



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

### Etude des Mouvements Moléculaires dans li Cyclohexane Plastique à l'Aide d'une Sonde Radicalaire par Résonance Paramagnétique Electronique et Double Résonance Electronique Nucléaire

F. Volino <sup>a</sup> & A. Rousseau <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Résonance Magnétique Centre d'Etudes, Nucléaire de Grenoble  
Cédex 85, 38, Grenoble-Gare

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: F. Volino & A. Rousseau (1972): Etude des Mouvements Moléculaires dans li Cyclohexane Plastique à l'Aide d'une Sonde Radicalaire par Résonance Paramagnétique Electronique et Double Résonance Electronique Nucléaire, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 16:3, 247-262

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083250>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Etude des Mouvements Moléculaires dans le Cyclohexane Plastique à l'Aide d'une Sonde Radicalaire par Résonance Paramagnétique Electronique et Double Résonance Electronique Nucléaire

F. VOLINO et A. ROUSSEAU

Laboratoire de Résonance Magnétique  
Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble  
Cédex 85, 38 - Grenoble-Gare

*Received July 6, 1971*

**Résumé**—On présente des résultats de mesures de résonance paramagnétique électronique et de double résonance électronique nucléaire sur du cyclohexane dans sa phase plastique, dopé à faible concentration par un radical libre nitroxide. Différentes phases du cyclohexane dans lequel le radical est présent ont été mises en évidence. On a pu trouver quelques résultats nouveaux sur les mouvements moléculaires essentiellement le temps de corrélation du mouvement du radical dans deux phases. On est amené à admettre que la présence du radical bloque le phénomène de diffusion moléculaire autour de lui.

## 1. Introduction

Depuis ces dernières années les cristaux plastiques, dont la réalité a été prouvée par Timmermans<sup>(1)</sup> ont fait l'objet de très nombreux travaux. Dans ces substances il existe un mouvement moléculaire rapide qui leur donne des propriétés particulières. L'un des composés les plus étudiés a été le cyclohexane pour lequel les diverses approches expérimentales conduisent à des conclusions concordantes tout au moins qualitativement. Les techniques jusqu'ici utilisées peuvent se repartir en trois catégories :

- 1.—les études sur du cyclohexane pur par R.M.N.<sup>(2)</sup>
  - mesure des grandeurs thermodynamiques<sup>(3-4)</sup>
  - diffraction de rayons X<sup>(5-7)</sup>
- 2.—recombinaison des défauts créés par irradiation à 77 °K et détectée

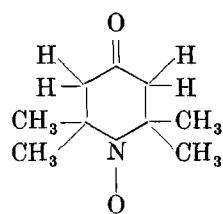
- par R.P.E.<sup>(8)</sup>
- par thermoluminescence<sup>(9)</sup>
- 3.—Introduction en faible quantité de “sondes” dont l'une des propriétés physiques est sensible aux mouvements présents dans la matrice du cyclohexane :
  - diffusion de radicaux benzyle piégés<sup>(10)</sup>
  - spectres électroniques du benzène dispersé<sup>(11)</sup>
  - diffusion de molécules de cyclohexane marquées au tritium.<sup>(12,13)</sup>

La méthode de la “sonde radicalaire” que nous proposons, entre dans la troisième catégorie. Elle consiste à dissoudre dans le cyclohexane un radical libre stable et à faire des expériences de Résonance paramagnétique électronique (RPE) et de double résonance électronique (DREN).

Le spectre de RPE est sensible au mouvement du radical induit par les molécules voisines. D'autre part, la DREN, quand elle est possible, est sensible au mouvement relatif des spins nucléaires et électroniques. L'analyse simultanée des résultats expérimentaux obtenus par ces deux techniques fournit des résultats nouveaux, sur la phase haute température du cyclohexane plastique.

Pour remplir son rôle, la méthode de la “sonde radicalaire” suppose les conditions suivantes :

1. le radical est stable
2. il est soluble dans la phase liquide du cyclohexane
3. il ne forme pas de complexes ou de composés avec les molécules de la matrice
4. il est de taille et de forme voisines de celles du cyclohexane de façon à s'insérer dans le réseau cristallin, en substitution, et avec un minimum déformation. Le radical nitroxide Tétraméthy 2266 pipéridone 4-oxyle (TANONE), qui fait partie des radicaux pipéridiniques<sup>(14,15)</sup> semble remplir ces conditions.



Le spectre de R.P.E., en solution liquide diluée, est constitué par trois raies distantes entre elles d'environ 14 Gauss et correspondant au couplage hyperfin entre le spin électronique et le spin nucléaire du noyau d'azote 14.

L'échantillon est préparé à température ordinaire en dissolvant la quantité de radical adéquate dans du cyclohexane liquide très pur, puis gelé à la température voulue.

## 2. Résultats d'expériences de R.P.E.

### A. APPAREILLAGES UTILISÉS

Les spectres ont été tracés à 3300 Gauss et 12500 Gauss. A 3300 Gauss on a utilisé un spectromètre Varian 4502 bande *X* et son système à température variable. A 12500 Gauss, on a utilisé un spectromètre Varian bande *Q* où la cavité résonante a été remplacée par une hélice à ondes progressives.<sup>(16,17)</sup> L'hélice avec son antenne de couplage est complètement immergée dans l'échantillon qui est placé dans un tube de pyrex capillaire d'environ 1 mm de diamètre intérieur. Ce tube est placé à l'extrémité d'un guide d'onde 8 mm de façon à ce que l'antenne de couplage traverse le guide. Un piston de court-circuit assure une bonne adaptation. Un flux de gaz réfrigéré permet de varier la température.

### B. DESCRIPTION DES SPECTRES DE R.P.E.

Les expériences ont été faites pour diverses concentrations du radical ( $10^{-2}$  M à  $10^{-4}$  M) et à différentes températures. Les spectres obtenus dépendent fortement de la vitesse de refroidissement. Cependant, tous suivent l'évolution caractéristique présentée sur la Fig. 1.

A température ordinaire, le spectre est composé de trois raies fines, distantes de 14 Gauss et caractéristiques d'un radical nitroxide dilué dans un solvant organique. Ces raies s'affinent légèrement quand la température diminue.

Au point de fusion, (6.5 °C) elles s'élargissent brusquement et le spectre total apparaît comme la superposition de deux spectres élémentaires composés chacun de trois raies. L'un que nous nommerons  $\alpha$ , où les raies sont sensiblement plus larges que dans le phase liquide; l'autre que nous appellerons  $\beta$  caractérisé par trois raies

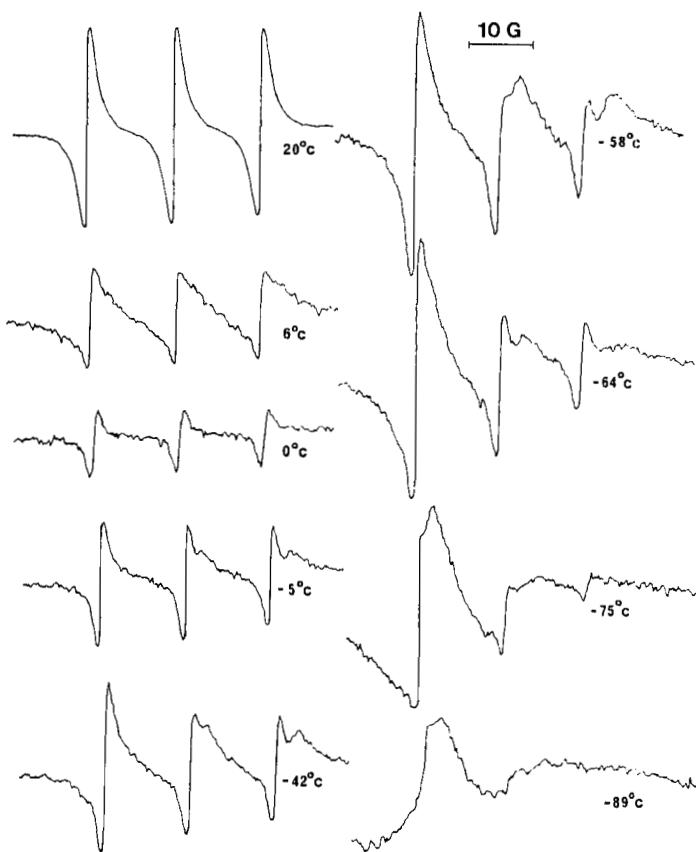


Figure 1. Evolution du spectre de RPE du radical TANONE en fonction de la température.  
 $H_0 = 12500$  Gauss, Concentration en radical  $5 \times 10^{-4}$  M.

plus fines qu'en phase liquide (1.6 Gauss). Quand la température diminue, les raies du spectre  $\alpha$  s'élargissent et diminuent d'amplitude tandis que le spectre  $\beta$  ne semble pas modifié. Vers  $0^\circ\text{C}$ , seul reste visible le spectre  $\beta$ . Vers  $-2^\circ\text{C}$  apparaît un troisième spectre que nous nommerons  $\gamma$ , analogue aux spectres précédents, mais avec une anisotropie dans la largeur de raie plus marquée. Cette anisotropie augmente quand la température diminue. À la transition de phase ( $-87^\circ\text{C}$ ), le spectre dont l'anisotropie est très grande est identifié au spectre du radical dispersé dans une matrice diamagnétique solide<sup>(14)</sup>

tandis qu'il subsiste une faible proportion du spectre  $\beta$ . Celui-ci ne disparaît que vers  $-130^{\circ}\text{C}$ .

Quand on varie la concentration en radical ou la vitesse de refroidissement, seule l'importance relative des trois types de spectres change.

A 3300 Gauss, les mêmes phénomènes apparaissent, mais il est beaucoup plus difficile de différencier les trois types de spectres. Autour de chacune des composantes du spectre  $\beta$ , apparaissent deux satellites distants entre eux de 10 Gauss et symétriques par rapport à la raie principale (Fig. 2). Ces satellites correspondent à des "raies interdites" dues au renversement simultané du spin électronique et du spin nucléaire d'un proton d'une molécule de cyclohexane. En effet, 10 Gauss (ou 28 MHz) représentent deux fois la fréquence nucléaire  $\omega_N$ .

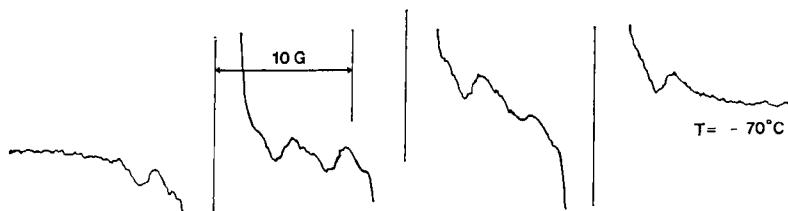


Figure 2. Raies interdites sur le spectre de RPE du radical TANONE dissous dans du cyclohexane plastique.  
 $H_0 = 3300$  Gauss, Concentration en radical  $10^{-3}$  M, Température  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Cette hypothèse est confirmée par une expérience faite avec du cyclohexane complètement deutérié; sur le spectre RPE, on note la disparition de ces satellites. Il faut remarquer enfin que le spectre en phase liquide est centré sur  $g = 2.00602$  tandis que le spectre  $\beta$  est centré sur  $g = 2.00605$ . La précision est  $\Delta g = \pm 0.00001$ .

### 3. Résultat des expériences de DREN

#### A. APPAREILLAGE

Les expériences de double-résonance électronique nucléaire ont été faites à 12500 Gauss sur un spectromètre de résonance nucléaire haute résolution DP 60 Varian.

La sonde hyperfréquence est montée dans la tête nucléaire

(bobines croisées). Elle est constituée par une hélice à ondes progressives montée à l'extrémité d'un câble coaxial en cuivre électrolytique, et raccordé à un guide d'onde 8 mm par une transition adaptée. La source hyperfréquence est un klystron Elliot 8TKF2 qui délivre 10 Watts maximum. La fréquence de résonance nucléaire est 53 MHz. La fréquence du klystron peut être balayée mécaniquement à l'aide d'un moteur à vitesse variable, dans une gamme de  $\pm 250$  MHz autour de 35 GHz.

### B. SPECTRES DE DOUBLE RÉSONANCE

La Fig. 3 montre les effets de polarisation dynamique observés, à quatre températures, dans un même échantillon contenant du radical

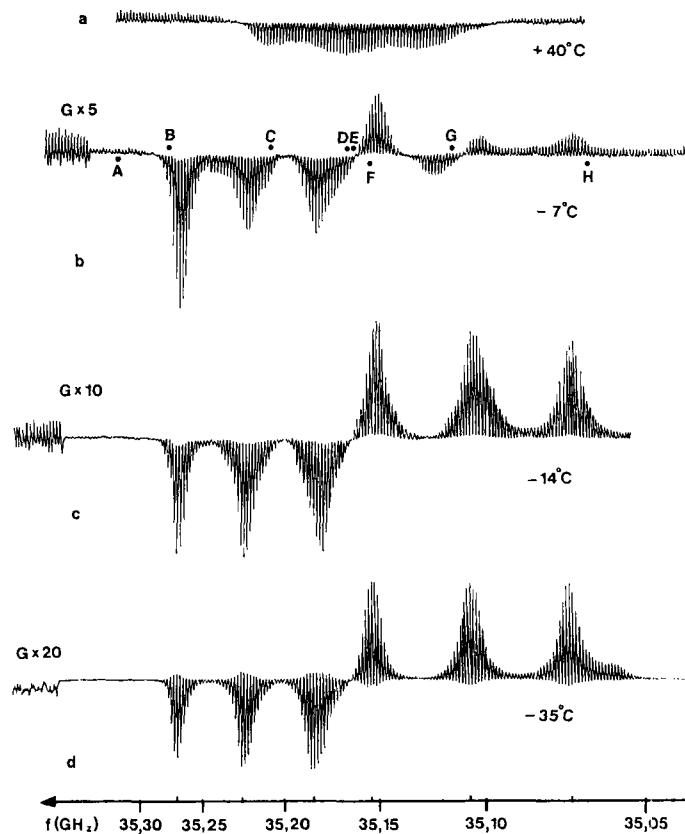


Figure 3. Evolution du spectre de DREN en fonction de la température.  
 $H_0 = 12500$  Gauss, Concentration en radical  $10^{-2}$  M.

TANONE à la concentration 0.01 M. Les spectres ont été obtenus dans les conditions suivantes :

1. fréquence nucléaire  $\omega_n$  fixe
2. enregistrement de la raie nucléaire par un balayage du champ magnétique, linéaire, périodique ( $T \approx 2$  à 3 s) et d'amplitude faible (0.3 à 0.4 Gauss) devant la largeur des raies électroniques
3. balayage lent de la fréquence  $\omega$  du klystron autour de 35.1 GHz.

Le spectre *a* obtenu à 40 °C, est caractéristique d'un effet Overhauser dans un liquide.<sup>(18)</sup>

Le spectre *c* (-14 °C) résulte d'un effet solide "idéal".<sup>(19)</sup> La polarisation nucléaire est amplifiée quand  $\omega = \omega_e - \omega_n$  et renversée quand  $\omega = \omega_e + \omega_n$  ( $\omega_e$  est la fréquence de chaque composante du spectre RPE). Le spectre de double résonance reproduit donc deux fois le spectre de RPE du radical. On retrouve en effet entre deux raies successives d'un même spectre, le couplage hyperfin (40 MHz ou 14 Gauss) et, entre les raies des deux spectres correspondant à la même valeur  $m_i$  du spin du noyau  $^{14}\text{N}$ , deux fois la fréquence nucléaire (106 MHz).

Le spectre *b* apparaît comme la superposition des deux effets. On observe simultanément l'effet Overhauser inverse et l'effet solide. Cette co-existence est bien visible si, pour une valeur donnée de  $\omega$  on enregistre lentement la raie nucléaire.

La Figure 4 montre la forme de la raie nucléaire pour une valeur de  $\omega$  correspondant aux points *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* du spectre 3*b*.

Les spectres *E*, *F*, *G* présentent très nettement la superposition de deux raies : une raie fine dûe à l'effet Overhauser (polarisation négative) et une raie large due à l'effet solide dans le cas de la polarisation positive. Il faut noter que la raie fine apparaît en champ légèrement plus faible que la raie large. Sur les spectres *B*, *F*, *H*, l'effet solide est le plus important ; sur les spectres *C* et *D*, c'est l'effet Overhauser.

Une étude précise en fonction de la température, avec une très faible puissance hyperfréquence, montre que les spectres de double résonance ne présentent pas de discontinuité de la polarisation Overhauser à la température de fusion, mais que l'effet solide commence à apparaître dès cette température.

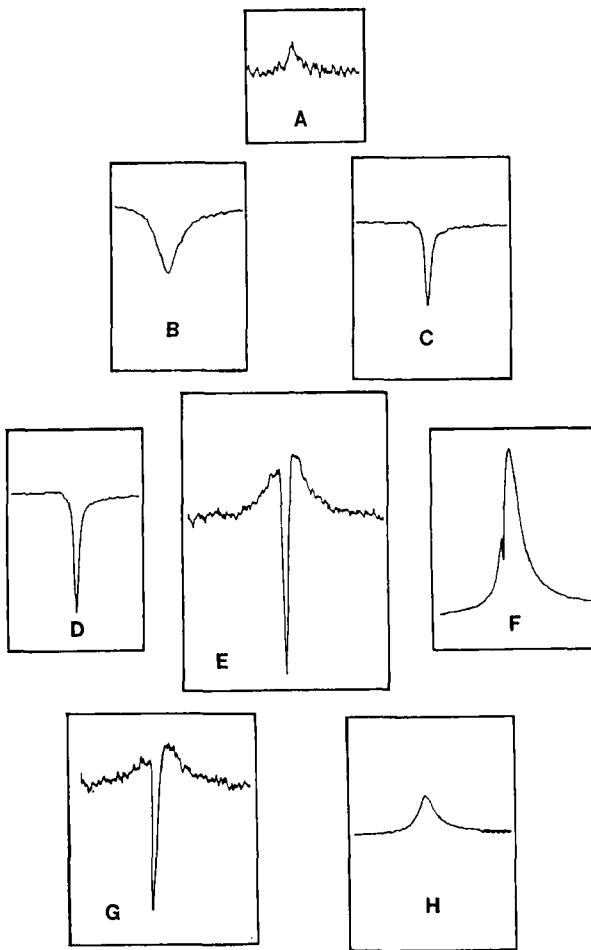


Figure 4. Forme de la raie de résonance nucléaire en divers points du spectre *b* de la figure 3.

#### 4. Discussion

Une première analyse des résultats précédents montre que dans le cyclohexane plastique, le radical se trouve successivement dans trois phases différentes, que nous appellerons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . En général, deux d'entre elles subsistent simultanément, comme c'est le cas pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  près du point de fusion.

Dans ce qui suit nous analyserons chacune des trois phases.

(1) La phase  $\alpha$  est une phase désorganisée analogue à un liquide : la double résonance met en évidence un rai nucléaire très fine sur laquelle se produit l'effet Overhauser. Cet effet diminue d'amplitude au fur et à mesure que le spectre  $\alpha$  disparaît en RPE. Cette phase peut provenir :

—Soit de petits volumes inclus dans les cristallites plastiques du cyclohexane et que Hood et Sherwood<sup>(12)</sup> ont nommé "relaxions". Ces "relaxions" seraient des groupes de 10 à 20 molécules de cyclohexane environ formant une gouttelette liquide et qui, se déplaçant rapidement, assureraient la diffusion moléculaire intense observée à l'intérieur des cristallites.

—Soit de molécules de cyclohexane désorganisées qui constituent les joints de grains. Ce mouvement de diffusion est toujours plus rapide que dans la masse.<sup>(20)</sup> Le spectre de RPE des molécules de radical dans ces joints doit donc être très analogue à celui obtenu dans une phase liquide. La forme polycristalline des échantillons ne permet pas de séparer ces deux contributions. Seule une expérience de RPE sur échantillon monocristallin permettrait de conclure. Si on observe un spectre du type  $\alpha$ , on devrait alors admettre l'existence de "relaxions" au sein du cristal.

(2) La phase  $\beta$  est très probablement une phase organisée. Les spectres de RPE présentent en effet des raies interdites et la polarisation dynamique conduit à un effet solide. Cependant la finesse des raies de RPE et de RMN montrent que les radicaux et par conséquent les molécules de cyclohexane sont douées d'une grande mobilité. Ces caractères font admettre que la phase  $\beta$  correspond à la phase plastique proprement dite du cyclohexane. Le modèle que nous proposons est le suivant :

La phase  $\beta$  est constituée de cristallites de structure c.f.c. dans lesquels sont inclus les molécules de radical. La similitude des forme et volume des molécules de cyclohexane et de radical TANONE permet de supposer que le radical se substitue à une molécule de cyclohexane au prix d'une faible déformation du réseau cristallin.

La réorientation des molécules de cyclohexane induit un mouvement analogue très rapide des molécules du radical. Si la réorientation moléculaire est suffisamment rapide, du point de vue des interactions magnétiques intermoléculaires, on peut remplacer le réseau cristallin réel par un réseau géométrique idéal, où, en chaque sommet

sont concentrés les 12 spins  $\frac{1}{2}$  de la molécule de cyclohexane. L'hamiltonien dipolaire moyen est alors bien défini et invariant dans le temps en l'absence de diffusion moléculaire.<sup>(23)</sup> Là où une molécule de radical s'est substitué à une molécule de cyclohexane, un spin électronique remplace les 12 spins nucléaires dans le réseau géométrique. Ce modèle simple permet de justifier l'ordre de grandeur de certains résultats quantitatifs obtenus dans la phase  $\beta$ : l'amplitude des raies interdites (Appendice A) et largeur de raie de RPE (Appendice B). On peut par ailleurs déduire le temps de corrélation du mouvement de réorientation du radical ( $\tau \approx 10^{-10}$  s) ainsi que l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de ce mouvement. ( $E_a \approx 1.2$  Kcal/mole) (Appendice C).

(3) La phase  $\gamma$  se distingue de la phase  $\beta$  par la plus grande anisotropie dans la largeur des raies de RPE, cette distinction n'est d'ailleurs bien visible qu'à 12500 Gauss. Le mouvement du radical y est moins aisé que dans la phase  $\beta$ . On a pu déduire que le temps de corrélation de ce mouvement. Il varie entre  $5 \times 10^{-10}$  s et  $10^{-9}$  s avec une énergie d'activation de l'ordre de 2.1 Kcal/mole.

Comme pour la phase  $\alpha$ , on pourrait attribuer les spectres à des radicaux présents dans les relaxions. Cependant, cette hypothèse paraît peu plausible car le spectre devrait diminuer très vite avec le nombre de relaxions (donc la température) ce qui n'est pas le cas.

Les spectres  $\gamma$  pourraient aussi être attributés à des radicaux situés aux sommets d'un réseau cristallin comme dans la phase  $\beta$ , mais où le mouvement de rotation, serait plus difficile. Dans ce cas, il est normal qu'on ne puisse différencier les effets solides dans ces deux phases.

## 5. Conclusion

Dans la phase dite plastique du cyclohexane, le radical libre TANONE se trouve situé dans au moins trois phases différentes. Ceci ne prouve pas que ces phases existent dans le cyclohexane pur, et d'ailleurs, les expériences faites par d'autres auteurs n'en font pas mention. A notre sens, nos expériences doivent s'interpréter comme l'étude de l'influence d'impuretés (paramagnétiques) sur la structure cristalline du cyclohexane plastique. En effet, la RPE et dans une certaine mesure, la DREN sont sensibles essentiellement

à l'interaction entre le centre paramagnétique et les molécules de cyclohexane voisines. Elles donnent donc une information locale autour du radical. Il est alors difficile de conclure sur ce qui se passe dans la masse, loin de l'impureté paramagnétique. Dans le cas qui nous intéresse, il est clair qu'au voisinage du radical, les molécules de cyclohexane ont un comportement différent suivant qu'on observe le spectre  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Mais ce comportement est peut-être dû à la présence même du radical.

L'observation de l'effet solide sur la phase  $\beta$  (et probablement  $\gamma$ ) n'est pas en désaccord avec des études de RMN antérieures.<sup>(2)</sup> En effet, celle-ci montre qu'entre  $-87^{\circ}\text{C}$  et le point de fusion, la largeur de raie passe de 3.5 Gauss à quelques dizaines de milligauss. Ce rétrécissement prouve que outre le mouvement de rotation très rapide, il existe un mouvement de diffusion moléculaire important. Le temps de corrélation de ce mouvement  $\tau_T$  mesuré soit par relaxation nucléaire dans le référentiel tournant,<sup>(29)</sup> soit calculé par la relation  $\tau_T \approx \Delta\omega/(\Delta\omega_0)^2$ ,<sup>(24)</sup> donne une valeur voisine de  $10^{-6}\text{ s}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ , donc du même ordre de grandeur que le temps de relaxation spin réseau électronique  $T_{1e}$  (Appendice B). Ces deux temps sont beaucoup plus longs que  $1/\omega_n$  soit  $1.1 \times 10^{-8}\text{ s}$  à 3300 Gauss et il est donc normal qu'on observe de l'effet solide.

Au contraire, les mesures par traceurs radioactifs,<sup>(12)</sup> extrapolées à  $-10^{\circ}\text{C}$ , montrent que le coefficient de diffusion  $D$  est voisin de  $10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ . En l'absence d'un modèle précis du mécanisme de diffusion, il est difficile de relier cette valeur  $D$  à la valeur  $\tau_T$  précédente. Cependant, elle est caractéristique de liquides visqueux plutôt que d'un solide et la double résonance devrait donner lieu à un effet hybride peu important plutôt qu'à l'effet solide observé.<sup>(21)</sup>

Une première conclusion serait de dire comme Blum et Sherwood<sup>(30)</sup> que la RMN et les traceurs radioactifs ne "voient" pas la même chose car ils conduisent à des valeurs intégrées sur des temps très différents.

Une autre hypothèse, qui semble confirmée par des expériences en cours<sup>(31)</sup> serait qu'autour du radical, le mouvement de diffusion (et non celui de rotation) des molécules de cyclohexane est, sinon bloqué, tout au moins très ralenti sur une ou plusieurs distances intermoléculaires. Ceci suffit à expliquer l'effet solide. En effet, celui-ci a lieu sur les premiers voisins et la polarisation nucléaire est ensuite transmise

dans toute la masse par diffusion de spin<sup>(19)</sup> et diffusion moléculaire. Il se passerait un phénomène analogue à celui observé dans l'étude de liquids absorbés sur des surfaces contenant des centres paramagnétiques.<sup>(22)</sup> Ces molécules bloquées constituent une proportion très faible de toutes celles de l'échantillon et comme de plus, elles donnent une raie large ( $\approx 3.5$  Gauss), il est normal que cet effet soit invisible sur les spectres de RMN. Nous avons d'ailleurs observé qu'à la précision expérimentale, l'évolution de la largeur de raie RMN en fonction de la température était indépendante de la concentration en radical utilisée (jusqu'à  $10^{-2}$  M). Ceci a d'ailleurs été observé jusqu'à des concentrations plus élevées dans le camphène dopé par du tricyclène.<sup>(30)</sup>

De tout ceci, il ressort que si le mécanisme de diffusion dans la phase haute température du cyclohexane plastique n'est pas simple et est très probablement dû à un mécanisme de relaxions, comme cela paraît être le cas pour la plupart des cristaux plastiques, l'influence d'impuretés semble être, tout au moins à faible concentration, (< 1%), de stabiliser le cristal autour d'elles, et non pas de favoriser la diffusion. Seules des mesures quantitatives permettront de le préciser.

### Remerciements

Les auteurs remercient vivement Messieurs P. Averbuch, H. Lemaire et P. Servoz-Gavin pour leur fructueuse collaboration.

### Appendice A

#### I. AMPLITUDE DES RAYES INTERDITES

Si  $I_0$  est l'amplitude des raies permises, on peut calculer pour un échantillon polycristallin, et en ne considérant que l'interaction dipolaire,<sup>(25-26)</sup> l'amplitude  $I_i$  des raies "interdites" :

$$\frac{I_i}{I_0} = \frac{3}{10} \left( \frac{\hbar \gamma s}{H_0} \right)^2 \frac{N_1}{r_1^6} \left[ 1 + \frac{N_2}{N_1} \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^6 + \dots \right]$$

où  $N_1, N_2, \dots$ , sont respectivement le nombre de premiers, seconds, ... voisins, et  $r_1, r_2, \dots$ , leurs distances au centre paramagnétique.

Dans le cyclohexane :

$$N_1 = 12 \times 12 = 144, \quad N_2 = 8 \times 12 = 96, \quad \frac{r_i}{r_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ et } \frac{I_i}{I_0} \approx \frac{1}{120}$$

On obtient  $r_1 \approx 6.6 \text{ \AA}$ , ce qui est en assez bon accord avec la valeur  $r_1 \approx 6.2 \text{ \AA}$  obtenue par rayons  $X$  si on tient compte de l'imprécision de la mesure de  $I_i/I_0$  et surtout du fait que la molécule de radical a un encombrement légèrement supérieur à une molécule de cyclohexane et peut donc déformer légèrement le réseau autour d'elle.

## Appendice B

A haute température, on constate en première approximation que la largeur des raies de RPE du spectre  $\beta$  demeure pratiquement constante et égale à environ 1.6 Gauss. Or, on peut évaluer la contribution à cette largeur des spins nucléaires voisins fixes. Celle-ci est donnée par la relation de Van Vleck<sup>(24)</sup> pour des spins différents. Pour un échantillon polycristallin on a

$$\Delta H^2 = \frac{4}{15} I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \sum_k \frac{1}{r_k^6}$$

où la sommation est étendue à tous les spins fixes voisins. En se limitant aux 144 premiers d'entre eux, on trouve  $\Delta H^2 = 0.65$  (Gauss),<sup>2</sup> ce qui donne une largeur de raie d'environ  $2\sqrt{\Delta H^2} = 1.6$  Gauss.

Avec du cyclohexane complètement deutérié, le calcul donne une largeur de 0.4 Gauss compatible avec le valeur expérimentale 0.5 Gauss.

Il apparaît donc que l'interaction avec les spins nucléaires fixes dans le réseau apporte une contribution prépondérante à la largeur de raie de RPE. En particulier l'interaction intramoléculaire (très grande s'il n'y a pas de mouvement) est négligeable. Ceci prouve que la molécule de radical est animée d'un mouvement de réorientation très rapide.

Une autre conséquence est que le temps de relaxation spin-réseau électronique  $T_{1e}$  est relativement grand ( $T_{1e} > 10^{-6} \text{ s}$ ), si non ce serait lui qui contribuerait à la largeur de raie électronique. L'élargissement est donc en grande partie de type inhomogène.

### Appendice C

#### TEMPS DE CORRÉLATION ET ÉNERGIE D'ACTIVATION DE RÉORIENTATION

La largeur relative des composantes hyperfines du spectre RPE dépend de la viscosité du milieu et du champ magnétique appliqué. Ce phénomène est lié à l'anisotropie des tenseurs spectroscopique et hyperfin. Quand l'orientation de la molécule varie à cause des mouvements moléculaires, les niveaux électroniques sont modulés de façon différente pour chacune des valeurs du spin nucléaire  $m_i$ . L'importance de ce phénomène dépend du temps de correlation  $\tau$  qui est le temps moyen pendant lequel une molécule reste dans une position donnée. La théorie du phénomène a été décrite abondamment dans la littérature,<sup>(27-28)</sup> et dans le cas particulier du radical TANONE, ceci donne

$$1. \quad H_0 = 12500 \text{ Gauss}$$

$$\begin{aligned} m_i = +1 & \quad \Delta H^+ = \Delta H_0 + 1.7 \times 10^{15} \tau \\ m_i = 0 & \quad \Delta H^0 = \Delta H_0 + 5.5 \times 10^{15} \tau \\ m_i = -1 & \quad \Delta H^- = \Delta H_0 + 13.9 \times 10^{15} \tau \end{aligned}$$

$$2. \quad H_0 = 3300 \text{ Gauss}$$

$$\begin{aligned} m_i = +1 & \quad \Delta H^+ = \Delta H_0 + 8.0 \times 10^{14} \tau \\ m_i = 0 & \quad \Delta H^0 = \Delta H_0 + 2.2 \times 10^{14} \tau \\ m_i = -1 & \quad \Delta H^- = \Delta H_0 + 42.2 \times 10^{14} \tau \end{aligned}$$

Dans ces relations  $\Delta H^+$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta H^-$  représentent les largeurs des raies électroniques correspondant à la valeur du spin nucléaire de l'azote  $m_i = +1, 0, -1$  et  $\Delta H_0$  représente la contribution à la largeur de raie de tous les mécanismes autres que celui de l'anisotropie des tenseurs. Les mesures, relativement imprécises à cause de la faible anisotropie, ont montré (Fig. 5) que  $\tau$  varie très peu avec la température autour de  $10^{-10}$  s et vérifie approximativement une loi de type

$$\tau = \tau_0 \exp[(E_\beta/kT)]$$

avec

$$E_\beta \approx 1.2 \pm 0.6 \text{ kcal/mole.}$$

Ceci montre que le mouvement du radical est très rapide, malgré l'encombrement dû aux  $\text{CH}_3$ . Il est normal de penser que la rotation

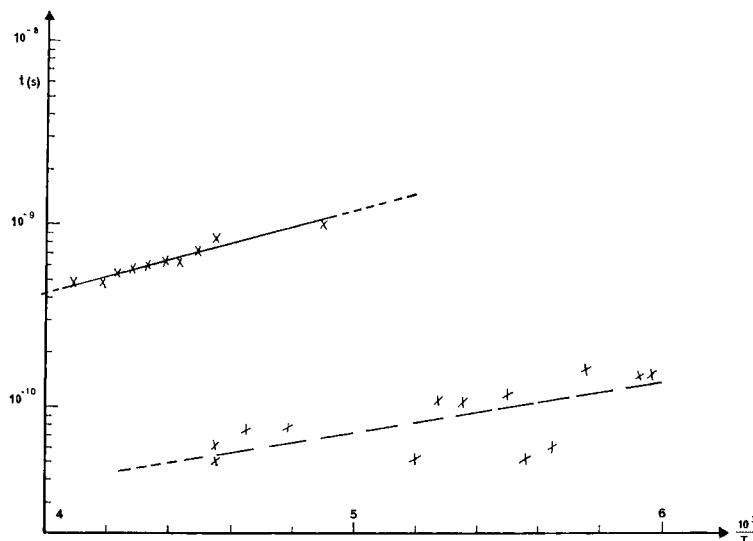


Figure 5. Temps de corrélation du mouvement du radical TANONE.

— dans la phase  $\beta$   
— dans la phase  $\gamma$

des molécules de cyclohexane est encore plus facile et que le modèle des 12 spins  $\frac{1}{2}$  aux sommets du réseau cristallin est légitime. La Figure 5 montre aussi les mesures de  $\tau$  dans la phase  $\gamma$ . Celles-ci sont plus précises que dans le cas précédent. Dans la phase  $\gamma$  vérifie une loi du type  $\tau = \tau_0' \exp[(E_\gamma/kT)]$  avec  $E_\beta \approx 2.1 \text{ kcal/mole}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. Timmermans, J., *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 1 (1961).
2. Andrew and Eades, *Proc. Royal. Soc.* **216A**, 398 (1953).
3. Aston, Szasz and Fink, *J.A.C.S.* **65**, 1135 (1943).
4. Ruehrwein and Huffman, *J.A.S.C.* **65**, 1620 (1943).
5. Oda, T., *X-Rays* **5**, 26 (1948).
6. Fourme, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1963.
7. Renaud et Fourme, *J. Chimie Physique* **63**, 27 (1966).
8. Swarc, *J. Chimie Physique* **59**, 1067 (1962).
9. Bullot, Derouëde et Kieffer, *J. Chimie Physique* **63**, 150 (1966).
10. Grajcar and Leach, VIth International Symposium on Free Radicals Cambridge AP (1963).
11. Leach, Lopez-Delgado and Grajcar, *J. Chimie Physique* **63**, 194 (1966).
12. Hood and Sherwood, *Mol. Crystals* **1**, 97 (1966).
13. Hood and Sherwood, *J. Chimie Physique* **63**, 121 (1966).

14. Lemaire Thèse Grenoble (1966).
15. Brière, Lemaire et Rassat. Bull. Soc. Chimique de France 3273 (1965).
16. Webb, R. H., *Rev. Sci. Inst.* **33**, 732 (1962).
17. Volino, F., Rapport CEA R-3706 (1969).
18. Kramer, Muller-Wardmuth and Schlindler, *J.C.P.* **43**, 31 (1965).
19. Kutshisvili, *Soviet Physics JETP* **15**, 909 (1966).
20. Sherwood and Thomson, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1443 (1960).
21. Papon, *C.R. Acad. Sciences* **264**, 21 p. 1472 (1967).
22. Motchane, J. L., *Ann. Phys.* **7**, p. 139 (1962).
23. Averbuch, P. et Volino, F., à paraître.
24. Abragam, A., *Principes du Magnétisme Nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris 1961.
25. Zeldes, H. et Livingstone, R., *Phys. Rev.* **96**, 1702 (1954).
26. Leifson et Jeffries, *Phys. Rev.* **122**, 1781 (1961).
27. McConnell, *J.C.P.* **25**, 709 (1966).
28. Kivelson, D., *J.C.P.* **33**, 1094 (1960).
29. Roeder et Douglass, *J. Chem. Phys.* **52**, 5525 (1970).
30. Blum et Sherwood, *Mol. Crystals* **10**, p. 381-388 (1970).
31. Verdún, H., Volino, F., Meerovici, B., à paraître.