro quantum et deux quanta

L'énergie correspondant à l'interaction dipolaire directe entre les dipôles magnétiques μ_A et μ_X (Figure 1.11) associés respectivement aux spins A et X est donnée par :

$$E_{dip} = \frac{\mu_A \cdot \mu_X}{r^3} - 3 \frac{(\mu_A \cdot r)(\mu_X \cdot r)}{r^5} = \frac{\mu_A \mu_X}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.18)$$

Avec r : distance entre les deux dipôles

θ : angle définissant l'orientation de \vec{r} par rapport au champ magnétique statique B_0

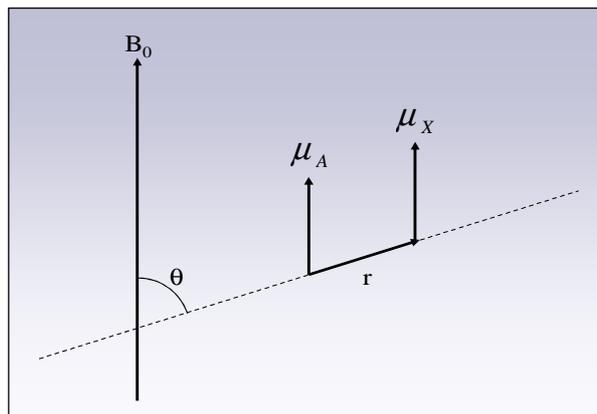


Figure 1.11 : Interaction dipolaire entre les moments magnétiques μ_A et μ_X séparés d'une distance r

Il résulte de l'équation (1.18) plusieurs observations :

- Pour des mouvements supposés isotropes, la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ est égale à $1/3$, si bien que les interactions dipolaires ne sont à l'origine d'aucun éclatement sur le spectre RMN.

- Au niveau de chaque spin, l'interaction dipolaire, dans le cas d'une modulation par les mouvements intramoléculaires, est en $1/r^3$. Les fonctions de corrélation, et par extension les vitesses de relaxation, dépendent ainsi de la quantité $1/r^6$ (possibilité d'évaluer la proximité entre deux spins).

Dans le cas d'interactions dipolaires entre deux spins A et X, les équations de Bloch ne suffisent plus pour décrire l'évolution de l'aimantation nucléaire car toute modification de l'aimantation de A entraîne nécessairement une modification de l'aimantation de X, et inversement. Par conséquent, il faut introduire un terme (une vitesse) de relaxation croisée correspondant au couplage entre les aimantations de A et X^[36].

Ce phénomène de couplage entre les aimantations longitudinales de A et X est décrit par les équations de Solomon^[42] qui peuvent être exprimées comme suit :

$$\begin{aligned}\frac{dI_z^A}{dt} &= -R_1^A (I_z^A - I_{\acute{e}q}^A) - \sigma (I_z^X - I_{\acute{e}q}^X) \\ \frac{dI_z^X}{dt} &= -R_1^X (I_z^X - I_{\acute{e}q}^X) - \sigma (I_z^A - I_{\acute{e}q}^A)\end{aligned}\quad (1.19)$$

Avec σ : vitesse de relaxation croisée

$I_{\acute{e}q}$: aimantation à l'équilibre

R_1^A et R_1^X sont les vitesses spécifiques de relaxation longitudinale des spins A et X et s'expriment selon :

$$\begin{aligned}R_1^A &= (R_1^A)_{dip} + (R_1^A)_{autres} \\ (R_1^A)_{dip} &= K_{AX} \left[\underset{\substack{\uparrow \\ \text{DQ}}}{6\tilde{J}(\omega_A + \omega_X)} + 3\underset{\substack{\uparrow \\ \text{1Q}}}{\tilde{J}(\omega_A)} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{ZQ}}}{\tilde{J}(\omega_A - \omega_X)} \right]\end{aligned}\quad (1.20)$$

« autres » correspond à d'autres mécanismes de relaxation éventuels (anisotropie de déplacement chimique, interaction de spin-rotation, relaxation scalaire de deuxième espèce..).

La vitesse de relaxation croisée longitudinale σ a une origine purement dipolaire et vaut :

$$\sigma = K_{AX} \left[\underset{\substack{\uparrow \\ \text{DQ}}}{6\tilde{J}(\omega_A + \omega_X)} - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{ZQ}}}{\tilde{J}(\omega_A - \omega_X)} \right] \quad (1.21)$$

Dans les équations (1.20) et (1.21), les vitesses de relaxation sont exprimées en fonction des densités spectrales normalisées et de K_{AX} , un coefficient reflétant la nature de l'interaction dipolaire qui s'écrit lorsqu'elle est intramoléculaire :

$$K_{AX} = \left(\frac{1}{20} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\gamma_A \gamma_X \hbar}{r_{AX}^3} \right)^2 \quad (1.22)$$

Avec μ_0 : permittivité du vide

\hbar : constante de Planck divisée par 2π

γ : rapport gyromagnétique

r : distance entre les spins A et X

A partir des mêmes méthodes, la contribution dipolaire aux vitesses de relaxation transversale $(R_2^A)_{dip}$ et dans le repère tournant $(R_{1\rho}^A)_{dip}$ peut être évaluée :

$$\begin{aligned} (R_2^A)_{dip} &= K_{AX} \left[3\tilde{J}(\omega_A + \omega_X) + \frac{3}{2}\tilde{J}(\omega_A) + 3\tilde{J}(\omega_X) + \frac{1}{2}\tilde{J}(\omega_A - \omega_X) + 2\tilde{J}(0) \right] \\ (R_{1\rho}^A)_{dip} &= K_{AX} \left[3\tilde{J}(\omega_A + \omega_X) + \frac{3}{2}\tilde{J}(\omega_A) + 3\tilde{J}(\omega_X) + \frac{1}{2}\tilde{J}(\omega_A - \omega_X) + 2\tilde{J}(2\omega_1) \right] \end{aligned} \quad (1.23)$$

Interaction dipolaire homonucléaire

Si les spins A et X constituent un système homonucléaire soumis à des impulsions non sélectives, les spins sont dits équivalents (la terminologie « like spins » est souvent utilisée) et

$$\omega_A = \omega_X = \omega_0.$$

En se référant aux équations de Solomon, l'expression de la vitesse de relaxation longitudinale homonucléaire $R_1^{\text{hom}o}$ est obtenue en ajoutant la vitesse de relaxation croisée σ à la vitesse de relaxation longitudinale $(R_1)_{dip}$:

$$R_1^{homo} = 3K_{AX} [4\tilde{J}(2\omega_0) + \tilde{J}(\omega_0)] + R_1^{autres} \quad (1.24)$$

Les vitesses de relaxation transversale R_2^{homo} et dans le repère tournant $R_{1\rho}^{homo}$ se déduisent de (1.23) en appliquant la condition $\omega_A = \omega_X = \omega_0$:

$$\begin{aligned} R_2^{homo} &= K_{AX} \left[3\tilde{J}(2\omega_0) + \frac{9}{2}\tilde{J}(\omega_0) + \frac{5}{2}\tilde{J}(0) \right] + R_2^{autres} \\ R_{1\rho}^{homo} &= K_{AX} \left[3\tilde{J}(2\omega_0) + \frac{9}{2}\tilde{J}(\omega_0) + \frac{5}{2}\tilde{J}(2\omega_1) \right] + R_{1\rho}^{autres} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Relaxation paramagnétique

La relaxation paramagnétique est liée aux interactions dipolaires intermoléculaires entre le spin d'un noyau et celui d'un ou plusieurs électrons non appariés. Les vitesses de relaxation $(R_1^H)_{para}$, $(R_2^H)_{para}$ et $(R_{1\rho}^H)_{para}$, dans le cas d'une approche simplifiée concernant une interaction dipolaire électron-proton, s'écrivent à partir des équations (1.20) et (1.23) :

$$\begin{aligned} (R_1^H)_{para} &= K_{He} [7\tilde{J}(\omega_e) + 3\tilde{J}(\omega_H)] \\ (R_2^H)_{para} &= K_{He} [13\tilde{J}(\omega_e) + 3\tilde{J}(\omega_H) + 2\tilde{J}(0)] \\ (R_{1\rho}^H)_{para} &= K_{He} [13\tilde{J}(\omega_e) + 3\tilde{J}(\omega_H) + 2\tilde{J}(\omega_1)] \end{aligned} \quad (1.26)$$

Ces mécanismes de relaxation peuvent être très efficaces et masquer notamment les autres contributions. En effet, la constante K_{He} fait intervenir, entre autres, le rapport gyromagnétique de l'électron dont la valeur est 658 fois plus élevée que celui du proton ($\omega_e = 658\omega_H$).

Pour se rendre compte de l'efficacité de ce mécanisme, une expérience simple consiste à mesurer les temps de relaxation des protons d'un échantillon contenant de l'eau et d'un autre contenant de l'eau et du sulfate de cuivre CuSO_4 et à voir de quelle façon ceux-ci sont affectés. Alors que pour l'eau pure le temps de relaxation longitudinale T_1 est de 3 secondes, celui des protons des molécules d'eau en contact avec les ions Cu^{2+} est considérablement abaissé aux alentours de la dizaine de milliseconde.

Cet effet est notamment mis à contribution en imagerie médicale lors de l'injection de produits de contraste paramagnétiques^[43, 44] qui vont jouer sur la relaxation de l'eau dans les tissus biologiques, se traduisant au final par une image contrastée selon les temps de relaxation.

2.2.3) Interprétation dynamique des densités spectrales normalisées

2.2.3.1) Courbes de dispersion

Un certain nombre d'informations liées aux mouvements moléculaires peuvent déjà être obtenues à partir des densités spectrales normalisées car ces quantités sont fonction du temps de corrélation et de la fréquence de mesure (cf. équation 1.14). Il en est de même pour les vitesses de relaxation puisque celles-ci peuvent s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de densités spectrales.

Par conséquent, pour pouvoir exploiter les densités spectrales et ainsi accéder aux paramètres dynamiques, la relaxométrie RMN vise précisément à représenter l'évolution des vitesses de relaxation en fonction de la fréquence de mesure à l'aide de profils appelés courbes de dispersion et ce, dans une gamme de fréquence aussi large que possible (de quelques kHz à plusieurs centaines de MHz).

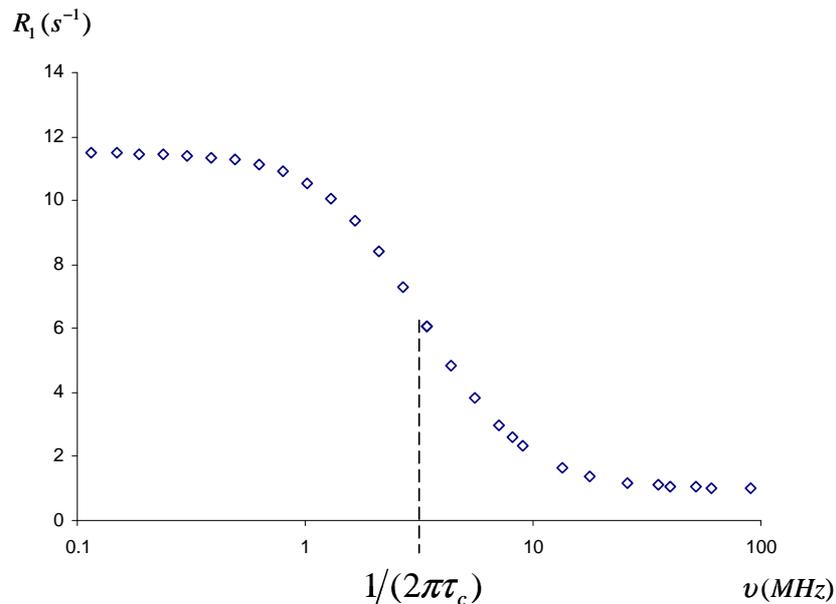


Figure 1.12 : Représentation d'une courbe de dispersion où figure l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 en fonction de la fréquence ν

Par exemple, si l'expression de R_1 comporte une seule fonction lorentzienne, le temps de corrélation τ_c peut être déterminé à partir du point d'inflexion de la courbe (correspondant à sa valeur à mi-hauteur (*Figure 1.12*)) :

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi\nu} \quad (1.27)$$

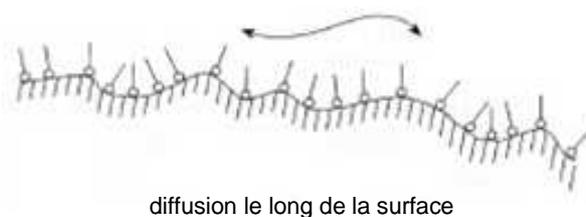
2.2.3.2) *Etat de l'art de la relaxométrie RMN*

La relaxométrie RMN est un outil puissant pour l'investigation des phénomènes dynamiques moléculaires. Cette technique permet de mettre en évidence, grâce aux courbes de dispersion, l'existence de mouvements moléculaires lents apparaissant à très basse fréquence dans le cas de fluide en confinement. Pour pouvoir interpréter les mesures de relaxométrie, différentes méthodes (plus ou moins élaborées) permettant d'ajuster les courbes de dispersion ont été proposées dans le but de caractériser la dynamique de liquides affectés par des restrictions géométriques et dans le but de déterminer les interactions pouvant exister entre l'adsorbat et l'adsorbant. La dernière partie de ce chapitre rapporte brièvement les principaux modèles d'ajustement qui ont été établis au cours des vingt dernières années.

Les lois de puissance

Les modèles faisant appel aux lois de puissance sont, sans conteste, les plus utilisés pour modéliser les courbes de dispersion aux basses fréquences. Dans les milieux poreux, cette dispersion a pour origine un mécanisme de relaxation lié à la réorientation des molécules par déplacements translationnels (*RMTD : Reorientation Mediated by Translational Displacements*)^[21, 45-46-47]. Ce concept, développé par Kimmich^[20], un des pionniers de la relaxométrie RMN, tient essentiellement au fait que les mouvements de translation, s'ils ont lieu sur une surface courbe, engendrent des mouvements de réorientation qui affectent les interactions intramoléculaires. Le modèle RMTD permet, via l'étude des courbes de dispersion, de relier les propriétés d'un adsorbant à celles de la surface sur laquelle il s'adsorbe.

Lors de la diffusion des molécules le long d'une surface convexe, concave ou accidentée, les molécules s'adsorbent tout d'abord selon une orientation préférentielle, puis se réorientent en suivant la géométrie de la surface (*Figure 1.13*).



diffusion le long de la surface

Figure 1.13 : Représentation schématique de molécules adsorbées perpendiculairement à la surface d'un solide subissant le mécanisme de réorientation par déplacements translationnels (adaptée de [20]).

Deux situations peuvent alors être envisagées, concernant le processus de réorientation^[48] :

- Les molécules adsorbées vont diffuser à la surface du solide en effectuant des cycles d'adsorption-désorption séparés par des phases de diffusion dans le *bulk* (phase liquide en volume), pendant lesquels les molécules vont se réorienter. Ceci correspond à un mouvement effectif des molécules le long de la surface appelé diffusion de surface par diffusion dans le *bulk* (*BMSD : Bulk Mediated Surface Diffusion*)^[49]. Les densités spectrales suivent alors la loi de puissance suivante :

$$\tilde{J}(\omega) \propto \omega^{-\chi} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \chi \leq 1 \quad (1.28)$$

- Lorsque que la phase *bulk* n'existe pas (ou lorsque celle-ci a été gelée artificiellement) et qu'une fine couche de liquide reste à la surface des pores, le mécanisme BMSD ne peut plus être envisagé car les molécules n'effectuent plus d'excursions dans le *bulk*. La réorientation des molécules s'effectue, dans ce cas, par diffusion normale bidimensionnelle. En mesurant la vitesse de relaxation longitudinale R_1 des couches non gelées, il advient que les densités spectrales suivent, cette fois, la loi de puissance suivante :

$$\tilde{J}(\omega) \propto \omega^{-(1+\chi)/2} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \chi \leq 1 \quad (1.29)$$

Ces deux processus de réorientation des molécules prévus par le mécanisme RMTD sont illustrés par la figure 1.14. L'exemple traité ici concerne un adsorbant « fort » : le diméthylsulfoxyde (DMSO) confiné dans les pores du Bioran B10 (verre de silice poreuse ; diamètre des pores 10 nm) dont la réorientation des molécules est due à la diffusion BMSD. Il apparaît qu'aux alentours de la température de solidification du *bulk* (270 K), l'évolution (la

pente) de la courbe de dispersion n'est pas la même qu'à 291 K, ce qui signifie que la réorientation des molécules s'effectue cette fois par diffusion normale bidimensionnelle.

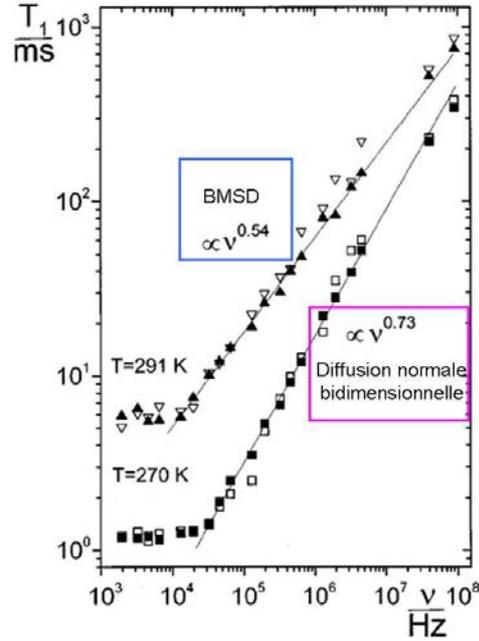


Figure 1.14 : Courbes de dispersion en T_1 des protons du DMSO confiné dans les pores du Bioran B10 (symboles vides) au-dessus et aux alentours de la température de solidification du *bulk* ajustées selon les lois de puissance prévues par le mécanisme RMTD. La courbe de dispersion des protons du DMSO dilué isotopiquement (80% DMSO- d_6) montre que la relaxation dipolaire entre protons du DMSO est purement intramoléculaire (symboles pleins)^[48].

Quel que soit le mode de diffusion à l'origine de la réorientation des molécules à la surface d'un solide, l'ajustement des courbes de dispersion, représentant l'évolution de R_1 en fonction de la fréquence de mesure, se fait selon la loi de puissance suivante :

$$R_1(\omega) \propto \omega^{-\alpha} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1.30)$$

Cette théorie a pu s'appliquer sans ambiguïté aux polymères fondus pour lesquels le coefficient α se déduit de modèles pertinents concernant les mouvements de la chaîne polymérique^[50].

Son extension aux milieux poreux nécessite des développements théoriques qui ne seront pas reportés ici puisque cette démarche concerne essentiellement l'étude des surfaces. De plus, un des objectifs du travail présenté ici est d'ajuster des courbes de dispersion obtenues dans

une très large gamme de fréquence contenant notamment des fréquences très basses proches de zéro où les lois de puissance ne peuvent pas s'appliquer car celles-ci divergent lorsque la fréquence est proche de zéro.

L'approche « model free » : l'approche indépendante de tout modèle

Les courbes de dispersion s'étendent généralement sur plusieurs centaines de MHz et ne peuvent pas être décrites par une simple fonction lorentzienne (équation 1.14). Pour contrecarrer ce problème, Halle et al.^[51] ont ainsi proposé une approche (*model-free approach*) permettant de modéliser les courbes de dispersion selon une superposition de fonctions lorentziennes :

$$J(\omega) = \sum_{n=1}^N C_n \frac{\tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \quad (1.31)$$

Chacune de ces fonctions lorentziennes est décrite par un temps de corrélation τ_n et un coefficient C_n qui sont déterminés par un ajustement des moindres carrés non-linéaires.

Il est ainsi possible de définir deux paramètres qui se déduisent des quantités intervenant dans (1.31) :

- Un premier paramètre $C(0)$ correspondant à la fonction de corrélation au temps zéro (ou à l'amplitude à la fréquence zéro) :

$$C(0) = \sum_n C_n \quad (1.32)$$

- Un temps de corrélation effectif $\langle \tau_c \rangle$:

$$\langle \tau_c \rangle = \frac{\sum_n C_n \tau_n}{\sum_n C_n} \quad (1.33)$$

La validité de ce modèle repose sur l'absence d'hypothèse vis-à-vis de la nature des interactions donnant lieu aux courbes de dispersion. Même si les paramètres déduits de

l'expression (1.31) n'ont pas de signification physique, l'utilisation de modèle est d'avantage un outil mathématique permettant de rendre compte des données expérimentales dans leur ensemble (Figure 1.15).

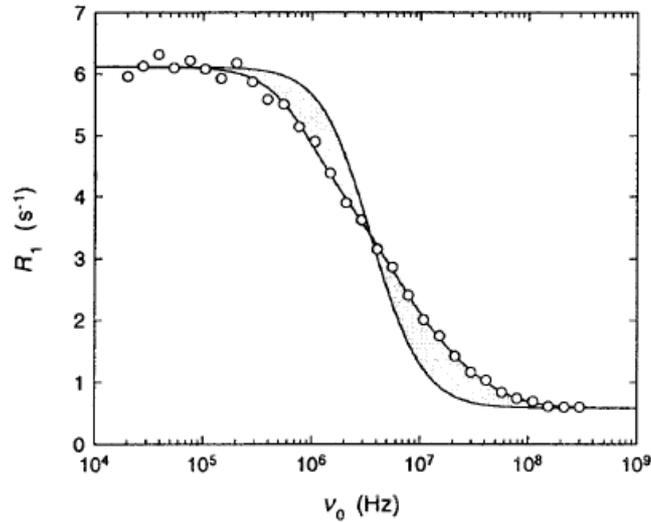


Figure 1.15 : Courbe de dispersion synthétique adaptée de ^[51] et ajustée selon le modèle (1.31) proposé. Comparaison avec l'utilisation d'une lorentzienne avec τ_0 obtenu à partir de (1.27)

Dans le cadre de cette thèse, la démarche qui a été adoptée pour l'ajustement des courbes de dispersion suit l'approche de Halle. L'utilisation d'une superposition de fonctions lorentziennes a permis de modéliser des courbes de dispersion s'étendant de quelques kHz à plusieurs centaines de MHz, tout en s'efforçant de donner une signification physique aux différents temps de corrélation trouvés.

Dans la seconde partie de ce chapitre, les paramètres de relaxation utiles pour la suite de ce manuscrit ont été présentés, à savoir : la vitesse de relaxation longitudinale R_1 , la vitesse de relaxation transversale R_2 et la vitesse de relaxation dans le repère tournant $R_{1\rho}$ (bien entendu, il existe d'autres paramètres de relaxation qui n'ont pas été décrits ici). Selon le mécanisme de relaxation envisagé, les vitesses de relaxation ont été présentées sous la forme de combinaison linéaire de densités spectrales normalisées $\tilde{J}(\omega)$ et c'est en ce sens qu'elles ont été interprétées pour les systèmes qui ont fait l'objet de cette étude (*cf. Chapitre 2*). Pour décrire les courbes de dispersion obtenues par relaxométrie RMN, différentes approches permettant de les modéliser ont été décrites et il a été montré que ces ajustements pouvaient donner accès à des paramètres dynamiques spécifiques.

Bibliographie du Chapitre 1

¹ Everett D.H., IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 577-638

² Rouquérol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W, Unger K.K, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739-1758

³ Taguchi A., Schüth F., Ordered Mesoporous Materials in Catalysis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 1-45

⁴ Kumar P., Gulians V.V., Periodic Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials: Applications in Membrane Separations and Adsorption, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 132, 1-14

⁵ Wang S., Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 117, 1-9

⁶ Ackley M.W., Rege S.U., Saxena H., Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 61, 25-42

⁷ Masters A.F., Maschmeyer T., Zeolites – From Curiosity to Cornerstone, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 142, 423-438

⁸ McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G., IUPAC Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 74, 381-394

⁹ Weitkamp J., Zeolites and Catalysis, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175-188

¹⁰ Fleury M., NMR Relaxation and Petrophysical Properties, *Magnetic Resonance in Porous Media AIP Conf. Proc.* **2011**, 1330, 9-12

¹¹ Legchenko A., Vouillamoz J.M., Large-Scale NMR Measurements in Porous Media, *Magnetic Resonance in Porous Media AIP Conf. Proc.* **2011**, 1330, 47-50

¹² Faure P.F., Michel E., Sammartino S., Doussan C., Magnetic Resonance Imaging and Relaxometry as Tools to Investigate Water Distributions in Soils, *Magnetic Resonance in Porous Media AIP Conf. Proc.* **2011**, 1330, 69-72

¹³ Sing K.S.W, Everett D.H., Haul R.A.W, Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619

¹⁴ Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319

¹⁵ Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373-380

¹⁶ Watson A.T., Chang C.T.P., Characterizing Porous Media with NMR Methods, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1997**, 31, 343-386

¹⁷ Hansen E.W., Schmidt R., Stöcker M., Akporiaye D., Water-Saturated Mesoporous MCM-41 Systems Characterized by ¹H NMR Spin-Lattice Relaxation Times, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4148-4154

¹⁸ Allen S.G., Stephenson P.C.L., Strange J.H., Morphology of Porous Media Studied by Nuclear Magnetic Resonance, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7802

- ¹⁹ Fleury M., Deflandre F., Quantitative Evaluation of Porous Media Wettability Using NMR Relaxometry, *Magn. Reson. Imaging* **2003**, 21, 385-387
- ²⁰ Kimmich R., NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry, *Springer* **1997**
- ²¹ Kimmich R., Anorado E., Field-Cycling NMR Relaxometry, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, 44, 257-320
- ²² Werth C.J., Zhang C., Brusseau M.L., Oostrom M., Baumann T., A Review of Non-Invasive Imaging Methods and Applications in Contaminant Hydrogeology Research, *J. Contaminant Hydrology* **2010**, 113, 1-24
- ²³ Kuntz J.F., Palmas P., Canet D., Diffusive Diffraction Measurements in Porous Media: Effect of Structural Disorder and Internal Magnetic Field Gradients, *J. Magn. Reson.* **2007**, 188, 322-329
- ²⁴ Stejskal E.O., Tanner J.E., Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288-292
- ²⁵ Canet D., Radiofrequency Field Gradient Experiments, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1997**, 30, 101-135
- ²⁶ Humbert F., Valtier M., Retournard A., Canet D., Diffusion Measurements Using Radiofrequency Field Gradient : Artifacts, Remedies, Practical Hints, *J. Magn. Reson.* **1998**, 134, 245-254
- ²⁷ Kuntz J.F., Trausch G., Palmas P., Mutzenhardt P., Canet D., Diffusive Diffraction Phenomenon in a Porous Polymer Material Observed by NMR Using Radio-Frequency Field Gradients, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 134904
- ²⁸ Mitchell J., Webber J.B.W., Strange J.H., Nuclear Magnetic Resonance Cryoporometry, *Phys. Rep.* **2008**, 461, 1-36

- ²⁹ Petrov O.V., Furo I., NMR Cryoporometry: Principles, Applications and Potential, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2009**, 54, 97-122
- ³⁰ Matsuda K., Hibi., Kadawaki H., Kataura H., Maniwa Y., Water Dynamics Inside Single-Wall Carbon Nanotubes : NMR Observations, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 073415
- ³¹ Strange J.H., Rahman M., Characterization of Porous Solids by NMR, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 3589-3591
- ³² Léonardelli S., Facchini L., Fretigny C., Tougne P., Legrand A.P., Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of Silica, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6412-6418
- ³³ Luhmer M., D'Espinoze J.B., Hommel H., Legrand A.P., High-Resolution ²⁹Si Solid-State NMR Study of Silicon Functionality Distribution on the Surface of Silicas, *J. Magn. Reson. Imaging.* **1996**, 14, 911-913
- ³⁴ Fraissard J., Ito T., ¹²⁹Xe NMR Study of Xenon Adsorbed on Y Zeolites^{a)}, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5225-5229
- ³⁵ Magusin P.C.M.M., Bolz A., Sperling K., Veeman W.S., The Use of ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy for Studying Soils. A Pilot Study, *Geoderma* **1997**, 80, 449-462
- ³⁶ Canet D., Boubel J.C., Canet-Soulas E., La RMN : Concepts, Méthodes et Applications, *Dunod 2^e édition* **2002**
- ³⁷ Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, *Oxford Clarendon Press* **1961**
- ³⁸ Kowalewski J., Mäler L., Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments and Applications, *Taylor & Francis* **2006**
- ³⁹ Bloch F., Nuclear Induction, *Phys. Rev.* **1946**, 70, 460-474

- ⁴⁰ Canet D., Introduction: General Theory of Nuclear Relaxation, *Adv. Inorg. Chem.* **2005**, 57, 3-40
- ⁴¹ Canet D., Bouguet-Bonnet S., Leclerc S., Yemloul M., Carbon-13 Heteronuclear Longitudinal Spin Relaxation for Geometrical (and Stereochemical) Determinations in Small or Medium Size Molecules, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2011**, 74, 89-123
- ⁴² Solomon I., Relaxation Processes in a System of Two Spins, *Phys. Rev.* **1955**, 99, 559-565
- ⁴³ Lebduskova P., Herrmann P., Helm L., Toth E., Kotek J., Binnemans K., Rudovsky J., Lukes I., Merbach A.E., Gadolinium(III) Complexes of Mono- and Diethyl Esters of Monophosphonic Acid Analogue of DOTA as Potential MRI Contrast Agents : Solution Structures and Relaxometric Studies, *Dalton Trans.* **2007**, 493, 493-501
- ⁴⁴ Ananta J.S., Godin B., Sethi R., Moriggi L., Liu X., Serda R.E., Krishnamurthy R., Muthupillai R., Bolskar R.D., Helm L., Ferrari M., Wilson L.J., Decuzzi P., Geometrical Confinement of Gadolinium-Based Contrast Agents in Nanoporous Particles Enhances T_1 Contrast, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 815-821
- ⁴⁵ Stapf S., Kimmich R., Niess J., Microstructure of Porous Media and Field-Cycling Nuclear Magnetic Relaxation Spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 529-537
- ⁴⁶ Kimmich R., Strange Kinetics, Porous Media, and NMR, *Chem. Phys.* **2002**, 284, 253-285
- ⁴⁷ Mattea C., Kimmich R., Ardelean I., Wonorahardjo S., Farrher G., Molecular Exchange Dynamics in Partially Filled Microscale and Nanoscale Pores of Silica Glasses Studied by Field-Cycling Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10648-10656
- ⁴⁸ Zavada T., Kimmich R., The Anomalous Adsorbate Dynamics at Surfaces in Porous Media Studied by Nuclear Magnetic Resonance Methods. The Orientational Structure Factor and Lévy Walks, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6929-6939

⁴⁹ Bychuk O.V., O'Shaughnessy B., Anomalous Diffusion at Liquid Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 1795-1798

⁵⁰ Kimmich R., Fatkullin N., Polymer Chain Dynamics and NMR, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 170, 1-113

⁵¹ Halle B., Johannesson H., Venu K., Model-Free Analysis of Stretched Relaxation Dispersions, *J. Magn. Reson.* **1998**, 135, 1-13

Chapitre 2

Systemes étudiés et Méthodologie de la mesure des paramètres de relaxation magnétique nucléaire

Table des matières du Chapitre 2

1) Systèmes étudiés.....	62
1.1) Matériaux mésoporeux silicatés.....	62
1.1.1) Formation des matériaux mésoporeux à structure 2D-hexagonale.....	63
1.1.1.1) <i>Tensioactifs et Systèmes Moléculaires Organisés (SMO).....</i>	<i>63</i>
1.1.1.2) <i>Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM).....</i>	<i>64</i>
1.1.2) Synthèse des matériaux mésoporeux silicatés.....	66
1.2.1.1) <i>Produits utilisés.....</i>	<i>66</i>
1.2.1.2) <i>Protocole expérimental.....</i>	<i>67</i>
1.1.3) Caractérisation des matériaux obtenus.....	67
1.2.1.1) <i>Diffractogrammes RX.....</i>	<i>68</i>
1.2.1.2) <i>Isothermes d'adsorption-désorption de diazote.....</i>	<i>69</i>
1.1.4) Préparation des échantillons RMN contenant la matrice poreuse.....	70
1.2) Organogels.....	71
1.2.1) Définition et classification des gels.....	71
1.2.1.1) <i>Gels inorganiques.....</i>	<i>72</i>
1.2.1.2) <i>Gels organiques.....</i>	<i>72</i>
1.2.2) Description de l'organogel étudié.....	73
2) Relaxométrie RMN.....	74
2.1) Méthodes expérimentales.....	74
2.1.1) Mesure du T_1 : temps de relaxation longitudinale.....	75
2.1.1.1) <i>Séquence d'inversion-récupération.....</i>	<i>75</i>
2.1.1.2) <i>Séquence de saturation-récupération.....</i>	<i>78</i>
2.1.1.3) <i>Relaxométrie à champ cyclé.....</i>	<i>80</i>
2.1.2) Mesure du T_2 : temps de relaxation transversale.....	83
2.1.2.1) <i>Séquence de Hahn.....</i>	<i>83</i>
2.1.2.2) <i>Séquence CPMG.....</i>	<i>86</i>
2.1.3) Mesure du $T_{1\rho}$: temps de relaxation dans le repère tournant.....	90

2.2) Méthode de raccordement des paramètres $R_1-R_{1\rho}$	92
2.2.1) Raccordement $R_1-R_{1\rho}$ selon la théorie des <i>random fields</i>	93
2.2.2) Raccordement $R_1-R_{1\rho}$ selon la théorie des <i>like spins</i>	96
Bibliographie du Chapitre 2.....	100

La première partie de ce second chapitre est consacrée aux milieux poreux qui ont servi de support à l'étude de fluides confinés par relaxométrie RMN. Le choix s'est porté sur deux systèmes de nature très différente. Le premier concerne des matériaux mésoporeux silicatés qui ont été hydratés dans le but d'étudier le comportement des molécules d'eau introduites et le second concerne des organogels formés dans le toluène pour lesquels les propriétés dynamiques du solvant ont été déterminées après le procédé de gélification. Les protocoles de synthèse de ces milieux sont décrits ainsi que les techniques d'analyse qui ont permis la mise en évidence de leurs propriétés physicochimiques.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre pour la détermination précise des paramètres de relaxation RMN. Pour chacun des systèmes, les courbes de dispersion (vitesse de relaxation R_1 longitudinale en fonction de la fréquence de mesure) ont été obtenues grâce à un ensemble d'appareillages unique dont dispose le laboratoire. Les développements méthodologiques et théoriques qui ont permis d'obtenir des mesures fiables seront présentés.

1) Systèmes étudiés

1.1) Matériaux mésoporeux silicatés

En 1992, les chercheurs de l'entreprise Mobil ont mis en évidence une nouvelle famille de matériaux structurés à base de silice appelée M41S^[1], se différenciant des zéolithes par une taille de pore plus élevée pouvant s'étendre de 2 à 10 nm. Ces matériaux silicatés mésoporeux offrent ainsi la possibilité d'élargir, à des molécules plus volumineuses, le domaine de la catalyse et de la séparation, ou encore la possibilité de servir de support pour l'encapsulation de principes actifs.

A l'intérieur de la famille des M41S, trois types de structures MCM (*Mobil Crystalline Materials*) se distinguent (*Figure 2.1*) :

- Les MCM-41 dont la structure est composée d'un empilement de cylindres disposés selon une symétrie hexagonale
- Les MCM-48 dont les canaux sont arrangés selon une symétrie cubique
- Les MCM-50 présentant une structure lamellaire

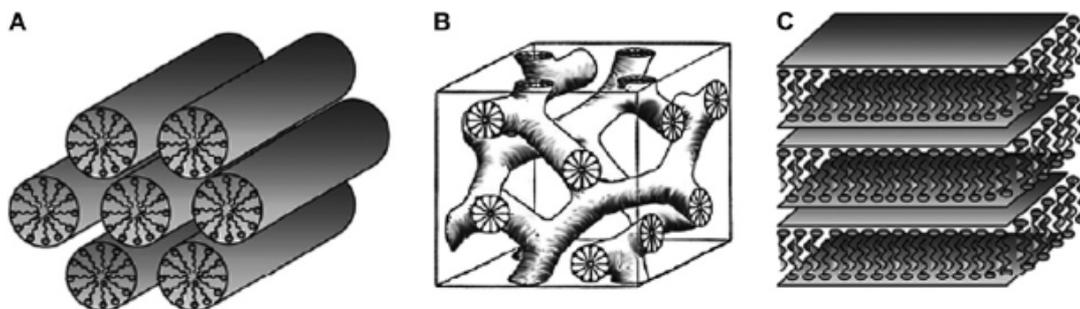


Figure 2.1 : Représentation schématique des matériaux constituant la famille des M41S adaptée de^[2], A) MCM-41, B) MCM-48, C) MCM-50

Ces matériaux, dont la préparation et la caractérisation font l'objet de nombreuses études depuis quelques années, possèdent des propriétés intéressantes. En effet, ils se distinguent par une surface spécifique importante de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, une uniformité de la taille des pores ainsi qu'un volume poreux important. Ces caractéristiques confèrent ainsi à ces matériaux des applications potentielles variées à l'interface de plusieurs disciplines telles que la chimie, la physique, la biologie...

La découverte de cette famille de matériaux mésoporeux organisés a permis, dès lors, d'ouvrir la voie à la synthèse de nouvelles structures.

Dans le cadre de l'étude de fluides confinés à l'intérieur de milieu poreux, le choix du support s'est focalisé, en premier lieu, sur des matériaux mésoporeux silicatés à structure 2D-hexagonale possédant une structure analogue à celle de type MCM-41.

1.1.1) Formation des matériaux mésoporeux à structure 2D-hexagonale

Les matériaux mésoporeux à structure 2D-hexagonale sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de micelles de tensioactifs dont les propriétés sont étroitement liées à la structure et aux dimensions des pores.

1.1.1.1) Tensioactifs et Systèmes Moléculaires Organisés (SMO)

Les molécules tensioactives (*Figure 2.2*) sont des composés amphiphiles, possédant des affinités différentes pour des milieux non compatibles. Elles sont constituées d'une partie polaire soluble dans l'eau (hydrophile) et d'une partie apolaire soluble dans l'huile (hydrophobe). De ce fait, elles ont la capacité de se placer aux interfaces eau/air ou eau/huile en abaissant la tension superficielle γ (force par unité de longueur qui traduit la cohésion des liquides purs). Plusieurs groupes de tensioactifs existent et leur classement dépend de la nature chimique de la partie polaire qui les compose. Ils peuvent être anioniques (tête chargée négativement), cationiques (tête chargée positivement), non ioniques (non chargés) ou encore zwitterioniques (dépendants du pH car la partie hydrophile possède à la fois une charge positive et une charge négative). La partie apolaire est, quant à elle, constituée d'une ou plusieurs chaînes alkyles linéaires ou ramifiées.

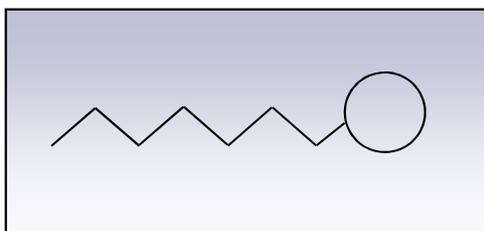


Figure 2.2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif composée d'une tête polaire hydrophile et d'une queue apolaire hydrophobe

En fonction de leur concentration en solution, les molécules tensioactives ont la particularité de s'auto-organiser. Lorsque leur proportion augmente, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber à l'interface jusqu'à la saturer et les molécules en excès se solubilisent dans le volume à l'état de monomère. Si la concentration augmente encore jusqu'à atteindre la concentration micellaire critique (CMC), les molécules s'assemblent alors sous la forme de petits agrégats appelés micelles (Figure 2.3). En phase aqueuse, ce sont les parties hydrophobes qui se regroupent (micelles directes), limitant ainsi le contact avec l'eau.

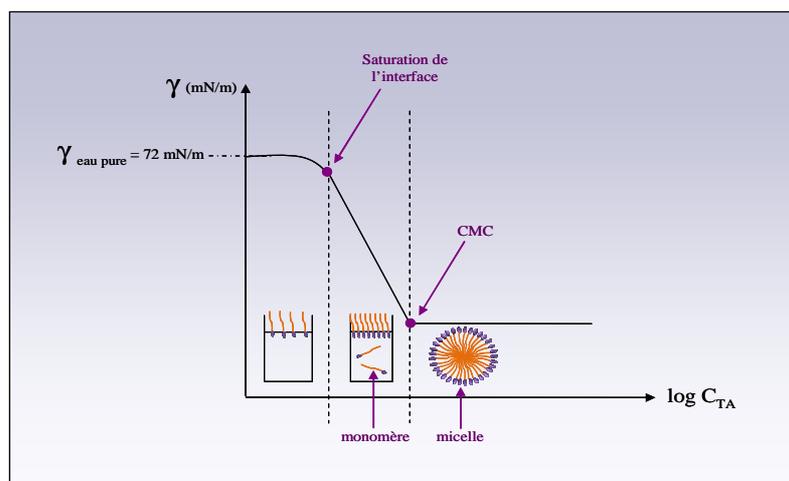


Figure 2.3 : Effet de la concentration en tensioactif (TA) sur la tension superficielle γ et sur le phénomène d'auto-assemblage des molécules tensioactives

L'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à une auto-organisation des molécules sous forme de systèmes moléculaires organisés (SMO) dont l'exemple le plus simple décrit précédemment est la formation de micelles sphériques.

Dans le cadre de cette étude, les autres systèmes moléculaires organisés ne seront pas détaillés.

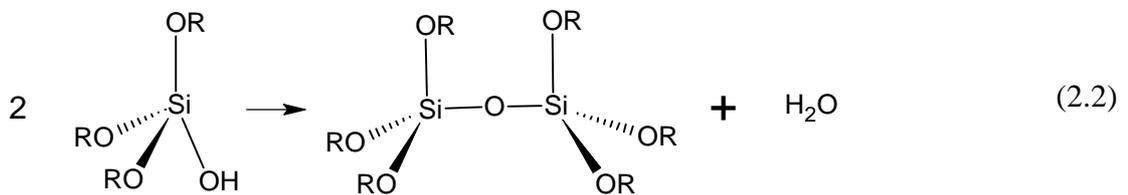
1.1.1.2) Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM)

Les matériaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale sont principalement obtenus à partir du mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM : Cooperative Templating Mechanism)^[3] résultant de la mise en contact d'une phase micellaire de tensioactif dans l'eau et d'un précurseur inorganique silicaté (Figure 2.4). Des interactions de type liaison hydrogène entre le précurseur et les micelles conduisent à la formation d'une

mésophase hybride organique-inorganique. La construction du réseau de silice autour des micelles sphériques devenues cylindriques s'effectue à basse température (20-150°C) à partir d'un procédé sol-gel^[4] caractérisé, tout d'abord, par une étape d'hydrolyse pendant laquelle le précurseur silicaté de type $\text{Si}(\text{OR})_4$ (où R peut correspondre à CH_3 , C_2H_5 ou C_3H_7) réagit avec l'eau :



Avant la fin de l'hydrolyse, la réaction de condensation (ou de polycondensation) conduit à la formation de ponts siloxanes Si-O-Si :



Au cours de la polymérisation, la formation de petits clusters va conduire à une suspension colloïdale, appelée sol. La viscosité du système continue d'augmenter jusqu'à que les clusters se lient entre eux pour former un réseau tridimensionnel, appelé gel. La structure du réseau formé va être influencée par la cinétique et par les conditions de réaction (pH, température...).

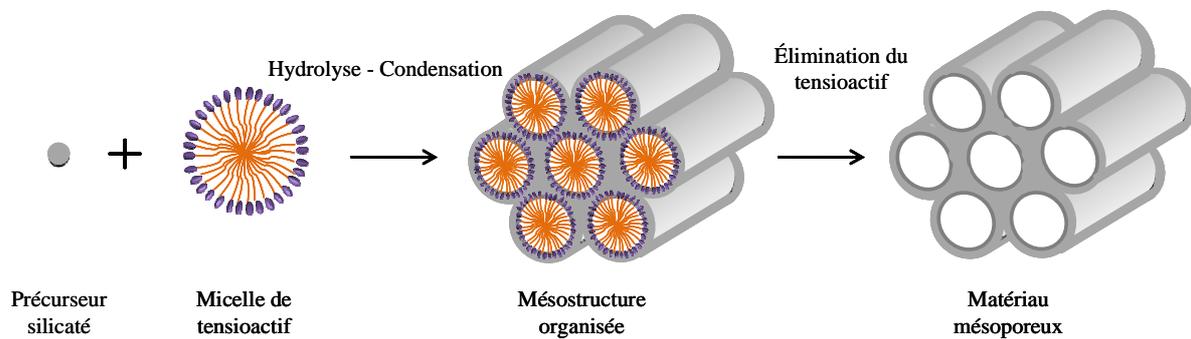


Figure 2.4 : Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage (CTM) mis en jeu pour l'obtention de matériaux mésoporeux MCM-41

Un traitement hydrothermal est généralement effectué pour permettre d'augmenter le degré de condensation de la silice^[5]. L'élimination du tensioactif laisse place à des pores, qui pourront être l'éventuel siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées.

1.1.2) Synthèse des matériaux mésoporeux silicatés

Les matériaux mésoporeux à structure 2D-hexagonale ont été synthétisés en collaboration avec Marie-José Stébé et Jean-Luc Blin de l'équipe de Physicochimie des Colloïdes (UHP-Nancy I) à partir du protocole expérimental^[6] présenté ci-dessous.

1.1.2.1) Produits utilisés

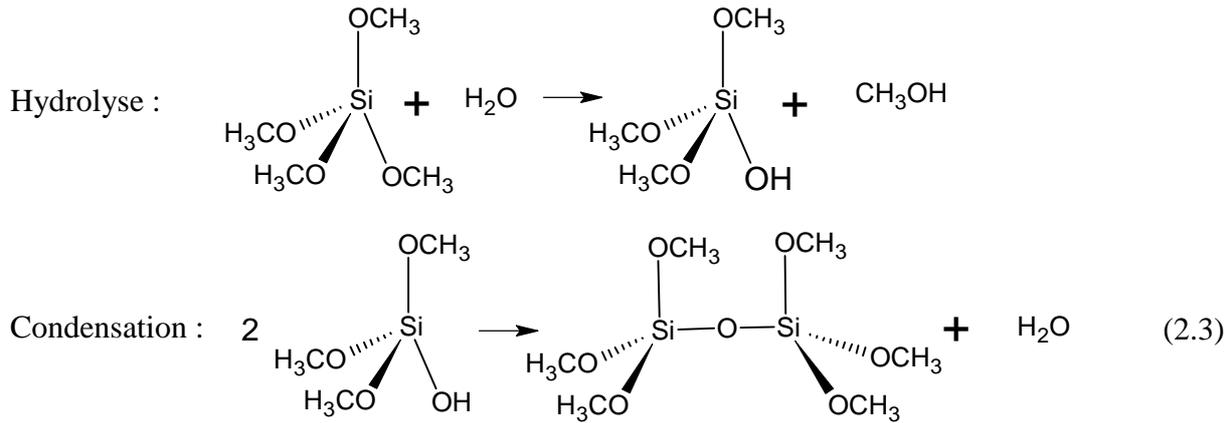
Tensioactif

Le tensioactif fluoré utilisé de formule chimique $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ (noté $R_8^F(EO)_9$) est fourni par la société Dupont de Nemours. Le choix de ce tensioactif présente essentiellement deux avantages :

- Il est non ionique, ce qui implique que les interactions entre les têtes polaires et le matériau sont faibles. L'élimination du tensioactif est simplement réalisée par un lavage à l'éthanol^[7].
- Il possède une chaîne fluorée (1 groupement CF_2 équivaut à 1,7 groupements CH_2 pour le tensioactif hydrogéné analogue)^[8] lui conférant un caractère plus hydrophobe d'où une meilleure résistance chimique et thermique. Cette qualité permet d'effectuer un traitement hydrothermal à plus haute température de façon à augmenter le degré de condensation du précurseur silicaté, assurant alors une meilleure résistance et stabilité du matériau.

Précurseur silicaté

La source de silice utilisée pour la synthèse des matériaux mésoporeux est le tétraméthoxysilane (TMOS) de formule chimique $Si(OCH_3)_4$. L'utilisation du TMOS comme précurseur conduit aux réactions d'hydrolyse et de condensation suivantes :



1.1.2.2) Protocole expérimental

Pour réaliser la synthèse des matériaux mésoporeux via le mécanisme *CTM*, la première étape consiste en la préparation d'environ 60 g de solution micellaire contenant 10% du tensioactif $R_8^F(EO)_9$ ($M_{TA} = 870 \text{ g/mol}$) dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $\text{pH}=2$. Le précurseur silicaté TMOS ($M_{TMOS} = 152,2 \text{ g/mol}$) est ajouté goutte à goutte à la solution micellaire (maintenue dans un bain d'huile à 40°C sous une agitation de 300 rpm) jusqu'à atteindre un rapport molaire tensioactif sur TMOS égal à 0,5. Après avoir laissé la solution une heure sous agitation, celle-ci est placée dans la gaine en téflon d'un autoclave afin de procéder à un traitement hydrothermal à 100°C pendant un jour. Le gel est ensuite déposé dans une cartouche de cellulose où il est lavé à l'éthanol pendant deux jours à l'aide d'un extracteur de type Soxhlet afin d'éliminer le tensioactif. Le matériau mésoporeux, se présentant sous la forme d'une poudre préalablement séchée à température ambiante et broyée, est finalement récupéré.

1.1.3) Caractérisation des matériaux obtenus

Les propriétés structurales et texturales des matériaux ont été déterminées grâce aux techniques de diffraction des rayons X aux petits angles et d'adsorption-désorption d'azote présentées au chapitre 1.

1.1.3.1) Diffractogrammes RX

Le montage de diffraction des rayons X aux petits angles, utilisé dans le cadre de ces travaux, est composé d'un tube produisant les rayons X et d'une anode de cuivre. La source de rayons X produit un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (correspondant à la raie K_{α} du cuivre, les autres raies moins intenses sont absorbées par un filtre de nickel) qui traverse une cellule en laiton contenant l'échantillon disposé entre deux feuilles de mica. Un système de collimation, constitué d'un miroir et de différents jeux de fentes, permet de focaliser le faisceau. Finalement, l'intensité diffractée est collectée par un détecteur.

Les diffractogrammes obtenus permettent de mettre en évidence la géométrie des matériaux poreux synthétisés (*Figure 2.5*).

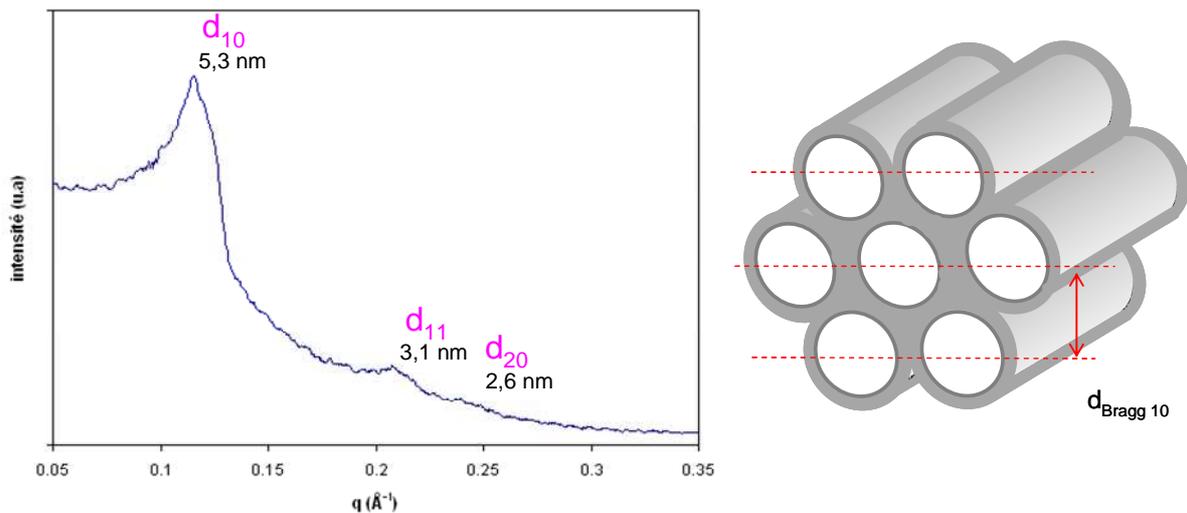


Figure 2.5 : Représentation schématique et diffractogramme RX (avec indexation des raies de Bragg) d'un matériau mésoporeux à structure 2D-hexagonale synthétisé selon le protocole expérimental 1.1.2.2)

Les diffractogrammes obtenus traduisent la diffraction du faisceau de photons X sur les différents plans de la structure 2D-hexagonale des matériaux. En effet, ils sont constitués d'une série de raies de Bragg repérées par les positions des vecteurs d'onde q_0 , $q_1 = \sqrt{3}q_0$, $q_2 = 2q_0 \dots$. Les distances interréticulaires se déduisent de l'équation suivante :

$$d_{Bragg} = \frac{2\pi}{q} \quad (2.4)$$

Il advient que $d_{11} = 1/\sqrt{3}d_{10}$ et $d_{20} = 1/2d_{10}$, ce qui justifie la structure hexagonale des matériaux synthétisés.

1.1.3.2) Isothermes d'adsorption-désorption de diazote

Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote permettent de mettre en évidence les propriétés texturales des matériaux. Dans le cadre de cette étude, l'allure des isothermes obtenues est de type IV (Figure 2.6), confirmant la mésoporosité du milieu.

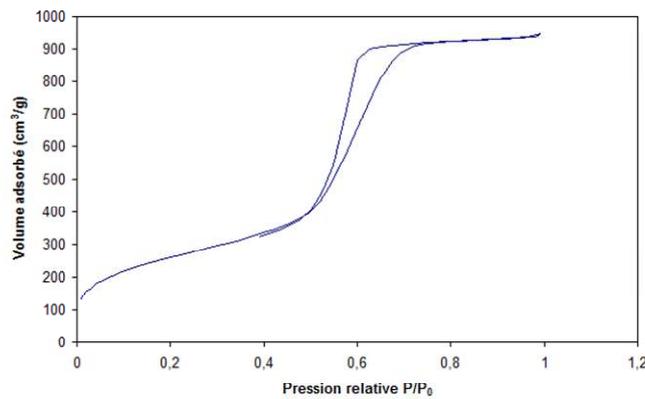


Figure 2.6 : Isotherme d'adsorption-désorption de type IV obtenue pour un matériau synthétisé selon le protocole expérimental 1.1.2.2)

La valeur de la surface spécifique déterminée à partir de la méthode BET (voir Chapitre 1, section 1.2.1.1) est égale à $940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la matrice mésoporeuse préparée.

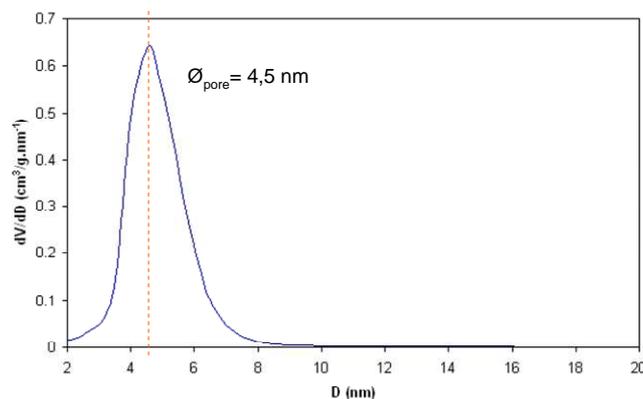


Figure 2.7 : Distribution de la taille des pores pour un matériau synthétisé selon le protocole expérimental 1.1.2.2)

La méthode BJH donne accès à la distribution de la taille des pores qui présente dans ce cas précis un maximum à 4,5 nm, justifiant la présence de mésopores. Le volume poreux est, quant à lui, estimé à $1,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.1.4) Préparation des échantillons RMN contenant la matrice poreuse

Pour étudier le comportement dynamique de fluides en confinement, les matériaux mésoporeux synthétisés ont été choisis comme support. Des expériences de relaxométrie RMN ont ainsi été effectuées sur les protons de l'eau introduite à l'intérieur de ces milieux. Pour garantir la fiabilité et la reproductibilité des mesures, les échantillons contenant la matrice poreuse ont nécessité une préparation et un conditionnement particuliers. Le tableau 2.1 regroupe les propriétés des matériaux déterminées via les techniques de caractérisation employées précédemment.

Masse de matrice synthétisée (mg)	Structure	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
870	2D-hexagonale	940	4,5	1,3

Tableau 2.1 : Propriétés déterminées par diffraction des rayons X aux petits angles et par adsorption-désorption de diazote de la matrice synthétisée selon le protocole expérimental 1.1.2.2)

Les matériaux mésoporeux sont préalablement dégazés dans une étuve pendant un jour à la température de 120°C afin d'éliminer toute trace d'eau résiduelle. La matrice poreuse est ensuite introduite, ainsi que le fluide, dans des petites capsules hermétiques en s'assurant que l'espace entre la poudre et le bouchon soit minimal afin de limiter l'évaporation de l'eau distillée ajoutée. La capsule est elle-même placée dans un tube RMN de diamètre externe 10 mm compatible avec les sondes RMN des différents appareillages utilisés (Figure 2.8).

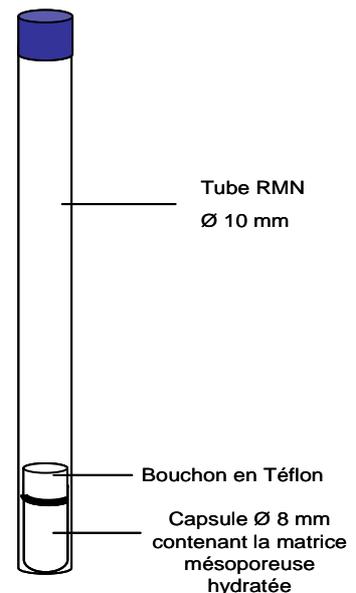


Figure 2.8 : Représentation schématique du conditionnement des échantillons contenant la matrice mésoporeuse hydratée

Les échantillons sont finalement disposés un jour dans un bain thermostaté à la température de 25°C (température à laquelle toutes les mesures de relaxométrie ont été effectuées) afin que le système puisse s'équilibrer. Le type de conditionnement utilisé assure aux échantillons une grande stabilité dans le temps.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, trois échantillons hydratés dont les taux de remplissage sont de 80%, 60% et 40% relativement au volume poreux ont été préparés.

1.2) Organogels

L'étude des organogels présentés ci-après s'inscrit dans le cadre du projet ANR Mulowa Blan08-1_325450 regroupant des collaborations entre le Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire (LCPM, ENSIC-INPL, Nancy), le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, ENSIC-INPL, Nancy), le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA, ENSEM-INPL, Nancy) et notre équipe.

Les organogels sont des nanomatériaux structurés qui suscitent depuis quelques années un intérêt croissant en industrie du fait de la grande diversité de structures qu'ils peuvent adopter. Les propriétés intéressantes qu'ils peuvent posséder laissent entrevoir des applications éventuelles en pharmacie pour l'administration contrôlée de médicaments, en catalyse où ils serviraient de support ou encore dans le domaine agro-alimentaire pour la stabilisation d'émulsions^[9, 10, 11].

1.2.1) Définition et classification des gels

Les gels peuvent se définir comme étant des liquides semi-solides dont la formation nécessite au minimum deux composants : un gélateur et un liquide (solvant) en quantité substantielle. Ils se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel fibrillaire de molécules gélatrices dans lequel est piégé un solvant qui ne s'écoule pas. Le mécanisme de formation de ces systèmes est difficile à comprendre. En effet, il est impossible de prévoir si une molécule gélatrice peut conduire à la formation d'un gel même si il est évident que le choix du couple gélateur-solvant influence les propriétés finales du matériau. Par conséquent, la formation des gels résulte souvent d'une approche par essai-erreur.

Les gels peuvent être principalement classés en deux grandes catégories selon la nature organique ou inorganique du gélateur participant au procédé (*une troisième catégorie de gels hybrides organiques-inorganiques existe également*).

1.1.4.1) Gels inorganiques

Les gels inorganiques sont formés à partir de gélateurs inorganiques généralement par voie de chimie douce (via un procédé sol-gel décrit précédemment au paragraphe 1.1.1.2)). Les réactions de polymérisation à l'origine des ponts M-OH-M ou M-O-M entre les atomes métalliques M de molécules précurseurs conduisent à la formation de particules colloïdales solides qui vont finalement se lier entre elles pour former le gel^[12] (Figure 2.9).

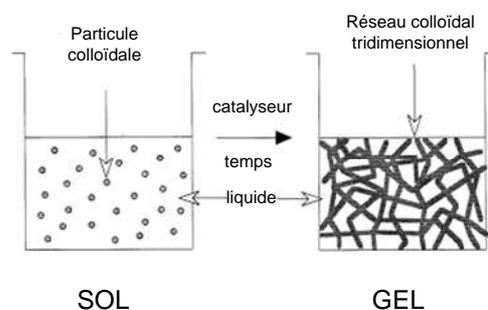


Figure 2.9 : Procédé sol-gel pour la formation de gels inorganiques adapté de ^[9]

1.1.4.2) Gels organiques

Les gélateurs organiques ont la capacité de former des gels organiques qui sont appelés hydrogels lorsqu'ils se forment en solution aqueuse et organogels lorsqu'ils se forment dans un solvant organique.

Deux catégories de gels organiques se distinguent :

- Les gels organiques chimiques caractérisés par un réseau tridimensionnel formé par des liaisons covalentes entre atomes. Ces liaisons étant fortes, il est impossible de les détruire : le gel est par conséquent irréversible.
- Les gels organiques physiques dont la structure est maintenue par des interactions faibles (de type liaisons hydrogène, π - π stacking...) qui ont la propriété d'être thermoréversibles et dont la température de transition gel-

liquide est contrôlable par ajustement de la concentration en molécule gélatrice.

Les travaux présentés dans ce mémoire font précisément référence à cette dernière catégorie. Le gel physique étudié est un organogel résultant de l'auto-association de nouvelles molécules gélatrices : les organogélateurs de faible poids moléculaire^[13, 14] dont les masses molaires sont inférieures à 2000 g.mol⁻¹.

1.2.2) Description de l'organogel étudié

L'organogel étudié a été synthétisé par le groupe Synthèse Organique et Biostructures dirigé par Brigitte Jamart-Grégoire (LCPM, ENSIC-INPL, Nancy).

Cet organogel se forme dans le toluène. Ce solvant aromatique a la capacité d'être gélifié par une nouvelle classe d'organogélateurs de faible poids moléculaire : les dérivés d'acides aminés^[15, 16]. Dans le cas présent, il s'agit d'un organogélateur dérivé de la phénylalanine, dissous à 0,5% en masse dans le toluène (Figure 2.10).

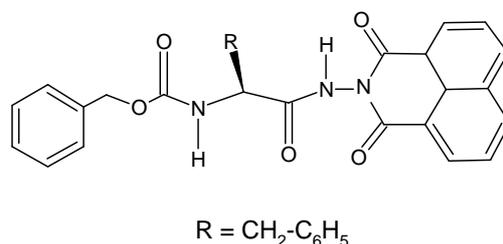


Figure 2.10 : Structure moléculaire du gélateur dérivé de la phénylalanine

La mise en contact de l'organogélateur et du toluène se fait à chaud. L'organogel se forme en refroidissant le mélange. Pour ces conditions de préparation de l'échantillon, la température de transition gel-liquide (Figure 2.11) a été estimée aux alentours de 45°C^[17].

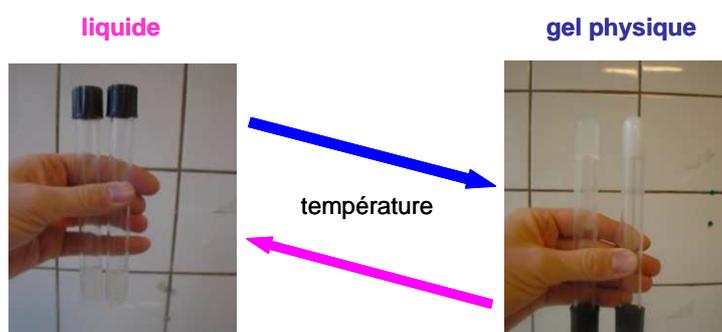


Figure 2.11 : Transition gel-liquide

L'organogel est placé dans un tube RMN de 10 mm de diamètre externe compatible avec les sondes des différents appareillages utilisés pour les mesures de relaxométrie. Le tube est lui-même scellé afin de garantir une stabilité maximale à l'échantillon. Les mesures de relaxométrie sont effectuées sur les protons du toluène après gélification du système.

2) Relaxométrie RMN

L'intérêt de la relaxométrie RMN pour l'étude de fluides en confinement a été exposé d'un point de vue théorique au cours du chapitre 1 de cette thèse. Pour étudier notamment le comportement dynamique d'une molécule dont les mouvements sont restreints, la première étape consiste en la mesure des temps de relaxation qui peut quelquefois s'avérer délicate. La deuxième partie de ce second chapitre est, par conséquent, consacrée aux méthodes expérimentales conduisant à la détermination précise de ces paramètres (T_1 , T_2 et $T_{1\rho}$) et aux développements méthodologiques qui, pour les systèmes décrits ci-dessus, ont permis d'obtenir des courbes de dispersion s'étendant de la fréquence zéro à plusieurs centaines de MHz. Les mesures de relaxométrie ont été appliquées aux protons de l'eau introduite dans les matériaux mésoporeux et aux protons du toluène après gélification du système.

2.1) Méthodes expérimentales

Les différentes expériences de relaxométrie menées ont été réalisées grâce à un ensemble d'appareillages RMN dont est équipé le laboratoire.

Pour effectuer les mesures, trois spectromètres conventionnels à cryoaimant vertical ont été utilisés dont :

- Un spectromètre Bruker Avance III 400 (fréquence de résonance du proton : 400 MHz).
- Un spectromètre Bruker DSX 300 (fréquence de résonance du proton : 300 MHz).
- Un spectromètre dont la console a été développée au laboratoire (fréquence de résonance du proton : 200 MHz).

Le laboratoire dispose également :

- D'un électroaimant à champ variable capable d'effectuer des mesures de relaxométrie pour des fréquences de résonance du proton allant de 8 à 90 MHz

- D'un relaxomètre Stelar SMARtracer équipé pour des fréquences de résonance du proton allant de 5 kHz à 10 MHz.

De par les faibles valeurs de champ disponibles sur le relaxomètre, l'utilisation de tubes RMN de diamètre externe 10 mm est nécessaire pour augmenter la sensibilité (comparativement à l'utilisation d'un tube RMN de 5 mm). Pour pouvoir compléter les mesures effectuées avec le relaxomètre, tous les autres spectromètres RMN présentés ci-dessus sont équipés de sonde pouvant accueillir des tubes RMN de diamètre externe 10 mm.

2.1.1) Mesure du T_1 : temps de relaxation longitudinale

Pour mesurer un paramètre de relaxation, une expérience de RMN débute nécessairement par une perturbation au moyen d'une impulsion radiofréquence, déplaçant l'aimantation nucléaire hors de sa position d'équilibre. Il s'ensuit une période d'évolution que l'on note τ , au cours de laquelle vont se manifester les phénomènes de relaxation^[18].

Dans le cas de la mesure de T_1 , l'évolution de la composante de l'aimantation selon la direction du champ B_0 est suivie en fonction du temps. Cette dernière est physiquement détectée à l'aide d'une impulsion de lecture qui la convertit en aimantation transversale (donc appartenant au plan de mesure). L'expérience, reproduite pour différentes valeurs de τ , permet de suivre l'évolution du système au cours du temps et ainsi d'accéder à la valeur du paramètre dynamique d'intérêt.

2.1.1.1) Séquence d'inversion-récupération

La perturbation initiale que l'on applique généralement, dans le cas de la détermination du temps de relaxation longitudinale T_1 , consiste en une impulsion à π , qui va inverser complètement l'aimantation nucléaire par rapport à son état d'équilibre (*Figure 2.12*). Cette méthode est appelée « inversion-récupération » (traduction littérale de l'appellation anglaise « *inversion-recovery* »).

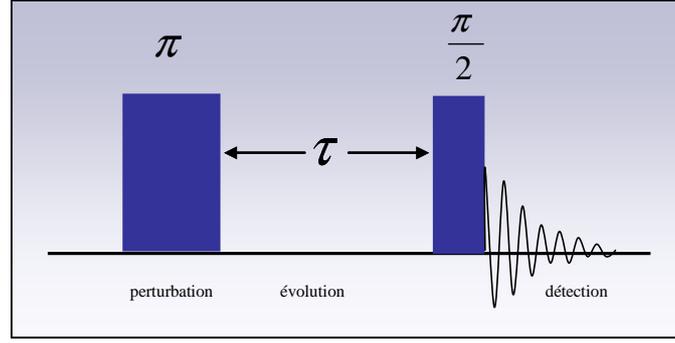


Figure 2.12 : Séquence d'inversion-récupération

En se plaçant dans l'hypothèse où l'aimantation nucléaire obéit aux équations de Bloch, la vitesse de retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale est ainsi proportionnelle, à un instant τ donné, à la différence entre l'aimantation longitudinale et sa valeur d'équilibre M_0 :

$$\frac{dM_z(\tau)}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z(\tau) - M_0) \quad (2.5)$$

En considérant qu'à la suite d'une impulsion à π , l'aimantation longitudinale vaut $-M_0$, cette équation différentielle a pour solution :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (2.6)$$

L'impulsion à π étant généralement imparfaite (inversion incomplète de l'aimantation), le facteur 2 est remplacé par un facteur K ($K \leq 2$) :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - K \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (2.7)$$

L'utilisation de la séquence d'inversion-récupération, dans laquelle l'amplitude des pics mesurée en fonction de la période d'évolution τ s'étend de $-M_0$ à $+M_0$ (Figure 2.13), implique au début de chaque expérience un délai d'attente de l'ordre de $5T_1$ (assurant un retour à l'équilibre de 99% de l'aimantation nucléaire).

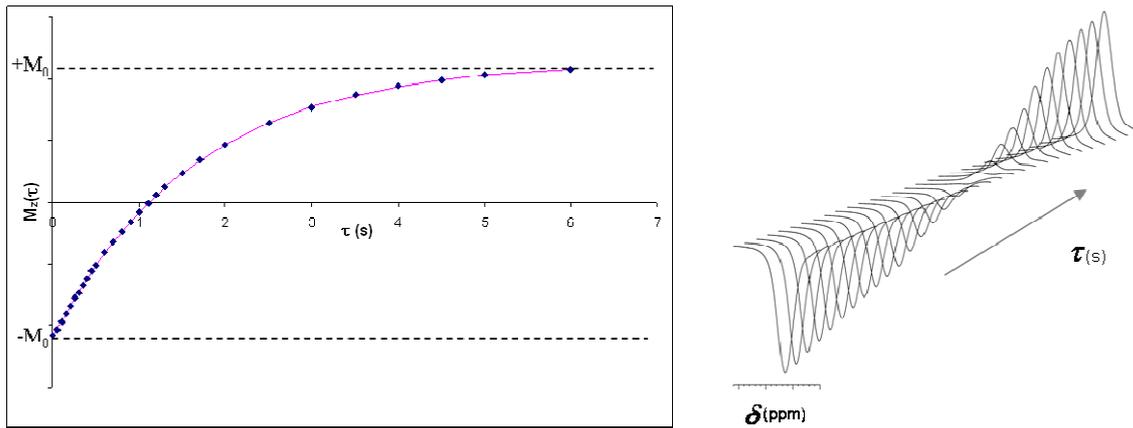


Figure 2.13 : Expérience d'inversion-récupération effectuée à 400 MHz et à 25°C sur les protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% relativement au volume poreux. Gauche : évolution de l'aimantation nucléaire $M_z(\tau)$ en fonction de τ (points expérimentaux) et ajustement non-linéaire des paramètres M_0 , K et T_1 (courbe théorique), droite : évolution du spectre RMN en fonction de τ . La valeur de T_1 déterminée ici par inversion-récupération vaut 1,66s

Il est possible de limiter la durée de certaines expériences (effectuées sur des échantillons possédant un T_1 trop important par exemple) en sélectionnant des valeurs appropriées de τ . En effet, l'inversion-récupération peut se limiter à une série de trois expériences^[19] qui consistent à choisir un temps d'évolution τ de l'ordre de $5T_1$ de façon à obtenir M_0 , un temps d'évolution τ très petit (de l'ordre de 1 ms) pour déterminer K et enfin τ aux alentours du T_1 présumé. Le temps de relaxation longitudinale se déduit alors de la formule suivante :

$$T_1 = -\frac{\tau}{\ln\left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{KM_0}\right)} \quad \text{où} \quad K \leq 2 \quad (2.8)$$

Bien que la séquence d'inversion-récupération soit une méthode de RMN impulsionnelle couramment utilisée pour la détermination du temps de relaxation longitudinale, cette expérience connaît quelques limites. En effet, l'inversion de l'aimantation nucléaire s'avère délicate, notamment pour les espèces possédant un temps de relaxation transversale court (relaxation pendant l'impulsion entraînant une perte de signal) ou encore, à haute fréquence (≥ 200 MHz), pour des échantillons très concentrés en eau (phénomène de « *radiation damping* » qui s'oppose à l'action de l'impulsion RF de telle sorte que l'inversion de l'aimantation devient impossible). Dans ces conditions, d'autres méthodes de mesure de T_1 sont alors envisagées.

2.1.1.2) Séquence de saturation-récupération

Pour déterminer le temps de relaxation longitudinale, la séquence de saturation-récupération (*Figure 2.14*) constitue une alternative intéressante à la séquence d'inversion-récupération. Cette méthode consiste à appliquer un champ radiofréquence pendant un temps suffisamment long de façon à annuler toute composante de l'aimantation nucléaire, permettant ainsi de s'affranchir du réglage et des imperfections de l'impulsion à π .

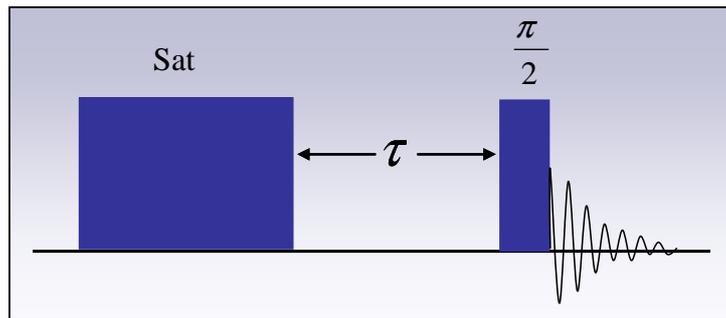


Figure 2.14 : Séquence de saturation-récupération

La condition initiale devient alors $M_z(0) = 0$ et la résolution de l'équation de Bloch conduit à :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - K \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad \text{où} \quad K \approx 1 \quad (2.9)$$

Le facteur K , aux alentours de 1, représente ici l'imperfection de la saturation. Il peut être supérieur ou inférieur à 1 selon que l'aimantation résiduelle est positive ou négative.

L'intérêt de cette séquence réside en un gain de temps sur la mesure de T_1 , les conditions initiales n'impliquant pas le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire. Cependant, l'amplitude des mesures s'étend cette fois de 0 à $+M_0$ (*Figure 2.15*), ce qui correspond à une échelle dynamique réduite de moitié par rapport à une inversion-récupération.

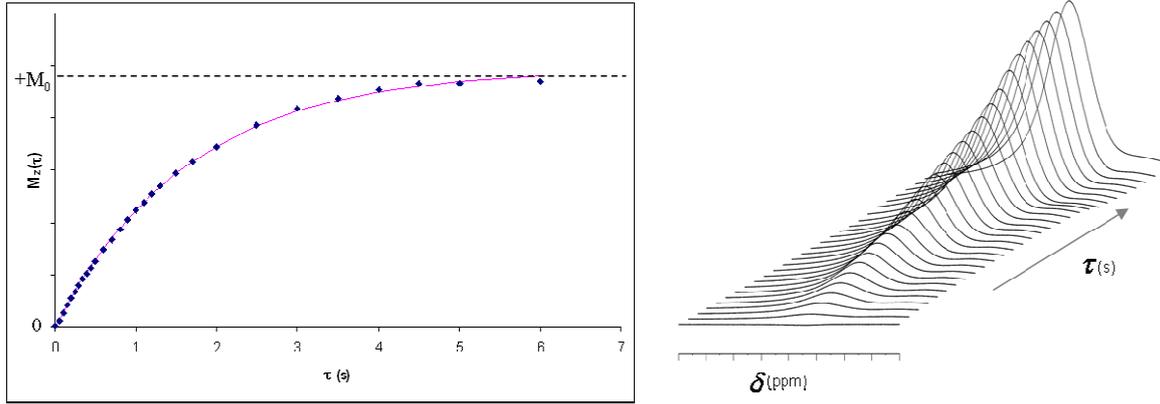


Figure 2.15 : Expérience de saturation-récupération effectuée à 400 MHz et à 25°C sur les protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% relativement au volume poreux. Gauche : évolution de l'aimantation nucléaire $M_z(\tau)$ en fonction de τ (points expérimentaux) et ajustement non-linéaire des paramètres M_0 , K et T_1 (courbe théorique), droite : évolution du spectre RMN en fonction de τ . La valeur de T_1 déterminée par saturation-récupération vaut ici 1,67s

Dans les situations où les impulsions longues destinées à la saturation ne peuvent pas être appliquées (risque de dommage sur la sonde), la séquence de saturation-récupération peut être remplacée par une séquence dite de pseudo-saturation en deux points. L'étape de perturbation du système est remplacée par une simple impulsion à $\pi/2$ qui (si elle est parfaite) conduit aux mêmes conditions initiales : $M_z(0) = 0$. L'expérience est réalisée pour deux valeurs particulières du temps d'évolution : la première, notée τ , proche du T_1 supposé (détermination de $M_z(\tau)$) et la seconde aux alentours de $5T_1$ (détermination de M_0). La valeur du temps de relaxation longitudinale se déduit à partir de :

$$T_1 = -\frac{\tau}{\ln\left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0}\right)} \quad (2.10)$$

Il faut noter que cette méthode est applicable dans les cas où T_2^* (temps de relaxation effectif prenant en compte le temps de relaxation transversale ainsi que les inhomogénéités du champ B_0) est suffisamment court pour que les composantes transversales disparaissent pendant la période d'évolution τ .

2.1.1.3) Relaxométrie à champ cyclé

Les techniques présentées jusqu'ici pour mesurer le temps de relaxation longitudinale T_1 restent efficaces pour des valeurs du champ magnétique statique B_0 relativement élevées (typiquement au-delà de quelques MHz). Mais, à bas champ, la sensibilité, proportionnelle à $\gamma^3 B_0^2$, devient trop faible pour qu'un signal puisse être détecté à l'aide de séquence et d'appareillage conventionnels. Pour y remédier, une autre méthode expérimentale, dans laquelle la valeur du champ est brusquement modifiée, a été imaginée dès les années 50 : la relaxométrie RMN à champ cyclé (*Fast Field-Cycling NMR Relaxometry*)^[20, 21, 22]. Ces mesures complémentaires de T_1 à bas champ suscitent, depuis cette époque, un fort intérêt car elles peuvent être susceptibles d'apporter des informations essentielles sur les mouvements moléculaires et a fortiori sur les propriétés physicochimiques du milieu étudié.

Principe

En relaxométrie à champ cyclé, l'aimantation nucléaire n'est pas perturbée par des impulsions radiofréquences, comme dans le cas, par exemple, d'une mesure classique de T_1 par inversion-récupération ou saturation-récupération.

A l'aide d'un dispositif expérimental appelé « *relaxomètre* », les spins de l'échantillon sont prépolarisés dans un champ B_{pol} relativement élevé afin que la valeur de l'aimantation nucléaire $M_0^{B_{pol}}$ soit la plus importante possible. La valeur du champ statique est brusquement abaissée vers une valeur du champ B_{relax} pour laquelle la mesure de T_1 est effectuée (le temps de commutation t_c est de l'ordre de quelques millisecondes). Le système relaxe dans ce champ pendant un laps de temps τ variant d'une expérience à l'autre (*Figure 2.16*).

Pour les conditions limites suivantes : à $\tau = 0$: $M_z(0) = M_0^{B_{pol}}$

$$\text{à } \tau = \infty : M_z(\infty) = M_0^{B_{relax}}$$

L'évolution de l'aimantation en fonction de τ s'écrit :

$$M_z(\tau) = M_0^{B_{relax}} + \left[M_0^{B_{pol}} - M_0^{B_{relax}} \right] \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_1^{B_{relax}}}\right) \quad (2.11)$$

Le signal est finalement détecté dans un troisième champ $B_{\text{détect}}$ relativement élevé pour que la sensibilité soit suffisante. L'aimantation longitudinale résultante y est convertie en aimantation transversale au moyen d'une impulsion à $\pi/2$.

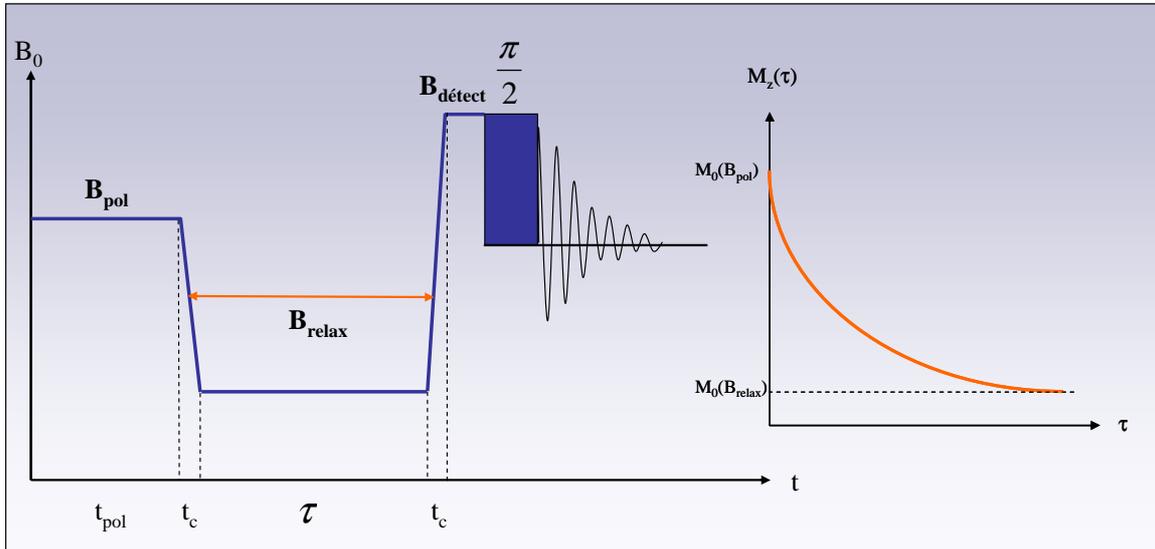


Figure 2.16 : Séquence de relaxométrie à champ cyclé pour des valeurs de B_{relax} faibles (gauche) et évolution exponentielle de l'aimantation pendant la phase de relaxation (droite)

Si le champ pour lequel la mesure de T_1 à effectuer devient trop proche de (ou supérieure à) B_{pol} , la prépolarisation n'est évidemment plus nécessaire. L'expérience de relaxométrie démarre alors à champ nul et, cette fois, c'est l'édification de l'aimantation nucléaire dans B_{relax} qui est détectée (Figure 2.17).

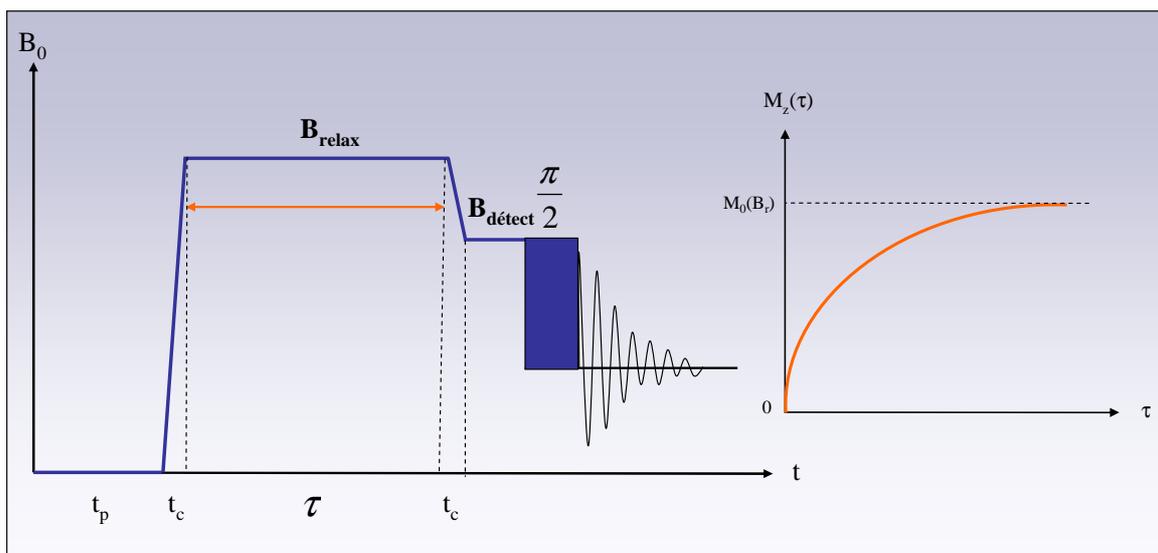


Figure 2.17 : Séquence de relaxométrie à champ cyclé pour des valeurs de B_{relax} moyennes (gauche) et évolution exponentielle de l'aimantation pendant la phase de relaxation (droite)

Les conditions aux limites s'appliquant à l'équation de Bloch deviennent :

$$\text{à } \tau = 0 : M_z(0) = 0$$

$$\text{à } \tau = \infty : M_z(\infty) = M_0^{B_{relax}}$$

Ce qui conduit à :

$$M_z(\tau) = M_0^{B_{relax}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1^{B_{relax}}}\right) \right] \quad (2.12)$$

Détection

Dans une expérience classique de RMN, le signal de précession libre est généralement traité à l'aide d'une transformée de Fourier permettant, le cas échéant, d'observer l'évolution de noyaux différant par leur déplacement chimique. En relaxométrie à champ cyclé, T_1 est déterminé à partir d'une intensité de signal, résultant de l'acquisition des premiers points du *FID* (« *Free Induction Decay* » : signal de précession libre). Ainsi, l'évolution de tous les protons du système étudié est mesurée simultanément (l'appareillage utilisé étant conçu pour observer exclusivement le proton). En outre, pour s'affranchir d'éventuels déphasages, le mode d'amplitude est utilisé ($\sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$, Re et Im correspondent aux signaux issus des deux canaux de la détection en quadrature).

Au moyen des différents appareillages utilisés et à partir des méthodes de mesure présentées dans cette partie, le temps de relaxation longitudinale peut être déterminé entre 5 kHz et 400 MHz. La courbe de dispersion ($R_1 = 1/T_1$ en fonction de la fréquence de mesure) présentée sur la figure 2.18 montre que les mesures obtenues par relaxométrie à champ cyclé sont complémentaires à celles obtenues par inversion-récupération ou saturation-récupération à partir de spectromètres RMN conventionnels à haut champ.

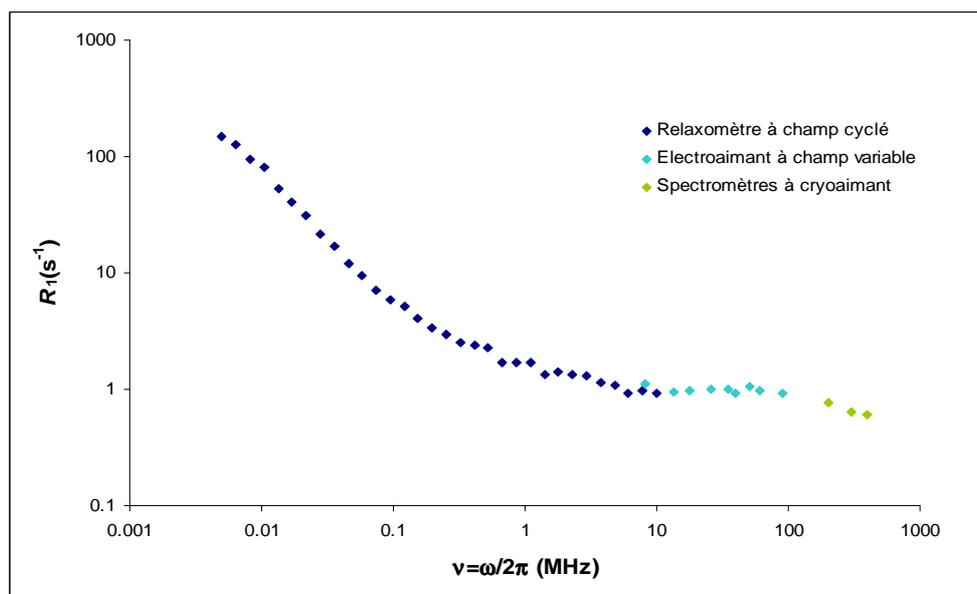


Figure 2.18 : Courbe de dispersion à 25°C des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux) obtenue à partir des différents appareillages et méthodes de mesure du temps de relaxation longitudinale présentés

2.1.2) Mesure du T_2 : temps de relaxation transversale

Pour mesurer le temps de relaxation transversale T_2 , l'idée pourrait consister à appliquer une simple impulsion à $\pi/2$ de façon à basculer l'aimantation nucléaire dans le plan de mesure. Or, le problème réside dans le fait que le signal de précession libre décroît exponentiellement selon la constante de temps T_2^* , inférieure au « vrai » T_2 . Ce problème provient des inhomogénéités du champ B_0 qui entraînent un étalement des fréquences de résonance, donc une largeur de raie qui cesse d'être proportionnelle à l'inverse du vrai T_2 . Pour s'affranchir des effets d'inhomogénéité du champ, des méthodes expérimentales faisant appel aux techniques « d'écho de spin » ont été conçues dès les premiers temps de la RMN. La plus simple d'entre elles est la séquence de Hahn^[23] (Figure 2.19).

2.1.2.1) Séquence de Hahn

Pour remédier à cet étalement des fréquences de résonance et accéder à la valeur du temps de relaxation transversale T_2 , une séquence d'impulsions peut être mise en œuvre. Il s'agit de la séquence de Hahn qui provoque une refocalisation sous forme d'écho de spin. Les étapes de cette séquence sont décrites ci-après.

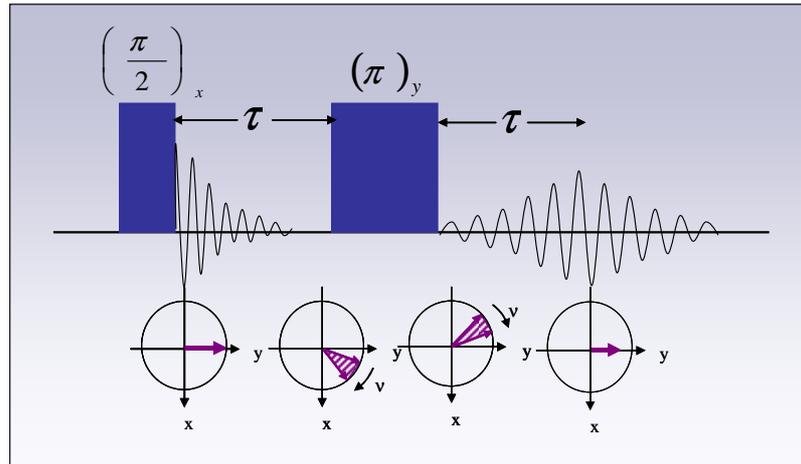


Figure 2.19 : Séquence de Hahn permettant de déterminer T_2 (en haut) et refocalisation de l'aimantation nucléaire (en bas)

Une perturbation initiale à $\pi/2$ fait basculer, dans le plan transversal, l'aimantation nucléaire qui va évoluer pendant une durée τ . Soumise aux inhomogénéités du champ, celle-ci se défocalise et le signal de précession libre décroît selon $\exp(-\tau/T_2^*)$. Après une impulsion à π (correspondant à une rotation de 180° autour de l'axe y), les aimantations élémentaires en avance se retrouvent en retard, et inversement. Au bout d'un nouveau temps τ , elles se regroupent (ou se refocalisent) et le signal se reconstruit en donnant naissance à un écho de spin. Après l'intervalle 2τ , l'aimantation restée transversale a subi uniquement l'effet de T_2 . Il est donc possible, à partir de plusieurs expériences répétées pour des valeurs de τ différentes, d'accéder au véritable T_2 en effectuant la transformée de Fourier du demi-écho dont l'amplitude est amortie par un facteur égal à $\exp(-2\tau/T_2)$.

Bien que la séquence de Hahn permette la mesure du temps de relaxation transversale en s'affranchissant des inhomogénéités du champ magnétique statique, elle possède toutefois quelques inconvénients. D'une part, la mesure de T_2 peut s'avérer imprécise, du fait des imperfections de l'impulsion à π . D'autre part, cette méthode fait abstraction des phénomènes de diffusion translationnelle. En effet, dans l'échantillon, les molécules peuvent subir des mouvements de translation pendant l'étape de refocalisation du signal, entraînant une décroissance supplémentaire.

En effet, toute propriété ψ soumise aux effets d'auto diffusion (diffusion translationnelle) obéit à l'équation classique ci-dessous :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{D \partial^2 \psi}{\partial X^2} \quad (2.13)$$

où D est le coefficient d'auto-diffusion, celle-ci étant supposée intervenir selon la direction spatiale X . De manière à formaliser plus précisément ce phénomène dans le contexte de la résonance magnétique, il faut avoir recours à l'aimantation transversale complexe (x et y se réfèrent au repère tournant) :

$$M_{x,y}(X,t) = M_x(X,t) + iM_y(X,t) \quad (2.14)$$

Par l'intermédiaire de la quantité ψ , les effets attribuables au gradient de champ statique peuvent être séparés de ceux relevant de la précession et de la relaxation transversale :

$$M_{x,y}(X,t) = \psi \exp[-(2i\pi\nu_0 + 1/T_2)t] \quad (2.15)$$

où ν_0 représente la fréquence de précession pour une induction B_0 .

La fonction ψ doit contenir également la modification de la fréquence de précession en présence d'un gradient g donc (2.13) doit être modifié comme suit :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\gamma g X \psi + \frac{D \partial^2 \psi}{\partial X^2} \quad (2.16)$$

Pour résoudre des équations aux dérivés partielles, une solution de la forme suivante est choisie :

$$\psi(t) = A(t) \exp(-i\gamma g X t) \quad (2.17)$$

Où $A(t)$ est indépendant de la variable d'espace. Après insertion de $\psi(t)$ dans (2.16) et résolution de cette équation, il vient :

$$\psi(t) = A(0) \exp(-i\gamma g X t) \exp\left[-\left(\frac{D\gamma^2 g^2}{3}\right)t^3\right] \quad (2.18)$$

En appliquant ce résultat à chacune des moitiés de la séquence d'écho ce qui rend compte, entre autres, du processus de refocalisation (annihilation de tout effet de précession), $M_{x,y}$ devient :

$$M_{x,y}(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\left(\frac{D\gamma^2 g^2}{3}\right)(2\tau^3)\right] \quad (2.19)$$

Avec D : coefficient de diffusion translationnel

γ : rapport gyromagnétique

g : gradients de champ internes

L'expression (2.19) permet de s'apercevoir que les effets de la diffusion et des gradients internes, s'ils sont intenses, peuvent entraîner une décroissance exponentielle rapide en τ^3 . Pour des molécules libres en solution, les gradients dus à l'inhomogénéité du champ B_0 peuvent être négligés compte tenu des appareils avec lesquels les mesures ont été effectuées (appareils équipés de bobines de correction d'inhomogénéité - *shims*). Cependant, pour l'étude de liquides confinés, la différence de susceptibilité magnétique existant à l'intérieur des milieux poreux sont à l'origine des gradients internes qui ne peuvent évidemment être compensés par les bobines de *shims*^[24]. Pour corriger ces problèmes et améliorer la détermination du temps de relaxation transversale, une séquence dérivée de celle de Hahn est souvent utilisée : la séquence de Carr-Purcell et Meiboom-Gill (*CPMG*)^[25, 26].

2.1.2.2) Séquence CPMG

Au lieu d'une seule impulsion à π comme indiquée dans la séquence de Hahn, l'expérience *CPMG* (*Figure 2.20*) comporte un train d'impulsions à π toutes déphasées de 90° par rapport à l'impulsion initiale à $\pi/2$. Ces impulsions à π sont séparées par un intervalle de temps égal à 2τ , de telle sorte qu'un écho se produit au milieu de chaque intervalle.

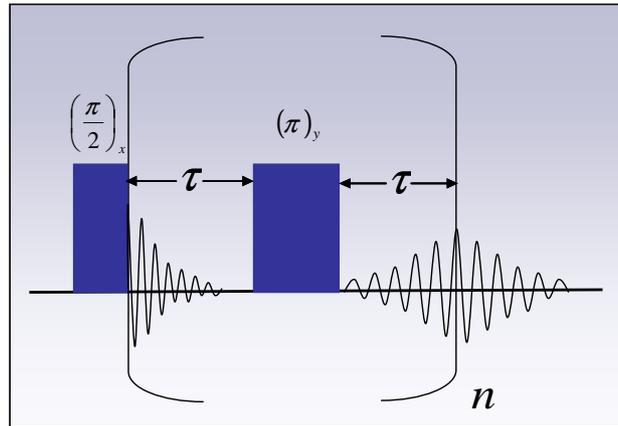


Figure 2.20 : Séquence CPMG permettant de mesurer T_2 à partir d'impulsions à π consécutives dont les imperfections sont compensées tous les échos de numéros pairs

Il est aisé de montrer (Figure 2.21) que les imperfections de l'impulsion à π sont compensées par tous les échos de numéros pairs et il s'agit là du premier mérite de l'expérience CPMG.

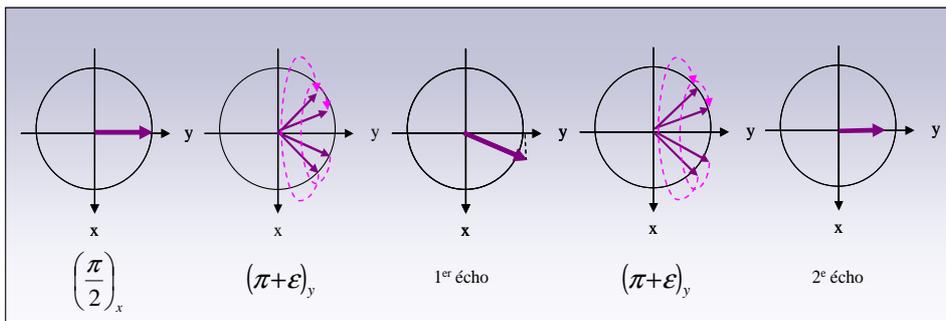


Figure 2.21 : Processus de compensation des imperfections de l'impulsion à π (correspondant ici à une impulsion effective à $(\pi + \epsilon)$)

La courbe de décroissance résultant de la relaxation transversale (et éventuellement de la diffusion en présence de gradients internes) peut être obtenue en acquérant l'amplitude de tous les échos pairs (ce qui se justifie pour des spectres comportant une seule résonance). L'expérience est ici répétée plusieurs fois pour différentes valeurs de n et la transformée de Fourier du dernier demi-écho acquis fournit un ou plusieurs pics dont l'aire relève de l'expression (2.20) ci-dessous.

$$M_{x,y}(2n\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\left(\frac{D\gamma^2 g^2}{3}\right)(2n\tau^3)\right] \quad (2.20)$$

La forme du facteur d'atténuation due à la diffusion dans (2.20) provient du fait qu'il faut résoudre l'équation différentielle correspondante pour chaque nouvel intervalle 2τ . Par

rapport à la séquence de Hahn et pour une même durée de la période d'évolution, les effets des gradients internes, dans le cas de la séquence *CPMG*, sont réduits d'un facteur n^2 . Par conséquent, pour pouvoir négliger les effets de la diffusion translationnelle, il suffit de rapprocher les impulsions à π , ce qui revient à augmenter n .

La méthode *CPMG* a été utilisée pour mesurer le temps de relaxation transversale T_2 des protons de l'eau introduite dans les matériaux mésoporeux (il faut noter que pour le second système étudié T_2 ne peut pas être mesuré pour les protons du toluène car il existe des couplages J au niveau du cycle aromatique qui provoquent une modulation de l'amplitude des échos)^[27, 28]. La valeur de T_2 a été déterminée sur le spectromètre « 200 MHz » à partir d'une série d'expériences (Figure 2.22). Dans le but d'évaluer l'importance des effets de la diffusion translationnelle, le nombre d'impulsions à π dans la séquence est augmenté, entraînant la diminution de l'intervalle de temps τ entre deux impulsions consécutives.

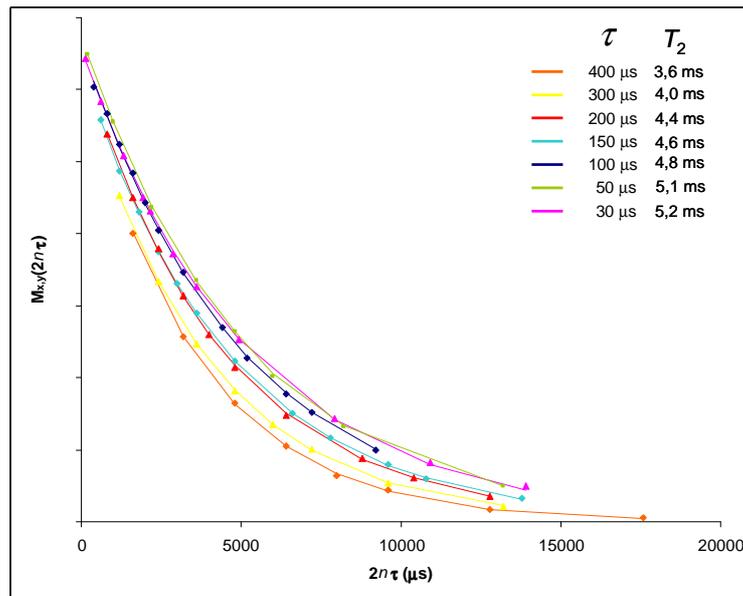


Figure 2.22 : Evolution de l'aimantation transversale $M_{x,y}(2n\tau)$ au cours d'une séquence *CPMG* pour différentes valeurs de τ listées dans l'encart (le nombre d'impulsions à π est ajusté de façon à obtenir la décroissance complète) et valeurs apparentes de T_2 obtenues pour chaque expérience réalisée sur un échantillon contenant la matrice mésoporeuse hydratée à 80% à 25°C

La série de décroissance représentée dans la figure 2.22 met en évidence une limite au-delà de laquelle la diffusion translationnelle ne semble plus affecter la valeur du temps de relaxation transversale. Bien que la valeur de T_2 augmente lorsque le nombre d'impulsions à π augmente, celle-ci se stabilise pour des intervalles de temps τ courts (30-50 μs). L'accès au

vrai T_2 peut alors être obtenu en extrapolant à $\tau = 0$ les valeurs de T_2 apparentes (Figure 2.23).

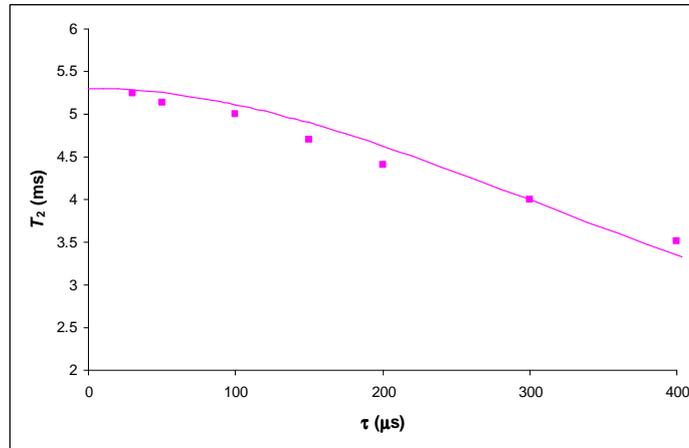


Figure 2.23 : Détermination du vrai T_2 par extrapolation des valeurs de T_2 apparentes listées dans l'encart de la figure 2.21 à $\tau = 0$ pour des échantillons contenant la matrice mésoporeuse hydratée à 80%. La valeur du vrai T_2 vaut ici 5,3 ms

Le résultat des expériences montre que la détermination du temps de relaxation transversale est délicate. Pour évaluer l'importance des gradients internes à l'origine de ces phénomènes de diffusion, une autre expérience *CPMG* a été conduite. La séquence, constituée d'une seule impulsion à π , est réitérée pour différentes valeurs de τ pendant lesquelles l'aimantation transversale évolue (Figure 2.24). Ceci correspond en fait à un simple écho de Hahn.

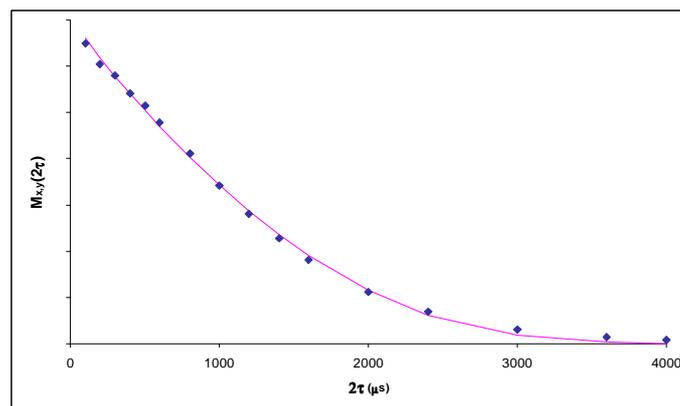


Figure 2.24 : Evolution biexponentielle de l'aimantation $M_{x,y}(2\tau)$ liée aux effets combinés de la relaxation transversale et de la diffusion en présence de gradients internes après un simple écho de Hahn (échantillon contenant la matrice hydratée à 80%, 25°C). Ajustement des données expérimentales à partir de l'équation (2.20) avec $n = 1$

En assumant que le coefficient de diffusion D (cf. éq. (2.20)) est celui de l'eau pure, la valeur des gradients internes g est estimée à environ 200 G.cm^{-1} , quel que soit le taux d'hydratation

de l'échantillon contenant la matrice poreuse. Cette valeur importante exclut, de ce fait, toute mesure de diffusion sur ce type de système à l'aide de spectromètres RMN conventionnels.

2.1.3) Mesure du $T_{1\rho}$: temps de relaxation dans le repère tournant

Même si plusieurs inconvénients liés à la mesure du temps de relaxation transversale peuvent être contournés grâce aux techniques d'écho de spin, la détermination de T_2 reste, dans certains cas, difficile. Pour les systèmes homonucléaires couplés par exemple, les couplages scalaires J entraînent une modulation de l'amplitude des échos rendant la mesure de T_2 quasi-impossible. Pour pallier ce dernier problème mais également pour s'affranchir des effets de la diffusion, il est possible d'avoir recours au temps de relaxation dans le repère tournant $T_{1\rho}$. Celui-ci est mesuré en suivant l'évolution (la décroissance) de l'aimantation nucléaire verrouillée selon un axe du repère tournant. L'application d'une impulsion à $\pi/2$ par rapport à l'axe x amène l'aimantation nucléaire selon l'axe y où un champ radiofréquence est appliqué pendant une durée τ . Ce champ RF est déphasé de 90° par rapport à l'impulsion initiale à $(\pi/2)_x$ de telle sorte qu'il est stationnaire selon la direction y du repère tournant. Pendant cette période, l'aimantation est colinéaire à B_1 , ce qui se traduit par un verrouillage (ou *spin-lock*) de l'aimantation le long du champ radiofréquence (*Figure 2.25*)^[29].

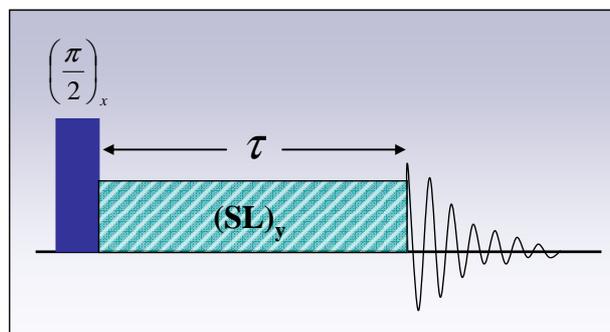


Figure 2.25 : Séquence conduisant à la mesure de $T_{1\rho}$ ($(SL)_y$ correspond à la période de *spin-lock*)

L'expérience est répétée pour des durées d'évolution τ différentes et l'amplitude du signal au cours du temps (*Figure 2.26*) est donnée par :

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}}\right) \quad (2.21)$$

A l'équilibre, l'aimantation transversale a disparu et $M(\tau_{eq})$ vaut zéro (τ_{eq} correspond à une durée de l'ordre de $5T_{1\rho}$).

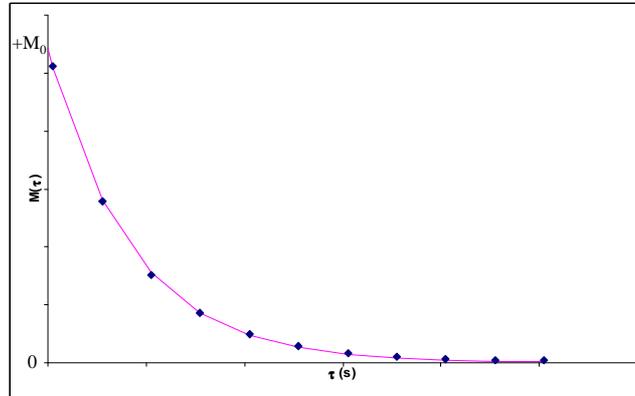


Figure 2.26 : Décroissance de l'aimantation nucléaire verrouillée le long du champ radiofréquence en fonction de la durée τ du *spin-lock* à 4,6 kHz pour un échantillon contenant la matrice poreuse hydratée à 80% (expérience réalisée à 25°C)

Comme pour la mesure de T_1 par relaxométrie à champ cyclé, la dépendance de $T_{1\rho}$ vis-à-vis de l'amplitude du champ radiofréquence peut être utile pour mettre en évidence dans un système les mouvements lents qui se manifestent surtout à basse fréquence^[30], typiquement dans un domaine allant de un à quelques dizaines de kHz (*l'amplificateur de puissance utilisé pour les expériences $T_{1\rho}$ permet d'effectuer des mesures jusqu'à 13 kHz et pour des durées de spin-lock maximales de 6 s. Au-delà de ces limites, nous nous sommes heurtés à des problèmes d'instabilité et de baisse de performance de l'amplificateur*). Il est possible ainsi d'obtenir une courbe de dispersion à très basse fréquence en portant $R_{1\rho}$ en fonction de ν_1 ($\nu_1 = \gamma B_1 / 2\pi$).

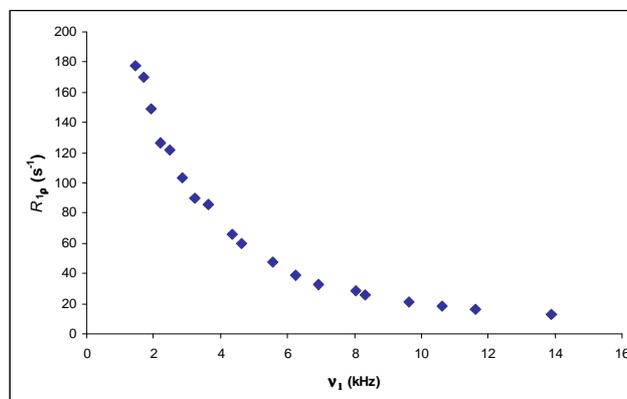


Figure 2.27 : Courbe de dispersion à 25°C des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydratée à 80% (relativement au volume poreux) représentant l'évolution de $R_{1\rho}$ en fonction de l'amplitude du champ RF exprimée en unité de fréquence

Expérimentalement, pour déterminer l'évolution de $R_{1\rho}$ en fonction de ν_1 , l'amplitude du champ RF doit s'exprimer en unité de fréquence. Pour cela, il faut se servir de la longueur τ_i d'une impulsion à $\pi/2$ pour une amplitude $(\gamma\mathcal{B}_1)_i$ donnée.

On sait que :

$$(\gamma\mathcal{B}_1)_i \tau_i = \frac{\pi}{2} \quad (2.22)$$

En utilisant la relation $\omega_1 = \gamma\mathcal{B}_1$, il s'ensuit :

$$(\nu_1)_i = \frac{1}{4\tau_i} \quad (2.23)$$

2.2) Méthode de raccordement des paramètres R_1 - $R_{1\rho}$

Les courbes de dispersion représentent la variation de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 dans une gamme de fréquences de mesure qui, dans le cas du proton, s'étend généralement de quelques kHz à plusieurs centaines de MHz. Les expériences conduites au laboratoire à l'aide de différents appareillages ont permis d'établir des courbes de dispersion allant de 5 kHz à 400 MHz et pour lesquelles l'ensemble des résultats est cohérent (*Figure 2.18*). Cependant, il subsiste encore un « gap » à très basse fréquence (entre 0 et 5 kHz) qui peut contenir des informations importantes concernant les mouvements moléculaires lents^[31, 32] et les phénomènes d'échange^[33, 34, 35]. Une possibilité pour le compléter est de mesurer la vitesse de relaxation dans le repère tournant $R_{1\rho}$ mais le problème tient ici au fait que R_1 et $R_{1\rho}$ n'ont pas la même dépendance vis-à-vis des densités spectrales normalisées \tilde{J} (*Figure 2.28*)^[36, 37].

Ce qui suit est dédié à la transformation des données expérimentales en $R_{1\rho}$ de sorte que celles-ci puissent compléter aux très basses fréquences les courbes de dispersion en R_1 ^[38, 39]. L'obtention de ces courbes de dispersion complètes laisse espérer que les mesures complémentaires en $R_{1\rho}$ pourraient donner davantage de précision aux paramètres dérivés des courbes de dispersion et pourraient éventuellement mettre en évidence des mécanismes de relaxation indétectables à plus haute fréquence.

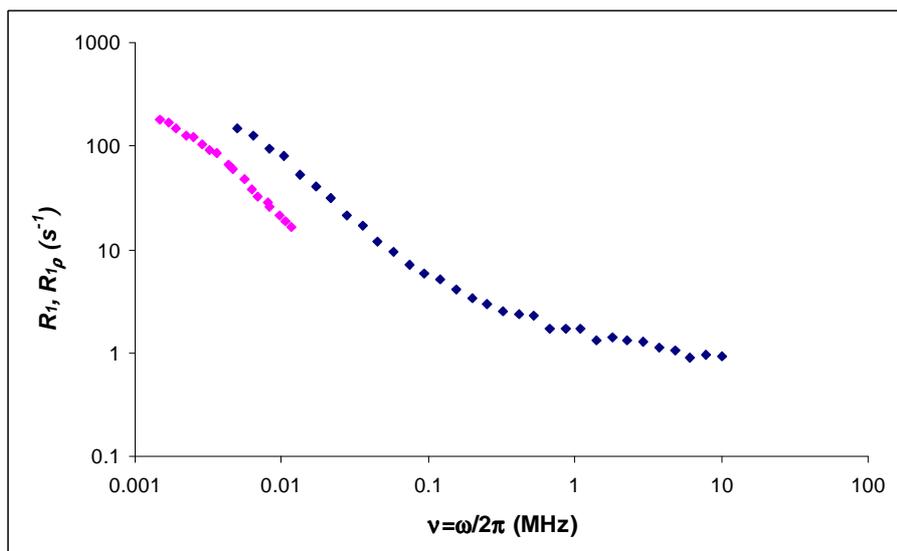


Figure 2.28 : Courbe de dispersion en R_1 obtenue à l'aide du relaxomètre à champ cyclé (bleu) et courbe de dispersion en $R_{1\rho}$ (rose) à 25°C des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux)

Pour les systèmes étudiés, deux mécanismes de relaxation (*présentés en détail au chapitre 1*) peuvent être considérés pour connecter les mesures de R_1 et $R_{1\rho}$:

- Des interactions avec un champ local : dans ce cas la théorie des champs aléatoires (*random fields*) constitue une bonne approximation pour évaluer les densités spectrales définissant les paramètres de relaxation.
- Des interactions dipolaires homonucléaires internes à un système de deux spins équivalents et relevant de la théorie des spins équivalents (*like spins*).

Les procédures de raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ pour les deux mécanismes envisagés^[39] sont présentées ci-dessous.

2.2.1) Raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ selon la théorie des champs aléatoires

Dans le cas de la théorie des champs aléatoires, les vitesses de relaxation longitudinale R_1 et dans le repère tournant $R_{1\rho}$ peuvent s'écrire sous la forme des combinaisons linéaires de densités spectrales suivantes :

$$R_1(\omega_0) = C2\tilde{J}(\omega_0) + R^{autres}$$

$$R_{1\rho}(\omega_1) = C[\tilde{J}(\omega_1) + \tilde{J}(\omega_0')] + R^{autres} \quad (2.24)$$

Le facteur C inclut des constantes et l'amplitude de l'interaction considérée, R_1^{autres} représente la contribution d'autres mécanismes de relaxation. ω_0 correspond à la fréquence de mesure ou de précession autour de B_0 à laquelle la mesure de R_1 a été effectuée, ω_0' est la fréquence du spectromètre avec lequel la mesure de $R_{1\rho}$ a été réalisée (qui doit être relativement élevée pour des raisons de sensibilité (200 MHz dans notre cas)) et ω_1 , représentant la nutation autour de B_1 , est l'amplitude du champ de *spin-lock* exprimée ici en unité de fréquence.

En considérant une fréquence ω_{1b} pour laquelle les mesures de R_1 et $R_{1\rho}$ sont susceptibles de se recouvrir, les relations suivantes peuvent être établies :

$$2R_{1\rho}(\omega_{1b}) = 2C\tilde{J}(\omega_{1b}) + R^{autres} + C' \quad (2.25)$$

où la constante C' est définie par :

$$C' = 2R_{1\rho}(\omega_{1b}) - R_1(\omega_{1b}) = 2C\tilde{J}(\omega_0') + R^{autres} \quad (2.26)$$

Soit une fréquence ω_{1a} où seul $R_{1\rho}$ est à présent disponible.

Pour comparer et éventuellement connecter les données expérimentales en R_1 et $R_{1\rho}$, ce dernier doit être substitué par $R_{1\rho}'$ défini par :

$$R_{1\rho}'(\omega_{1a}) = 2R_{1\rho}(\omega_{1a}) - C' \quad (2.27)$$

$R_{1\rho}'(\omega_{1a})$ devrait, par conséquent, être identique à $R_1(\omega_{1a})$.

D'après l'équation (2.27), le traitement numérique appliqué pour raccorder $R_{1\rho}$ à R_1 selon la théorie des champs aléatoires consiste à multiplier les valeurs de $R_{1\rho}$ par 2 et à soustraire à ces mêmes valeurs une quantité indépendante de ω_1 correspondant en partie à $2\tilde{J}(\omega'_0)$.

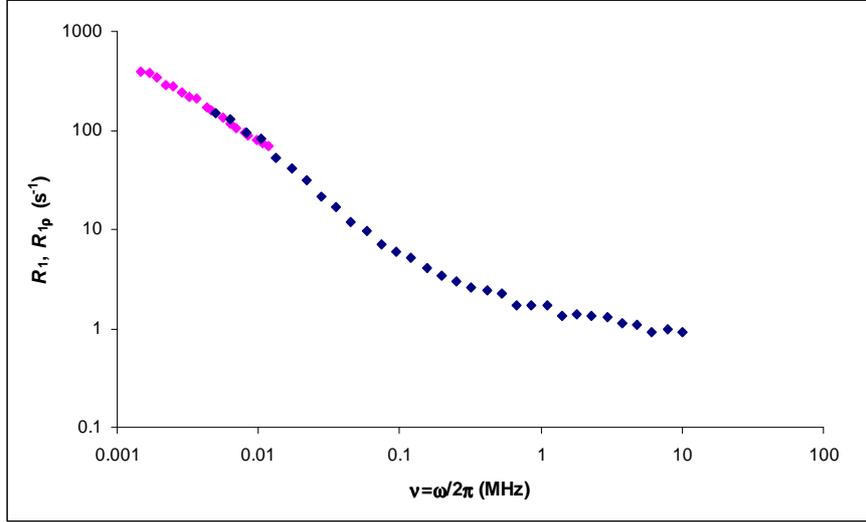


Figure 2.29 : Courbe de dispersion en R_1 obtenue à l'aide du relaxomètre à champ cyclé (bleu) et courbe de dispersion en $R_{1\rho}$ dont les valeurs ont été modifiées selon la procédure décrite ci-dessus (champs aléatoires) de façon à ce qu'elles coïncident avec R_1 (rose) à 25 °C pour les protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux)

La procédure de raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ selon le modèle des champs aléatoires semble être adéquate. Les valeurs de $R_{1\rho}$ sont dans la continuité des valeurs de R_1 obtenues à basse fréquence et les courbes de dispersion coïncident parfaitement dans la zone de recouvrement (Figure 2.29).

Pour démontrer la cohérence entre toutes les données de relaxation obtenues, les mesures de $R_{1\rho}$ effectuées peuvent être confirmées en comparant l'expression de $R_{1\rho}$ à celle de R_2 :

$$R_{1\rho}(\omega_1) = C[\tilde{J}(\omega_1) + \tilde{J}(\omega'_0)] + R^{\text{autres}}$$

$$R_2 = C[\tilde{J}(0) + \tilde{J}(\omega'_0)] + R^{\text{autres}} \quad (2.28)$$

Il est important de noter que la seule différence entre $R_{1\rho}$ et R_2 d'après (2.28) est la substitution de $\tilde{J}(0)$ par $\tilde{J}(\omega_1)$. En d'autres termes, la valeur de R_2 doit être en parfait accord avec la valeur qu'aurait $R_{1\rho}$ à la fréquence zéro. Ceci est justifié au vu de la figure 2.30.

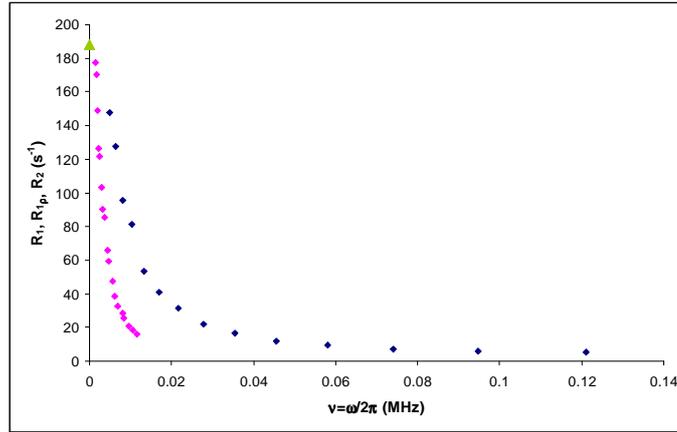


Figure 2.30 : Données expérimentales brutes à 25°C de R_1 (bleu), $R_{1\rho}$ (rose) et R_2 (triangle vert) des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux) en fonction de la fréquence de mesure ν (échelles normales pour l'abscisse et l'ordonnée permettant de visualiser R_2 à la fréquence zéro)

2.2.2) Raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ selon la théorie des spins équivalents

En utilisant les mêmes notations que dans la section 2.2.1), les vitesses de relaxation R_1 et $R_{1\rho}$ s'expriment cette fois, en considérant le modèle dipolaire homonucléaire, sous la forme suivante :

$$R_1(\omega_0) = C[4\tilde{J}(2\omega_0) + \tilde{J}(\omega_0)] + R_1^{autres} \approx 5C\tilde{J}(\sqrt{3}\omega_0) + R_1^{autres}$$

$$R_{1\rho}(\omega_1) = C\left[\frac{2}{3}\tilde{J}(2\omega_1) + \frac{1}{6}\tilde{J}(\omega_0' - \omega_0') + \tilde{J}(2\omega_0') + \frac{3}{2}\tilde{J}(\omega_0')\right] + R_1^{autres} \quad (2.29)$$

L'approximation dans l'expression de R_1 qui consiste à remplacer $4\tilde{J}(2\omega_0) + \tilde{J}(\omega_0)$ par $5\tilde{J}(\sqrt{3}\omega_0)$ constitue une bonne approximation (*ceci sera démontré au Chapitre 4*). L'expression compliquée de $R_{1\rho}$ est due à l'existence, dans un système à deux spins, d'une cohérence à deux quanta (pour la densité spectrale fonction de $2\omega_0'$) et d'une cohérence à zéro quantum (accentuée par $\tilde{J}(\omega_0' - \omega_0')$).

Pour tenter de raccorder R_1 et $R_{1\rho}$ selon le modèle des spins équivalents, le même type de traitement numérique peut être appliqué. Il suffit dans ce cas de multiplier les valeurs expérimentales de $R_{1\rho}$ par un facteur 15/2 (à la place du facteur 2 dans le modèle des champs

aléatoires) et d'adapter l'échelle des fréquences à chaque paramètre en multipliant ω_0 par $\sqrt{3}$ pour R_1 et par 2 pour $R_{1\rho}$.

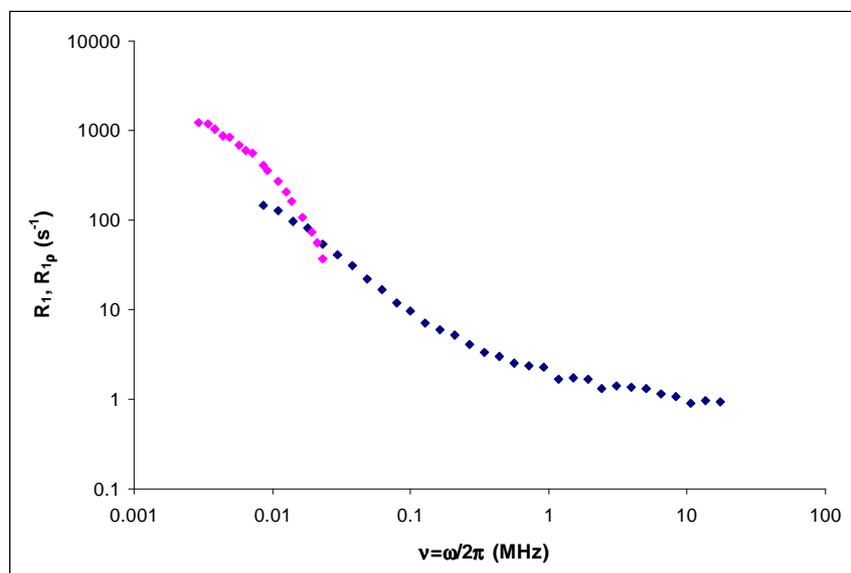


Figure 2.31 : Courbe de dispersion en R_1 obtenue à l'aide du relaxomètre à champ cyclé (bleu) et courbe de dispersion en $R_{1\rho}$ dont les valeurs ont été modifiées selon la procédure décrite ci-dessus (spins équivalents) de façon à ce qu'elles coïncident avec R_1 (rose) à 25°C pour les protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux) en tenant compte des modifications de l'échelle des fréquences pour chaque paramètre

Le raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ est à l'évidence inadapté (Figure 2.31). Ces résultats ne sont pas surprenants puisque ce modèle ne s'applique qu'à un système constitué de deux spins isolés, ce qui constitue une situation rarement rencontrée.

Le raccordement R_1 - $R_{1\rho}$ montre la possibilité d'obtenir des courbes de dispersion dans une gamme de fréquence complète, incluant la fréquence zéro (dans le cas de l'absence de couplage J) et les très basses fréquences (Figure 2.32). Pour les matériaux mésoporeux hydratés, il s'avère que la procédure de raccordement selon le modèle des champs aléatoires semble parfaitement adéquate (le cas de protons du toluène en interaction avec le gel sera présenté au chapitre suivant).

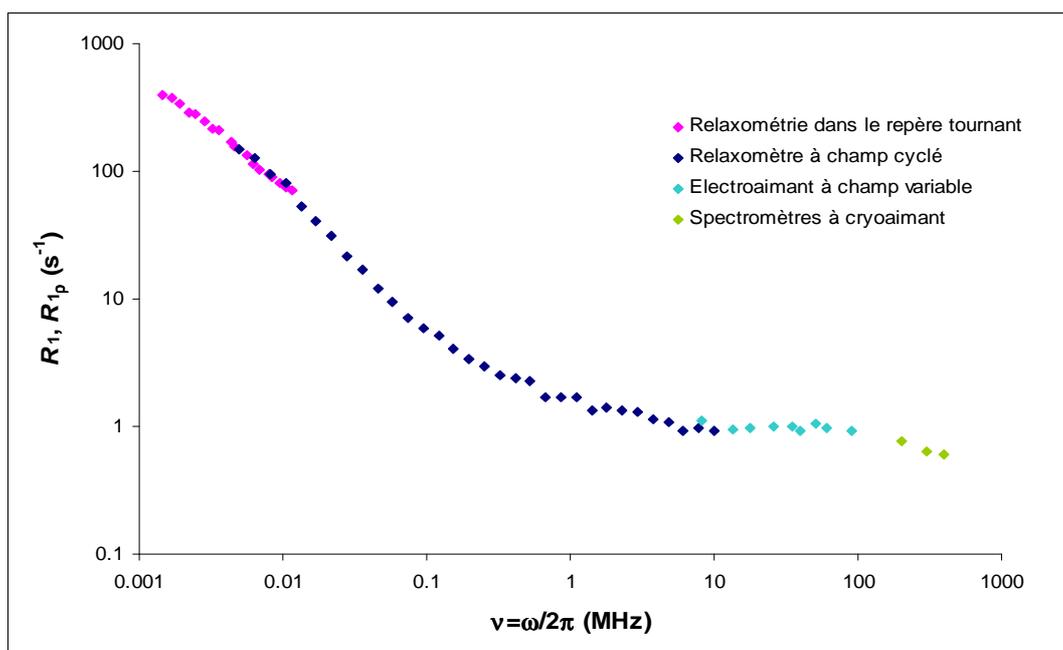


Figure 2.32 : Courbe de dispersion complète avec en rose les valeurs de R_{1p} modifiées selon le modèle des champs aléatoires des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté à 80% relativement au volume poreux (expériences réalisées à 25°C)

Après une présentation des systèmes au travers des protocoles qui ont permis leur synthèse (notamment pour les matériaux mésoporeux) et des propriétés physicochimiques qu'ils possèdent, ce deuxième chapitre a principalement été consacré à la méthodologie de la mesure des paramètres de relaxation pour l'étude de fluides confinés. En effet, le but de cette thèse fut en premier lieu de mettre en œuvre les différents instruments et séquences RMN nécessaires à l'établissement de courbes de dispersion s'étendant dans une gamme de fréquence la plus large possible. Cet objectif, passablement ambitieux, a été atteint au moyen d'un ensemble unique d'appareillages dont dispose le laboratoire. La vitesse de relaxation longitudinale R_1 a pu être déterminée entre 5 kHz et 400 MHz et complétée au moyen d'un traitement numérique par des mesures de $R_{1\rho}$ et R_2 , donnant accès à des courbes de dispersion aux très basses fréquences (1 – 10 kHz) et incluant la fréquence zéro.

Bibliographie du Chapitre 2

-
- ¹ Beck J.S., Vartulli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T-W.; Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., A New Family of Mesoporous Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843
- ² Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J.R, The Baeyer-Villiger Reaction on Heterogeneous Catalysts, *Tetrahedron* **2008**, 64, 2011-2026
- ³ Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024-6036
- ⁴ Hench L.L, West J.K., The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33-72
- ⁵ Blin J.L., Carteret C., Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 14380-14388
- ⁶ Blin J.L., Lesieur P., Stébé M.J., Nonionic Fluorinated Surfactant : Investigation of Phase Diagram and Preparation of Ordered Mesoporous Materials, *Langmuir* **2004**, 20, 491-498
- ⁷ Wan Y., Zhao D., On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2821-2860
- ⁸ Ravey J.C., Stébé M.J., Properties of Non-Ionic Surfactant-Based Systems and Comparison with Non-Fluorinated Systems, *Colloids Surf. A* **1994**, 84, 11-31
- ⁹ Vintiloiu A., Leroux J.C., Organogels and their Use in Drug Delivery-A Review, *J. Control. Release* **2008**, 125, 179-192

- ¹⁰ Zoumpantioti M., Stamatis H., Xenakis A., Microemulsion –Based Organogels as Matrices for Lipase Immobilization, *Biotechnol. Adv.* **2010**, 28, 395-406
- ¹¹ Hughes N.E., Marangoni A.G., Wright A.J., Rogers M.A., Rush J.W.E., Potential Food Applications of Edible Oil Organogels, *Trends Food Sci. Tech.* **2009**, 20, 470-480
- ¹² Pierre A.C., Pajonk G.M., Chemistry of Aerogels and their Applications, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4243-4265
- ¹³ Terech P., Weiss R.G., Low Molecular Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133-3159
- ¹⁴ Abdallah D.J., Weiss R.G., Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237-1247
- ¹⁵ Brosse N., Barth D., Jamart-Grégoire B., A Family of String Low-Molecular-Weight Organogelators Based on aminoacid derivatives, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 9521-9254
- ¹⁶ Pham Q.N., Brosse N., Frochot C., Dumas D., Hocquet A., Jamart-Grégoire B., *New J. Chem.* **2008**, 32, 1131-1139
- ¹⁷ Allix F., Curcio P., Pham Q.N., Pickaert G., Jamart-Grégoire B., Evidence of Intercolumnar π - π Stacking Interactions in Amino-Acid-Based Low-Molecular-Weight Organogels, *Langmuir* **2010**, 26, 16818-16827
- ¹⁸ Canet D., Bouguet-Bonnet S., Leclerc S., RMN Express Résonance Magnétique et Nucléaire : Spins $\frac{1}{2}$, Etat Liquide, *Presses Universitaires de Nancy* **2011**
- ¹⁹ Aroulanda C., Starovoytova L., Canet D., Longitudinal Nuclear Spin Relaxation of Ortho- and Para-Hydrogen Dissolved in Organic Solvents, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10615-10624
- ²⁰ Seitter R.-O., Kimmich R., Magnetic Resonance: Relaxometers, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press London* **1999**

- ²¹ Anoardo E., Galli G., Ferrante G., Fast Field-Cycling NMR: Applications and Instrumentation, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, 20, 365-404
- ²² Ferrante G., Sykora S., Technical Aspects of Fast Field-Cycling, *Adv. Inorg. Chem.* **2005**, 57, 405-469
- ²³ Hahn E.L., Spin Echoes, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 580-594
- ²⁴ Mitchell J., Chandrasekera M.L.J., Gladden L.F., Nuclear Magnetic Resonance Relaxation and Diffusion in the Presence of Internal Gradients: the Effect of Magnetic Field Strength, *Phys. Rev. E* **2010**, 81, 026101
- ²⁵ Carr H.Y., Purcell E.M., Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Phys. Rev.* **1954**, 94, 630-638
- ²⁶ Meiboom S., Gill D., Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.* **1958**, 29, 688-691
- ²⁷ Hahn E.L., Maxwell D.E., Spin Echo Measurements of Nuclear Spin Coupling in Molecules, *Phys. Rev.* **1952**, 88, 1070-1084
- ²⁸ Bodenhausen G., Freeman R., Turner D.L., Suppression of Artifacts in Two-Dimensional J Spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 1977, 27, 511-514
- ²⁹ Canet D., Boubel J.C., Canet-Soulas E., La RMN : Concepts, Méthodes et Applications, *Dunod 2^e édition* **2002**
- ³⁰ Zinn-Justin S., Berthault P., Guennegues M., Desvaux H., Off-Resonance RF Fields in Heteronuclear NMR: Applications to the Study of Slow Motions, *Mol. Phys.* **1997**, 363-372
- ³¹ Anoardo E., Hauser C., Kimmich R., Low-Frequency Molecular Dynamics Studied by Spin-Lock Field Cycling Imaging, *J. Magn. Reson.* **2000**, 142, 372-378

- ³² Anoardo E., Grinberg F., Vilfan M., Kimmich R., Proton Spin-Lattice Relaxation in a Liquid Crystal-Aerosil Complex Above the Bulk Isotropization Temperature, *Chem. Phys.* **2004**, 297, 99-110
- ³³ Szyperski T., Luginbühl P., Otting G., Güntert P., Wüthrich K., Protein Dynamics Studied by Rotating Frame ¹⁵N Spin Relaxation Times, *J. Biomol. NMR* **1993**, 3, 151-164
- ³⁴ Mulder F.A.A., Van Tilborg P.J.A., Kaptein R., Boelens R., Microsecond Timescale Dynamics in the RXR DNA-Binding Domain from a Combination of Spin-Echo and Off-Resonance Rotating Frame Relaxation Measurements, *J. Biomol. NMR* **1999**, 13, 275-288
- ³⁵ Eichmüller C., Skrynnikov N.R., A New Amide Proton R1ρ Experiment Permits Accurate Characterization of Micro-Second Time-Scale Conformational Exchange, *J. Biomol. NMR* **2005**, 32, 281-293
- ³⁶ Look D.C., Lowe I.J., Nuclear Magnetic Dipole-Dipole Relaxation Along the Static and Rotating Magnetic Fields: Applications to Gypsum, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 2995-3000
- ³⁷ Kelly S.W., Sholl C.A., A Relationship Between Nuclear Spin Relaxation in the Laboratory and Rotating Frames for Dipolar and Quadrupolar Relaxation, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1992**, 4, 3317
- ³⁸ Fries P.H., Imbert D., Melchior A., Determination of Outer-Sphere Dipolar Time Correlation Functions from High-Field NMR Measurements. Example of Gd³⁺ Complex in a Viscous Solvent, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 044502
- ³⁹ Steiner E., Yemloul M., Guendouz L., Leclerc S., Robert A., Canet D., NMR Relaxometry: Spin Lattice Relaxation Times in the Laboratory Frame Versus Spin Lattice Relaxation Times in the Rotating Frame, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495, 287-291

Chapitre 3

Méthode d'analyse des courbes de dispersion : étude du comportement dynamique du solvant dans une phase organogel

Table des matières du Chapitre 3

1) Détermination expérimentale des courbes de dispersion dans le cas d'un spectre RMN ^1H comportant plusieurs résonances	108
1.1) Courbes de dispersion à champ faible.....	110
1.2) Courbes de dispersion à haut champ.....	111
1.2.1) Utilisation du mode d'amplitude	111
1.2.2) Détermination d'une vitesse de relaxation longitudinale moyenne	113
2) Analyse des courbes de dispersion ^1H des protons du toluène pur et dans la phase gel	117
2.1) Théorie.....	117
2.1.1) Cas du toluène pur	118
2.1.2) Cas du toluène dans la phase organogel.....	121
2.2) Procédures d'ajustement pour l'analyse des courbes de dispersion	122
2.3) Interprétation des paramètres dérivés des courbes de dispersion.....	125
Bibliographie du Chapitre 3.....	132
Annexes.....	135

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les expériences de relaxométrie utilisées dans cette thèse et les développements méthodologiques qu'elles ont nécessités. Il a été montré, pour les matériaux mésoporeux hydratés, qu'une courbe de dispersion s'étendant de la fréquence zéro à 400 MHz peut être construite expérimentalement et que d'une façon générale les méthodes de mesure qui y ont conduit peuvent parfaitement s'appliquer aux spectres RMN ^1H comportant une seule raie (correspondant pour le premier système aux protons de l'eau introduite dans un milieu poreux).

Ce troisième chapitre est consacré, dans un premier temps, à l'établissement de courbes de dispersion complètes pour les spectres RMN comportant plusieurs résonances, à travers l'exemple des protons du toluène qui constitue le second système étudié. Dans un second temps, les courbes de dispersion seront analysées grâce à des procédures d'ajustement reposant sur le fait que ces courbes résultent d'une superposition de fonctions lorentziennes. Finalement, une interprétation des paramètres dérivés des courbes de dispersion des protons du toluène sera proposée.

1) Détermination expérimentale des courbes de dispersion dans le cas d'un spectre RMN ^1H comportant plusieurs résonances

Les développements méthodologiques présentés jusqu'à présent dans cette thèse semblent parfaitement adaptés à l'établissement de courbes de dispersion complètes pour les composés chimiques dont les spectres RMN ^1H comportent une seule raie et dont l'ensemble des protons est caractérisé par un seul et même temps de relaxation longitudinale T_1 . Dans ce cas, les vitesses de relaxation longitudinale R_1 déterminées à haute fréquence (≥ 10 MHz) complètent directement celles déterminées à l'aide du relaxomètre (5 kHz – 10 MHz), bien que les méthodes de mesure utilisées soient différentes (*cf. courbe de dispersion des protons de l'eau d'un matériau mésoporeux hydraté Chapitre 2*).

Cependant, pour les spectres constitués de plusieurs résonances, les expériences de relaxométrie conduisent à des courbes de dispersion plus complexes. Compte tenu du fait que la résolution spectrale diminue avec la fréquence de mesure, les raies peuvent se recouvrir et il n'est plus possible de discerner les temps de relaxation longitudinale T_1 de protons appartenant à différents groupements chimiques et, seul un T_1 global peut dans ce cas être mesuré. C'est justement à ce problème qu'il a fallu faire face lors de l'étude par relaxométrie du toluène (*Figure 3.1*) dans la phase gel.

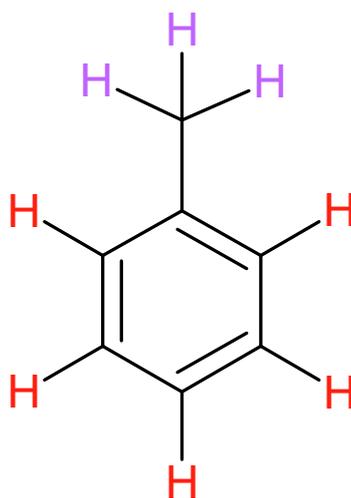


Figure 3.1 : Molécule de toluène, en rouge : protons appartenant au cycle aromatique, en violet : protons appartenant au groupement méthyle

La figure 3.2 montre le spectre ^1H du toluène qui est constitué d'un massif correspondant aux protons du groupement méthyle et d'un massif pour les protons appartenant au cycle

aromatique. S'agissant d'un effet de déplacement chimique, l'écart en fréquence entre les deux massifs diminue bien évidemment avec la fréquence de mesure (soit avec la valeur du champ B_0).

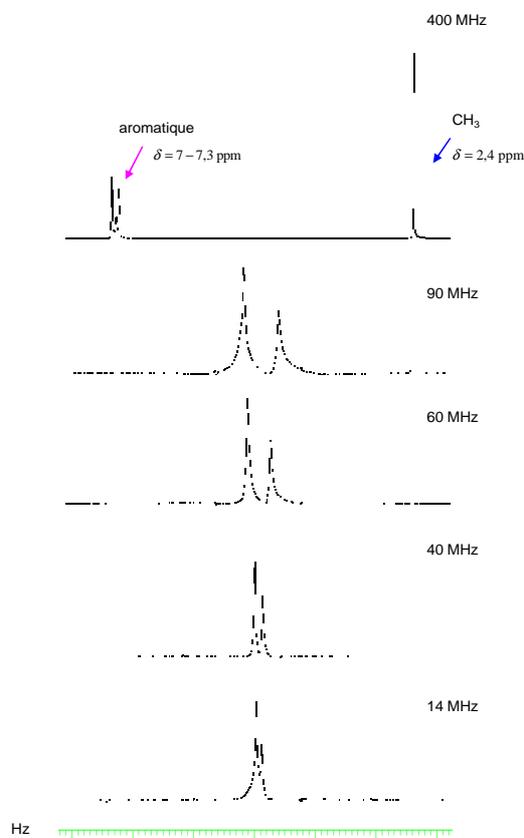


Figure 3.2 : Evolution du spectre RMN ^1H du toluène dans la phase organogel en fonction de la fréquence de mesure (expériences réalisées à 20°C)

Pour déterminer le devenir du toluène une fois l'organogel formé, c'est-à-dire pour déterminer si le solvant est passif après édification du gel ou s'il est en interaction avec ce dernier (*la terminologie « gel sec » - « gel humide » est généralement utilisée^[1]*), des expériences de relaxométrie ont été conduites sur les protons du toluène après gélification du système à 20°C et 30°C (températures inférieures à la transition gel-liquide).

Les paragraphes suivants présentent comment déterminer les paramètres de relaxation à champ faible et champ fort et obtenir une courbe de dispersion complète, compte tenu des problèmes mentionnés précédemment.

Les mesures ont également été effectuées, dans les mêmes conditions de température, sur les protons d'un échantillon contenant cette fois du toluène pur, de façon à pouvoir les comparer à celles correspondant au toluène dans la phase gel.

1.1) Courbes de dispersion à champ faible

Les vitesses de relaxation longitudinale R_1 des protons du toluène sont déterminées à basse fréquence entre 5 kHz et 10 MHz à l'aide du relaxomètre à champ cyclé dont l'homogénéité du champ magnétique est médiocre. Il est par conséquent impossible de séparer deux protons de déplacements chimiques différents. Dans ces conditions, les deux résonances du toluène se recouvrent entièrement et le mode d'amplitude, effectif sur le relaxomètre, conduit à la mesure d'une vitesse de relaxation longitudinale qui est en fait une combinaison linéaire des R_1 des protons des groupements méthyle et aromatique (Figure 3.3). La formule permettant d'y accéder sera donnée et démontrée plus tard.

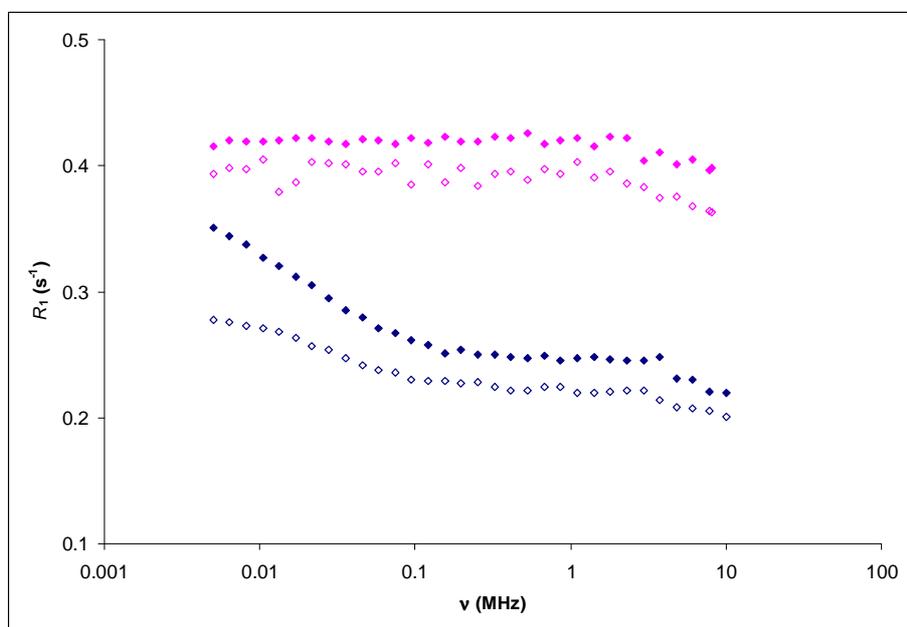


Figure 3.3 : Courbes de dispersion des protons du toluène pur (rose) et du toluène dans la phase organogel (bleu) obtenues à l'aide du relaxomètre à champ cyclé. Symboles pleins : 20°C, symboles vides : 30°C

Pour étudier le comportement dynamique du toluène, la partie de la courbe de dispersion à basse fréquence peut contenir des informations essentielles. Le relaxomètre ne permettant d'obtenir qu'un R_1 unique, il va falloir, pour des raisons de compatibilité, déduire une vitesse de relaxation longitudinale globale des mesures effectuées à haute fréquence (≥ 10 MHz) où les deux pics du toluène sont parfaitement résolus. Le procédé de connexion des données expérimentales obtenues à haute fréquence avec celles du relaxomètre est donné ci-après.

1.2) Courbes de dispersion à haut champ

A haut champ, les deux massifs caractéristiques du toluène étant résolus, la figure 3.4 montre qu'il est possible de déterminer séparément un R_1 pour les protons appartenant au groupement méthyle (noté $R_1^{CH_3}$) et un R_1 pour ceux du cycle aromatique (noté R_1^{arom}).

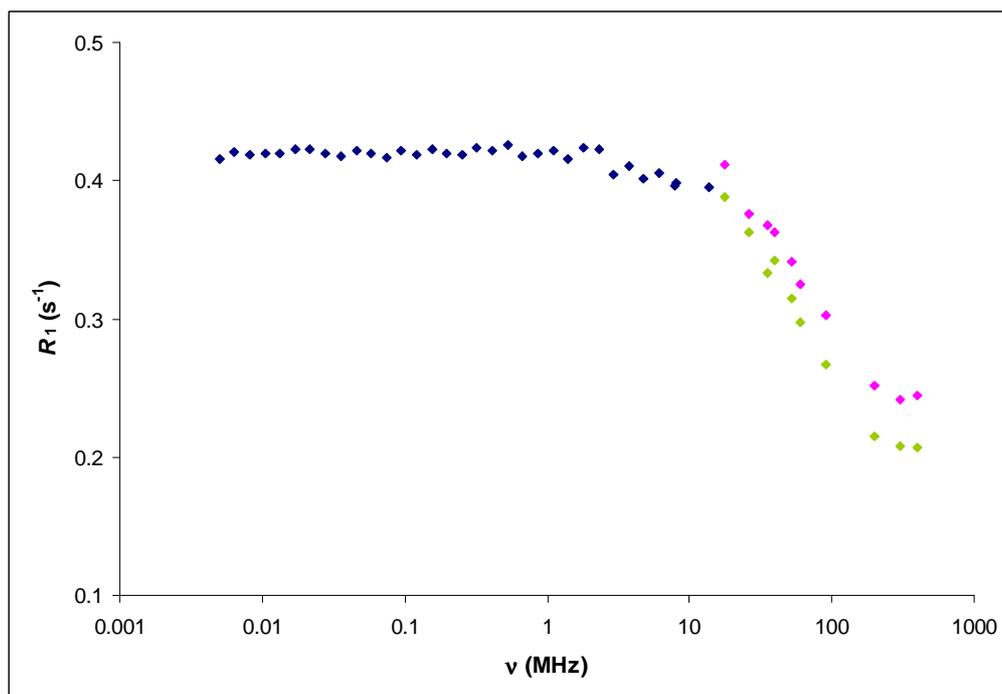


Figure 3.4 : Evolution du R_1 global déterminé à l'aide du relaxomètre (bleu), de $R_1^{CH_3}$ (rose) et R_1^{arom} (vert) pour les protons du toluène pur à 20°C.

1.2.1) Utilisation du mode d'amplitude

Pour espérer obtenir une courbe de dispersion complète pour les protons du toluène, il peut être envisageable, dans un premier temps, de considérer le mode d'amplitude (utilisé pour le traitement des données expérimentales obtenues à l'aide du relaxomètre) de façon à obtenir une vitesse de relaxation globale à haute fréquence^[2].

Dans le cas d'un signal RMN unique d'amplitude U et de fréquence ν (dans le repère tournant), et en supposant que le FID est acquis par détection en quadrature, les parties réelle Re et imaginaire Im s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \text{Re} &= U \cos(2\pi\nu t + \varphi) e^{-t/T_2^*} \\ \text{Im} &= U \sin(2\pi\nu t + \varphi) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (3.1)$$

où φ représente le déphasage global à la sortie du récepteur et T_2^* , le temps de relaxation transversale effectif.

En mode d'amplitude, le *FID*, noté *Amp* ci-après, est défini comme étant la racine carrée de $(\text{Re}^2 + \text{Im}^2)$ et en tenant compte des équations (3.1), il s'ensuit :

$$\text{Amp} = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} = U e^{-t/T_2^*} \quad (3.2)$$

On retrouve bien une exponentielle décroissante de constante de temps T_2^* et d'amplitude U . Dans le cas d'un signal RMN unique, le mode d'amplitude peut donc être utilisé pour suivre toute évolution de l'aimantation nucléaire liée à des phénomènes de relaxation.

Si cette fois plusieurs signaux RMN sont présents, les expressions (3.1) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{Re} &= \sum_i U_i \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i) e^{-t/T_{2i}^*} \\ \text{Im} &= \sum_i U_i \sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i) e^{-t/T_{2i}^*} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Le *FID* en mode d'amplitude devient :

$$\text{Amp} = \sqrt{\sum_i U_i^2 e^{-2t/T_{2i}^*} + 2 \sum_{i < j} U_i U_j \cos[2\pi(\nu_i - \nu_j)t + \varphi_i - \varphi_j] e^{-t/T_{2i}^*} e^{-t/T_{2j}^*}} \quad (3.4)$$

Il paraît évident, à partir de l'expression (3.4), que $\sum_i U_i$ ne peut pas être retrouvé. De plus, *Amp* doit présenter un comportement oscillatoire, comme cela a pu être vérifié expérimentalement (*Figure 3.5*).

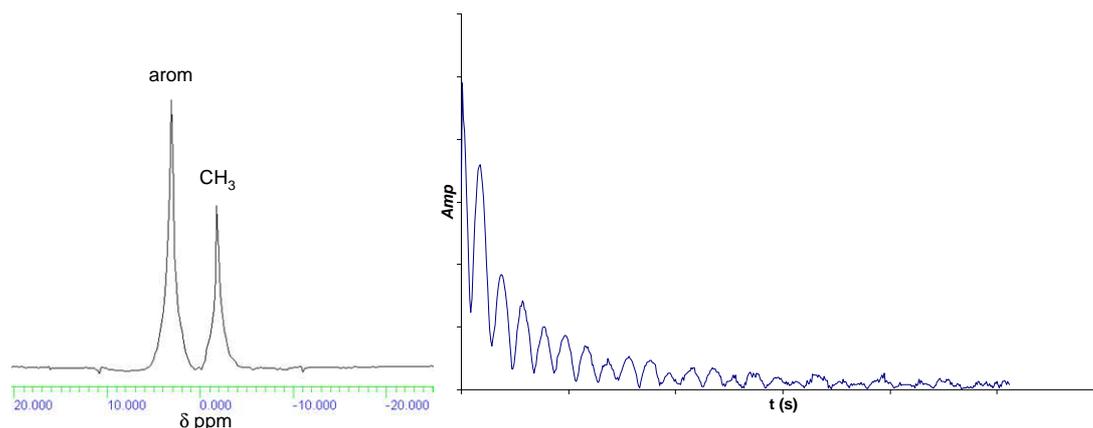


Figure 3.5 : Spectre RMN ^1H des protons du toluène dans la phase organogel à 20°C obtenu à 52 MHz après transformée de Fourier (gauche), *FID* correspondant en mode d'amplitude (droite)

En conclusion, le mode d'amplitude ne peut pas être employé dès lors que le spectre RMN comporte au moins deux résonances.

Les vitesses de relaxation longitudinale $R_1^{CH_3}$ et R_1^{arom} doivent être mesurées séparément et pour être comparables aux données fournies par le relaxomètre et une vitesse de relaxation moyenne doit être calculée. La procédure pour y parvenir est décrite dans le paragraphe suivant.

1.2.2) Détermination d'une vitesse de relaxation longitudinale moyenne

Les composantes longitudinales de deux aimantations M^A et M^B obéissent, en l'absence de relaxation croisée, aux équations de Bloch selon :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}M_z^A &= -R_1^A(M_z^A - M_0^A) \\ \frac{d}{dt}M_z^B &= -R_1^B(M_z^B - M_0^B) \end{aligned} \quad (3.5)$$

où M_0^A et M_0^B correspondent aux valeurs d'équilibre des aimantations nucléaires.

Si une aimantation totale M telle que $M^A = x_A M$ et $M^B = x_B M$ avec $x_A + x_B = 1$ est considérée, l'équation de l'évolution de la composante longitudinale de cette aimantation s'écrit à partir de (3.5) sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt}M_z = -(x_A R_1^A + x_B R_1^B)(M_z - M_0) \quad (3.6)$$

Dans le cas du toluène (constitué de 5 protons aromatiques et de 3 protons appartenant au groupement méthyle), les décroissances obtenues lors de mesure du T_1 à bas champ sont monoexponentielles et la vitesse de relaxation globale à haut champ peut par conséquent être calculée à partir des R_1^{arom} et des $R_1^{CH_3}$ expérimentaux selon :

$$R_1^{global} = \frac{5}{8} R_1^{arom} + \frac{3}{8} R_1^{CH_3} \quad (3.7)$$

R_1^{global} est précisément la quantité mesurée par le relaxomètre à champ cyclé. De cette façon, les vitesses de relaxation effectives calculées selon l'équation (3.7) et qui ont été déterminées à haute fréquence peuvent être connectées à la courbe de dispersion à basse fréquence initialement obtenue par relaxométrie à champ cyclé (*Figure 3.6*).

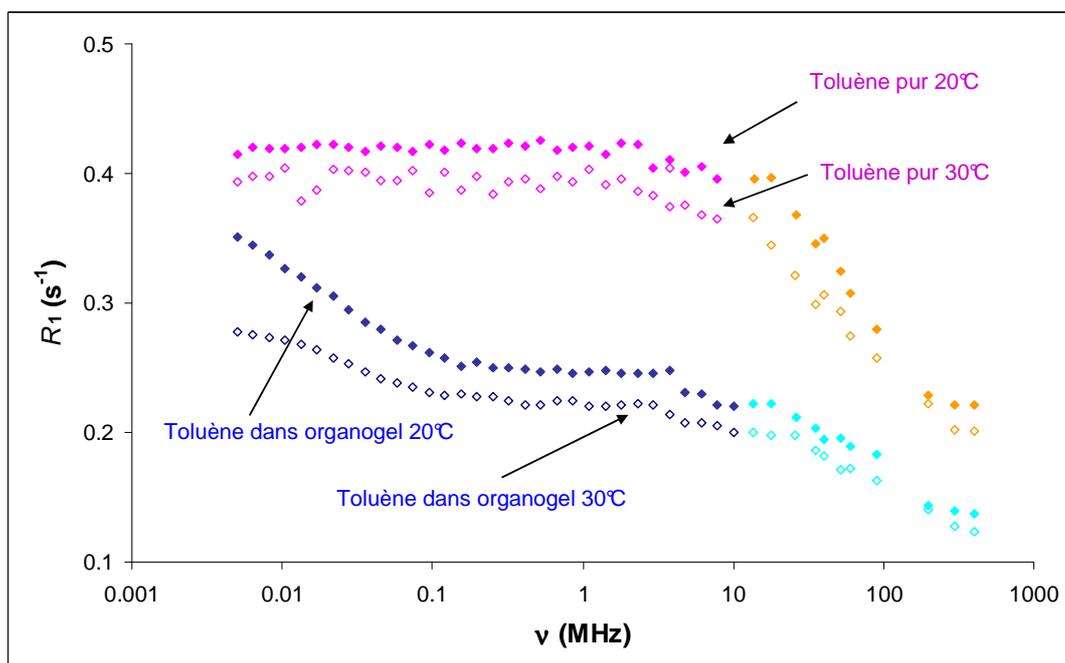


Figure 3.6 : Courbes de dispersion complètes obtenues en connectant les données expérimentales à haute fréquence (orange et bleu-turquoise) aux données du relaxomètre à champ cyclé (rose et bleu) selon l'équation (3.7)

Pour les deux échantillons (toluène pur et toluène dans la phase organogel), les courbes de dispersion représentant la variation de $\frac{5}{8} R_1^{arom} + \frac{3}{8} R_1^{CH_3}$ semblent cohérentes. En effet, au-

delà de 10 MHz, les vitesses de relaxation longitudinale effectives (globales) calculées à partir de (3.7) sont dans le prolongement de celles déterminées à l'aide du relaxomètre.

Cette méthode peut également être appliquée à très bas champ (< 10 kHz) où les vitesses de relaxation dans le repère tournant $R_{1\rho}$ peuvent venir compléter les valeurs de R_1 (propriété démontrée au Chapitre 2). En effet, les mesures de $R_{1\rho}$ sont effectuées sur le spectromètre 200 MHz pour lequel la fréquence de résonance du proton est suffisamment élevée pour séparer clairement les deux massifs du toluène et pour déduire les vitesses de relaxation dans le repère tournant des protons des groupements méthyle $R_{1\rho}^{CH_3}$ et aromatique $R_{1\rho}^{arom}$ (Figure 3.7, 1 et 2).

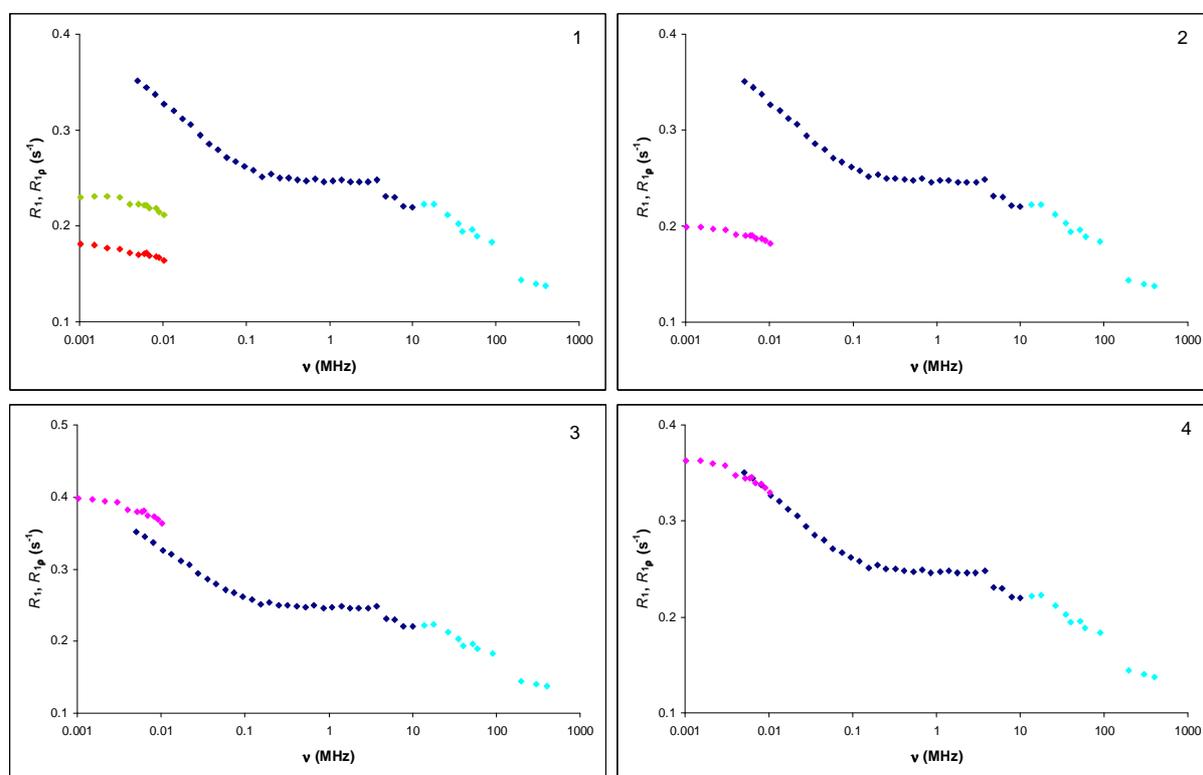


Figure 3.7 : Courbe de dispersion des protons du toluène dans la phase gel obtenue à 20°C entre 5 kHz et 400 MHz (bleu et bleu-turquoise). 1) Valeurs expérimentales de $R_{1\rho}^{CH_3}$ (vert) et $R_{1\rho}^{arom}$ (rouge), ; 2) Variation de $((5/8)R_{1\rho}^{arom} + (3/8)R_{1\rho}^{CH_3})$, 3-4) Raccordement $R_{1\rho}$ - R_1 selon la théorie des *random fields* permettant d'obtenir au final une courbe de dispersion s'étendant de 1 kHz à 400 MHz (rose, bleu et bleu-turquoise) ; 3) Multiplication par 2 des $R_{1\rho}$; 4) Constante soustraite à ces mêmes valeurs pour faire coïncider R_1 et $R_{1\rho}$

La variation de $(5/8)R_{1\rho}^{arom} + (3/8)R_{1\rho}^{CH_3}$ peut être raccordée à celle de $(5/8)R_1^{arom} + (3/8)R_1^{CH_3}$ à l'aide de la théorie des *random fields* (pour rappel, la considération de ce mécanisme de relaxation pour connecter $R_{1\rho}$ à R_1 implique que les valeurs expérimentales (brutes) de $R_{1\rho}$

soient multipliées par 2 et qu'une constante indépendante de ω_1 soit soustraite à ces mêmes valeurs (Figure 3.7, 3 et 4)^[3].

La détermination d'une vitesse de relaxation R_1 (ou encore $R_{1\rho}$) globale permet donc, dans le cas du toluène dont le spectre RMN ^1H est constitué de deux massifs, de connecter les données obtenues à haute fréquence (ou à très basse fréquence) à celles du relaxomètre. Grâce à cette méthode, les courbes de dispersion résultantes s'étendent à présent de 1 kHz à 400 MHz (Figure 3.7, 4).

Notons enfin que cette façon de procéder n'est valable que lorsque les deux massifs (protons aromatiques et protons du groupement méthyle) sont suffisamment séparés. La figure 3.2 montre qu'à 14 MHz les deux massifs sont en recouvrement important, ce qui s'oppose à la mesure du T_1 des deux types de protons. Il faut, dans ce cas, déterminer un T_1 global à condition que l'on puisse faire apparaître un seul pic. Il suffit de multiplier le *FID* par une exponentielle de la forme $\exp(-t/T)$ où $T < T_2^*$ qui permet non seulement de réduire le bruit de fond (procédure très largement utilisée dans ce but) mais qui permet également d'accroître la largeur de raie (Figure 3.8).

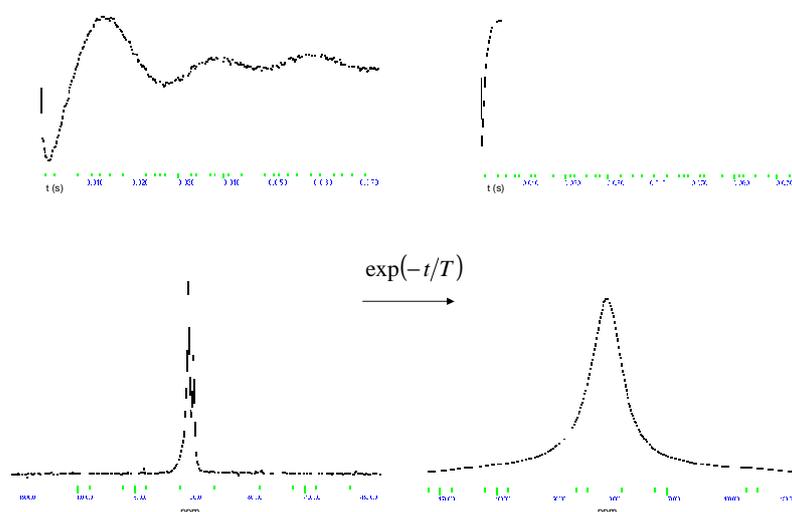


Figure 3.8 : En haut : multiplication exponentielle appliquée à la fonction temporelle (*FID*) pour la détermination d'un T_1 global (estimé à 4,5 s) à 14 MHz pour les protons du toluène dans la phase organogel à 20°C ; en bas : Représentation des spectres RMN correspondant après transformée de Fourier

Cette procédure a été appliquée avec une constante de temps T suffisamment petite pour transformer les deux pics en quasi-recouvrement en un pic unique qui conduit directement à la valeur du T_1 global.

Quelles que soient les méthodes utilisées pour déterminer la vitesse de relaxation longitudinale R_1 à l'aide des différents appareillages disponibles au laboratoire, les mesures ont été répétées pour s'assurer de leur reproductibilité. Les résultats ont ainsi conduit à des courbes de dispersion complètes dont une analyse est proposée dans la partie suivante.

2) Analyse des courbes de dispersion ^1H des protons du toluène pur et dans la phase gel

Les méthodes développées dans la première partie de ce chapitre ont permis d'obtenir quatre jeux de données expérimentales (R_1 en fonction de la fréquence de mesure) pour étudier le devenir du toluène après formation de l'organogel :

- Les courbes de dispersion des protons du toluène pur à 20°C et 30°C
- Les courbes de dispersion des protons du toluène dans la phase organogel à 20°C et 30°C

Le problème suivant va désormais être leur interprétation. Après avoir mis en évidence les mécanismes de relaxation à l'origine de l'évolution du R_1 des protons du toluène en fonction de la fréquence de mesure, les données expérimentales seront ajustées à l'aide d'un algorithme approprié montrant qu'une décomposition des courbes de dispersion en termes de plusieurs fonctions lorentziennes peut être physiquement justifiée.

2.1) Théorie

Les vitesses de relaxation du proton peuvent la plupart du temps être interprétées à l'aide du modèle des champs aléatoires (*random fields*, cf. Chapitres 1 et 2). Dans ce cas, elles s'écrivent très simplement sous la forme :

$$R_1^{rf} = K^{rf} \tilde{J}(\omega) \quad (3.8)$$

où K^{rf} représente l'amplitude du mécanisme de relaxation et $\tilde{J}(\omega)$ la densité spectrale normalisée qui, lorsqu'il s'agit de diffusion rotationnelle, est simplement une fonction lorentzienne :

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3.9)$$

$\tilde{J}(\omega)$ dépend de la fréquence de mesure ω et d'une quantité caractérisant la mobilité moléculaire : le temps de corrélation τ_c [4].

Pour analyser les courbes de dispersion des protons du toluène^[5, 6], les mécanismes de relaxation considérés (sauf la relaxation paramagnétique qui sera traitée plus loin) seront modélisés à l'aide de densités spectrales identiques à celle de l'équation (3.9).

2.1.1) Cas du toluène pur

Les courbes de dispersion des protons du toluène pur à 20°C et 30°C ont parfaitement l'allure de courbes lorentziennes (*Figure 3.9*) qui résultent généralement de mécanismes de relaxation classiques (par exemple des interactions dipolaires proton-proton) dans le cas de mouvements moléculaires lents (caractérisés par un temps de corrélation long) pour des molécules de taille importante ou pour des milieux très visqueux.

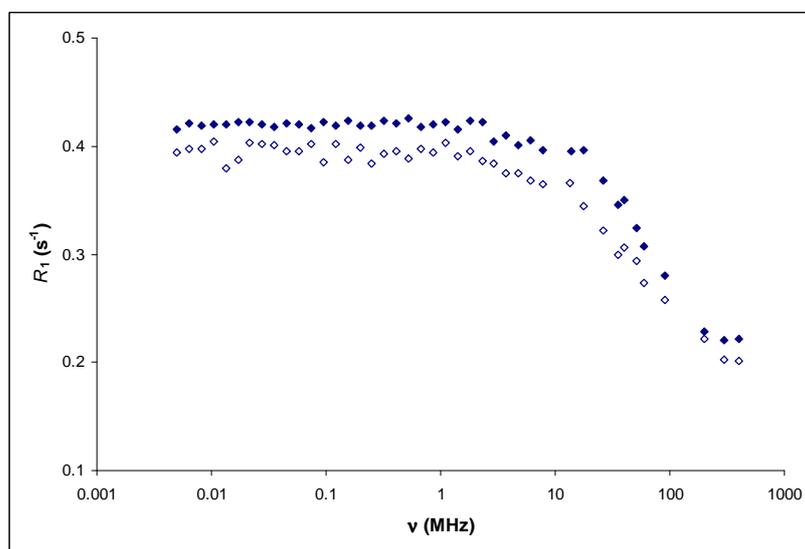


Figure 3.9 : Courbes de dispersion des protons du toluène pur à 20°C (symboles pleins) et 30°C (symboles vides)

Bien entendu, ces conditions ne sont pas rencontrées ici car le toluène, qui est un liquide non-visqueux, est une molécule de petite taille dont la réorientation devrait être caractérisée par un temps de corrélation de l'ordre de $10^{-11} - 10^{-12}$ s. On devrait donc se trouver dans les

conditions de rétrécissement extrême, pour lesquelles $\omega\tau_c \ll 1$. Expérimentalement, les vitesses de relaxation longitudinale des protons du toluène mesurées devraient ainsi être indépendantes de la fréquence de mesure or la figure 3.9 montre bien que ces conditions de rétrécissement extrême ne sont pas vérifiées.

Cependant, si des interactions paramagnétiques liées à la présence de dioxygène dissous dans les échantillons sont envisagées, il faut cette fois tenir compte de la fréquence de résonance de l'électron qui est 658 fois plus importante que celle du proton. L'inflexion des courbes de dispersion est alors obtenue pour $\omega_e\tau_c \approx 1$ et non $\omega_H\tau_c \approx 1$, c'est-à-dire à une fréquence ω apparente plus faible. Ceci pourrait expliquer ces courbes de dispersion inattendues obtenues.

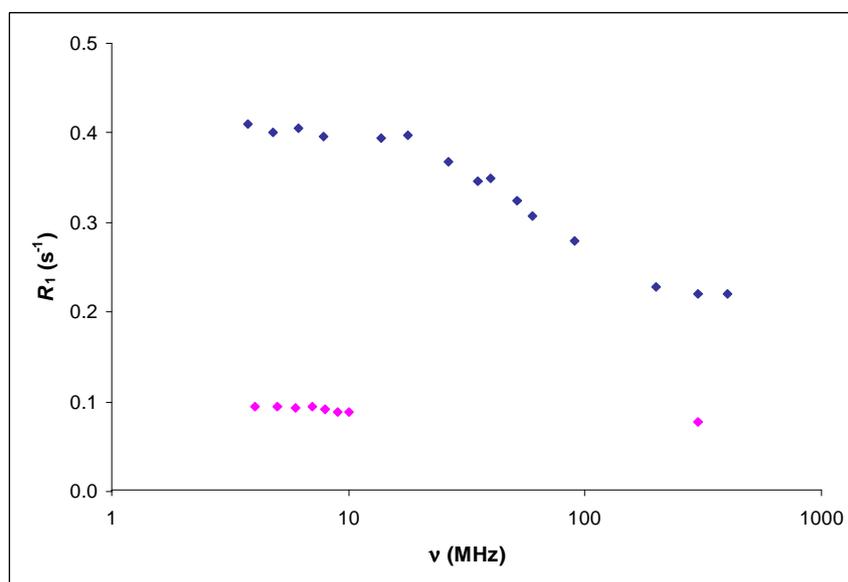


Figure 3.10 : Courbe de dispersion des protons du toluène pur (bleu) et quelques valeurs de la vitesse de relaxation longitudinale des protons du toluène pur d'un échantillon pour lequel l'oxygène dissous a été éliminé (rose) à 20°C

Comme l'indique la figure 3.10, l'hypothèse concernant la présence d'espèces paramagnétiques est confirmée. En effet, la partie inférieure de la figure 3.10 correspond à un échantillon dans lequel de l'argon (gaz diamagnétique) a été introduit pendant un temps suffisamment long pour chasser l'oxygène. Les conditions de rétrécissement extrême sont retrouvées et les valeurs de R_1 correspondent cette fois-ci à une relaxation dipolaire entre protons. Ces observations suggèrent que le dioxygène a une affinité particulière pour le toluène (dans la littérature, des courbes de dispersion similaires ont été obtenues pour une série de solvants saturés en oxygène, ce qui confirme ces observations^[7]).

Néanmoins, il est difficile de dissoudre le gélateur dans du toluène dépourvu d'oxygène (durant cette phase de préparation de l'échantillon, l'air a tout le temps de se dissoudre dans le solvant). Il va falloir, par conséquent interpréter les courbes de dispersion des protons du toluène en tenant compte du mécanisme de relaxation paramagnétique^[8].

La contribution paramagnétique à l'évolution des vitesses de relaxation s'écrit, dans le cas d'un modèle simplifié :

$$R_1^{para} = K^{para} [7\tilde{J}(\omega_e) + 3\tilde{J}(\omega_H)] \quad (3.10)$$

où K^{para} inclut plusieurs constantes (dont le carré des rapports gyromagnétiques). ω_e et ω_H sont respectivement les fréquences de résonance de l'électron et du proton exprimées en rad.s^{-1} et $\omega_e = 658\omega_H$.

Pour interpréter les courbes de dispersion des protons du toluène pur (*Figure 3.9*), il faut considérer la vitesse de relaxation longitudinale moyenne donnée par l'équation (3.7), ce qui conduit à :

$$R_1^{pur} = A^{pur} + \frac{5}{8} b_{arom}^{pur} 2\tau_{c,arom}^{pur} \left[\frac{7/10}{1 + (658\omega_H \tau_{c,arom}^{pur})^2} + \frac{3/10}{1 + (\omega_H \tau_{c,arom}^{pur})^2} \right] + \frac{3}{8} b_{CH_3}^{pur} 2\tau_{c,CH_3}^{pur} \left[\frac{7/10}{1 + (658\omega_H \tau_{c,CH_3}^{pur})^2} + \frac{3/10}{1 + (\omega_H \tau_{c,CH_3}^{pur})^2} \right] \quad (3.11)$$

Le toluène étant une petite molécule, le temps de corrélation τ_c est court tel que $\tilde{J}(\omega_H)$ est indépendant de la fréquence. Toutes les autres contributions liées au rétrécissement extrême (qui prédominent en particulier dans le cas d'interactions dipolaires proton-proton) sont contenues dans la constante A . b est simplement une quantité structurale.

Les données expérimentales du toluène pur seront ajustées selon l'expression (3.11) à l'aide de procédures présentées dans le paragraphe 2.2.

2.1.2) Cas du toluène dans la phase organogel

Le but de cette étude est de déterminer si, après gélification du système, il existe une fraction du toluène (notée p et comprise entre 0 et 1) à l'intérieur de la structure du gel^[9,10] (qualifié dans ce qui suit de toluène « *int* ») ou si celui-ci coexiste simplement à l'état liquide avec le gel (qualifié dans ce qui suit de toluène « *ext* »). La vitesse de relaxation globale des protons du toluène dans la phase organogel peut s'exprimer ainsi :

$$R_1^{obs} = pR_1^{int} + (1-p)R_1^{ext} \quad (3.12)$$

La comparaison des courbes de dispersion du toluène dans la phase organogel à celles du toluène pur montre qu'elles présentent qualitativement le même comportement à haute fréquence (*Figure 3.11*) dû à l'effet supposé du paramagnétisme de l'oxygène dissous. En effet, à partir de 100 kHz, les courbes de dispersion (toluène pur et toluène dans le gel) ne semblent différer que par un facteur multiplicatif.

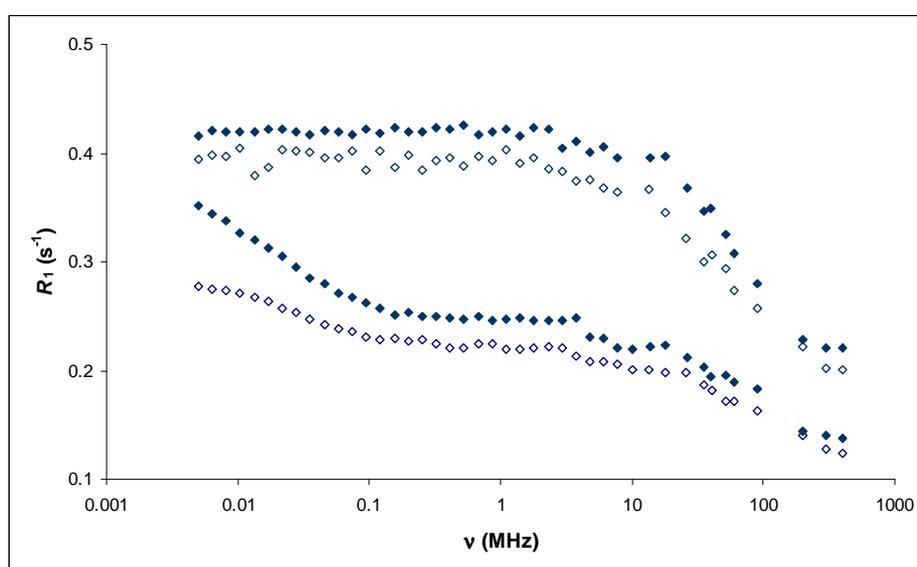


Figure 3.11 : Courbes de dispersion du toluène pur (en haut) et du toluène dans la phase organogel (en bas). Symboles pleins : 20°C, symboles vides : 30°C

Inversement, la décroissance observée à basse fréquence (typiquement en dessous de 100 kHz) est sans aucun doute l'empreinte d'interactions spécifiques subies par les molécules de toluène en contact avec une surface rigide correspondant, dans ce cas, aux fibres du gel^[11]. La courbe de dispersion à basse fréquence (qui peut être attribuée au toluène « *int* ») peut être

décrite par de simples fonctions lorentziennes. L'expression théorique pour la vitesse de relaxation longitudinale des protons du toluène dans la phase organogel peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned}
 R_1^{obs} = A^{gel} + (1-p) & \left[\frac{5}{8} b_{arom}^{ext} 2\tau_{c,arom}^{ext} \left(\frac{7/10}{1 + (658\omega_H \tau_{c,arom}^{ext})^2} + \frac{3/10}{1 + (\omega_H \tau_{c,arom}^{ext})^2} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{3}{8} b_{CH_3}^{ext} 2\tau_{c,CH_3}^{ext} \left(\frac{7/10}{1 + (658\omega_H \tau_{c,CH_3}^{ext})^2} + \frac{3/10}{1 + (\omega_H \tau_{c,CH_3}^{ext})^2} \right) \right] \\
 + p & \left[\frac{5}{8} b_{arom}^{int} 2\tau_{c,arom}^{int} \left(\frac{1}{1 + (\omega_H \tau_{c,arom}^{int})^2} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{3}{8} b_{CH_3}^{int} 2\tau_{c,CH_3}^{int} \left(\frac{1}{1 + (\omega_H \tau_{c,CH_3}^{int})^2} \right) \right] \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

L'expression (3.13) implique six fonctions lorentziennes ainsi qu'une quantité indépendante de la fréquence A^{gel} qui inclut toutes les contributions du rétrécissement extrême. Il est bien évident qu'une expression complexe comme celle-ci requiert des procédures d'ajustement particulières qui sont détaillées dans le paragraphe suivant.

2.2) Procédures d'ajustement pour l'analyse des courbes de dispersion

D'une façon générale et en assumant une décomposition en n fonctions lorentziennes^[12], l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale en fonction de la fréquence de mesure s'exprime selon :

$$R_1(\omega) = x_0 + \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{1 + \omega^2 \tau_{c_j}^2} \quad (3.14)$$

Au total, $(2n+1)$ inconnues doivent être déterminées. En utilisant des procédures d'ajustement classiques de type non-linéaires par moindres carrés (*Non Linear Least Squares : NLLS*), il existe un risque important pour que cette procédure d'ajustement conduise à un minimum local, qui ne correspond pas à la solution recherchée. Pour réduire ce risque, on peut diviser les inconnues en deux ensembles^[13] : un ensemble contenant les n temps de corrélation τ_{c_j} et un ensemble contenant les $(n+1)$ amplitudes $(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$. En se

donnant des valeurs initiales pour les temps de corrélation, on peut constater que les inconnues restantes (les amplitudes) peuvent être considérées comme solution d'un ensemble d'équations linéaires et l'équation (3.14) peut s'écrire comme suit :

$$\mathbf{MX} = \mathbf{Y} \quad (3.15)$$

\mathbf{X} est la matrice colonne des $(n+1)$ inconnues : $\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$

\mathbf{M} est la matrice $(m, n+1)$ des coefficients, m correspondant au nombre de points expérimentaux dans les courbes de dispersion :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{i0} &= 1 && \text{pour } 1 \leq i \leq m \\ \mathbf{M}_{ij} &= \frac{1}{1 + \omega_i^2 \tau_{c_j}^2} && \text{pour } 1 \leq i \leq m; 1 \leq j \leq n \end{aligned} \quad (3.16)$$

\mathbf{Y} est la matrice colonne contenant les m vitesses de relaxation longitudinale expérimentales,

\mathbf{Y}_i correspondant à la fréquence de mesure ω_i : $\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} R_1^{\text{exp}}(\omega_1) \\ R_1^{\text{exp}}(\omega_2) \\ \vdots \\ R_1^{\text{exp}}(\omega_m) \end{pmatrix}$

Généralement, l'équation (3.15) est surdéterminée ($m > n$) et doit être traitée selon le critère des moindres carrés. Ceci conduit à la relation matricielle suivante représentant un système linéaire de $(n+1)$ équations pour $(n+1)$ inconnues^[14] :

$$\mathbf{CX} = \mathbf{Z}$$

avec $\mathbf{C} = \mathbf{M}'\mathbf{M}$ et $\mathbf{Z} = \mathbf{M}'\mathbf{Y}$ (3.17)

où \mathbf{M}' est la transposée de la matrice \mathbf{M} .

Ce système linéaire étant résolu simplement, les $(n+1)$ inconnues sont directement déterminées sans que l'on ait à faire appel à une recherche de minimum. Bien entendu, ceci dépend des valeurs initialement choisies pour les temps de corrélation. Pour améliorer les valeurs des temps de corrélation et comme ils interviennent non-linéairement dans l'équation (3.14), il faut obligatoirement avoir recours à un ajustement non-linéaire par moindres carrés. Ceci implique la recherche d'un minimum pour la moyenne quadratique (*Root Mean Square* :

$$RMS) \text{ suivante : } \frac{1}{m} \sqrt{\sum_{i=1}^m [R_1^{\text{exp}}(\omega_i) - R_1^{\text{calc}}(\omega_i)]^2}, \text{ accompli en pratique à l'aide du Simplex}$$

implanté dans le logiciel Matlab^[15].

La procédure globale implique un cycle d'itérations (pour les temps de corrélation) qui sera stoppé lorsque le *RMS* est en dessous d'une certaine valeur seuil (*Figure 3.12*). Il est important de préciser que la fiabilité de l'algorithme est améliorée ici du fait que seule la moitié des inconnues soit déterminée par un ajustement non-linéaire par moindres carrés.

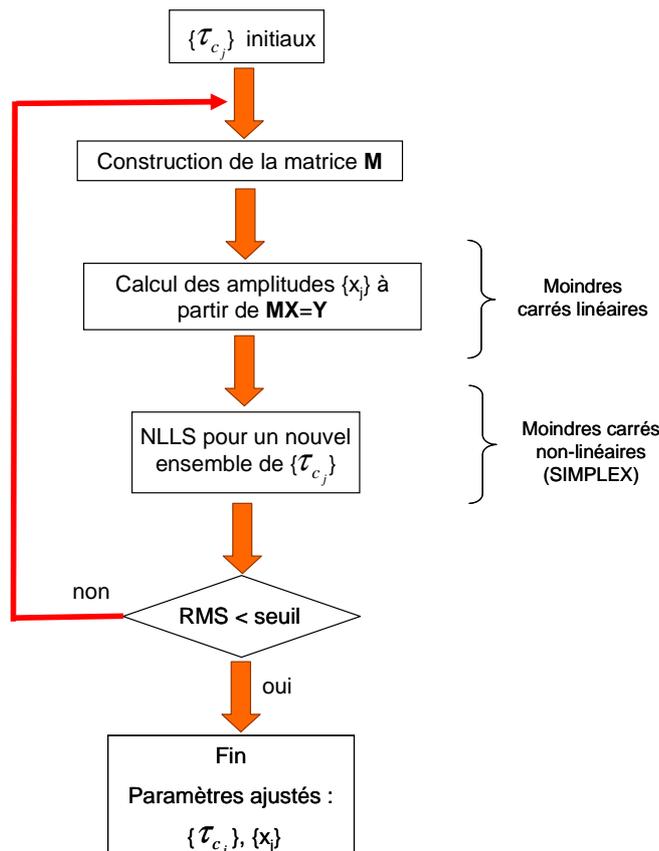


Figure 3.12 : Logigramme de l'algorithme utilisé pour ajuster les courbes de dispersion complexes faisant apparaître la superposition d'un ajustement non-linéaire des $\{\tau_{c_j}\}$ et d'une détermination linéaire des

$\{x_j\}$

Le dernier point concerne les interactions paramagnétiques existant entre le toluène et l'oxygène dissous qui ont été mises en évidence à partir des courbes de dispersion. Dans le cas d'un mécanisme de relaxation paramagnétique, deux fonctions lorentziennes doivent systématiquement être insérées dans l'expression (3.14).

$$\text{De cette façon, } \frac{x_j}{1 + \omega^2 \tau_{c_j}^2} \text{ devient } x_j \left[\frac{7/10}{1 + (658\omega\tau_{c_j})^2} + \frac{3/10}{1 + (\omega\tau_{c_j})^2} \right].$$

Cette caractéristique a été introduite sous forme d'option dans le programme d'ajustement. Au moment de la saisie des $\{\tau_{c_j}\}$, l'utilisateur peut demander à ce que le τ_c correspondant soit ajusté à l'aide d'un modèle d'interaction paramagnétique.

2.3) Interprétation des paramètres dérivés des courbes de dispersion

Les données expérimentales du toluène pur et dans la phase gel, obtenues à 20°C et 30°C, ont été ajustées à l'aide des procédures décrites ci-dessus, les différentes lorentziennes étant identifiées conformément aux équations (3.12) et (3.14). La décomposition en plusieurs fonctions lorentziennes des courbes de dispersion des protons du toluène pur et dans la phase gel à 20°C est donnée en exemple dans les figures 3.13 et 3.14.

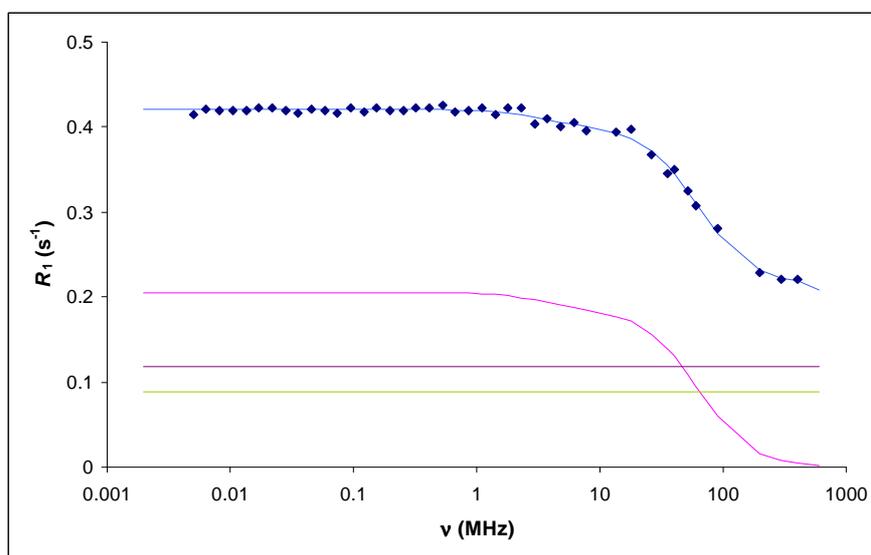


Figure 3.13 : Ajustement des données expérimentales du toluène pur à 20°C et décomposition de la courbe de dispersion en plusieurs fonctions lorentziennes (cf. équation 3.11) : violet : composante continue A^{pur} ; rose : contribution paramagnétique apportée par les termes en $7/10 \tilde{J}(658\omega_H)$; vert : contribution paramagnétique apportée par les termes en $3/10 \tilde{J}(\omega_H)$ (contribution constante (condition de rétrécissement extrême vérifiée) liée à la taille de la molécule de toluène dont la réorientation est caractérisée par un τ_c court) ; bleu : courbe théorique représentant la somme de toutes les contributions

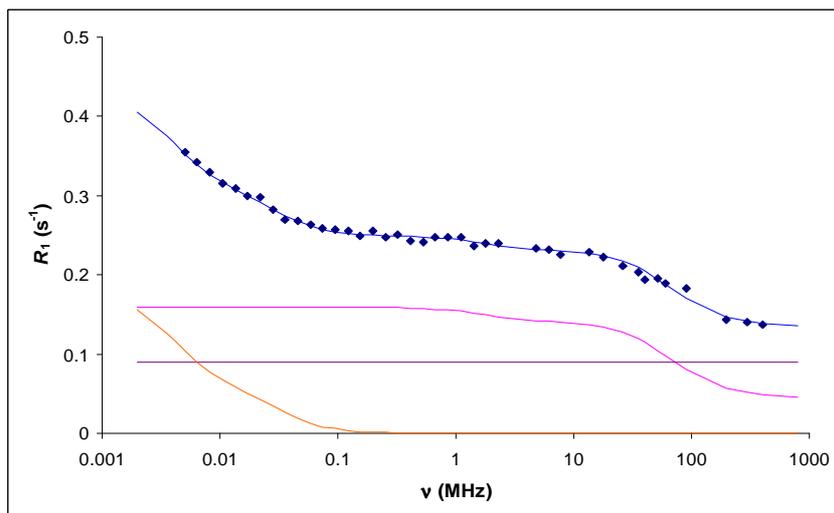


Figure 3.14 : Ajustement des données expérimentales du toluène dans la phase gel à 20°C et décomposition de la courbe de dispersion en plusieurs fonctions lorentziennes (cf. équation 3.13) : violet : composante continue A^{gel} ; rose : contribution paramagnétique correspondant au toluène « ext » ; orange : contribution dipolaire proton-proton correspondant au toluène « int » ; bleu : courbe théorique représentant la somme de toutes les contributions

La qualité des ajustements effectués sur les quatre courbes de dispersion (toluène pur et toluène dans le gel, à 20°C et 30°C) peut être appréciée dans la figure 3.15. Les paramètres dérivés des courbes de dispersion sont reportés dans le tableau 3.1. Les erreurs qui les accompagnent résultent de simulations *Monte Carlo* sur la base de 1000 jeux de données synthétiques.

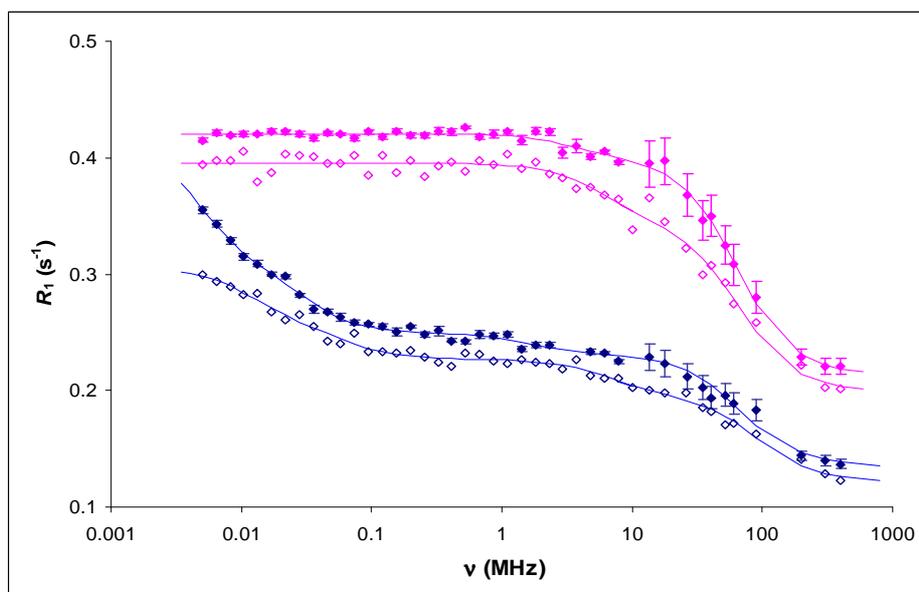


Figure 3.15 : Courbes de dispersion du toluène pur (rose) et du toluène dans la phase gel (bleu), symboles pleins : 20°C, symboles vides : 30°C. Barres d'erreur expérimentales (rose) et ajustement des données expérimentales (courbes continues)

		20°C	30°C
Toluène pur	A^{pur} (s ⁻¹)	0.127±0.003	0.118±0.003
	$\tau_{c,arom}^{pur}$ (ps)	68±12	39±8
	b_{arom}^{pur} (s ⁻²)	(1.4±1.0) 10 ⁸	(6±4) 10 ⁸
	τ_{c,CH_3}^{pur} (ps)	3.9±0.2	3.6±0.4
	$b_{CH_3}^{pur}$ (s ⁻²)	(12.6±0.6) 10 ¹⁰	(10.5±1.0) 10 ¹⁰
Toluène dans la phase gel	A^{gel} (s ⁻¹)	0.090±0.003	0.078±0.003
	$\tau_{c,arom}^{ext}$ (ps)	103±56	35±6
	$(1-p)b_{arom}^{ext}$ (s ⁻²)	(1.0±0.8) 10 ⁸	(7±3) 10 ⁸
	τ_{c,CH_3}^{ext} (ps)	3.4±0.5	2.6±0.4
	$(1-p)b_{CH_3}^{ext}$ (s ⁻²)	(6.9±0.8) 10 ¹⁰	(7.3±0.9) 10 ¹⁰
	$\tau_{c,arom}^{int}$ (µs)	41±8	13±1
	$p b_{arom}^{int}$ (s ⁻²)	(1.0±0.9) 10 ³	(1.2±0.4) 10 ³
	τ_{c,CH_3}^{int} (µs)	3.4±0.4	2.6±0.3
	$p b_{CH_3}^{int}$ (s ⁻²)	(2.1±0.2) 10 ⁴	(2.1±0.3) 10 ⁴

Tableau 3.2 : Paramètres dérivés des courbes de dispersion ¹H du toluène pur et du toluène dans la phase organogel à 20°C et 30°C

En s'appuyant sur les résultats regroupés dans le tableau 3.1, le premier constat est que les temps de corrélation sont dépendants de la température : ils sont plus courts à 30°C qu'à 20°C, ce qui était attendu.

Il semble intéressant de discuter, tout d'abord, des temps de corrélation caractérisant le toluène pur et le toluène « ext » dans la phase organogel (*qui correspond, pour rappel, au toluène dans la phase liquide coexistant simplement avec le gel*). Comme prévu, τ_c^{pur} et τ_c^{ext} sont du même ordre de grandeur, aux alentours de la ps. Du fait d'une rotation interne rapide, les temps de corrélation des protons appartenant au groupement méthyle sont, bien entendu,

plus petits que ceux des protons du cycle aromatique (un facteur d'environ 10 les sépare). Cependant, ils ne correspondent pas exactement à ceux que l'on peut trouver dans la littérature^[16] car ces derniers résultent de la considération d'interactions dipolaires intramoléculaires alors que, dans cette étude, les temps de corrélation trouvés reflètent la modulation d'une interaction dipolaire intermoléculaire entre un électron célibataire de l'oxygène et un proton du toluène. De par la valeur de ces temps de corrélation, cette modulation doit essentiellement être de nature réorientationnelle.

Pour le toluène « *int* », $\tau_{c,arom}^{int}$ et τ_{c,CH_3}^{int} sont cette fois de l'ordre de la μs . Les tentatives pour essayer d'attribuer ces temps de corrélation élevés (et la décroissance dont ils sont responsables à basse fréquence) à une éventuelle relaxation paramagnétique ont échoué (*pour transposer les résultats obtenus dans le cas dipolaire en paramagnétique, un τ_c 658 fois plus petit a été utilisé*).

En effet, la partie de la densité spectrale en $3\tilde{J}(\omega_H)$, impliquée dans l'équation (3.10) n'est pas détectée dans les courbes de dispersion expérimentales du toluène dans la phase gel. Les ajustements faisant appel à ce modèle sont par conséquent impossibles (*Figure 3.16*).

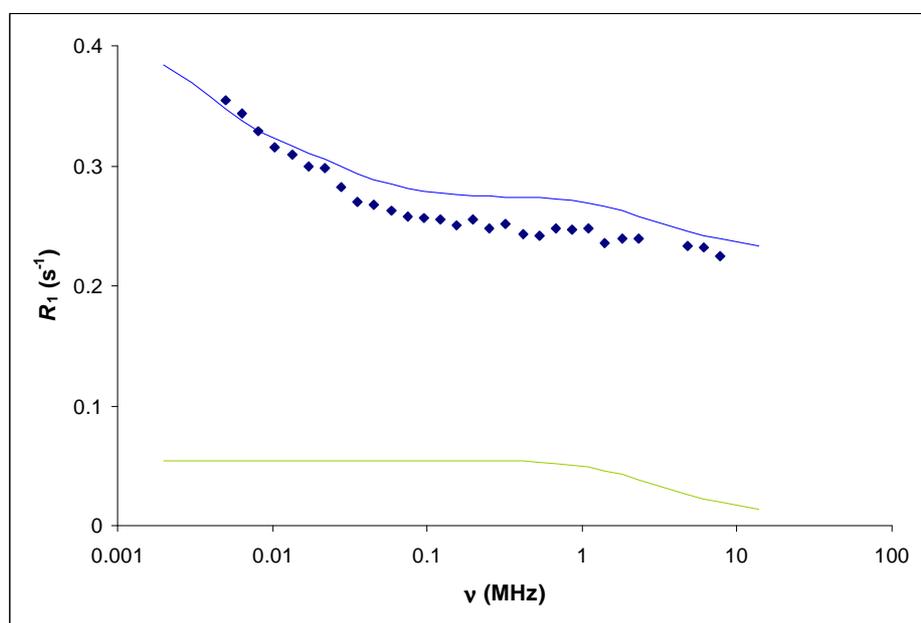


Figure 3.16 : Tentative d'ajustement des données expérimentales à basse fréquence du toluène dans la phase organogel à 20°C (courbe bleue) en supposant que les valeurs importantes de $\tau_{c,arom}^{int}$ et τ_{c,CH_3}^{int} peuvent être attribués à une relaxation paramagnétique. La contribution apportée par $3\tilde{J}(\omega_H)$ (courbe verte) n'est pas retrouvée dans la courbe expérimentale

On peut alors supposer que les valeurs importantes de temps de corrélation pour le toluène « *int* » sont en fait attribuées à des interactions dipolaires intermoléculaires entre les spins des protons du toluène et les spins de la surface du gel. En effet, les densités spectrales liées aux interactions dipolaires intermoléculaires sont très dépendantes de la fréquence^[17, 18] et peuvent atteindre des valeurs très élevées à basse fréquence^[19, 20, 21]. A nouveau, les temps de corrélation des protons du groupement méthyle sont plus faibles que ceux appartenant au cycle aromatique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus précédemment.

Comme il s'agit ici d'interactions dipolaires intermoléculaires (que ce soit pour le toluène pur et le toluène « *ext* » ou pour le toluène « *int* »), les paramètres b sont difficiles à interpréter car ils dépendent (d'une manière compliquée) de la distance minimale d'approche^[22] mais également de la diffusion rotationnelle et translationnelle des deux espèces considérées. On remarque cependant que les paramètres b^{int} décroissent à peu près d'un facteur 5 par rapport à b^{ext} . Cette propriété peut s'expliquer par le fait que b est fonction du carré des rapports gyromagnétiques. Comme il n'y a pas de doute concernant des interactions paramagnétiques dans le cas du toluène pur ou du toluène « *ext* », la diminution de b^{int} est bien la preuve qu'un mécanisme de relaxation dipolaire proton-proton pour le toluène « *int* » vient remplacer le mécanisme de relaxation dipolaire $^1\text{H-e}^-$. Cette observation confirme évidemment la présence du solvant à l'intérieur de la structure du gel^[23], qui peut donc être qualifié de « gel humide ». Finalement, il est intéressant de déterminer la proportion de toluène ressentant l'effet du gélateur, c'est-à-dire le paramètre p .

Pour déterminer la proportion p , la façon la plus simple de procéder consiste à comparer les plateaux entre 0,1 et 1 MHz (voir *Figure 3.15*) des courbes de dispersion du toluène pur et du toluène dans la phase gel. La valeur du plateau du toluène « *int* » correspond à celle du toluène pur multiplié par $(1 - p)$. Pour les deux températures de travail (20°C et 30°C), p vaut 0,4 ; ce qui semble raisonnable pour l'organogel considéré^[5].

Pour résumer l'analyse :

- L'allure de la courbe de dispersion du toluène pur s'explique par un mécanisme de relaxation dipolaire entre les protons du toluène et les électrons non-appariés de molécules de dioxygène dissout. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la ps impliquant une réorientation rapide du toluène.
- La courbe de dispersion du toluène dans la phase organogel présente deux aspects :
 - i. La partie haute fréquence est le reflet de la courbe de dispersion du toluène pur dans la même gamme de fréquence. Le facteur entre les deux courbes de dispersion correspond à $(1 - p)$ si l'on considère que les interactions paramagnétiques sont les mêmes.
 - ii. La partie basse fréquence montre clairement une dispersion qui peut être attribuée à des interactions dipolaire H-H intermoléculaires entre les protons du toluène et les protons des molécules du gélateur.

Il est à noter que ces résultats concernant l'étude du comportement du toluène au sein d'un organogel ont été complétés et confirmés par d'autres études au sein du laboratoire^[5]. En effet, des mesures de relaxation ^{13}C et de diffusion translationnelle ont permis de montrer que les mouvements de réorientation du toluène étaient les mêmes dans la phase pur et dans la phase gel. L'ensemble de ces résultats a permis d'aboutir à la conclusion que le toluène ne participait pas au maintien de la structure du gel, ce qui est également confirmé par la possibilité de former des aérogels^[24].

Dans ce chapitre, des courbes de dispersion ^1H complètes ont été établies pour des spectres RMN comportant plusieurs résonances. La méthode y conduisant a été appliquée aux protons du toluène pour lequel la question était de savoir si ce solvant était passif ou en interaction avec la structure du gel après gélification du système.

Les données expérimentales (du toluène pur et du toluène dans la phase gel) ont été analysées en supposant que les courbes de dispersion pouvaient être modélisées par la superposition de plusieurs fonctions lorentziennes. Pour ce faire, une procédure d'ajustement, reposant sur ce modèle et basée sur un traitement non-linéaire par moindres carrés (réduisant ainsi le risque de « tomber » dans un minimum local), a été développée. Bien que cette méthode de décomposition des courbes de dispersion est généralement considérée comme un outil mathématique, nous avons été à même, pour le système étudié, de donner une signification physique aux différentes fonctions lorentziennes impliquées, sauf peut-être pour la décroissance à basse fréquence observée pour le toluène dans la phase gel qui peut être la conséquence d'un mécanisme de relaxation dipolaire intermoléculaire.

Bibliographie du Chapitre 3

-
- ¹ Jeong Y., Hanabusa K., Masunaga H., Akiba I., Miyoshi K., Sakurai S., Sakurai K., Solvent/Gelator Interactions and Supramolecular Structure of Gel Fibers in Cyclic Bis-Urea/Primary Alcohol Organogels, *Langmuir* **2005**, 21, 586-594
- ² Canet D., Nuclear Magnetic Resonance: Concepts and Methods, *Wiley Chichester* **1996**
- ³ Steiner E., Yemloul M., Guendouz L., Leclerc S., Robert A., Canet D., NMR Relaxometry: Spin Lattice Relaxation Times in the Laboratory Frame Versus Spin Lattice Relaxation Times in the Rotating Frame, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495, 287-291
- ⁴ Canet D., Palmas P., Mobilité Moléculaire et RMN, *Actual. Chim.* **2011**, sous presse
- ⁵ Yemloul M., Steiner E., Robert A., Bouguet-Bonnet S., Allix F., Jamart-Grégoire B., Canet D., Solvent Dynamical Behavior in an Organogel Phase as Studied by NMR Relaxation and Diffusion Measurements, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 2511-2517
- ⁶ Steiner E., Bouguet-Bonnet S., Robert A., Canet D., « Relaxometry » Experiments and Analysis of Dispersion Curves, *Concept Magnetic Res.* **2011**, soumis
- ⁷ Teng C.-L., Hong H., Kiihne S., Bryant R.G., Molecular Oxygen Spin-Lattice Relaxation in Solutions by Proton Magnetic Relaxation Dispersion, *J. Magn. Reson.* **2001**, 148, 31-34
- ⁸ Kowalewski J., Kruk D., Parigi G., NMR Relaxation of Paramagnetic Complexes : Recent Theoretical Progress for $S \geq 1$, *Adv. Inorg. Chem.* **2005**, 57, 41-104
- ⁹ Geiger C., Stanescu M., Chen L., Whitten D.G., Organogels Resulting From Competing Self-Assembly Units in the Gelator: Structure, Dynamics, Photophysical Behavior of Gels Formed From Cholesterol-Stilbene and Cholesterol-Squaraine Gelators, *Langmuir* **1999**, 15, 2241-2245

- ¹⁰ Sakurai K., Jeong Y., Koumoto K., Friggeri A., Gronwald O., Sakurai S., Okamoto S., Inoue K., Shinkai S., Supramolecular Structure of a Sugar-Appended Organogelator Explored with Synchrotron X-Ray Small-Angle Scattering, *Langmuir* **2003**, 19, 8211-8217
- ¹¹ Tritt-Goc J., Bielejewski M., Luboradzki R., Lapinski A., Thermal Properties of the Gel Made by Low Molecular Weight Gelator 1,2-*O*-(1-ethylpropylidene)- α -D-glucofuranose with Toluene and Molecular Dynamics of Solvent, *Langmuir* **2008**, 24, 534-540
- ¹² Halle B., Johannesson H., Venu K., Model-Free Analysis of Stretched Relaxation Dispersions, *J. Magn. Reson.* **1998**, 135, 1-13
- ¹³ Canet D., Barthe P., Mutzenhardt P., Roumestand P., A Comprehensive Analysis of Multifield ¹⁵N Relaxation Parameters in Proteins: Determination of ¹⁵N Chemical Shift Anisotropies, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4567-4576
- ¹⁴ Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Numerical Recipes, *Cambridge University Press: Cambridge* **1986**
- ¹⁵ Hanselman D., Littlefield B., Mastering Matlab 6: A Comprehensive Tutorial and Reference, *Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ* **2001**
- ¹⁶ Sturz L., Dölle A., Anisotropic Reorientational Dynamics of Toluene in Neat Liquid. A ¹³C Relaxation Study, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5055-5060
- ¹⁷ Helm L., Relaxivity in Paramagnetic Systems: Theory and Mechanisms, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, 49, 45-64
- ¹⁸ Nordstierna L., Yushmanov P.V., Furó I., Solute-Solvent Contact by Intermolecular Cross Relaxation. I. The Nature of the Water-Hydrophobic Interface, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 074704

- ¹⁹ Meier R., Kalhau R., Kruk D., Rössler E.A., Comparative Studies of the Dynamics of Viscous Liquids by Means of Dielectric Spectroscopy and Field-Cycling NMR, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7847-7855
- ²⁰ Kruk D., Meier R., Rössler E.A., Translational and Rotational Diffusion of Glycerol by Means of Field Cycling ¹H NMR Relaxometry, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 951-957
- ²¹ Kruk D., Herrmann A., Rössler E.A., Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, doi: 10.1016/j.pnmrs.2011.08.001
- ²² Ayant, Belorizky E., Fries P., Rosset J., Effet des Interactions Dipolaires Magnétiques Intermoléculaires sur la Relaxation Nucléaire de Molécules Polyatomiques dans les Liquides, *J. Phys. (Paris)* **1997**, 38, 325-337
- ²³ Bielejewski M., Tritt-Goc J., Evidence of Solvent-Gelator Interaction in Sugar-Based Organogel Studied by Field-Cycling Relaxometry, *Langmuir* **2010**, 26, 17459-17464
- ²⁴ Brosse N., Barth D., Jamart-Grégoire B., A Family of String Low-Molecular-Weight Organogelators Based on aminoacid derivatives, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 9521-9254

Annexes

A3.1 : Vitesses de relaxation longitudinale des protons du toluène pur et du toluène dans la phase gel déterminées à 20°C et 30°C

ν_0 (MHz)	$T_1^{CH_3}$ (s)	T_1^{arom} (s)	R_1^{global} (s ⁻¹)
5.02 10 ⁻³			0.41
6.37 10 ⁻³			0.42
8.17 10 ⁻³			0.42
1.04 10 ⁻²			0.42
1.34 10 ⁻²			0.42
1.71 10 ⁻²			0.42
2.17 10 ⁻²			0.42
2.79 10 ⁻²			0.42
3.55 10 ⁻²			0.42
4.55 10 ⁻²			0.42
5.81 10 ⁻²			0.42
7.42 10 ⁻²			0.42
9.47 10 ⁻²			0.42
1.21 10 ⁻¹			0.42
1.55 10 ⁻¹			0.42
1.98 10 ⁻¹			0.42
2.53 10 ⁻¹			0.42
3.23 10 ⁻¹			0.42
4.13 10 ⁻¹			0.42
5.27 10 ⁻¹			0.43
6.74 10 ⁻¹			0.42
8.61 10 ⁻¹			0.42
1.10 10 ⁺⁰			0.42
1.41 10 ⁺⁰			0.41
1.80 10 ⁺⁰			0.42
2.30 10 ⁺⁰			0.42
2.94 10 ⁺⁰			0.40
3.75 10 ⁺⁰			0.41
4.79 10 ⁺⁰			0.40
6.12 10 ⁺⁰			0.40
7.82 10 ⁺⁰			0.40
8.13 10 ⁺⁰			0.40
1.37 10 ⁺¹			0.39
1.78 10 ⁺¹	2.43	2.58	0.40
2.64 10 ⁺¹	2.66	2.76	0.37
3.53 10 ⁺¹	2.72	3.00	0.35
4.01 10 ⁺¹	2.76	2.92	0.35
5.19 10 ⁺¹	2.93	3.18	0.32
6.00 10 ⁺¹	3.08	3.36	0.31
9.01 10 ⁺¹	3.31	3.75	0.28
1.99 10 ⁺²	3.98	4.65	0.23
3.00 10 ⁺²	4.14	4.81	0.22
4.00 10 ⁺²	4.09	4.82	0.22

Tableau 3A.1 : Toluène pur à 20°C

ν_0 (MHz)	$T_1^{CH_3}$ (s)	T_1^{arom} (s)	R_1^{global} (s ⁻¹)
5.02 10 ⁻³			0.39
6.37 10 ⁻³			0.40
8.17 10 ⁻³			0.40
1.04 10 ⁻²			0.40
1.34 10 ⁻²			0.38
1.71 10 ⁻²			0.39
2.17 10 ⁻²			0.40
2.79 10 ⁻²			0.40
3.55 10 ⁻²			0.40
4.55 10 ⁻²			0.39
5.81 10 ⁻²			0.39
7.42 10 ⁻²			0.40
9.47 10 ⁻²			0.38
1.21 10 ⁻¹			0.40
1.55 10 ⁻¹			0.39
1.98 10 ⁻¹			0.40
2.53 10 ⁻¹			0.38
3.23 10 ⁻¹			0.39
4.13 10 ⁻¹			0.40
5.27 10 ⁻¹			0.39
6.74 10 ⁻¹			0.40
8.61 10 ⁻¹			0.39
1.10 10 ⁺⁰			0.40
1.41 10 ⁺⁰			0.39
1.80 10 ⁺⁰			0.40
2.30 10 ⁺⁰			0.39
2.94 10 ⁺⁰			0.38
3.75 10 ⁺⁰			0.37
4.79 10 ⁺⁰			0.37
6.12 10 ⁺⁰			0.37
7.82 10 ⁺⁰			0.36
8.13 10 ⁺⁰			0.36
1.00 10 ⁺¹			0.34
1.35 10 ⁺¹			0.37
1.78 10 ⁺¹	2.81	2.95	0.34
2.60 10 ⁺¹	3.00	3.18	0.32
3.52 10 ⁺¹	3.10	3.50	0.30
4.03 10 ⁺¹	3.07	3.26	0.31
5.19 10 ⁺¹	3.26	3.51	0.29
6.00 10 ⁺¹	3.45	3.78	0.27
8.99 10 ⁺¹	3.56	4.09	0.26
1.99 10 ⁺²	4.09	4.79	0.22
3.00 10 ⁺²	4.40	5.33	0.20
4.00 10 ⁺²	4.57	5.24	0.20

Tableau 3A.2 : Toluène pur à 30°C

ν_0 (MHz)	$T_1^{CH_3}$ (s)	T_1^{arom} (s)	R_1^{global} (s ⁻¹)
5.02 10 ⁻³			0.36
6.37 10 ⁻³			0.34
8.17 10 ⁻³			0.33
1.04 10 ⁻²			0.31
1.34 10 ⁻²			0.31
1.71 10 ⁻²			0.30
2.17 10 ⁻²			0.30
2.79 10 ⁻²			0.28
3.55 10 ⁻²			0.27
4.55 10 ⁻²			0.27
5.81 10 ⁻²			0.26
7.42 10 ⁻²			0.26
9.47 10 ⁻²			0.26
1.21 10 ⁻¹			0.25
1.55 10 ⁻¹			0.25
1.98 10 ⁻¹			0.25
2.53 10 ⁻¹			0.25
3.23 10 ⁻¹			0.25
4.13 10 ⁻¹			0.24
5.27 10 ⁻¹			0.24
6.74 10 ⁻¹			0.25
8.61 10 ⁻¹			0.25
1.10 10 ⁰			0.25
1.41 10 ⁰			0.24
1.80 10 ⁰			0.24
2.30 10 ⁰			0.24
4.79 10 ⁰			0.23
6.12 10 ⁰			0.23
7.82 10 ⁰			0.22
8.13 10 ⁰			0.24
1.37 10 ⁺¹			0.23
1.78 10 ⁺¹	4.07	4.78	0.22
2.64 10 ⁺¹	4.16	5.13	0.21
3.53 10 ⁺¹	4.35	5.36	0.20
4.01 10 ⁺¹	4.59	5.56	0.19
5.19 10 ⁺¹	4.56	5.49	0.20
6.00 10 ⁺¹	4.70	5.73	0.19
9.01 10 ⁺¹	4.64	6.09	0.18
1.99 10 ⁺²	5.85	7.84	0.14
3.00 10 ⁺²	6.02	8.05	0.14
4.00 10 ⁺²	6.03	8.33	0.14

Tableau 3A.3 : Toluène dans la phase organogel à 20°C

ν_0 (MHz)	$T_1^{CH_3}$ (s)	T_1^{arom} (s)	R_1^{global} (s ⁻¹)
5.02 10 ⁻³			0.30
6.37 10 ⁻³			0.29
8.17 10 ⁻³			0.29
1.04 10 ⁻²			0.28
1.34 10 ⁻²			0.28
1.71 10 ⁻²			0.27
2.17 10 ⁻²			0.26
2.79 10 ⁻²			0.26
3.55 10 ⁻²			0.25
4.55 10 ⁻²			0.24
5.81 10 ⁻²			0.24
7.42 10 ⁻²			0.25
9.47 10 ⁻²			0.23
1.21 10 ⁻¹			0.23
1.55 10 ⁻¹			0.23
1.98 10 ⁻¹			0.23
2.53 10 ⁻¹			0.23
3.23 10 ⁻¹			0.22
4.13 10 ⁻¹			0.22
5.27 10 ⁻¹			0.23
6.74 10 ⁻¹			0.23
8.61 10 ⁻¹			0.22
1.10 10 ⁺⁰			0.22
1.41 10 ⁺⁰			0.23
1.80 10 ⁺⁰			0.22
2.30 10 ⁺⁰			0.22
2.94 10 ⁺⁰			0.22
3.75 10 ⁺⁰			0.23
4.79 10 ⁺⁰			0.21
6.12 10 ⁺⁰			0.21
7.82 10 ⁺⁰			0.21
8.13 10 ⁺⁰			0.21
1.00 10 ⁺¹			0.20
1.35 10 ⁺¹			0.20
1.78 10 ⁺¹	4.69	5.31	0.20
2.60 10 ⁺¹	4.50	5.47	0.20
3.52 10 ⁺¹	4.79	5.79	0.19
4.03 10 ⁺¹	4.80	6.01	0.18
5.19 10 ⁺¹	5.07	6.42	0.17
6.00 10 ⁺¹	5.04	6.39	0.17
8.99 10 ⁺¹	5.25	6.86	0.16
1.99 10 ⁺²	5.98	8.02	0.14
3.00 10 ⁺²	6.54	8.86	0.13
4.00 10 ⁺²	6.62	9.38	0.12

Tableau 3A.4 : Toluène dans la phase organogel à 30°C

A3.2 : Programme d'ajustement des courbes de dispersion réalisé sous Matlab

```
clear all

global nb_points;
global nbre_param;
global Tcn;
global Rl_Exp;
global Rl_Theo;
global Freq;
global x;
global A0_fix;
global param_a_opt;
global para;
global opt;
global iteration;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%chemin d'accès du fichier
[filename dirpath]=uigetfile('*.txt','fichier texte');
%ouverture et lecture du fichier selectionne
fid=fopen(filename,'r');

%1 ligne de commentaire
ligne=fgets(fid);
%lire des donnees
donnees=fscanf(fid,'%f',[2 inf]);
%remettre les donnees dans le bon ordre
donnees=donnees';
fclose(fid);

nb_points=length(donnees);

for k=1:nb_points
    freq(k)=donnees(k,1);
end
Freq=freq*1e-2;

for k=1:nb_points
    Rl_Exp(k,1)=donnees(k,2);
end

%variable representant le nombre de parametres
nbre_param=0;

% nombre de Tc à ajuster
titre=('Correlation times (one for each Lorentzian) ');
nbre_param=str2double(inputdlg({'How many?'},titre));

for nn=1:nbre_param
    para(nn)=0;
end
param_a_opt=0;
for nn=1:nbre_param
    %variable Tc
    index=num2str(nn);
    titre=strcat('Gussed effective correlation time #',index);
    Tci(nn)=str2double(inputdlg({'Value in (ns)'}),titre);
    bouton=questdlg('Effective Tauc=Tauc*658?', 'Paramagnetic
relaxation', 'yes', 'no', 'no');
    if strcmp(bouton,'yes')
        para(nn)=1;%pour remplacer J(omega_H) par (7/10)J(omega_e)+(3/10)J(omega_H)
```

```
end
bouton=questdlg('To be adjusted?','Fit conditions (1)','yes','no','yes');
if strcmp(bouton,'yes')
    param_a_opt=param_a_opt+1;
    opt(nn)=1;
else
    opt(nn)=0;
end
end

%ajustement des parametres
if (param_a_opt>0)
    boutonDC=questdlg('Caculate dc component','Fit conditions
(2)','yes','no','yes');
    if strcmp(boutonDC,'yes')
        Result=resultat(Tci);
        for i=1:nbre_param
            Tcn(i)=Result(i,1);
        end
        for i=1:nbre_param
            x(i)=Result(i+1,2);
        end
        x0=Result(1,2);
    else
        titre_A0=('dc component A_0');
        A0_fix=str2double(inputdlg({'Enter value in (s-1)'},titre_A0));
        Result=resultat_fix(Tci);
        for i=1:nbre_param
            Tcn(i)=Result(i,1);
            x(i)=Result(i,2);
        end
        x0=A0_fix;
    end
else
    boutonDC=questdlg('Caculate dc component','Fit conditions
(2)','yes','no','yes');
    if strcmp(boutonDC,'yes')
        Result=resultat(Tci);
        for i=1:nbre_param
            Tcn(i)=Result(i,1);
        end
        for i=1:nbre_param
            x(i)=Result(i+1,2);
        end
        x0=Result(1,2);
    else
        titre_A0=('dc component A_0');
        A0_fix=str2double(inputdlg({'Enter value in (s-1)'},titre_A0));
        Result=resultat_fix(Tci);
        for i=1:nbre_param
            Tcn(i)=Result(i,1);
            x(i)=Result(i,2);
        end
        x0=A0_fix;
    end
end

rms=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;

close all;
save;

%impression des resultats à l'écran
disp(['-----']);
disp(['Input file ',filename]);
disp(['number of data points: ',num2str(nb_points)]);
disp(['iterations: ',num2str(iteration)]);
disp(['rms: ',num2str(rms)]);
```

```
disp(['-----']);
disp('parameters:');
disp([' correlation times:']);
for nn=1:nbre_param
    if para(nn)==0
        disp(['   tauc_',num2str(nn),' : ',num2str(Tcn(nn)),'ns
(initial:',num2str(Tci(nn)),'ns)']);
    else
        disp(['   tauc_',num2str(nn),' : ',num2str(Tcn(nn)),'ns
(initial:',num2str(Tci(nn)),'ns) para']);
    end
end
disp([' Coefficients :']);
if strcmp(boutonDC,'yes')
    disp(['   A_0 : ',num2str(x0),'s-1']);
else
    disp(['   A_0 : ',num2str(x0),'s-1 (fixe)']);
end
for nn=1:nbre_param
    disp(['   A_',num2str(nn),' : ',num2str(x(nn)),'s-1']);
end
disp(['-----']);

%impression des resultats dans fichier Resultats
Resultats=strcat('Results_',filename);
fid=fopen(Resultats,'w');
fprintf(fid,'number of data points:%6.8g\n', nb_points);
fprintf(fid,'iterations:%6.8g\n', iteration);
fprintf(fid,'rms:%6.8g\n',rms);
fprintf(fid,'\n');
fprintf(fid,'parameters:\n');
fprintf(fid,'\n');
for nn=1:nbre_param
    if (para(nn)==0)
        fprintf(fid,'   tauc_%1g : %6.8g ns (initial:%6.2f
ns)\n',nn,Tcn(nn),Tci(nn));
    else
        fprintf(fid,'   tauc_%1g : %6.8g ns (initial:%6.2f ns)
para\n',nn,Tcn(nn),Tci(nn));
    end
end
fprintf(fid,'\n');
if strcmp(boutonDC,'yes')
    fprintf(fid,'   A_0 : %6.8g s-1 \n',x0);
else
    fprintf(fid,'   A_0 : %6.8g s-1 (fixe) \n',x0);
end
for nn=1:nbre_param
    fprintf(fid,'   A_%1g : %6.8g s-1 \n',nn,x(nn));
end

fprintf(fid,'\n');
fclose(fid);

%impression des valeurs theoriques et experimentales de R1 dans fichier Valeurs...
for k=1:nb_points
    resu(k,1)=freq(k);
    resu(k,2)=R1_Exp(k);
    resu(k,3)=R1_Theo(k);
end
resu=resu';

valeurs_R1=strcat('Relaxation rates_',filename);
fid=fopen(valeurs_R1,'w');
fprintf(fid,'Relaxation rates:%6.8g\n');
fprintf(fid,'\n');
```

```
fprintf(fid, '\n');
fprintf(fid, 'freq:%6.8g\n');
fprintf(fid, '\t');
fprintf(fid, '\t');
fprintf(fid, 'R1_Exp:%6.8g\n');
fprintf(fid, '\t');
fprintf(fid, '\t');
fprintf(fid, 'R1_theo:%6.8g\n');
fprintf(fid, '\n');
fprintf(fid, '%6.2e\t %6.3g\t %6.3g\n', resu);
fprintf(fid, '\n');
fclose(fid);

%graphique
freqmax=freq(nb_points);
freqmin=freq(1);
for k=1:nb_points
    if (freq(k)>freqmax)
        freqmax=freq(k);
    end;
end;
for k=1:nb_points
    if (freq(k)<freqmin)
        freqmin=freq(k);
    end;
end;
bouton=questdlg('automatic plot?', 'Plot', 'yes', 'no', 'yes');
if strcmp(bouton, 'no')
    titre_freqdomain=('frequency domain');
    freqmin=str2double(inputdlg({'lower bound in MHz (not
zero!)='}, titre_freqdomain));
    freqmax=str2double(inputdlg({'upper bound in MHz='}, titre_freqdomain));
end

freq=logspace(log10(freqmin), log10(freqmax), 10000);
for k=1:10000
    R1_Theop(k)=x0;
    for i=1:nbre_param
        if (para(i)==0)
            R1_Theop(k)=R1_Theop(k)+x(i)*(1/(1+(0.002*pi*freq(k)*Tcn(i))^2));
        else
            R1_Theop(k)=R1_Theop(k)+x(i)*((7/10)*(1/(1+(0.002*pi*freq(k)*Tcn(i))^2)))+(3/10)*(1/(1+(0.002*pi*freq(k)*Tcn(i)/658)^2));
        end
    end
end

semilogx(freq, R1_Exp, 'm+', freq, R1_Theop);
legend('R1 exp', 'R1 theo');
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function Res=resultat(Tci)

global nb_points;
global nbre_param;
global Tcn;
global R1_Exp;
global R1_Theo;
global Freq;
global x;
global para;
global param_a_opt;
global opt;
global iteration;

options=optimset('MaxFunEvals',500000000,'MaxIter',100000000);

%calcul et construction (tri) de la matrice a
for k=1:nb_points
    a(k,1)=1;
    for nn=1:nbre_param
        a(k,(nn+1))=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2));
        if (para(nn)==1)
            a(k,(nn+1))=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*T
                ci(nn)/658)^2))/10;
        end
    end
end

%construction de la matrice x
x=(a'*a)^(-1)*a'*R1_Exp;
R1_Theo=a*x;

%calcul du rms
rms=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;

%Tcn prend la valeur initiale de Tci
Tcn=Tci;
iteration=0;
rms_min=rms;

while ((rms<rms_min)&&(iteration<100000))||(iteration==0)
    iteration=iteration+1;
    rms_min=rms;

    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% calcul linéaire de x %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    for k=1:nb_points
        a(k,1)=1;
        for nn=1:nbre_param
            a(k,(nn+1))=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2));
            if (para(nn)==1)
                a(k,(nn+1))=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq
                    (k)*Tcn(nn)/658)^2))/10;
            end
        end
    end
    %calcul de la matrice x
    x=(a'*a)^(-1)*a'*R1_Exp;

    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% simplex %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %simplex pour les Tauc
    if param_a_opt>0
        iopt=0;
        for j=1:nbre_param
            if opt(j)==1
                iopt=iopt+1;
                Tci0(iopt)=Tcn(j);
            end
        end
    end
end
```

```
        end
    end

    min=fminsearch(@ecart_type,Tci0,options);

    iopt=0;
    for j=1:nbre_param
        if opt(j)==1
            iopt=iopt+1;
            Tcn(j)=min(iopt);
        end
    end

    for k=1:nb_points
        a(k,1)=1;
        for nn=1:nbre_param
            a(k,(nn+1))=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2));
            if (para(nn)==1)
                a(k,(nn+1))=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*F
                req(k)*Tcn(nn)/658)^2))/10;
            end
        end
    end

    R1_Theo=a*x;
    rms=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;
    iteration

end

for i=1:nbre_param
    Res(i,1)=Tcn(i);
end

for i=1:nbre_param+1
    Res(i,2)=x(i);
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function fun=ecart_type(Tci0)

global nb_points;
global nbre_param;
global Tcn;
global R1_Exp;
global Freq;
global x;
global para;
global opt;

iopt=0;
for j=1:nbre_param
    if (opt(j))==1
        iopt=iopt+1;
        Tci(j)=Tci0(iopt);
    else
        Tci(j)=Tcn(j);
    end
end
for k=1:nb_points
    a(k,1)=1;
    for nn=1:nbre_param
        a(k,(nn+1))=1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2);
        if (para(nn))==1
            a(k,(nn+1))=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*T
            ci(nn)/658)^2))/10;
        end
    end
end

R1_Theo=a*x;
fun=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function Res=resultat_fix(Tci)

global nb_points;
global nbre_param;
global Tcn;
global R1_Exp;
global R1_Theo;
global Freq;
global x;
global A0_fix;
global param_a_opt;
global para;
global opt;
global iteration;

options=optimset('MaxFunEvals',500000000,'MaxIter',100000000);

%calcul et construction (tri) de la matrice a
for k=1:nb_points
    for nn=1:nbre_param
        a(k,nn)=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2));
        if (para(nn)==1)
            a(k,nn)=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(n)
                n)/658)^2))/10;
        end
    end
end

%construction de la matrice x
x=(a'*a)^(-1)*a'*(R1_Exp-A0_fix);
R1_Theo=a*x+A0_fix;

%calcul du rms
rms=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;

%Tcn prend la valeur initiale des Tci
Tcn=Tci;
iteration=0;
rms_min=rms;

while ((rms<rms_min)&&(iteration<100000000))|| (iteration==0)
    iteration=iteration+1;
    rms_min=rms;

    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% calcul linéaire de x %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    for k=1:nb_points
        for nn=1:nbre_param
            a(k,nn)=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2));
            if (para(nn)==1)
                a(k,nn)=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*
                    Tcn(nn)/658)^2))/10;
            end
        end
    end

    %calcul de la matrice x
    x=(a'*a)^(-1)*a'*(R1_Exp-A0_fix);

    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% simplex %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %simplex pour Tci
    if param_a_opt>0
        iopt=0;
        for j=1:nbre_param
            if opt(j)==1
```

```
        iopt=iopt+1;
        Tci0(iopt)=Tcn(j);
    end
end

min=fminsearch(@ecart_type_fix,Tci0,options);

iopt=0;
for j=1:nbre_param
    if opt(j)==1
        iopt=iopt+1;
        Tcn(j)=min(iopt);
    end
end

for k=1:nb_points
    for nn=1:nbre_param
        a(k,nn)=(1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2));
        if (para(nn)==1)
            a(k,nn)=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tcn(nn)/658)^2))/10;
        end
    end
end

R1_Theo=a*x+A0_fix;
rms=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;
end

for i=1:nbre_param
    Res(i,1)=Tcn(i);
end

for i=1:nbre_param
    Res(i,2)=x(i);
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function fun=ecart_type_fix(Tci0)

global nb_points;
global nbre_param;
global Tcn;
global R1_Exp;
global Freq;
global x;
global A0_fix;
global para;
global opt;

iopt=0;
for j=1:nbre_param
    if (opt(j))==1
        iopt=iopt+1;
        Tci(j)=Tci0(iopt);
    else
        Tci(j)=Tcn(j);
    end
end
for k=1:nb_points
    for nn=1:nbre_param
        a(k,nn)=1./(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2);
        if (para(nn))==1

a(k,nn)=(7/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn))^2))/10+(3/(1+(0.2*pi*Freq(k)*Tci(nn)/658)^2)
)/10;
            end
        end
    end

R1_Theo=a*x+A0_fix;
fun=sqrt(sum((R1_Exp-R1_Theo).^2./R1_Exp))/nb_points;
```

Chapitre 4

Relaxométrie RMN des protons de l'eau introduite à l'intérieur de matériaux mésoporeux silicatés à structure 2D-hexagonale

Table des matières du Chapitre 4

1) Courbes de dispersion d'échantillons contenant une matrice poreuse hydratée.....	154
1.1) Relaxation des protons de l'eau en confinement	154
1.2) Courbes de dispersion d'échantillons contenant différentes teneurs en eau ..	156
2) Détermination expérimentale des courbes de dispersion des protons résiduels de l'eau lourde introduite dans les matériaux mésoporeux	157
2.1) R_1 des protons résiduels déterminés à champ faible	159
2.2) R_1 des protons résiduels déterminés à haut champ.....	160
3) Interprétation des courbes de dispersion ^1H de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux.....	161
3.1) Ajustement des courbes de dispersion au-delà de 1 MHz	161
3.2) Ajustement des courbes de dispersion en deçà de 1 MHz	164
3.3) Ajustement des courbes de dispersion complètes.....	167
Bibliographie du Chapitre 4.....	176

Ce chapitre est consacré à l'étude de milieux poreux particuliers, appelés matériaux mésoporeux silicatés à structure 2D-hexagonale (*cf. Chapitre 2, section 1.1.1*). Ces matériaux sont constitués d'un empilement de cylindres disposés selon une symétrie hexagonale et se présentent, à l'échelle macroscopique, sous la forme d'une poudre. Cette poudre a été hydratée et des expériences de relaxométrie RMN, conduites à 25°C sur des échantillons contenant des volumes d'eau différents, ont permis de déterminer expérimentalement les courbes de dispersion des protons de l'eau introduite entre 0 et 400 MHz.

Pour identifier les différents mécanismes de relaxation à l'origine de l'évolution de R_1 , des expériences complémentaires ont été effectuées sur des échantillons contenant cette fois de l'eau lourde D_2O . Nous nous sommes intéressés à la relaxométrie des protons résiduels des molécules HOD pour lesquels la relaxation est purement d'origine dipolaire intermoléculaire. En comparant les courbes de dispersion H_2O/HOD , et grâce à la procédure d'ajustement développée dans le chapitre 3, différents types d'eau existant à l'intérieur et à l'extérieur des pores ont pu être identifiés.

1) Courbes de dispersion d'échantillons contenant une matrice poreuse hydratée

Tout au long du chapitre 2, nous avons présenté les méthodes expérimentales visant à déterminer les paramètres de relaxation utilisés dans le cadre de cette thèse (R_1 , $R_{1\rho}$ et R_2). Les expériences de relaxométrie RMN ^1H appliquées à un échantillon contenant la matrice poreuse hydratée à 80% (relativement au volume poreux) ont permis d'illustrer les différentes étapes (et les problèmes de mesure auxquels il a fallu parfois faire face) conduisant à la détermination expérimentale des courbes de dispersion. Il a été montré dans le cas de cet échantillon qu'il était possible d'obtenir, à l'aide des différents appareillages dont dispose le laboratoire et de méthodes de mesure originales, une courbe de dispersion complète incluant la fréquence zéro et s'étendant jusqu'à 400 MHz^[1].

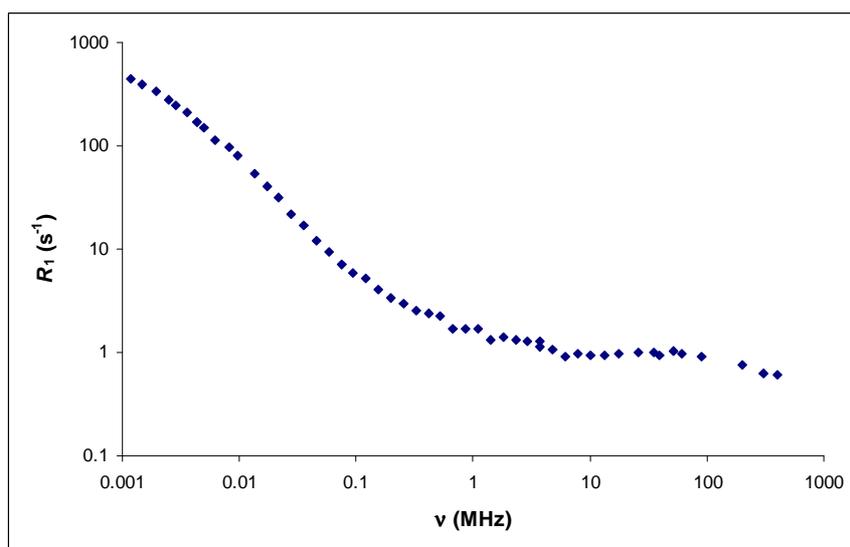


Figure 4.1 : Courbe de dispersion ^1H d'un matériau hydraté à 80% (relativement au volume poreux) obtenue à 25°C. L'échelle étant ici logarithmique, il est impossible de représenter la valeur correspondant à la fréquence zéro

1.1) Relaxation des protons de l'eau en confinement

Les matériaux mésoporeux servant dans ce manuscrit de support à l'étude de fluide en confinement ont été synthétisés via un mécanisme coopératif d'auto-assemblage résultant de la mise en contact d'un précurseur silicé et d'une solution micellaire d'un tensioactif non-ionique fluoré (cf. Chapitre 2, section 1.1.1.2). Pour libérer les pores et ainsi obtenir le matériau final, deux méthodes d'élimination du tensioactif peuvent être envisagées : la

méthode de calcination^[2, 3] (qui peut quelquefois endommager la structure du matériau) ou l'extraction par un solvant^[4, 5] pour laquelle les tensioactifs non-ioniques (et fluorés) utilisés dans le cas présent semblent être d'excellents candidats. Du fait que les interactions existant entre les différentes entités sont faibles, l'élimination du tensioactif est ici simplement réalisée par un lavage à l'éthanol. On peut néanmoins se demander si cette méthode d'élimination du tensioactif est totalement efficace et si la vitesse de relaxation longitudinale que nous mesurons est bien celle des protons de l'eau à l'exclusion des protons de molécules de tensioactif résiduelles.

En fait, l'efficacité de cette méthode d'élimination du tensioactif a été prouvée par des expériences de spectroscopie infrarouge^[6].

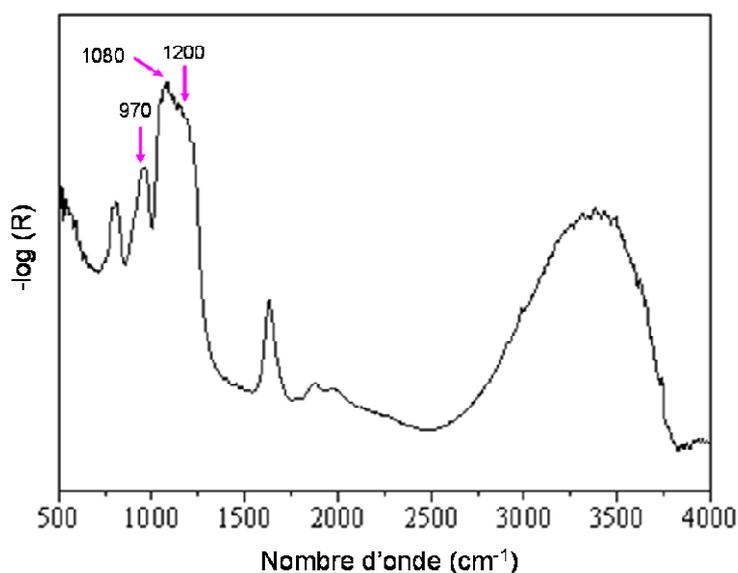


Figure 4.2 : Spectre moyen infrarouge d'un matériau mésoporeux obtenu après un traitement hydrothermal à 80°C pendant 1 jour, adapté de ^[5]

Comme l'indique la figure 4.2, les vibrations du réseau de silice sont détectées sur le spectre infrarouge à des nombres d'onde inférieurs à 1800 cm⁻¹. La bande intense à 1080 cm⁻¹ ainsi que l'épaule observée à 1200 cm⁻¹ sont caractéristiques d'un mode vibrationnel d'élongation antisymétrique des ponts siloxanes Si-O-Si. La bande d'absorption moins importante à 970 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison Si-O des groupements silanols. Aucune bande caractéristique des liaisons C-F n'est observée sur le spectre infrarouge à transformée de Fourier. Par conséquent, la quantité de tensioactif restant après le lavage à l'éthanol est considérée comme négligeable.

Il n'y a donc aucun doute que les vitesses de relaxation longitudinale mesurées pour le système étudié sont bien le reflet de la relaxation des protons de l'eau en confinement dans le matériau poreux.

1.2) Courbes de dispersion d'échantillons contenant différents teneurs en eau

Pour étudier le comportement dynamique de l'eau introduite à l'intérieur des matériaux mésoporeux, nous avons préparé deux échantillons supplémentaires, avec des taux d'hydratation de 60% et 40% (relativement au volume poreux). Les mêmes méthodes de mesure que celles appliquées précédemment à l'échantillon contenant la matrice poreuse hydratée à 80% ont permis de déterminer expérimentalement les courbes de dispersion présentées dans la figure 4.3.

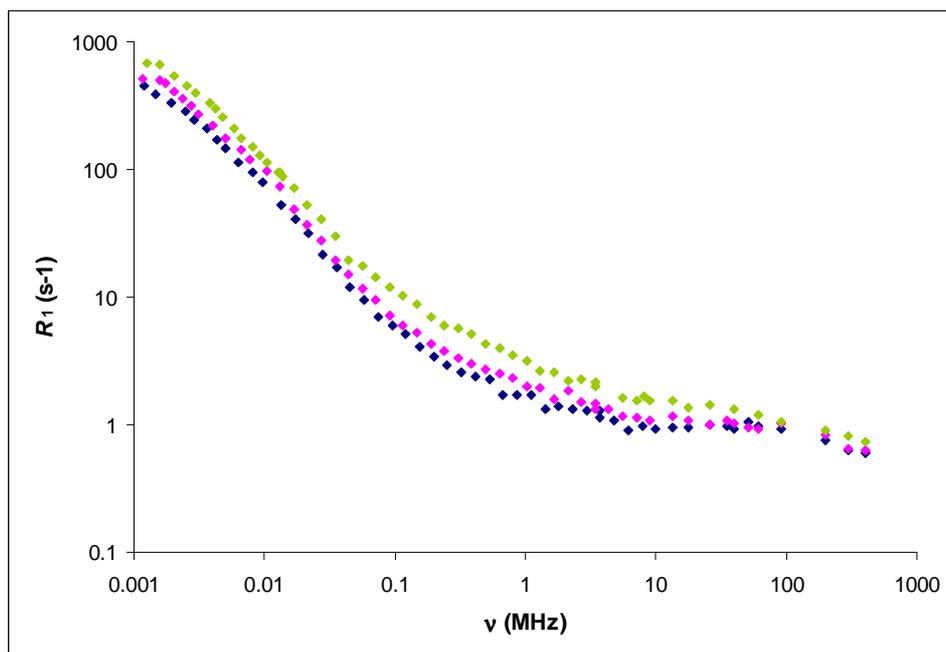


Figure 4.3 : Courbes de dispersion (1 kHz – 400 MHz) des protons de l'eau confinée dans la matrice mésoporeuse pour différents taux d'hydratation (bleu : 80% ; rose : 60% ; vert : 40%) (expériences réalisées à 25°C)

Les courbes de dispersion obtenues pour les différents taux d'hydratation (Figure 4.3) présentent une allure similaire et semblent simplement se décaler vers des valeurs de R_1 plus élevées lorsque la teneur en eau est plus faible à l'intérieur de l'échantillon. Ce qui indique, comme on pouvait s'y attendre, que la proportion d'eau interagissant avec la matrice

augmente ou, de façon équivalente, que la proportion d'eau libre diminue. Quel que soit le taux d'hydratation, il est intéressant de remarquer la complexité de ces courbes de dispersion. On observe, en effet, plusieurs décroissances ainsi qu'une variation importante des vitesses de relaxation longitudinale avec la fréquence de mesure (il existe par exemple un facteur 1000 entre $R_1(1 \text{ kHz})$ et $R_1(400 \text{ MHz})$).

Plusieurs mécanismes de relaxation sont probablement à l'origine de ces courbes de dispersion et bien que les expériences aient été effectuées sur trois échantillons contenant des teneurs en eau différentes, il semble difficile de proposer immédiatement un modèle permettant de les ajuster. Pour essayer de « démêler » les différentes contributions au phénomène de relaxation, l'utilisation de l'eau lourde D_2O est généralement préférée à celle de H_2O . Dans la littérature, plusieurs auteurs ont ainsi eu recours à la relaxométrie du deutérium 2H dans les milieux poreux^[7, 8, 9, 10].

Cependant, l'utilisation du deutérium comme noyau d'intérêt possède quelques limites. D'une part, les expériences de relaxométrie 2H impliquent nécessairement une gamme de fréquences de mesure limitée car le rapport gyromagnétique du deutérium est 7 fois plus petit que celui du proton. D'autre part, tous les relaxomètres à champ cyclé ne permettent pas d'effectuer ces mesures (ce qui est le cas pour celui dont dispose le laboratoire et pour lequel la fréquence de détection du proton est de 7,2 MHz). Pour l'ensemble de ces raisons, l'idée de s'intéresser à la relaxométrie du deutérium a été abandonnée au profit de la relaxométrie des protons résiduels^[11, 12, 13] de l'eau lourde (dont l'enrichissement isotopique n'est jamais total).

2) Détermination expérimentale des courbes de dispersion des protons résiduels de l'eau lourde introduite dans les matériaux mésoporeux

Les protons résiduels de l'eau lourde appartiennent aux molécules HOD (molécules d'eau possédant un proton). En effet, en considérant la réaction d'échange isotopique en phase liquide entre H_2O et D_2O :



la constante de réaction K est donnée par^[14] :

$$K = \frac{[HOD]^2}{[H_2O][D_2O]} = 4 \quad (4.2)$$

Si p est la proportion de molécules de D_2O et $(1-p)$, celle des molécules de H_2O dans la solution utilisée (avec $0 < p < 1$), l'état d'avancement de la réaction (4.1) est donné à un instant t par :

	H_2O	+	D_2O	\rightarrow	$2HOD$
$t = 0$	$1-p$		p	\leftarrow	
$t_{\text{éq}}$	$(1-p) - \xi$		$(p - \xi)$		2ξ

Tableau 4.1 : Tableau d'avancement de la réaction entre H_2O et D_2O

A partir de l'équation (4.2) et du tableau (4.1), ξ vaut $(1-p)p$. Il s'ensuit à l'équilibre :

	H_2O	+	D_2O	\rightarrow	$2HOD$
$t_{\text{éq}}$	$(1-p)^2$		p^2	\leftarrow	$2(1-p)p$

Tableau 4.2 : Proportions des molécules de H_2O , D_2O et HOD à l'équilibre

Dans le cas d'une solution de D_2O dont l'enrichissement isotopique est de 99,9% (soit $p = 0,999$), il existe alors à l'équilibre (Tableau 4.2) 99,8% de molécules de D_2O , 0,2% de molécules de HOD et 0,0001% de molécules de H_2O (ce qui équivaut en RMN à un signal 1000 fois plus intense pour les protons de HOD que pour les protons de H_2O).

Comme les protons résiduels appartiennent aux molécules de HOD , la relaxation, dans ce cas, est purement d'origine intermoléculaire (les interactions dipolaires intramoléculaires H-D étant parfaitement négligeables du fait du facteur γ_D^2 170 fois plus petit que γ_H^2). S'il est possible de déterminer expérimentalement les courbes de dispersion des protons résiduels de l'eau lourde à l'intérieur de la matrice poreuse, la comparaison des courbes de dispersion H_2O/HOD pourrait apporter des informations essentielles concernant les mécanismes de relaxation à l'origine de l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 .

Pour ce faire, de nouveaux échantillons ont été préparés et conditionnés selon le protocole présenté dans le chapitre 2 de ce mémoire (section 1.1.4) à la nuance près qu'ils contiennent cette fois-ci de l'eau lourde D_2O (dont l'enrichissement isotopique est de 99,99%).

Comme pour H_2O , trois échantillons caractérisés par des taux de remplissage des pores en D_2O de 80%, 60% et 40% ont été préparés. L'ensemble des expériences de relaxométrie RMN appliquées aux protons résiduels de HOD a été mené, sous les mêmes conditions de température, à 25°C.

2.1) R_1 des protons résiduels déterminés à champ faible

Les vitesses de relaxation longitudinale des protons résiduels d'échantillons contenant de l'eau lourde ont été déterminées à champ faible (0,01 MHz – 10 MHz) à l'aide du relaxomètre à champ cyclé. Malheureusement, pour des raisons de sensibilité liées à la nature des échantillons, ces mesures ont uniquement pu être effectuées sur l'échantillon dont le taux d'hydratation est de 80%. La courbe de dispersion correspondante (Figure 4.4) a été obtenue en fixant le nombre d'accumulations (*scans*) à 256 (alors que 4 *scans* étaient suffisants pour des échantillons contenant H_2O).

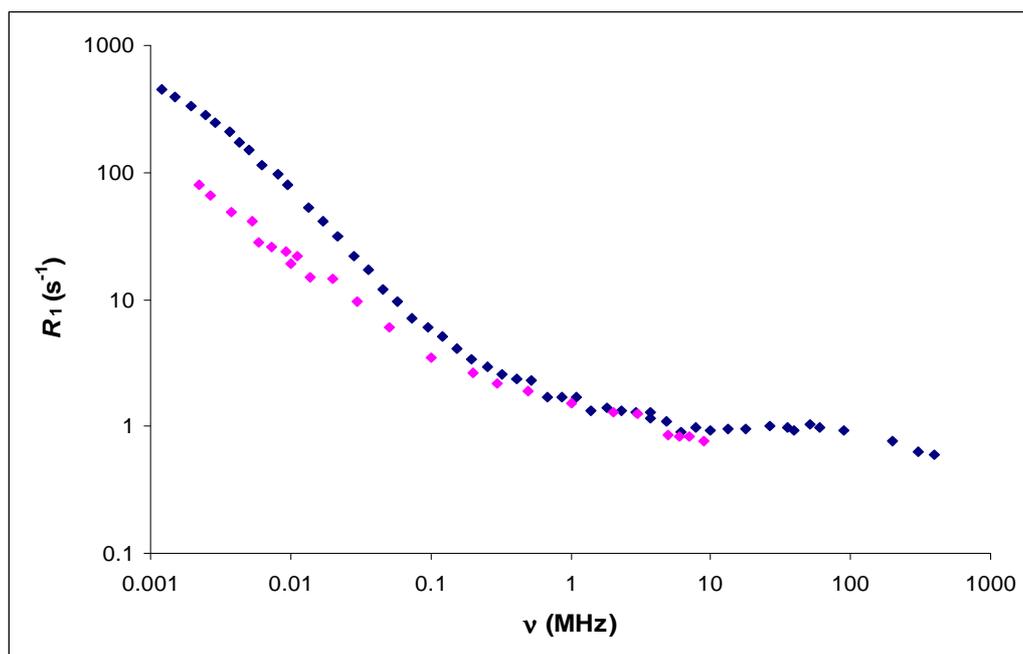


Figure 4.4 : Courbes de dispersion 1H de H_2O (bleu) et HOD (en rose seuls sont reportés ici les points expérimentaux obtenus à champ faible) à l'intérieur de la matrice poreuse. Expériences réalisées à 25°C sur des échantillons contenant respectivement des volumes de H_2O et HOD correspondant à 80% du volume poreux

Les valeurs à très bas champ ($< 0,01$ MHz) résultent des R_{1p} déterminés à l'aide du spectromètre « 200 MHz » et transformés selon la procédure présentée dans le chapitre 2

(théorie des random fields, section 2.2.1). Celles-ci sont dans la continuité des R_1 déterminés à l'aide du relaxomètre.

Les résultats présentés dans la figure 4.4 semblent indiquer, qu'entre 1 et 10 MHz, les valeurs des R_1 correspondant aux protons de H_2O et aux protons résiduels de HOD sont les mêmes. Cette observation laisserait supposer que la relaxation 1H pour les échantillons contenant H_2O serait purement d'origine intermoléculaire dans ce domaine de fréquence. Bien entendu, cette première hypothèse s'appuie sur un nombre de mesures de R_1 limité (7 valeurs pour les protons résiduels de HOD) et se doit d'être confirmée par des mesures complémentaires à plus haut champ.

2.2) R_1 des protons résiduels déterminés à haut champ

La détermination des vitesses de relaxation longitudinale des protons résiduels de l'échantillon contenant un volume de D_2O correspondant à 80% du volume poreux a été poursuivie à haut champ. Ces nouvelles valeurs de R_1 obtenues entre 10 et 400 MHz se superposent à nouveau à celles correspondant à l'échantillon contenant H_2O .

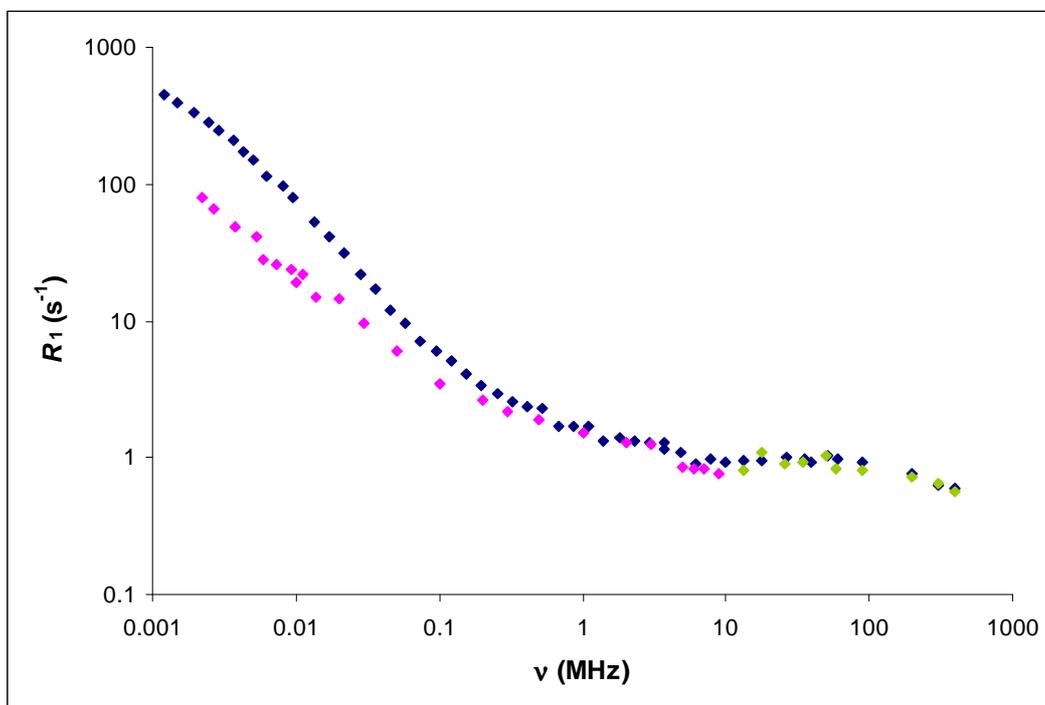


Figure 4.5 : Courbes de dispersion 1H de H_2O (bleu) et HOD (en rose : points expérimentaux obtenus à champ faible, en vert : points expérimentaux obtenus à haut champ) à l'intérieur de la matrice poreuse. Expériences réalisées à 25°C sur des échantillons contenant respectivement des volumes de H_2O et HOD correspondant à 80% du volume poreux

Au vu de la figure 4.5, il est possible d'affirmer, sans ambiguïté, qu'au-delà de 1 MHz où le même comportement est observé pour les courbes de dispersion ^1H de HOD et de H_2O , que la relaxation des protons de H_2O est dominée par des interactions dipolaires intermoléculaires. Ces premiers résultats sont la clef de l'analyse à venir des courbes de dispersion des protons de l'eau introduite dans la matrice poreuse^[15].

3) Interprétation des courbes de dispersion ^1H de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux

3.1) Ajustement des courbes de dispersion au-delà de 1 MHz

Pour interpréter les courbes de dispersion ^1H correspondant à des taux d'hydratation de 80%, 60% et 40% (relativement au volume poreux), l'intérêt va tout d'abord se focaliser sur la partie haute fréquence (≥ 1 MHz) en supposant que, dans ce domaine, la contribution observée à basse fréquence a suffisamment décliné pour être négligeable. D'autre part, à partir des résultats expérimentaux obtenus à haute fréquence, il est indubitable que des interactions dipolaires intermoléculaires existent et dominent les interactions dipolaires intramoléculaires H-H.

Généralement, pour des molécules d'eau libres en solution, la contribution intermoléculaire à la relaxation du proton est d'environ 25%^[16]. Le problème ici tient au fait que les données expérimentales résultent exclusivement d'interactions dipolaires intermoléculaires et que celles-ci n'ont pas lieu entre les protons de molécules d'eau (les courbes de dispersion $\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}$ coïncident et la proportion de molécules de H_2O dans la solution de D_2O est quasiment nulle). De ce fait, le seul mécanisme de relaxation envisageable provient d'interactions dipolaires entre les spins des protons de l'eau et ceux d'électrons célibataires appartenant à des espèces paramagnétiques. Comme pour le premier système étudié qui concernait les protons du toluène pur et du toluène dans une phase organogel (cf. Chapitre 3), cette évolution de R_1 observée à haute fréquence dans les courbes de dispersion ^1H des matériaux mésoporeux hydratés est caractéristique d'une relaxation paramagnétique^[12, 17].

Pour rappel, la contribution paramagnétique à l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale s'écrit^[18] :

$$R_1^{para} = K^{para} [7\tilde{J}(\omega_e) + 3\tilde{J}(\omega_H)] \quad (4.3)$$

où K^{para} inclut plusieurs constantes et le rapport $1/r_{eH}^6$ (où r_{eH} correspond à la distance entre l'électron célibataire et le proton considéré). $\tilde{J}(\omega)$ est la densité spectrale normalisée dont la forme la plus simple est donnée par :

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (4.4)$$

τ_c est un temps de corrélation effectif qui inclut, entre autres, le temps de corrélation associé au mouvement du vecteur distance r_{eH} .

Les procédures numériques pour l'analyse des courbes de dispersion^[19] ont été décrites dans le chapitre 3 (section 2.2). Celles-ci impliquent une décomposition en plusieurs fonctions lorentziennes, chacune d'entre elles étant caractérisée par une amplitude et un temps de corrélation. Pour décrire la partie haute fréquence de la courbe de dispersion des protons de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux, deux fonctions lorentziennes sont nécessaires à l'ajustement des données expérimentales (Figure 4.6).

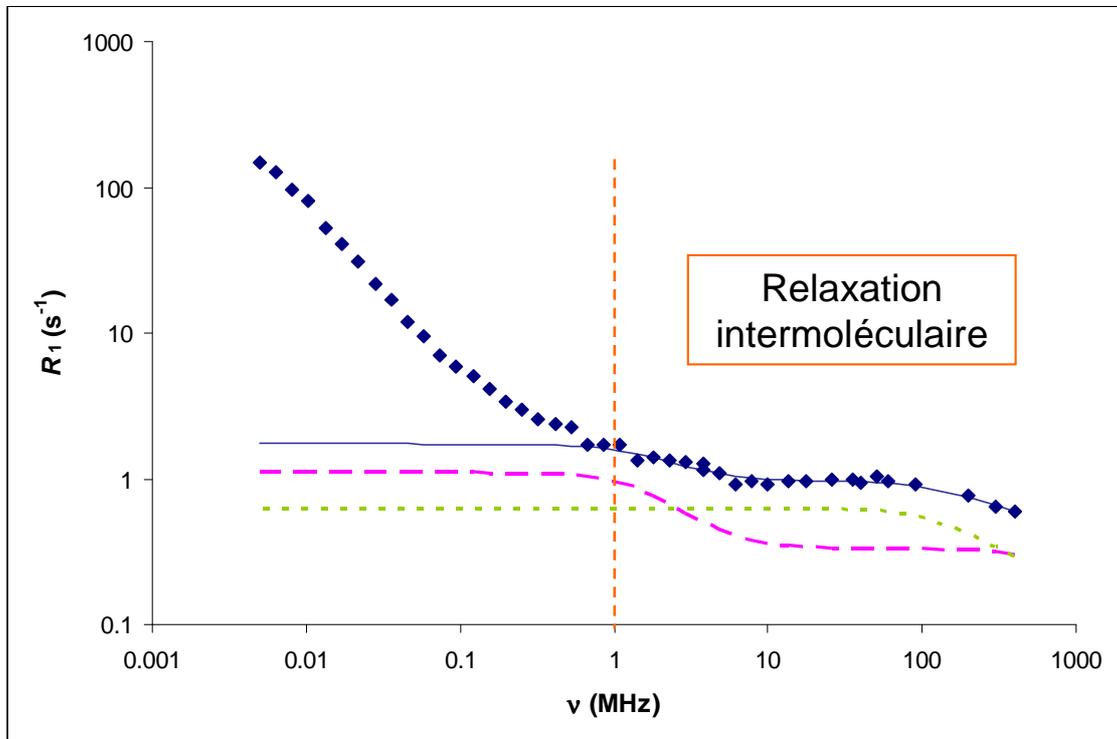


Figure 4.6 : Décomposition en deux fonctions lorentziennes tenant compte d'un mécanisme de relaxation paramagnétique (courbes rose et verte) de la courbe de dispersion 1H à $25^\circ C$ d'un échantillon contenant la matrice poreuse hydratée à 80% (symboles bleus) au-delà de 1 MHz. La courbe bleue représente la somme des deux contributions et semble s'ajuster parfaitement aux données expérimentales

L'expression théorique de R_1^{para} utilisée dans ce cas est la suivante :

$$R_1^{para} = A_1^{para} \left[\frac{7}{1 + (\omega_e \tau_{c_1}^{para})^2} + \frac{3}{1 + (\omega_H \tau_{c_1}^{para})^2} \right] + A_2^{para} \left[\frac{7}{1 + (\omega_e \tau_{c_2}^{para})^2} + \frac{3}{1 + (\omega_H \tau_{c_2}^{para})^2} \right] \quad (4.5)$$

Notons que les amplitudes A_i^{para} contiennent ici le facteur $2\tau_{c_i}^{para}$.

Les valeurs des A_i^{para} et des $\tau_{c_i}^{para}$ correspondant à l'ajustement des courbes de dispersion obtenues pour les différents teneurs en eau (80, 60 et 40% relativement au volume poreux) sont données dans le tableau 4.3 ci-dessous.

	Taux d'hydratation		
	80%	60%	40%
$\tau_{c_1}^{para}$ (ns)	0,118	0,099	0,132
A_1^{para} (s ⁻¹)	0,111	0,155	0,270
$\tau_{c_2}^{para}$ (ns)	0,001	0,002	0,005
A_2^{para} (s ⁻¹)	0,063	0,058	0,068

Tableau 4.3 : Paramètres dérivés des courbes de dispersion obtenues à 25°C au-delà de 1 MHz ajustées à l'aide de deux fonctions lorentziennes (cf. équation (4.5))

Du fait de la valeur des temps de corrélation que nous avons déterminés, il paraît évident que les densités spectrales $\tilde{J}_i(\omega_H)$ (cf. équation (4.3)) se trouvent dans le rétrécissement extrême et que la décroissance observée au-delà de 1 MHz sur les courbes de dispersion provient de $\tilde{J}_i(\omega_e)$.

Une signification physique peut être donnée à ces temps de corrélation. Mais avant tout, il est important de rappeler que les matériaux mésoporeux utilisés dans cette étude sont constitués de cylindres de longueur infinie dont le diamètre est de 4,5 nm, arrangés selon une symétrie hexagonale et qu'à l'échelle macroscopique le système se présente sous la forme d'une poudre. Par conséquent, $\tau_{c_2}^{para}$, qui est de l'ordre de la ps, peut être attribué à la réorientation

de molécules d'eau libre interparticulaires ou intergranulaires. Ce type d'eau se place entre les grains de silice constituant la poudre, c'est-à-dire à l'extérieur des pores. L'autre temps de corrélation $\tau_{c_1}^{para}$ est plus long et vaut environ 0,1 ns. Il peut certainement être attribué à la réorientation de molécules d'eau dont la mobilité est davantage restreinte.

3.2) Ajustement des courbes de dispersion en deçà de 1 MHz

Pour comprendre les mécanismes à l'origine de l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale des protons de l'eau en confinement, l'échantillon dont le taux d'hydratation est de 80% (relativement au volume poreux) va servir de référence puisque seul pour cet échantillon, les courbes de dispersion de H₂O et HOD sont disponibles.

En-dessous de 1 MHz, les profils de dispersion obtenus pour H₂O et HOD ne sont plus superposés (*Figure 4.5*). Dans ce domaine de fréquence, la relaxation des protons est à la fois d'origine intra- et intermoléculaire. L'interprétation des contributions dipolaires intermoléculaires à basse fréquence est délicate^[20] et nécessiterait un modèle théorique^[21]. Pour s'en affranchir, l'idée consiste à soustraire la courbe de dispersion de HOD à celle de H₂O pour que seules figurent les contributions dipolaires intramoléculaires H-H. Ces contributions peuvent alors être interprétées selon l'équation classique suivante^[22] :

$$R_1^{dip} = K^{dip} [4\tilde{J}(2\omega_H) + \tilde{J}(\omega_H)] \quad (4.6)$$

qui peut être approximée par^[23] :

$$R_1^{dip} = K^{dip} 5\tilde{J}(\sqrt{3}\omega_H) \quad (4.7)$$

La validité de l'expression (4.7) peut être vérifiée en simulant l'allure des densités spectrales intervenant dans les équations (4.6) et (4.7).

Cette simulation a été effectuée ci-dessous pour un temps de corrélation de 1 μ s (*Figure 4.7*). L'écart relatif déterminé (en %) indique que l'expression (4.7) constitue une bonne approximation.

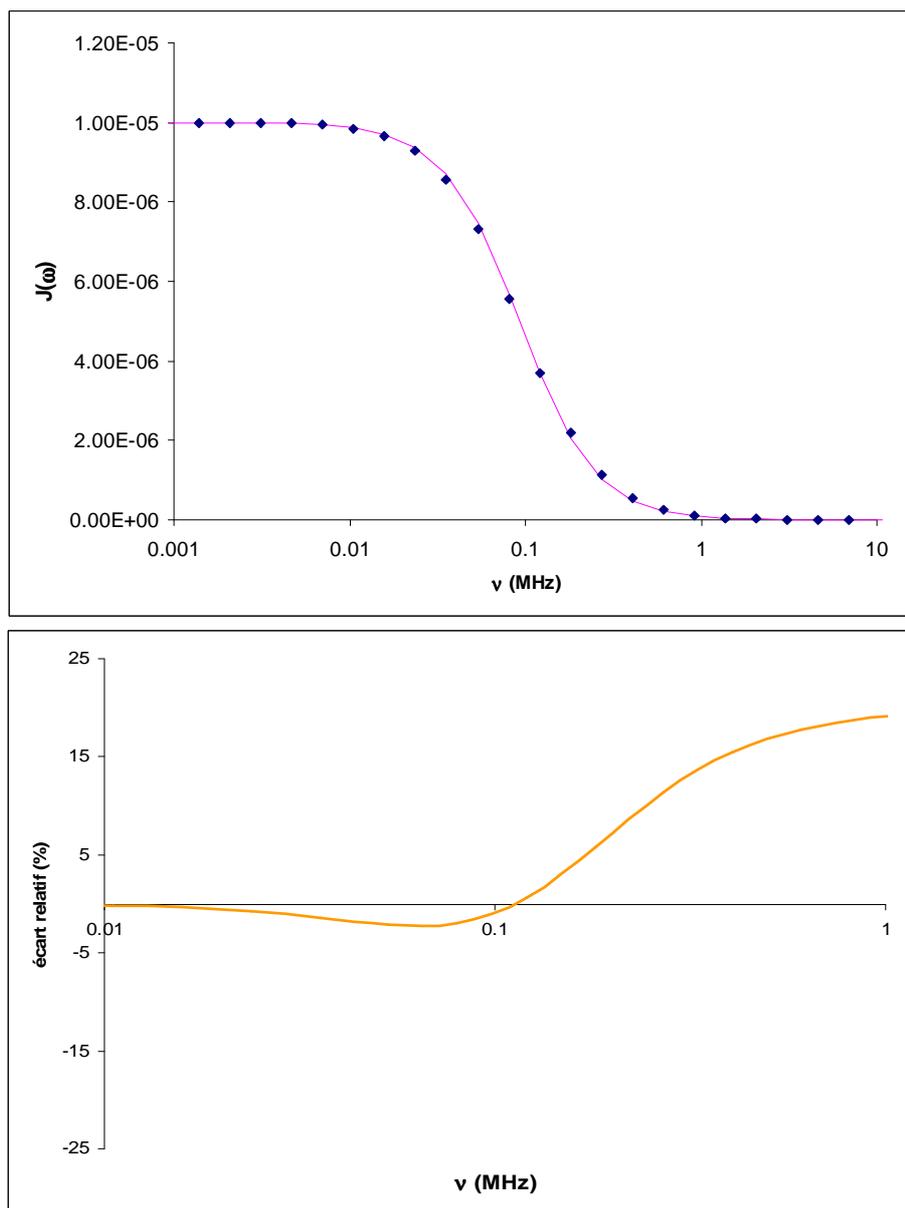


Figure 4.7 : En haut : allure des densités spectrales intervenant dans l'équation (4.6) (points bleus) et dans l'équation (4.7) (courbe rose) pour un temps de corrélation de $1\mu\text{s}$. En bas : écart relatif (en %) entre les densités spectrales intervenant dans les équations (4.6) et (4.7)

On s'aperçoit alors, en utilisant l'approximation donnée par l'équation (4.7), que la partie basse fréquence correspondant à la contribution intramoléculaire se décompose en deux fonctions lorentziennes (*Figure 4.8*).

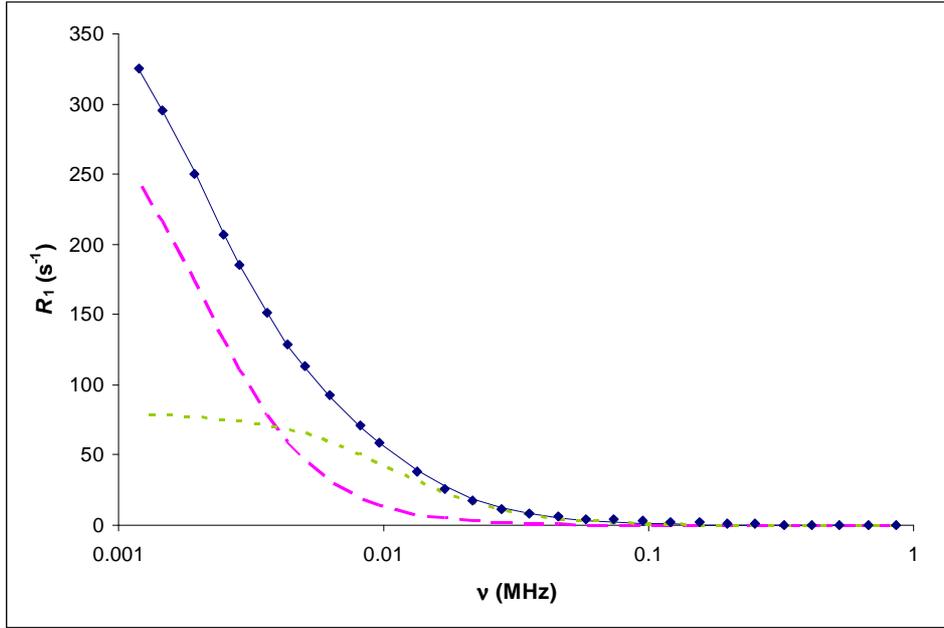


Figure 4.8 : Partie basse fréquence correspondant à la contribution intramoléculaire obtenue après avoir soustrait la courbe de dispersion ajustée à 25°C de HOD à celle de H₂O (échantillons dont les taux de remplissage en D₂O et H₂O correspondent à 80% du volume poreux). Celle-ci peut être décomposée en deux fonctions lorentziennes (courbes rose et verte). La courbe bleue représente la somme des deux contributions

L'expression théorique utilisée, dans ce cas, pour R_1^{dip} est la suivante :

$$R_1^{dip} = A_1^{dip} \left[\frac{5}{1 + (\sqrt{3}\omega_H \tau_{c_1}^{dip})^2} \right] + A_2^{dip} \left[\frac{5}{1 + (\sqrt{3}\omega_H \tau_{c_2}^{dip})^2} \right] \quad (4.8)$$

A nouveau, A_i^{dip} inclut le facteur $2\tau_{c_i}^{dip}$. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.4 ci-dessous.

	Taux d'hydratation 80%
$\tau_{c_1}^{dip}$ (ns)	44932
A_1^{dip} (s ⁻¹)	65,8
$\tau_{c_2}^{dip}$ (ns)	8408
A_2^{dip} (s ⁻¹)	15,8

Tableau 4.4 : Paramètres dérivés de la partie basse fréquence correspondant à la contribution intramoléculaire obtenue après avoir soustrait la courbe de dispersion à 25°C de HOD à celle de H₂O (échantillons dont les taux de remplissage en D₂O et H₂O correspondent à 80% du volume poreux) ajustée à l'aide de deux fonctions lorentziennes (cf. équation (4.8))

Comme il est certain que l'on a affaire à des interactions dipolaires intramoléculaires, les temps de corrélation déterminés (Tableau 4.4) ont un sens et reflètent la réorientation des molécules d'eau. Manifestement, le temps de corrélation le plus long $\tau_{c_1}^{dip}$ est d'environ 45 μ s et pourrait correspondre à la réorientation de molécules d'eau en interaction forte avec la surface des pores. Le second temps de corrélation $\tau_{c_2}^{dip}$, bien qu'il soit encore très important, est significativement plus court que le premier. Il peut être associé à la réorientation de molécules d'eau plus libre mais encore soumise aux effets de surface des pores et qui pourrait appartenir à une seconde couche de solvation.

Il est important de mentionner que cette partie basse fréquence résultant de la soustraction de la courbe de dispersion de HOD à H₂O a également été ajustée sans tenir compte des valeurs à très bas champ obtenues à partir du raccordement R_{1p} - R_1 . Ces ajustements ont conduit à des résultats similaires. Même si, dans ce cas, les mesures de R_{1p} n'ont pas révélé de mécanisme de relaxation additionnel, celles-ci ont néanmoins donné davantage de précision aux paramètres issus des courbes de dispersion.

3.3) Ajustement des courbes de dispersion complètes et interprétation

Maintenant que les différentes contributions à la relaxation des protons de l'eau dans le milieu mésoporeux ont été identifiées, un ajustement global peut être effectué sur la totalité de la courbe de dispersion de l'échantillon de référence contenant le matériau mésoporeux hydraté à 80% (relativement au volume poreux).

Cet ajustement requiert cinq fonctions lorentziennes :

- deux pour la contribution paramagnétique identifiée au-delà de 1 MHz (où les courbes de dispersion de H₂O et HOD coïncident)
- deux pour la contribution intramoléculaire identifiée en-dessous de 1 MHz (obtenue en soustrayant la courbe de dispersion de HOD à celle de H₂O)
- une pour la contribution intermoléculaire en-dessous de 1 MHz (qui est la seule à basse fréquence dans la courbe de dispersion de HOD)

Pour décrire la courbe de dispersion dans son ensemble, l'expression théorique de R_1 global utilisée s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 R_1^{global} = & A_1^{dip} \left[\frac{5}{1 + (\sqrt{3}\omega_H \tau_{c_1}^{dip})^2} \right] \\
 & + A_2^{dip} \left[\frac{5}{1 + (\sqrt{3}\omega_H \tau_{c_2}^{dip})^2} \right] \\
 & + A^{inter} \left[\frac{1}{1 + (\omega_H \tau_c^{inter})^2} \right] \\
 & + A_1^{para} \left[\frac{7}{1 + (\omega_e \tau_{c_1}^{para})^2} + \frac{3}{1 + (\omega_H \tau_{c_1}^{para})^2} \right] \\
 & + A_2^{para} \left[\frac{7}{1 + (\omega_e \tau_{c_2}^{para})^2} + \frac{3}{1 + (\omega_H \tau_{c_2}^{para})^2} \right]
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

L'ajustement global de la courbe de dispersion ^1H de l'échantillon hydraté à 80% conduit à des résultats très proches de ceux listés dans les tableaux 4.3 et 4.4 ainsi qu'à deux paramètres (amplitude et temps de corrélation) permettant de décrire la contribution intermoléculaire à basse fréquence (Tableau 4.5).

Devant la qualité de l'ajustement global effectué (Figure 4.9), la même procédure a été appliquée aux échantillons contenant la matrice poreuse hydratée à 60% et 40%.

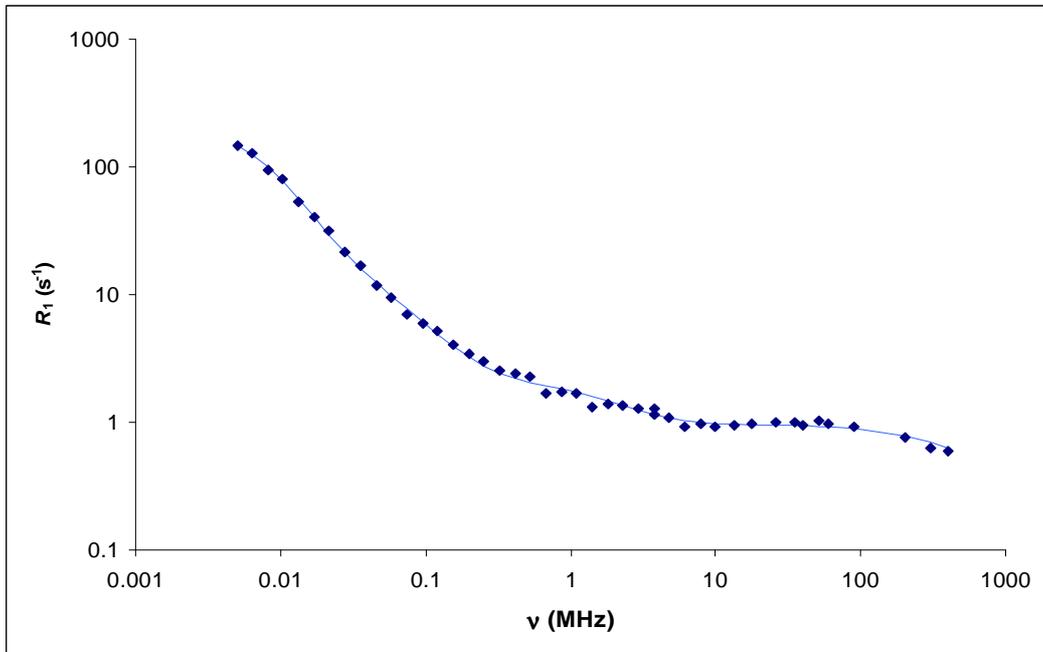


Figure 4.9 : Ajustement global (courbe continue) effectué sur la courbe de dispersion à 25°C des protons de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux à 80% (relativement au volume poreux) à partir des paramètres du tableau 4.5

Bien que les courbes de dispersion de HOD ne soient pas disponibles pour les échantillons dont les taux d'hydratation sont de 60% et 40%, la procédure d'ajustement semble à nouveau concluante. Les temps de corrélation obtenus sont similaires à ceux issus de la courbe de dispersion contenant la matrice hydratée à 80% et les amplitudes A_i varient, comme prévu, avec le taux de remplissage des pores.

L'ensemble des paramètres déduits des ajustements des trois courbes de dispersion correspondant à des teneurs en eau différentes est répertorié dans le tableau 4.5.

	Taux d'hydratation		
	80%	60%	40%
$\tau_{c_1}^{dip}$ (ns)	46321	46653	45204
A_1^{dip} (s-1)	92,3	116,0	148,3
$\tau_{c_2}^{dip}$ (ns)	8514	8347	9127
A_2^{dip} (s-1)	19,4	23,8	32,3
τ^{inter} (ns)	832	857	764
A^{inter} (s-1)	1,0	1,1	2,1
$\tau_{c_1}^{para}$ (ns)	0,118	0,111	0,111
A_1^{para} (s-1)	0,122	0,186	0,286
$\tau_{c_2}^{para}$ (ns)	0,001	0,002	0,005
A_2^{para} (s-1)	0,058	0,045	0,056

Tableau 4.5 : Paramètres dérivés des courbes de dispersion obtenues à 25°C et correspondant aux trois échantillons dont les taux de remplissage des pores sont de 80%, 60%, 40%

L'accord entre les données expérimentales et les courbes de dispersion théoriques calculées à partir des paramètres extraits du tableau 4.5 est excellent comme l'indiquent les figures 4.9 et 4.10 (le décrochage observé à partir de 200 MHz pour l'échantillon contenant la matrice hydratée à 40% est ici amplifié par la représentation graphique log-log ; en fait l'écart relatif est au maximum de 2%).

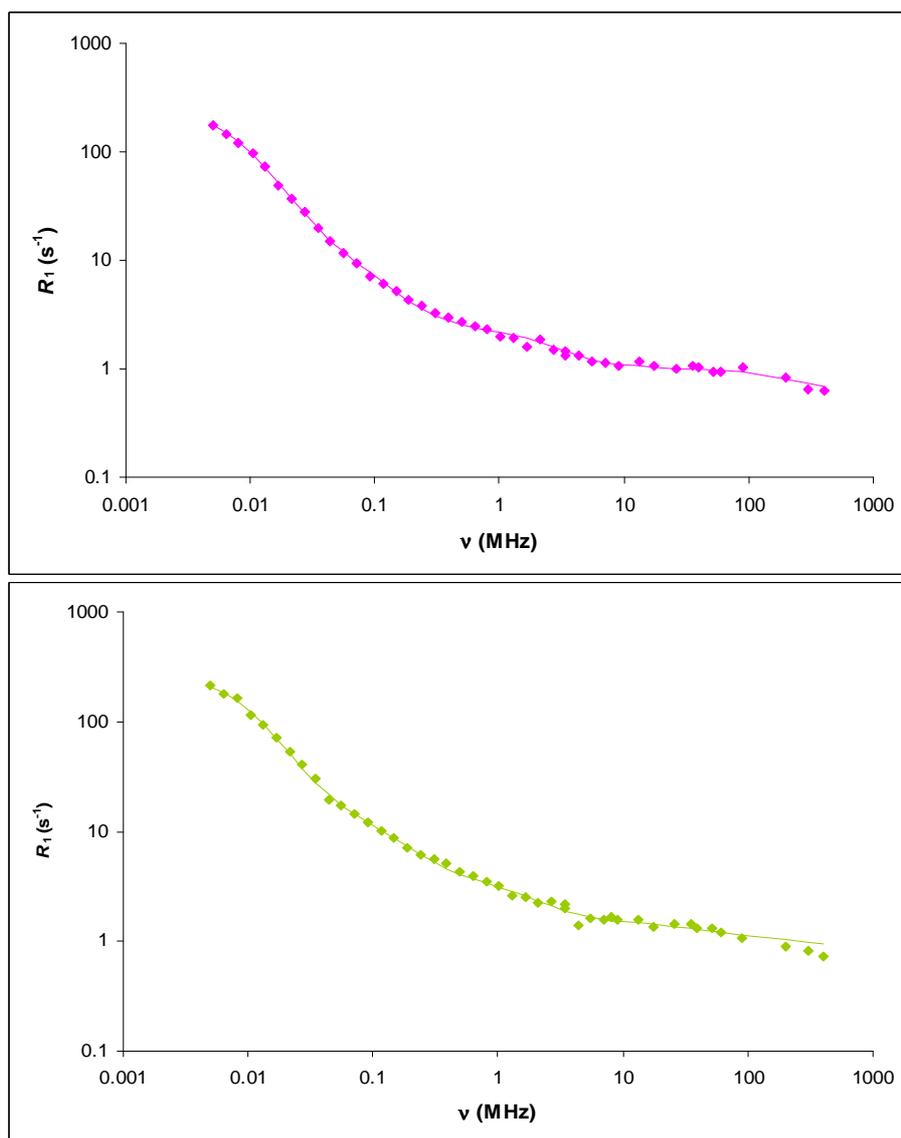


Figure 4.10 : Ajustements globaux (courbes continues) effectués sur les courbes de dispersion à 25°C des protons de l'eau introduite dans le matériau mésoporeux à 60% (en haut) et 40% (en bas) à partir des paramètres du tableau 4.5

Les temps de corrélation et les amplitudes associées résultant de l'ajustement des courbes de dispersion doivent *a priori* permettre de pouvoir séparer les différents types d'eau existant à l'intérieur du système. Même si une tentative d'attribution des temps de corrélation à la réorientation de l'eau intergranulaire et de l'eau dans les pores a précédemment été effectuée, certaines incertitudes à propos de cette séparation subsistent encore (notamment pour les paramètres A_1^{para} , $\tau_{c_1}^{para}$) et se doivent d'être confirmées.

Les résultats présentés dans le tableau 4.5 montrent que les temps de corrélation résultant de l'ajustement global des courbes de dispersion sont indépendants du taux d'hydratation (*sauf peut-être pour $\tau_{c_2}^{para}$, mais ce temps de corrélation correspond pratiquement à une*

composante « continue » relevant du rétrécissement extrême (Figure 4.6) et on peut considérer que l'évolution de $\tau_{c_2}^{para}$ avec le taux d'hydratation n'est pas déterminée avec une grande précision). Ces observations permettent de conclure sur le fait que les types d'eau sont les mêmes dans tous les échantillons et que seules les proportions changent.

Cette modification de proportion se reflète sur les A_i ou plutôt sur les A_i' définis comme étant les rapports $A_i/(2\tau_{c_i})$ (Tableau 4.6). Les quantités A_i' correspondent, en fait, au produit entre la proportion d'eau dans l'état i et la constante caractéristique du mécanisme considéré (généralement notée K).

Pour attribuer les paramètres A' aux différents types d'eau, on sait d'ores et déjà qu'il existe cinq contributions caractérisées chacune par un temps de corrélation.

	Taux d'hydratation		
	80%	60%	40%
$A_1^{dip'} = A_1^{dip} / (2\tau_{c_1}^{dip}) \text{ (s}^{-2}\text{)}$	$1,0 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6$
$A_2^{dip'} = A_2^{dip} / (2\tau_{c_2}^{dip}) \text{ (s}^{-2}\text{)}$	$1,1 \times 10^6$	$1,4 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$
$A^{inter'} = A^{inter} / (2\tau_c^{inter}) \text{ (s}^{-2}\text{)}$	$6,0 \times 10^5$	$6,4 \times 10^5$	$14,0 \times 10^5$
$A_1^{para'} = A_1^{para} / (2\tau_{c_1}^{para}) \text{ (s}^{-2}\text{)}$	$5,2 \times 10^8$	$8,4 \times 10^8$	$12,9 \times 10^8$
$A_2^{para'} = A_2^{para} / (2\tau_{c_2}^{para}) \text{ (s}^{-2}\text{)}$	$2,9 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$	$0,6 \times 10^{10}$
$A_2^{dip'} / A_1^{dip'}$	1,1	1,2	1,1
$A_2^{para'} / A_1^{para'}$	56	13	5

Tableau 4.6 : Paramètres pertinents extraits des données du tableau 4.5

Au vu des résultats indiqués dans le tableau 4.6, deux types de comportement se distinguent. En effet, $A_1^{dip'}$, $A_2^{dip'}$, $A^{inter'}$ et $A_1^{para'}$ augmentent lorsque le taux d'hydratation diminue alors que $A_2^{para'}$ diminue.

Ce comportement est caractéristique de l'eau à l'intérieur des pores pour les raisons suivantes. Au vu de la figure 4.3, on constate que la vitesse de relaxation longitudinale à la fréquence zéro $R_1(0)$ augmente lorsque le taux d'hydratation diminue donc que la proportion d'eau dans les pores augmente. D'autre part, il semble évident que R_1 correspondant à l'eau dans les pores est plus grand que R_1 pour l'eau intergranulaire. Cela signifie que la quantité absolue d'eau dans les pores reste la même pour les trois taux d'hydratation étudiés.

Ceci prouve définitivement que les paramètres $A_1^{dip'}$, $A_2^{dip'}$, $A_1^{para'}$ et $A^{inter'}$ liées à la relaxation de molécules d'eau dans les pores alors que $A_2^{para'}$ est liée à la relaxation de l'eau intergranulaire (ceci justifie les considérations précédentes selon lesquelles le temps de corrélation $\tau_{c_2}^{para}$ trouvé étant de l'ordre de la ps correspondrait à la réorientation de molécules d'eau libre).

D'autre part, comme indiqués dans le tableau 4.6, il est également possible de calculer les rapports A_i' / A_j' qui n'ont de sens que si les molécules dans l'état i et l'état j sont soumises au même mécanisme de relaxation (de cette façon, la constante caractéristique du mécanisme considéré disparaît et seul le rapport des proportions des molécules dans l'état i et l'état j subsiste).

On constate ainsi que le rapport $A_2^{dip'} / A_1^{dip'}$ est constant quel que soit le taux d'hydratation, ce qui signifie que, dans les pores, la proportion d'eau appartenant à la 1^{ère} couche de solvation (caractérisée par $\tau_{c_1}^{dip}$) est identique à celle de la 2^e couche (caractérisée par $\tau_{c_2}^{dip}$).

Inversement, le rapport $A_2^{para'} / A_1^{para'}$ diminue, quant à lui, avec le taux d'hydratation, ce qui implique que la quantité d'eau intergranulaire (caractérisée par $\tau_{c_2}^{para}$) est de moins en moins importante au fur et à mesure que le taux de remplissage diminue.

L'évolution des rapports A_i' / A_j' est en accord avec les considérations précédentes selon lesquelles la quantité d'eau à l'intérieur des pores est constante pour ces trois taux d'hydratation.

En résumé, les ajustements globaux effectués sur les courbes de dispersion ^1H de matériaux hydratés à 80%, 60% et 40% (relativement au volume poreux) ont conduit à la détermination de paramètres (A_i, τ_{c_i}) qui ont permis de définir essentiellement trois types d'eau à l'intérieur des pores (Figure 4.11) :

- Une couche autour de la surface des pores dont la réorientation des molécules d'eau est caractérisée par le temps de corrélation le plus long ($\tau_{c_1}^{dip}$)
- Une deuxième couche de solvation en proportion équivalente à la première caractérisée par $\tau_{c_2}^{dip}$ (cinq fois plus petit que $\tau_{c_1}^{dip}$)
- De l'eau plus libre en interaction avec des espèces paramagnétiques, caractérisée par $\tau_{c_1}^{para}$ (aux alentours de 0,1 ns)

A noter que les temps de corrélation $\tau_{c_1}^{dip}$ et $\tau_{c_2}^{dip}$ décrivent la réorientation des molécules d'eau alors que $\tau_{c_1}^{para}$ décrit les fluctuations d'un rayon-vecteur intermoléculaire.

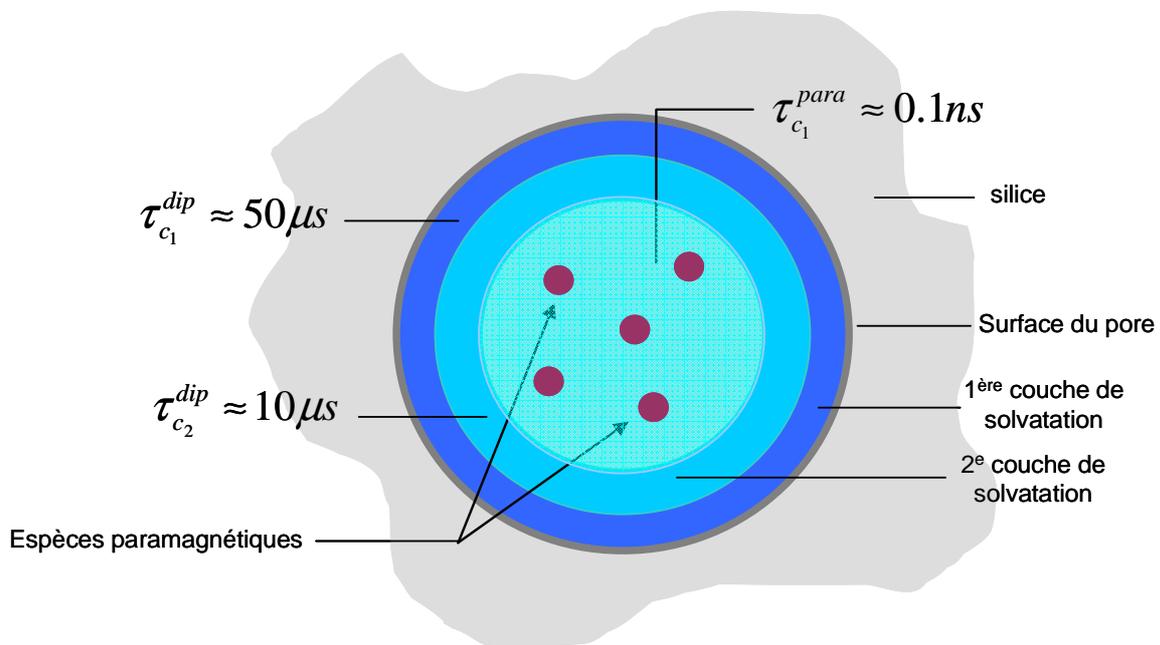


Figure 4.11 : Représentation schématique d'un pore à l'intérieur d'un grain de silice et des différents types d'eau caractérisés chacun par leur temps de corrélation

A l'extérieur des pores, l'eau intergranulaire possède un temps de corrélation $\tau_{c_2}^{para}$ de l'ordre de la ps et est également en interaction avec des espèces paramagnétiques (Figure 4.12). Il a finalement été montré que, lorsque le taux de remplissage des pores diminue, la quantité d'eau à l'extérieur des pores diminue (celle contenue à l'intérieur des pores étant constante pour les trois taux d'hydratation étudiés).

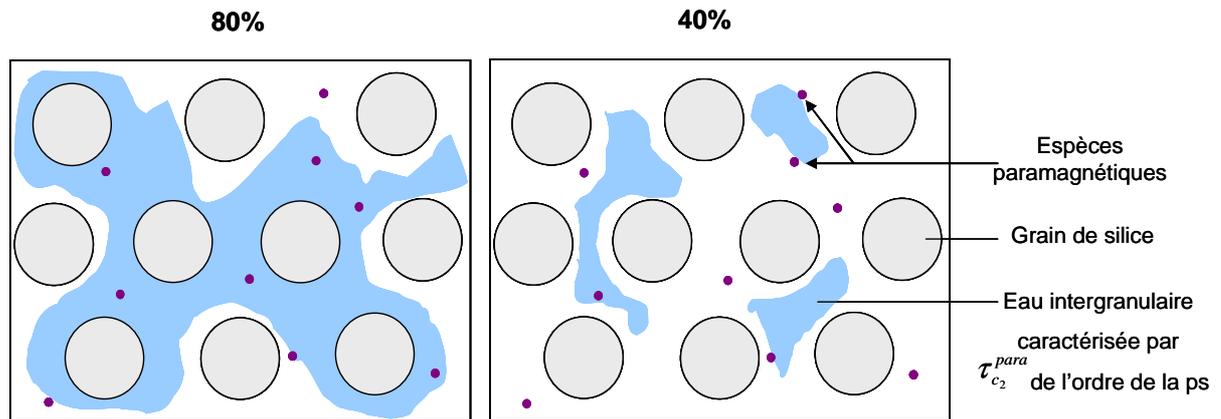


Figure 4.12 : Représentation schématique de la quantité d'eau intergranulaire se plaçant entre les grains de silice constituant la poudre mésoporeuse pour deux taux d'hydratation correspondant à 80% et 40% du volume poreux. La composition des pores dans chaque grain de silice (cf. Figure 4.11) est la même dans chacune des deux images

Les courbes de dispersion des protons de H₂O et des protons résiduels de HOD (molécules d'eau possédant un proton) ont été déterminées pour des échantillons contenant différentes teneurs en eau. Pour des raisons de sensibilité liées à la mesure des paramètres de relaxation, seule la courbe de dispersion ¹H de HOD de l'échantillon contenant la matrice poreuse hydratée à 80% a pu être établie.

Néanmoins, la comparaison entre H₂O et HOD a permis de mettre en évidence que, au-delà de 1 MHz où les données expérimentales se superposent, la relaxation est purement d'origine intermoléculaire et due à des interactions avec des espèces paramagnétiques présentes dans le système. En-dessous de 1 MHz, l'ajustement de la courbe de dispersion résultant de la soustraction des données expérimentales de HOD à celles de H₂O a montré que la relaxation était essentiellement dominée par des interactions intramoléculaires liées aux mouvements réorientationnels des molécules d'eau.

L'étude des temps de corrélation et des amplitudes associées indique qu'il existe trois types d'eau à l'intérieur des pores : un type d'eau interagissant fortement avec la surface des pores, un second type correspondant à une deuxième couche de solvation et un troisième dans le *bulk* du pore en interaction avec des espèces paramagnétiques. Finalement, il a été montré qu'il existe de l'eau intergranulaire dont la quantité décroît à mesure que le taux d'hydratation diminue, également soumise une relaxation paramagnétique.

Bibliographie du Chapitre 4

-
- ¹ Steiner E., Yemloul M., Guendouz L., Leclerc S., Robert A., Canet D., NMR Relaxometry: Spin Lattice Relaxation Times in the Laboratory Frame Versus Spin Lattice Relaxation Times in the Rotating Frame, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495, 287-291
- ² Kleitz F., Schmidt W., Schüth F., Calcination Behavior of Different Surfactant-Templated Mesostructured Silica Materials, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, 65, 1-29
- ³ Bérubé F., Kaliaguine S., Calcination and Thermal Degradation Mechanisms of Triblock Copolymer Template in SBA-15 Materials, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, 115, 469-479
- ⁴ Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H., Ryoo R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1961-1968
- ⁵ Wan Y., Zhao D., On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2821-2860
- ⁶ Blin J.L., Carteret C., Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 14380-14388
- ⁷ Stapf S., Kimmich R., Seitter R.-O., Proton and Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry of Liquids in Porous Glasses: Evidence for Lévy-Walks Statistics, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2855-2858
- ⁸ Stapf S., Kimmich R., Seitter R.-O., Field-Cycling NMR Relaxometry of Liquids Confined in Porous Glass: Evidence for Lévy-Walks, *J. Magn. Reson. Imaging* **1996**, 14, 841-846
- ⁹ Stapf S., Kimmich R., Seitter R.-O., Maklakov A.I., Skirda V.D., Proton and Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry of Liquids Confined in Porous Glasses, *Colloids Surf. A* **1996**, 115, 107-114

- ¹⁰ Korb J.-P., Malier L., Xu S., Jonas J., Surface Dynamics in Nanopores, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2312-2315
- ¹¹ Zavada T., Kimmich R., Surface Fractals Probed by Adsorbate Spin-Lattice Relaxation Dispersion, *Phys. Rev. E* **1999**, 59, 5848-5854
- ¹² Kiihne S., Bryant R.G, Protein-Bound Water Molecule Counting by Resolution of ¹H Spin-Lattice Relaxation Mechanisms, *Biophys. J.* **2000**, 78, 2163-2169
- ¹³ Perrin J.-C., Lyonnard S., Guillermo A., Levitz P., Water Dynamics in Ionomer Membranes by Field-Cycling NMR Relaxometry, *Magn. Reson. Imaging* **2007**, 25, 501-504
- ¹⁴ Duplan J.C., Mahi L., Brunet J.L., NMR Determination of the Equilibrium Constant for the Liquid H₂O-D₂O Mixture, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413, 400-403
- ¹⁵ Steiner E., Bouguet-Bonnet S., Blin J.-L., Canet D., Water Behavior in Mesoporous Materials as Studied by NMR Relaxometry, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 9941-9946
- ¹⁶ Hausser R., Noack F., Kernmagnetische Relaxation und Korrelation im System Wasser-Sauerstoff, *Z. Naturforsch. A* **1965**, 20a, 1668
- ¹⁷ Yemloul M., Steiner E., Robert A., Bouguet-Bonnet S., Allix F., Jamart-Grégoire B., Canet D., Solvent Dynamical Behavior in an Organogel Phase as Studied by NMR Relaxation and Diffusion Measurements, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 2511-2517
- ¹⁸ Canet D., Boubel J.C., Canet-Soulas E., *La RMN : Concepts, Méthodes et Applications*, Dunod 2^e édition **2002**
- ¹⁹ Steiner E., Bouguet-Bonnet S., Robert A., Canet D., « Relaxometry » Experiments and Analysis of Dispersion Curves, *Concept Magnetic Res.* **2011**, soumis

²⁰ Belorizky E., Fries P., Guillermo A., Poncelet O., Almost Ideal 1D Water Diffusion in Imogolite Nanotubes Evidenced by NMR Relaxometry, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, 11, 2021-2026

²¹ Nordstierna L., Yushmanov P.V., Furó I., Solute-Solvent Contact by Intermolecular Cross Relaxation. I. The Nature of the Water-Hydrophobic Interface, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 074704

²² Canet D., Robert J.B., Behaviour of the NMR Relaxation Parameters at High Fields, *NMR-Basic Princ. Prog.* **1990**, 25, 45-89

²³ Koenig S.H., Schillinger W.E., Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion in Protein Solutions, *J. Biol. Chem.* 1969, 244, 3283-3289

Conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la relaxométrie RMN qui s'avère être un outil puissant pour l'investigation des phénomènes dynamiques moléculaires. Cette technique vise à déterminer la vitesse de relaxation longitudinale R_1 en fonction de la fréquence de mesure, dont l'évolution est représentée sous la forme de courbe de dispersion (R_1 vs. ν). Pour des petites molécules à l'état liquide (par exemple l'eau), les courbes de dispersion montrent que la vitesse de relaxation longitudinale est indépendante de la fréquence de mesure (conditions de rétrécissement extrême). Cependant, lorsque ces molécules sont introduites à l'intérieur d'un milieu confiné, les mouvements moléculaires deviennent restreints et peuvent générer des interactions avec la surface du matériau. L'allure des courbes de dispersion se voit affectée par une forte dépendance des temps de relaxation vis-à-vis de la fréquence de mesure. Cette dépendance est généralement accrue à basse fréquence et c'est dans cette optique de caractérisation des mouvements lents que des instruments spéciaux, appelés relaxomètres à champ cyclé, ont été conçus. La possibilité d'explorer des domaines de fréquence très faibles, jusque-là inaccessibles par des spectromètres conventionnels, permet dès lors de mesurer des vitesses de relaxation longitudinale à des fréquences aux alentours de la dizaine de kHz.

Dans le cadre de cette thèse, les expériences de relaxométrie ont été effectuées pour l'étude de fluides introduits à l'intérieur de milieu poreux de natures différentes : des matériaux mésoporeux silicatés hydratés et des organogels formés dans le toluène.

Le premier objectif de cette thèse fut d'abord d'obtenir des courbes de dispersion s'étendant dans une gamme de fréquence aussi large que possible (0 à 400 MHz). Grâce à un ensemble d'appareillages unique dont dispose le laboratoire, cet objectif, passablement ambitieux, a été atteint. Pour des soucis de compatibilité avec les résultats obtenus entre 5 kHz et 10 MHz avec le relaxomètre (qui utilise une détection en mode d'amplitude ne permettant pas de séparer les R_1 de protons de déplacements chimiques différents), nous avons développé une méthode pour la détermination d'une vitesse de relaxation longitudinale globale pour les spectres RMN obtenus à haut champ comportant plusieurs résonances. Cette méthode a été appliquée avec succès au cas du toluène, donnant lieu à des courbes de dispersion entre 5 kHz et 400 MHz.

Des développements méthodologiques originaux ont permis de compléter les courbes de dispersion à très basse fréquence (incluant la fréquence zéro). En effet, à l'aide de procédures numériques, il a été montré que les vitesses de relaxation dans le repère tournant $R_{1\rho}$ et les vitesses de relaxation transversale R_2 (dans la mesure où celles-ci peuvent être déterminées, c'est-à-dire en l'absence de couplages J, ce qui n'est pas le cas pour le toluène) peuvent être

raccordées aux vitesses de relaxation longitudinale R_1 obtenues par relaxométrie à champ cyclé, permettant ainsi de couvrir une gamme de fréquence allant de zéro à une dizaine de MHz.

Devant la complexité des courbes de dispersion obtenues pour les deux systèmes étudiés, une procédure d'ajustement, basée sur un traitement non-linéaire par moindres carrés, a été développée en supposant que les courbes de dispersion peuvent être décrites par une superposition de fonctions lorentziennes. Même si ce modèle d'analyse est généralement considéré comme un outil purement mathématique permettant de décrire l'évolution des courbes de dispersion, nous avons pu montrer qu'il était possible, pour les deux systèmes étudiés, de donner une signification physique aux paramètres issus des ajustements.

Cette procédure a ainsi été mise en œuvre, tout d'abord, pour l'étude dynamique du toluène dans une phase organogel. Les résultats issus des ajustements des courbes de dispersion du toluène pur et du toluène dans la phase gel obtenues à 20°C et 30°C ont permis de confirmer que le toluène est présent à l'intérieur de la structure du gel mais qu'il ne participe pas à sa structuration.

Dans le cas du second système étudié qui concerne des matériaux mésoporeux, les courbes de dispersion ont été établies à 25°C pour des échantillons contenant des teneurs différentes en eau. Leur interprétation délicate a nécessité la préparation supplémentaire d'un échantillon contenant de l'eau lourde. Des expériences de relaxométrie ont été effectuées sur les protons résiduels (molécules HOD) pour lesquels la relaxation est purement d'origine intermoléculaire. La comparaison des courbes de dispersion H₂O/HOD a permis d'identifier les mécanismes agissant sur les protons de l'eau introduite dans les matériaux mésoporeux. Ainsi, les paramètres issus des ajustements (temps de corrélation et amplitudes associées) ont permis d'une part d'identifier trois types d'eau à l'intérieur des pores (un type d'eau interagissant fortement avec la surface des pores, un second type correspondant à une deuxième couche de solvation et un troisième en interaction avec des espèces paramagnétiques) et d'autre part de montrer que lorsque le taux d'hydratation diminue la quantité d'eau à l'intérieur des pores reste constante alors que la quantité d'eau intergranulaire diminue.

Pour conclure, les développements méthodologiques et théoriques présentés dans cette thèse nous ont permis d'identifier les différents mécanismes de relaxation à l'origine des courbes de dispersion et nous ont permis de donner une signification physique aux paramètres issus des ajustements, en adaptant la démarche d'analyse à chacun des systèmes étudiés.

Résumé

Pour caractériser la mobilité moléculaire au sein de structures complexes, la relaxométrie RMN consiste à déterminer les temps de relaxation dans une gamme de fréquence aussi large que possible et notamment à très basse fréquence où se manifestent les mouvements lents. L'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 (qui correspond à l'inverse du temps de relaxation longitudinale T_1) en fonction de la fréquence de mesure conduit à ce que l'on appelle une courbe de dispersion. Les travaux présentés dans cette thèse sont entièrement dédiés à cette technique que nous avons décidé d'appliquer à l'étude de fluides introduits à l'intérieur de milieux poreux et ceci constitue une première au laboratoire. Les systèmes ayant servi de support à cette étude sont de nature très différente puisqu'ils concernent 1) des matériaux mésoporeux silicatés qui ont été hydratés dans le but d'étudier le comportement des molécules d'eau introduites à l'intérieur du matériau et 2) des organogels formés dans le toluène pour lesquels nous avons mené une étude du comportement dynamique du solvant à l'issue du processus de gélification. Pour caractériser au mieux la dynamique des fluides à l'intérieur de ces systèmes, des méthodes expérimentales originales, nécessitant l'utilisation de plusieurs instruments, ont été développées, permettant ainsi d'obtenir des courbes de dispersion allant de 0 à 400 MHz. Grâce à des développements méthodologiques et théoriques, nous avons été capables d'identifier les différents mécanismes de relaxation à l'origine de ces courbes de dispersion et de donner une signification physique aux paramètres issus de cette interprétation.

Mots-clés: Résonance Magnétique Nucléaire ; Relaxation, phénomènes de ; Matériaux poreux ; Rotation moléculaire ; Interaction fluide-structure.

Summary

In order to characterize molecular mobility within complex structures, NMR relaxometry aims at the determination of relaxation times in a frequency range as large as possible and in particular at very low frequencies where slow motions can be revealed. The evolution of the longitudinal relaxation rate R_1 (which corresponds to the inverse of the longitudinal relaxation time T_1) as a function of the measurement frequency leads to so-called dispersion curves. The work presented in this thesis is, for the first time in this laboratory, entirely dedicated to this technique, applied to the study of fluids within porous media. The systems investigated are very different; they include 1) hydrated mesoporous materials for which different states of water molecules were distinguished and 2) organogels formed in toluene, the dynamical behavior of which being studied subsequently to the gelation process. Original experimental methods, involving the use of several instruments, were developed, allowing us to obtain dispersion curves between 0 and 400 MHz. Thanks to methodological and theoretical developments, we were able to identify the different relaxation mechanisms and able to give a physical meaning to the parameters resulting from the fitting of dispersion curves.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance ; Relaxation, phenomena ; Porous materials ; Molecular rotation ; fluid-structure interaction.