



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Relaxation Nucleaire dans le Bicyclooctene

C. Brot ^a, C. N. Truong ^b & L. Guibe ^c

^a Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Parc Valrose, 06100, Nice, France

^b Laboratoire de Physiologie nerveuse, Centre de recherche du C.N.R.S., 91190, Gif-sur-Yvette, France

^c Laboratoire d'Electronique fondamentale, Batiment 220, Université Paris XI, 91405, Orsay, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: C. Brot, C. N. Truong & L. Guibe (1975): Relaxation Nucleaire dans le Bicyclooctene, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 30:1-2, 137-141

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407508082848>

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.

Relaxation Nucleaire dans le Bicyclooctene†

C. BROT

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, ‡ Parc Valrose, 06100—Nice, France

C. N. TRUONG

*Laboratoire de Physiologie nerveuse, Centre de recherche du C.N.R.S.,
91190—Gif-sur-Yvette, France*

et

L. GUIBE

*Laboratoire d'Electronique fondamentale, ‡ Bâtiment 220, Université Paris XI,
91405—Orsay, France*

(Received October 15, 1974)

The proton spin lattice relaxation of polycrystalline bicyclo-222 octa-2-ene has been measured. In the high temperature plastic phase the quasi-isotropic reorientational motion is rapid, with an enthalpy of activation equal to 9.0 kJ Mole^{-1} . In the intermediate phase a slower motion with an enthalpy of activation of 21 kJ Mole^{-1} is observed; the motion consists probably of threefold orientational jumps about the molecular pseudo-triad axis. Finally in the low temperature phase there exists a still slower motion whose nature remains conjectural.

I INTRODUCTION

L'un de nous a publié dans ce journal une étude en RMN large bande du bicyclo-222 octa-2-ene à l'état solide.¹ Nous en présentons maintenant les temps de relaxation spin-réseau.

Le bicyclooctene, molécule globulaire en forme de cage, de symétrie pseudoternaire, possède à l'état solide deux transitions thermiques (111 K

† La partie expérimentale de ce travail a été effectuée lors de la préparation de la thèse d'Ingénieur-Docteur de l'un des auteurs (CNT), soutenue à Orsay en 1973.

‡ Laboratoire associé au C.N.R.S.

avec $\Delta S = 0,78ue$ et $176\ K$ avec $\Delta S = 7,66ue$).² Le groupe d'espace de trois phases cristallines ainsi délimitées est, à notre connaissance, encore indéterminé, mais il est probable que la phase à plus haute température, qui est plastique, soit cubique: on y observe une réorientation quasi isotrope des molécules, qui réduit à zéro le second moment intramoléculaire.¹ Il était donc intéressant de déterminer, par relaxation nucléaire, la vitesse de ce mouvement et son énergie d'activation, ainsi que de tenter de confirmer l'existence de réorientations ternaires précédemment supposées dans la phase intermédiaire.

II CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'échantillon (pureté 99,97%) est le même que celui précédemment utilisé pour l'étude en RMN large bande.

Le spectromètre RMN à impulsion a été construit par l'un de nous (TCN) au Laboratoire d'Electronique Fondamentale d'Orsay. Il fonctionne pour le proton à 25 MHz (electro-aimant de 5850 gauss). Les mesures ont été effectuées par la méthode classique des impulsions $180-90^\circ$ (méthode du τ nul). La bobine contenant l'échantillon est montée dans un blindage cylindrique lui-même placé dans un tube Dervar entre les pôles de l'électro-aimant. Le refroidissement est assuré par un courant d'azote produit par une ébullition réglable d'azote liquide. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple cuivre constantan placé contre la bobine dans le blindage. Un essai préliminaire a permis de vérifier par une mesure différentielle de température que le gradient entre le thermocouple et l'échantillon est inférieur à 1° quand on a attendu 30 minutes que l'équilibre thermique se réalise.

III RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs obtenues pour T_1 sont reproduites sur la Figure 1 en fonction de l'inverse de la température. En phase plastique I le signe de la variation indique qu'on est bien en présence d'un mouvement plus rapide que la fréquence de Larmor. C'est le cas inverse pour les deux autres phases. L'interaction dipolaire magnétique qui régit la relaxation est à la fois d'origine intra et intermoléculaire. Les temps de corrélation τ_c qu'on en déduira peuvent être considérés comme reflétant essentiellement le temps de corrélation monomoléculaire (temps de réorientation du 2e harmonique sphérique) si les mouvements des molécules sont couplés entre eux³; si les sauts orientationnels sont indépendants, le temps τ_c mesuré représente une

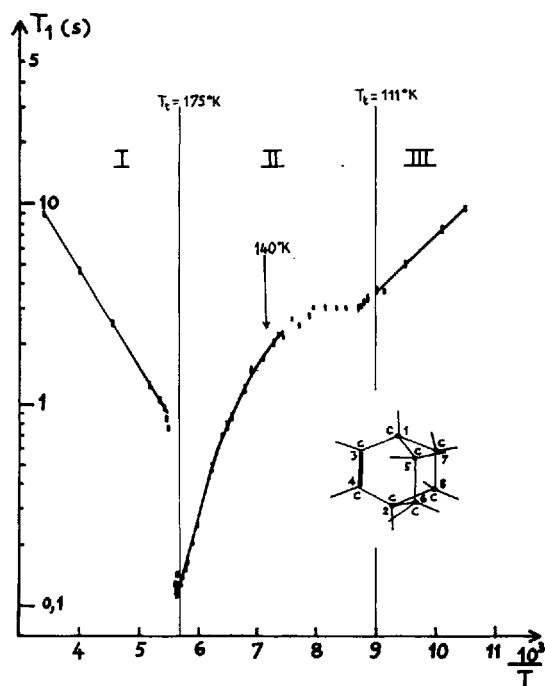


FIGURE 1 Bicyclo-2-2-2-Octene. Mesures à température croissante.

moyenne pondérée entre deux temps, l'un intramoléculaire, l'autre inter-moléculaire, qui ne diffèrent que d'un facteur deux³; on voit que même dans cette seconde hypothèse le τ_c mesuré constitue une bonne approximation des temps de réorientation individuels.

(a) Phase plastique

On est dans cette phase en régime de rétrécissement extrême, et, donc⁴:

$$1/T_1 = \frac{10}{3} \gamma^2 \Delta S_{\text{mod}} \tau_c$$

La partie du second moment réduite par le mouvement, ΔS_{mod} , vaut, d'après la référence,¹ $19,1 - 0,87 = 18,23$ gauss². Nous en déduisons:

$$\tau_c = 24 \text{ ps à } T = 182\text{K} \quad \text{et} \quad \tau_c = 2,5 \text{ ps à } 298\text{K}$$

On a plus généralement:

$$\tau_c = \tau_0 e^{H^*/RT}$$

où l'enthalpie d'activation H^* vaut 9,0 kJ/Mole et où le facteur preexponentiel τ_0 est égal à $6,5 \cdot 10^{-14}$ s.

(b) Phase intermédiaire II

La zone où la courbe $\log T_1$, en fonction de $1/T$ est linéaire dans cette phase correspond sensiblement à la zone de rétrécissement du second moment. Dans cette le mouvement de réorientation autour de l'axe pseudo ternaire, précédemment supposé, a déjà une vitesse de l'ordre de grandeur de la largeur de raie, mais reste inférieur à la fréquence de Larmor. On a alors⁴

$$1/T_1 = \frac{4}{3}\gamma^2 \Delta S_{\text{mod}}/(\omega^2 \tau_c)$$

On en tire, pour τ_c , une loi d'Arrhenius avec $H^* = 21$ kJ/mole et $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-14}$ s. On pourrait penser à relier le facteur preexponentiel τ_0 à la fréquence de libration des molécules dans le puits de potentiel qu'elles occupent entre les sauts orientationnels.^{5,6} Mais ceci consisterait à assimiler l'enthalpie d'activation pour les sauts à la barrière de potentiel, ce qui n'est pas légitime si cette dernière varie, même légèrement, avec la température. Cette question est évoquée plus en détail et illustrée numériquement dans la dernière section de la référence.⁶

Dans la partie basse température de la phase II la courbe s'incurve. Ceci peut être dû à l'influence d'un nouveau mouvement de basse fréquence, mouvement qui est peut être le même que celui que nous envisageons ci-dessous pour la phase III.

(c) Phase basse température III

Aucune transition thermodynamique n'ayant été observée dans cette phase entre les très basses températures et 111 K, il est probable qu'elle est ordonnée. Seuls des sauts entre orientations indiscernables seraient alors permis⁷ : il s'agirait de sauts de 180° autour de l'axe C_2 de la molécule. Ces rares sauts expliqueraient la décroissance de T_1 quand croît la température; la pente de la droite indique une énergie d'activation de 5,3 kJ/Mole. Le second moment modulé par ce mouvement étant purement intermoléculaire, et l'arrangement cristallographique des molécules étant inconnu, il serait illusoire d'essayer de pousser plus avant l'interprétation.

Remerciements

L'un des auteurs (CNT) remercie le Professeur Magat de l'avoir encouragé à entreprendre ce travail lorsqu'il était affecté dans son laboratoire.

References

1. I. Darmon et C. Brot, *Molec. Crystals*, **1**, 417 (1966).
2. E. F. Westrum, *J. Chim. Phys.*, **63**, 46 (1966).
3. J. E. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3575 (1965).

4. S. Albert, H. S. Gutowsky et J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2844 (1972).
5. H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Clarendon, Oxford (1958). (see Eq. 11-1).
6. C. Brot, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 319 (1969).
7. I. Darmon et C. Brot, *Molec. Crystals*, **2**, 301 (1967).