

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 07:56
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



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 Certains Complexes du 1,3,5, Trinitrobenzène

M. Alexandre ^a & P. Rigny ^a

^a Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay Division de Chimie B.P. No. 2 - 91, Gif-Sur-Yvette

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: M. Alexandre & P. Rigny (1972): Etude des Mouvements Moléculaires dans Certains Complexes du 1,3,5, Trinitrobenzène, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 17:1, 19-35

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208084289>

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 Certains Complexes du 1,3,5, Trinitrobenzène

M. ALEXANDRE et P. RIGNY

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de Chimie
B.P. No. 2 - 91, Gif-Sur-Yvette

Received August 5, 1971

Résumé—Les complexes par transfert de charge du 1,3,5, trinitrobenzène (T.N.B.) avec l'azulène, le naphtalène, l'indole et le benzothiophène ont été étudiés par la RMN du proton. Les variations des temps de relaxation Zeeman et dipolaire en fonction de la température ont permis de montrer que ces corps présentent un désordre dynamique. Une interprétation quantitative indique qu'il s'agit de sauts rotationnels thermiquement activés, des molécules dans leur plan. La différence de comportement entre les complexes de l'azulène ou du naphtalène et de l'indole ou du benzothiophène montre que ces derniers présentent un désordre statique, superposé au désordre dynamique.

Abstract—Charge transfer complexes of 1,3,5, trinitrobenzene with azulene, naphthalene, indol and benzothiophene have been studied by proton NMR. The variations with temperature of the spin lattice relaxation times of the Zeeman as well as of the dipolar energy spins have been studied. They show that a dynamical disorder is present in the studied compounds; a quantitative interpretation indicates that it is due to rotational jumps of the molecules in their plane. Differences between the azulene or naphthalene and the indol or benzothiophene complexes show a static disorder to coexist with the dynamical disorder in the latter two compounds.

1. Introduction

Le 1,3,5, trinitrobenzène (TNB) est susceptible de former des complexes par transfert de charge du type $\pi-\pi$ avec de nombreuses molécules organiques, particulièrement des molécules aromatiques qui peuvent jouer le rôle de donneurs d'électrons. Ces complexes ont déjà fait l'objet de nombreuses études, principalement en solution.^(1,2) Certains d'entre eux ont été isolés à l'état solide et donné lieu à des investigations cristallographiques^(3,4), magnétiques

et thermiques.⁽³⁾ Tous ces complexes ont des structures voisines et cristallisent dans l'un des systèmes suivants: triclinique, monoclinique ou orthorhombique. La série isomorphe du groupe $P_{2}1/a$ monoclinique a été particulièrement étudiée. L'analyse thermique différentielle⁽³⁾ a montré que ces corps présentaient une transition solide-solide vers les +100 °C. Certains résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Dans ce groupe, la maille élémentaire possède quatre molécules de TNB et quatre molécules de donneur. Les plans des molécules sont pratiquement perpendiculaires à l'axe monoclinique. La structure complète n'a été résolue que dans un petit nombre de cas: TNB-scatoles,⁽⁴⁾ TNB-azulène,⁽⁵⁾ TNB-indole.⁽⁴⁾ Les deux

TABLEAU 1 Paramètres Cristallographiques et Thermiques de quelques Complexes du TNB, Isomorphes du Groupe

Donneur	Paramètres de la maille (Å)				ΔS cal°/Transi-	$T^{\circ}\text{K}$	Struc-	Référ-
	a	b	c	β				
Benzothio-phène	15.74	6.92	13.73	95° 30'	1.38	391°	non	3
Azulène	16.41	6.72	14.05	96°	1.22	398°	oui	5, 3
Scatoles	16.91	6.75	13.05	95° 8'			oui	4
Indole	15.96	6.77	13.57	94° 30'	(†)	313° (†)	oui	4, 3
Naphthalène	16.20	6.96	14.40	96°	0.89	420°	non	3
Benzo-furanne	14.32	7.3	13.91	95°	1.85	323°	non	3

† Transition douteuse.

derniers manifestent un certain désordre moléculaire. Les auteurs de l'étude cristallographique ont dû supposer que le donneur pouvait se placer aléatoirement dans deux positions différentes. Dans les autres complexes étudiés ici, le désordre est tel que toute tentative de résolution complète a été vaine jusqu'à présent.

Il était intéressant de savoir si le phénomène de désordre mis en évidence par une étude aux rayons X correspondait à un désordre statique, lié à la cristallisation, ou bien à un désordre dynamique provenant de l'existence de mouvements entre plusieurs positions (réorientations). La résonance magnétique nucléaire du proton permet de répondre à cette question. En particulier la mesure des

temps de relaxation spin—réseau des énergies Zeeman et dipolaire fournit les paramètres dynamiques des mouvements moléculaires éventuellement présents. Nous avons étudié particulièrement⁽⁶⁾ quatre complexes du TNB de la série monoclinique, dans leur phase basse température: TNB—azulène, TNB—naphtalène, TNB—indole et TNB—benzothiophène.

Les échantillons ont été préparés par cristallisation fractionnée d'une solution de donneur et d'accepteur dans l'éthanol. Les résultats étant reproductibles d'un échantillon à l'autre, nous les avons utilisés sans purification supplémentaire.

2. Méthodes d'Étude et Résultats

A. SIGNAL D'ABSORPTION

Nous avons étudié le signal d'absorption du complexe TNB—naphtalène et TNB—benzothiophène à 56.4 MHz de -130 °C à +120 °C par la méthode des passages rapides légèrement saturants⁽⁷⁾ (Fig. 1). Le signal du TNB—naphtalène passe d'une largeur d'environ 6 gauss à -100 °C à une largeur d'environ 3 gauss à +100 °C. Le rétrécissement de raie prouve donc l'existence d'un mouvement interne de fréquence supérieure à 10⁴ Hertz dès -50 °C.

B. ETUDE EN SPECTROMÉTRIE PULSÉE

Par les méthodes habituelles de la spectrométrie pulsée nous avons mesuré le T_{1Z} (temps de relaxation de l'énergie Zeeman) et le T_{1D} (temps de relaxation de l'énergie dipolaire): séquence $\pi/2-\pi/2$ pour le T_{1Z} et $\pi/2, \pi/4$ déphasée de $\pi/2, \pi/4$ pour le T_{1D} .^(9,10) Les temps de relaxation T_{1Z} et T_{1D} s'expriment, en principe, en fonction des positions des atomes dans le cristal et du temps τ_c caractéristique du mouvement:⁽⁸⁾

- cas où $\omega_{RL}\tau_c < 1$, (ω_{RL} : largeur de la raie d'absorption)

$$\frac{1}{T_{1Z}} = \frac{1}{Tr Z^2} \sum_{\mu,m} Tr[V_\mu^{(m)}, Z][V_\mu^{+(m)}, Z] \int_0^\infty \langle f_\mu^{(m)}(0) \cdot f_\mu^{+(m)}(t) \rangle \cdot \exp im\omega_0 t dt$$

$$\frac{1}{T_{1D}} = \frac{1}{Tr H_D'^2} \sum_{\mu\mu'm} Tr[V_\mu^{(m)}, H_D'][H_D', V_{\mu'}^{+(m)}] \int_0^\infty \langle f_\mu^{(m)}(0) \cdot f_{\mu'}^{+(m)}(t) \rangle \cdot \exp im\omega_0 t dt$$

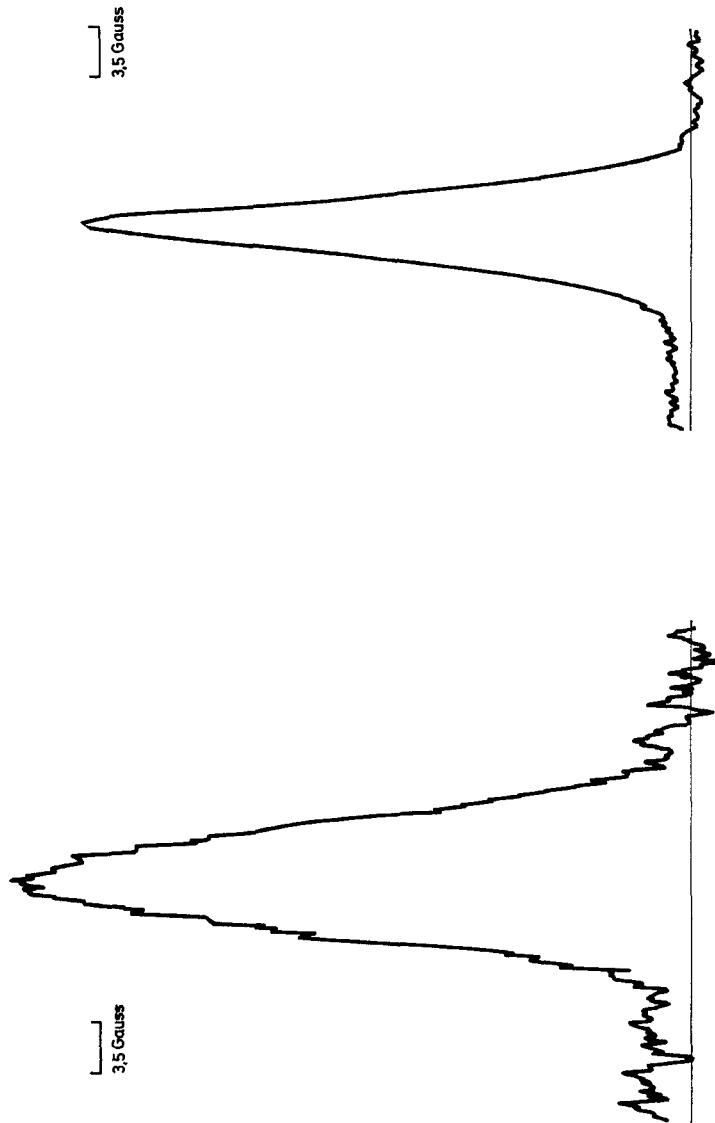


Figure 1. Signal d'absorption RMN du complexe TNB-naphthalène, obtenu par la méthode des passages rapides légèrement saturants à 56.4 MHz. A gauche signal obtenu à -130°C ; à droite: $+100^{\circ}\text{C}$.

avec Z : hamiltonien Zeeman ;
 H_D : hamiltonien dipolaire ;
 $f_\mu^{(m)}$, $V_\mu^{(m)}$: composantes tensorielles d'ordre m de l'hamiltonien dipolaire ;
 H_D' : hamiltonien dipolaire séculaire ;
 μ : contraction d'une paire d'indices i, j .

Si la relaxation est assurée par un seul type de mouvement thermiquement activé, de temps caractéristique $\tau_c = \tau_\infty \exp + E/k_B T$ (T : température absolue). Les temps de relaxation ont pour expression : (échantillon polycristallin).

$$\frac{1}{T_{1Z}} = C_1 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

$$\frac{1}{T_{1D}} = C_3 \tau_c + C_4 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + C_5 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}$$

C_1, C_3, C_4, C_5 sont des coefficients de même ordre de grandeur, voisins de la réduction de second moment $(\Delta\omega_{RL})^2$. C_1 ne fait intervenir que des expressions à deux spins, et son calcul est généralement aisés. Par contre, le calcul de C_3, C_4, C_5 qui nécessite l'utilisation d'expressions à trois spins, est beaucoup plus compliqué.

2. cas où $\Delta\omega_{RL}\tau_c > 1$: l'expression du T_{1D} ci-dessus n'est plus valable. En utilisant une théorie de collisions fortes⁽¹¹⁾ on obtient :

$$\frac{1}{T_{1D}} = \frac{1}{\tau_c} 2(1 - p)$$

avec p coefficient calculable en principe et de l'ordre de grandeur de $1 - \Delta\omega_{RL}/\omega_{RL}$.

A l'aide des expressions (1), (2) et (3), on peut prévoir la forme des courbes T_{1Z} et $T_{1D} = f(1/T)$ (T : température absolue). Ces courbes permettent en outre de mesurer les paramètres du mouvement E et τ_∞ .

Pour nos composés, les courbes expérimentales ne ressemblent pas aux courbes théoriques. En particulier, la courbe du $T_{1D} = f(1/T)$ présente deux minima.

3. Interprétation des Résultats

A. COMPLEXE TRINITROBENZÈNE-AZULÈNE

La forme particulière de la courbe $T_{1D} = f(1/T)$ (Fig. 2) nous conduit à penser que la relaxation spin-réseau, est assurée par deux

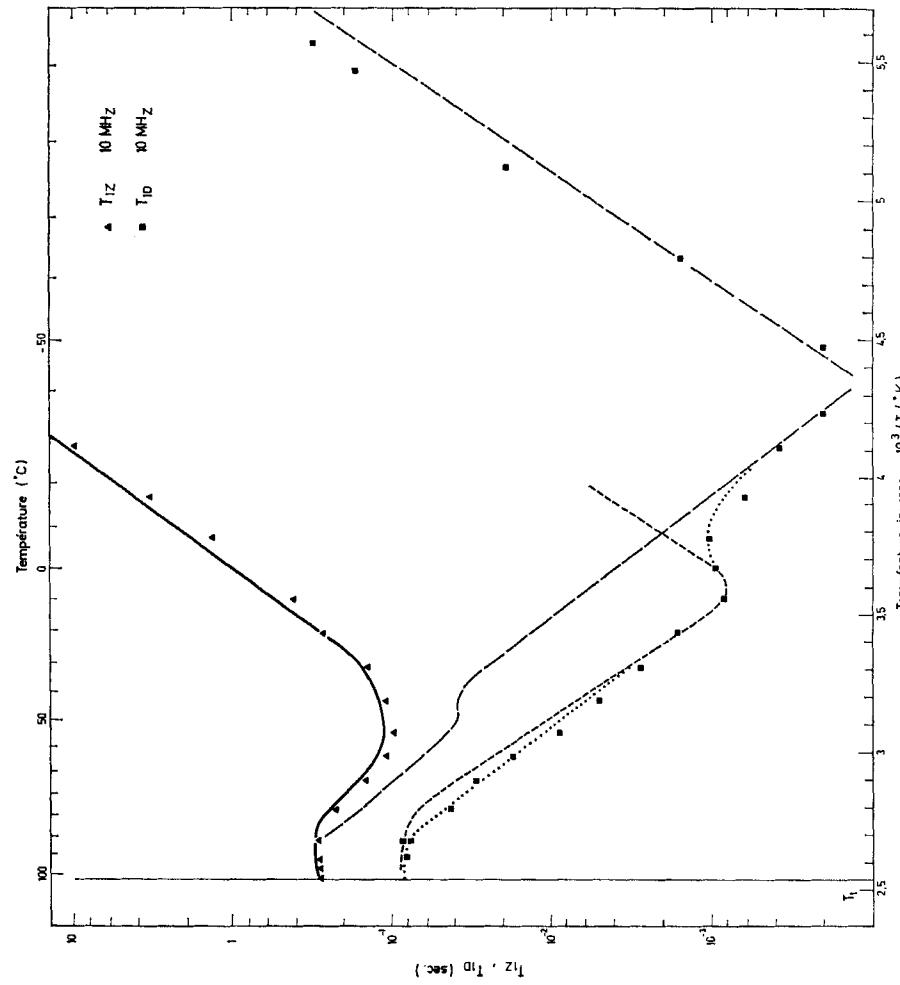


Figure 2. Variations de T_{1z} et T_{1D} pour le complexe TNB-azulène en fonction de l'inverse de la température. Les courbes tracées en tirets figurent les contributions des mouvements de chacune des deux molécules. La somme des deux processus est indiquée en pointillés. La courbe tracée en trait plein est calculée d'après le modèle du paragraphe 3a.

mécanismes différents. L'hypothèse la plus immédiate est d'admettre que chacune des molécules de TNB et d'azulène peut effectuer des sauts rotationnels (réorientations). Les deux positions de la molécule d'azulène vues par Hanson correspondent donc à un désordre dynamique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé l'expression du T_{1Z} dans le modèle suivant :

- la molécule de TNB effectue des sauts de $2\pi/3$ dans son plan à la fréquence caractéristique $w_T = w_{T_0} \exp -E_T/k_B T$.
- la molécule d'azulène saute de la position 1 à sa position 2 à la fréquence $w_{1A} = w_{A_0} \exp -E_{A1}/k_B T$ et de 2 en 1 à la fréquence $w_{2A} = w_{A_0} \exp -E_{A2}/k_B T$ (1 serait la position la plus peuplée).
- les rotations de molécules différentes sont supposées indépendantes.

Dans ces conditions, le calcul conduit à une expression (voir appendice) dépendant de cinq paramètres : $w_{T_0}, w_{A_0}, E_T, E_{A1}, E_{A2}$.

On peut voir⁽⁶⁾ que si les fréquences de libration de la molécule d'azulène autour d'un axe perpendiculaire à son plan, aux positions 1 et 2 sont voisines, le rapport des populations de molécules en 1 et 2 obéit à une loi de Boltzmann. Les données cristallographiques nous fournissent alors $E_{A1}-E_{A2}$. D'autre part, les parties assymptotiques des courbes représentatives de $\log T_{1Z}$ et $\log T_{1D} = f(1/T)$, ainsi que la position des minima, nous permettent d'évaluer w_{T_0}, w_{A_0}, E_T et E_{A1} (Tableau 2). Ces valeurs, reportées dans l'expression de l'appendice, conduisent à la courbe de $\log T_{1Z}$ tracée en traits pleins sur la Figure 2. Les valeurs théoriques sont toutes supérieurs de 5 à 15% aux valeurs expérimentales. Mais cela ne contredit pas la

TABLEAU 2 Paramètres Dynamiques des Mouvements Moléculaires dans les Complexes TNB-azulène, TNB-naphtalène, TNB-indole et TNB-benzothiophène

Complexe	TNB		Donneur	
	E_T (eV)	w_0 (sec^{-1})	E_D (eV)	w_0 (sec^{-1})
TNB-azulène	0.55	$1.1 \cdot 10^{15}$	0.49 – 0.45	$1.1 \cdot 10^{15}$
TNB-naphtalène	0.54	$4.5 \cdot 10^{14}$	0.49	$5 \cdot 10^{15}$
TNB-indole	0.60		0.34	$1.7 \cdot 10^{14}$
TNB-benzothiophène	0.85		$0.33 \pm 5\%$	$1.6 \cdot 10^{13}$

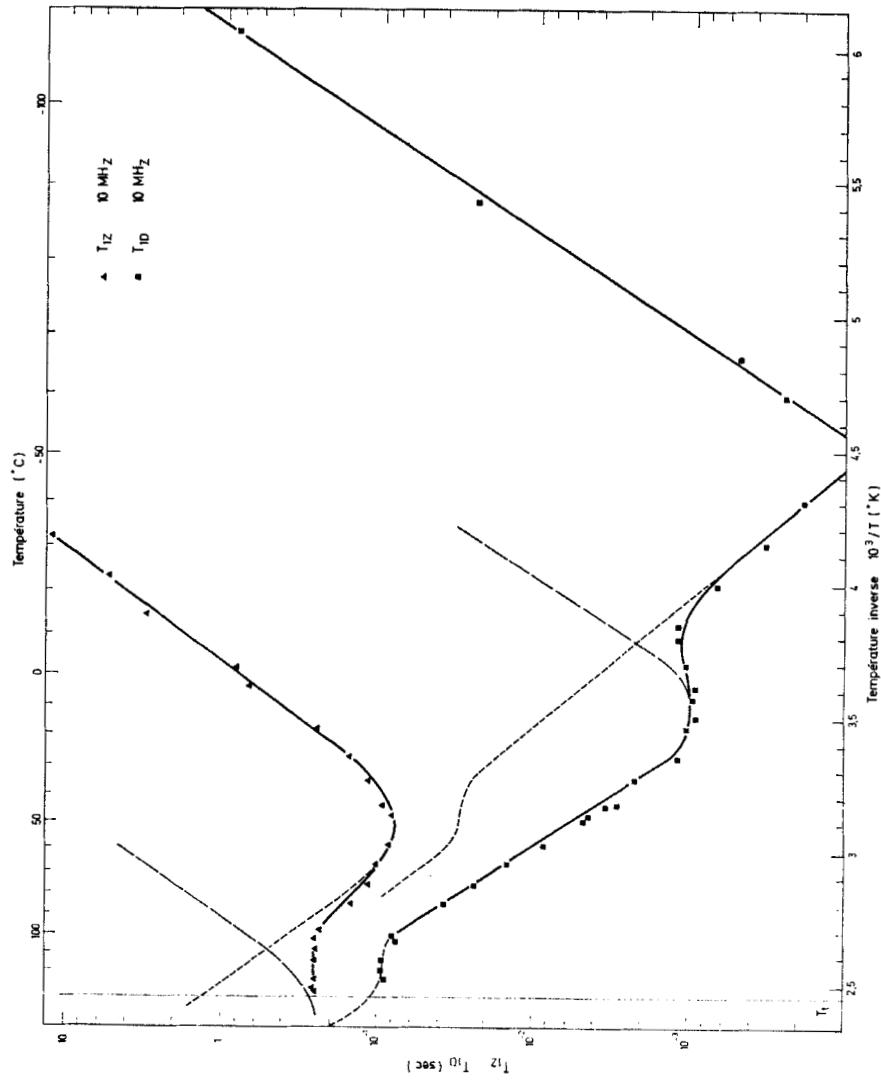


Figure 3. Variations de T_{112} et T_{1D} pour le complexe TNB-naphthalène en fonction de l'inverse de la température. Les contributions des mouvements de chacune des molécules sont tracées en tirets. La courbe en trait plein correspond à la somme des deux mécanismes.

validité du modèle. En effet, l'expression du T_{1Z} est une fonction de $E_{A1}-E_{A2}$ évaluée uniquement d'après les résultats cristallographiques de Hanson, qui fixe à 7% la proportion de molécules d'azulène en position 2 à -95°C . Or ce chiffre de 7% n'est qu'approximatif et cela peut très bien expliquer la différence entre nos valeurs théoriques et expérimentales. Le modèle choisi, sauts indépendants des TNB et des azulènes, explique donc très bien la forme particulière de la courbe $\log T_{1Z} = f(1/T)$. L'utilisation quantitative des valeurs du T_{1D} est extrêmement délicate et n'a pas été effectuée. Ce point a été discuté dans la référence 6. D'autres modèles de mouvements seraient capables d'expliquer ces résultats. On pourrait ainsi penser à des rotations autour d'axes situés dans le plan de symétrie des molécules (retournements). Nous excluons cette hypothèse à cause de l'encombrement stérique. Dans un autre modèle possible la molécule de TNB est immobile mais la molécule d'azulène peut occuper quatre positions qui se déduisent de l'une d'entre elles par des rotations d'environ $\pi/2$. Ceci donnerait un comportement convenable aux courbes de relaxation, mais serait incompatible avec les résultats cristallographiques.

B. COMPLEXE TNB-NAPHTALÈNE

La mesure du T_{1Z} et du T_{1D} en fonction de la température conduit à des courbes ayant le même aspect que celles du paragraphe (a), (Fig. 3). Cela peut s'expliquer par des sauts indépendants des molécules de TNB et de naphtalène. Les pentes des parties asymptotiques et les coordonnées des minima nous permettent de mesurer E_T , E_N , w_{T_0} , w_{N_0} (Tableau 2) (saut des TNB à la fréquence $w_T = w_{T_0} \exp -E_T/k_B T$; saut des naphtalènes à la fréquence $w_N = w_{N_0} \exp -E_N/k_B T$).

La structure complète du complexe TNB-naphtalène n'étant pas connue, nous n'avons pas pu faire le calcul du T_{1Z} .

C. COMPLEXES TNB-INDOLE ET TNB-BENZOTHIOPHÈNE

Pour ces composés, la courbe représentative du T_{1Z} ne présente qu'un seul minimum, et les minima du T_{1D} sont beaucoup moins prononcés que dans les cas (a) et (b), (Figs. 4 et 5).

Ce comportement, qui ne se rencontre pas avec les complexes TNB-naphtalène et TNB-azulène, semble donc lié à la non-existence

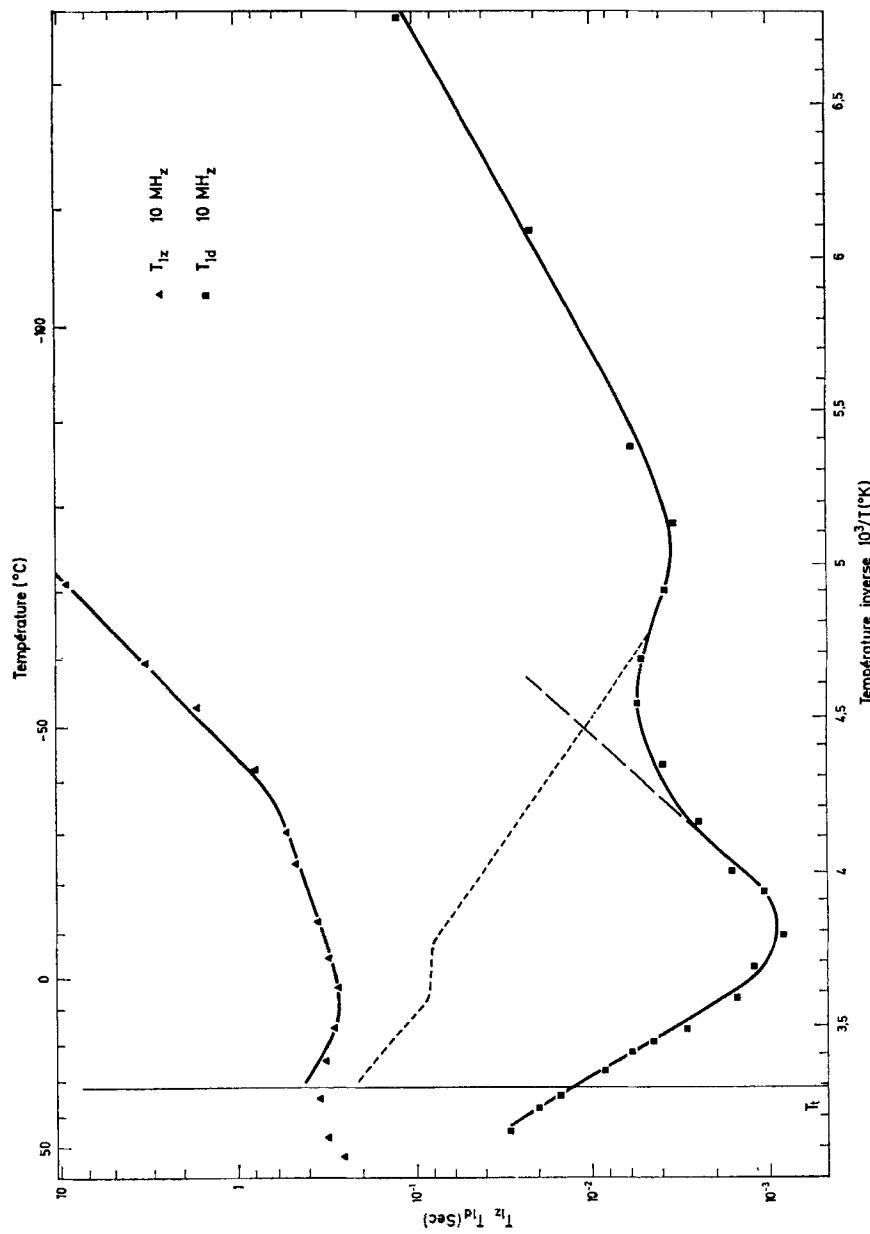


Figure 4. Variations de T_{1z} et T_{1D} pour le complexe TNB-indole en fonction de l'inverse de la température. Les contributions des mouvements de chacune des molécules sont tracées en tirets. La courbe en trait plein correspond à la somme des deux mécanismes.

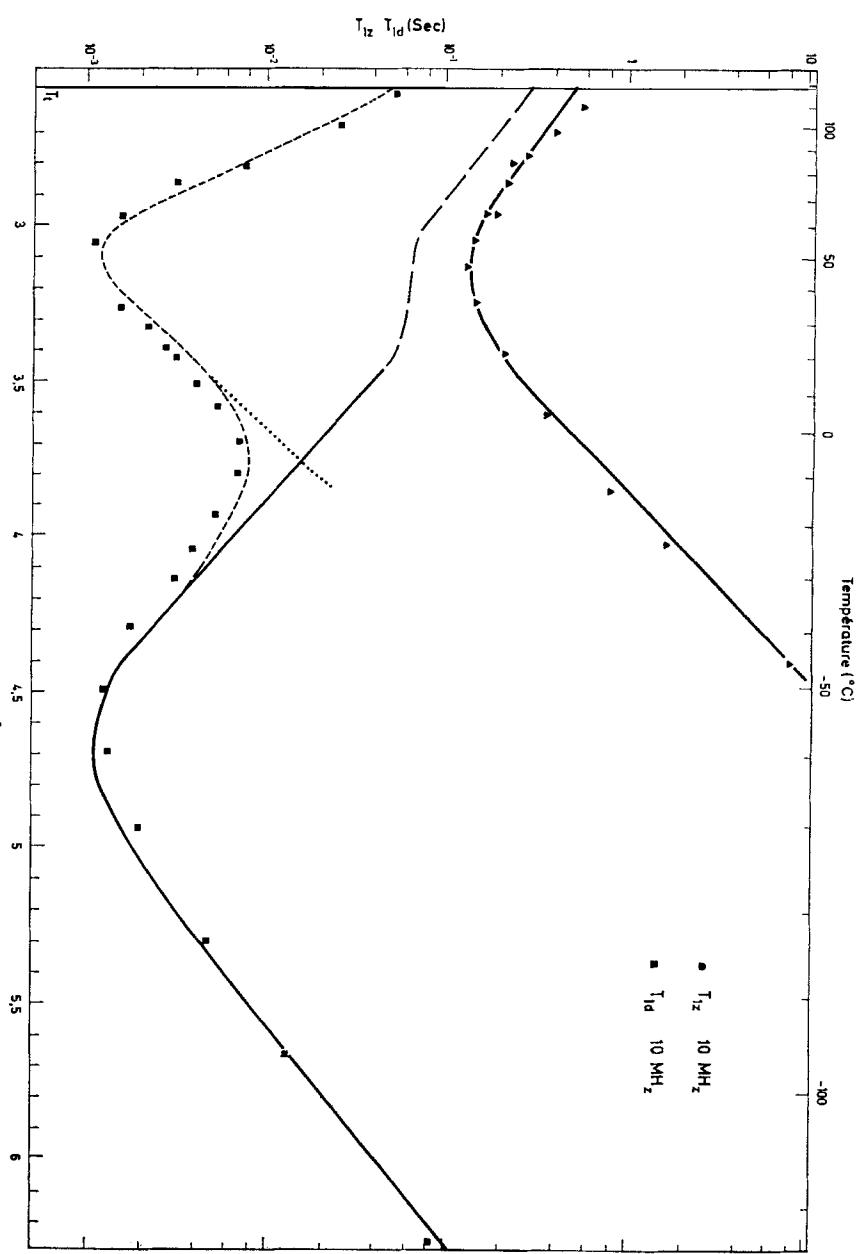


Figure 5. Variations de T_{1z} et T_{1D} pour le complexe TNB-benzothiophène en fonction de l'inverse de la température. Les contributions des mouvements de chacune des molécules sont tracées en tirets. La courbe en trait plein tient compte d'une distribution de temps de corrélation (voir paragraphe 3c).

d'un axe C_2 dans le plan du donneur. La forme des courbes expérimentales peut s'expliquer si l'on fait appel à une distribution de temps de corrélation. Pour tester cette hypothèse, nous avons supposé que l'énergie d'activation n'était plus unique, mais distribuée suivant une loi $p(E)$ rectangulaire :

$$p(E) = \frac{1}{2\Delta E} \quad \text{si} \quad |E - E_0| \leq \Delta E; \quad p(E) = 0 \quad \text{si} \quad |E - E_0| > \Delta E$$

En admettant que la vitesse de relaxation T_1^{-1} observé est la moyenne des vitesses de relaxation $T_1^{-1}(\tau)$: $1/T_1 = \int 1/T_1(\tau) p(\tau) d\tau$ (Ceci est justifié du fait que la recroissance du signal d'aimantation longitudinale après une impulsion de $\pi/2$ nous apparaît bien exponentielle).

Nous prendrons pour $1/T_{1Z}(\tau) = C_1[\tau/(1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + 4\tau/(1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2)]$ et pour $T_{1D}(\tau)$ au voisinage du minimum ($\Delta\omega_{RL}\tau \sim 1$), la formule proposée par Van Steenwinkel⁽¹²⁾ $1/T_{1D}(\tau) = C_3(\tau/1 + \Delta\omega_{RL}^2 \tau^2)$.

Pour le complexe TNB-benzothiophène, en prenant $\Delta E = 0.015$ eV (soit une variation de 5% de E_0), on reproduit les courbes expérimentales à mieux de 10%, sauf au voisinage du minimum du T_{1D} (Fig. 5).

Nous n'avons pas fait le calcul analogue pour le complexe TNB-indole (Fig. 4). Du fait que l'on a pas pour ce complexe le minimum du T_{1Z} , le résultat ne serait pas significatif.

L'hypothèse de la dispersion des énergies d'activation rend donc assez bien compte des phénomènes expérimentaux. Ceci peut se comprendre si l'on fait appel à la structure cristallographique de Hanson⁽⁴⁾: Pour expliquer la carte de densité électronique, Hanson suppose que, sur un site donné, la molécule d'indole peut avoir deux positions (1) ou (2) (Fig. 6). Ces deux positions se correspondent par un retournement des molécules autour d'un axe situé dans leur plan. On peut donc supposer qu'il est impossible de passer d'une forme à l'autre.

Le mouvement moléculaire de rotation doit faire passer les molécules de la position 1 à la position 3 et de la position 2 à la position 4. Les populations des positions 3 et 4 peuvent être beaucoup plus faibles que celles des positions 1 et 2. (Nous avons vu que dans le complexe TNB-azulène le rapport des populations était de 7%). On pourra donc distinguer deux sortes de molécules

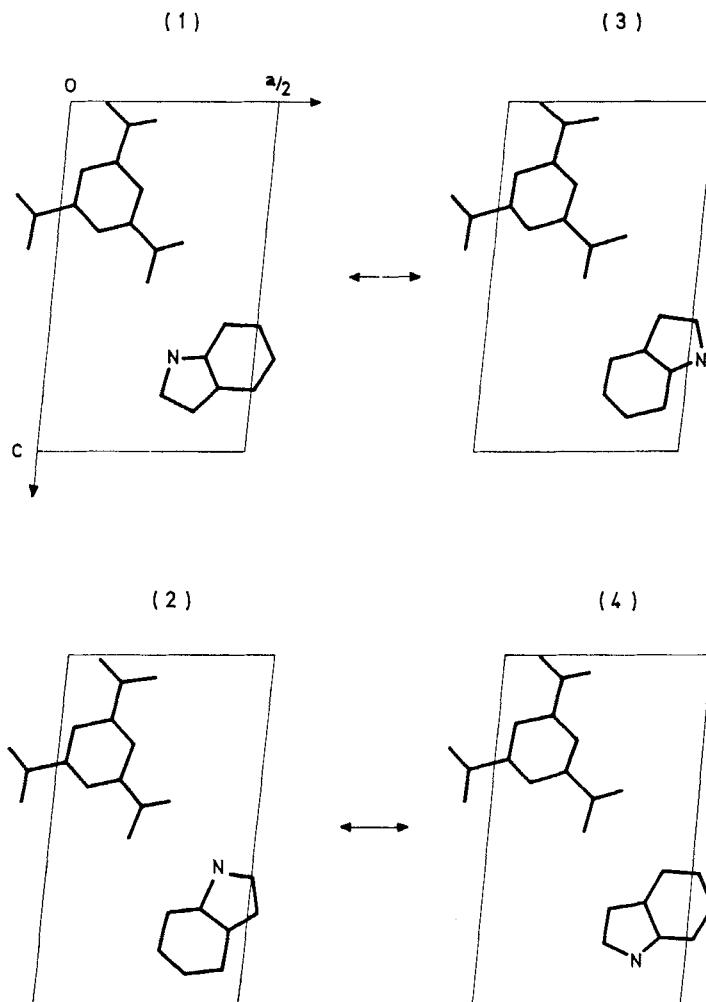


Figure 6. Représentation schématique du plan $y=1/4$ de la maille du complexe TNB-indole (d'après la référence 4), indiquant les quatre positions possibles de la molécule d'indole.

d'indole : celles qui sont en position 1 ou 3 et celles en position 2 ou 4. Il n'y a aucune raison pour que les hauteurs des barrières de potentiel soient les mêmes dans les deux cas. De plus, ces hauteurs peuvent être fonctions de la nature des molécules d'indole voisines. On comprend donc que le désordre statique introduise une dispersion des énergies d'activation.

4. Conclusion

L'étude par RMN des complexes $\pi-\pi$ du trinitrobenzène suivants : TNB-azulène, TNB-naphtalène, TNB-indole et TNB-benzothiophène, nous a permis de montrer qu'ils présentent tous un désordre dynamique. Dans le modèle proposé, le TNB et le donneur ont chacun un mouvement thermiquement activé de sauts rotationnels dans leur plan. La mesure des temps de relaxation nous a permis de déterminer les paramètres dynamiques de ces mouvements. Les énergies sont de l'ordre de grandeur des hauteurs des barrières de potentiel rencontrées dans les cristaux moléculaires. Elles sont supérieures à celles de cristaux de molécules non polaires : (benzène⁽¹³⁾: 0.17 eV, hexaméthylbenzène⁽¹⁴⁾: 0.30 eV). Il semble donc que le transfert de charge introduise une cohésion supplémentaire dans le cristal.

Nous avons obtenu également quelques renseignements sur la formation de ces complexes. Le donneur peut se placer de quatre façons différentes. S'il ne possède pas d'axes de symétrie dans son plan (indole, benzothiophène), il en résulte un désordre statique.

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement Monsieur Pascard tant pour nous avoir fourni les échantillons que pour les discussions fructueuses qu'il nous a permis d'avoir. Que Monsieur Brot trouve également ici l'expression de notre reconnaissance pour ses utiles suggestions.

Appendice

CALCUL DES FONCTIONS DE CORRÉLATION DANS LE COMPLEXE TNB-AZULÉNE

La fonction de corrélation d'une fonction aléatoire est définie par $G(\tau) = \langle f(t)f^*(t+\tau) - \langle |f(t)|^2 \rangle \rangle$. Ici $f(t)$ est une composante de l'énergie dipolaire, par exemple :

$$f_{ij}^{(1)}(t) = \frac{1}{r_{ij}^3} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp - i\varphi_{ij}$$

$f_{ij}^{(1)}$ est une fonction du vecteur \mathbf{r}_{ij} . En remplaçant la moyenne d'espace par une moyenne sur le temps :

$$G_{ij}^{(1)}(t) = \sum_{\alpha} P_{ij}^{\alpha} \sum_{\beta} P_{ij}^{\beta/\alpha}(t) [f_{ij}^{(1)}(\alpha) f_{ij}^{(1)*}(\beta) - |f_{ij}^{(1)}(\alpha)|^2] \quad (1A)$$

où $f_{ij}^{(1)}(\alpha)$ est la valeur de $f_{ij}^{(1)}$ lorsque le vecteur r_{ij} est en position α ; $P_{ij}^{\beta/\alpha}(t)$: probabilité d'avoir à l'instant t le vecteur r_{ij} en position β quand il était en α à l'instant 0.

P_{ij}^{α} : probabilité d'avoir, à l'équilibre, le vecteur en position α .

La fonction de corrélation totale s'obtiendra en sommant sur tous les vecteurs interprotons du réseau :

$$G^{(1)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_{ij}^{(1)}(t)$$

avec N nombre de protons du cristal.

Le calcul explicite des $P_{ij}^{\beta/\alpha}(t)$ nécessite de distinguer à quelles molécules appartiennent i et j . Soit :

$$G^{(1)}(t) = \frac{1}{m} \sum_{\substack{i \in \mathcal{M} \\ j \neq i}} G_{ij}^{(1)}(t)$$

\mathcal{M} : désigne les mailles élémentaires et m est le nombre de protons par maille.

Pour un échantillon polycristallin, nous avons $G^{(2)}(t) = 4G^{(1)}(t)$. Nous distinguerons dans la somme $\sum_{\substack{i \in \mathcal{M} \\ j \neq i}} G_{ij}^{(1)}(t)$ cinq types de termes :

(1) Relaxation intra-trinitrobenzène

Le vecteur r_{ij} peut prendre 3 positions : 1, 2 ou 3. Pour un vecteur r_{ij} initialement en 1, nous aurons :

$$\begin{aligned} p(1/1)(t) &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp - w_T t \\ p(2/1)(t) &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \exp - w_T t \end{aligned}$$

Il reste ensuite à calculer l'expression (1A) en prenant i et j sur la même molécule de TNB et $\alpha, \beta = 1, 2$ ou 3. Après avoir fait la moyenne sur les orientations, nous trouvons :

$$g_{\text{intra } T-T} = 0.01 \exp - w_T t \quad (2A)$$

(La partie numérique est exprimée en gauss⁽²⁾).

(2) Relaxation inter-azulène-TNB

On repèrera par α la position d'un trinitrobenzène et par a la position d'un azulène.

Pour des réorientations indépendantes :

$$P_{\alpha a} = P_\alpha \cdot P_a \quad \text{et} \quad P(\beta b/\alpha a)(t) = P(\beta/\alpha)(t) \times P(b/a)(t).$$

Les $P(\beta/\alpha)(t)$ ont l'expression vue au paragraphe précédent et les $P(b/a)(t)$ s'écrivent :

$$P(1/1)(t) = 1/w(w_{A1} + w_{A2} \exp - wt)$$

$$P(2/1)(t) = 1/w(w_{A1} - w_{A2} \exp - wt)$$

$$P(1/2)(t) = 1/w(w_{A2} - w_{A1} \exp - wt)$$

$$P(2/2)(t) = 1/w(w_{A1} + w_{A2} \exp - wt)$$

(on pose $w = w_{A1} + w_{A2}$).

Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} g_{\text{inter TNB-Az}} &= 2 \frac{(w_{A1}^2 + w_{A2}^2)}{w^2} \times 0.36 \exp - w_T t + 2 \frac{w_{A1} w_{A2}}{w^2} \\ &\quad \times 0.21 \exp - wt + 2 \frac{w_{A1} w_{A2}}{w^2} \times 0.43 \exp - (w_T + w)t \end{aligned} \quad (3A)$$

(3) Relaxation inter-trinitrobenzène

Soit α et β deux positions du premier TNB et γ , δ deux positions du second. Pour des réorientations indépendantes, nous aurons encore $P_{\alpha\gamma} = P_\alpha \cdot P_\gamma$ et $P(\beta\delta/\alpha\gamma)(t) = P(\beta/\alpha)(t) \times P(\delta/\gamma)(t)$ où $P(\beta/\alpha)$ et $P(\delta/\gamma)(t)$ ont l'expression vue au paragraphe 2, ce qui donne

$$g_{\text{inter TNB-TNB}} = 0.03 \exp - w_T t + 0.028 \exp - 2w_T t \quad (4A)$$

(4) Relaxation inter-azulènes

Chaque azulène peut avoir deux positions a , b , ou c , d . D'où $P_{ac} = P_a \cdot P_c$ et $P(bd/ac)(t) = P(b/a)(t) \cdot P(d/c)(t)$ où $P(b/a)$, $P(d/c)(t)$ ont la même expression qu'au paragraphe 3. Le calcul conduit à

$$\begin{aligned} g_{\text{inter Az-Az}} &= 8 \frac{w_{A1} w_{A2} (w_{A1}^2 + w_{A2}^2)}{w^4} \\ &\quad \times 0.57 \exp - wt + 16 \frac{w_{A1}^2 w_{A2}^2}{w^4} \times 0.26 \exp - 2wt \end{aligned} \quad (5A)$$

(5) *Relaxation intra-azulène*

Comme les deux positions de la molécule d'azulène correspondent sensiblement à une rotation de π , il n'y aura pas de relaxation intra-azulène.

La fonction de corrélation totale $G(t)$ s'obtiendra en faisant la somme des expressions (2A), (3A), (4A) et (5A).

REFERENCES

1. Briegleb, G., *Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe* (Springer-Verlag Berlin, 1961).
2. Forster, R. F. and Fyfe, C. A., *Progress in N.M.R. Spectroscopy* 4 (Pergamon Press, London, 1969).
3. Pascard, R., à publier.
4. Hanson, A. W., *Acta Cryst.* **17**, 559 (1964).
5. Hanson, A. W., *Acta Cryst.* **19**, 19 (1965).
6. Alexandre, M., Thèse 3ème cycle (Orsay, 1971).
7. Goldman, M. and Chapelier, M., Vu Hoang Chau, *Phys. Rev.* **168**, 301 (1968).
8. Goldman, M., *Spin Temperature and N.M.R. in Solids* (Oxford University Press, London, 1970).
9. Jeener, J. and Broekaert, P., *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).
10. Virlet, J. and Rigny, P., *Chem. Phys. Letters* **4**, 501 (1970).
11. Slichter, C. P. and Ailion, D., *Phys. Rev.* **135A**, 1099 (1964).
12. Van Steenwinkel, R., *Zeit. Natur.* **249**, 1526 (1969).
13. Andrew, E. R. and Eades, R. G., *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 537 (1953).
14. Allen, P. S. and Cowking, A., *J. Chem. Phys.* **47**, 4286 (1967).