Quelques résultats théoriques sur l'étude par R.M.N. des fluides polyatomiques plans

P.H. Fries

► To cite this version:

P.H. Fries. Quelques résultats théoriques sur l'étude par R.M.N. des fluides polyatomiques plans. Journal de Physique Lettres, 1981, 42 (12), pp.257-261. 10.1051/jphyslet:019810042012025700 . jpa-00231922

HAL Id: jpa-00231922

<https://hal.science/jpa-00231922>

Submitted on 1 Jan 1981

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.

Classification

Physics Abstracts

68.45 — 76.60E — 82.65

Quelques résultats théoriques sur l'étude par R.M.N. des fluides polyatomiques plans

P. H. Fries

Laboratoire Interactions Hyperfines, Département de Recherche Fondamentale,
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F 38041 Grenoble Cedex, France.

(Reçu le 16 février 1981, accepté le 22 avril 1981)

Résumé. — On décrit l'ordre à courte distance et les mouvements moléculaires par divers modèles. Pour tester leur validité on étudie la relaxation dipolaire intermoléculaire. Dans le domaine $\omega\tau \ll 1$ on donne le comportement logarithmique exact des taux de relaxation en fonction de la fréquence. Pour toutes les valeurs de $\omega\tau$ on trouve que les taux de relaxation varient facilement d'un facteur 2 à 3 en fonction de l'ordre moléculaire local ou de l'excentricité des spins.

Abstract. — Short range order and molecular motions are described, using various models. In order to check their validity intermolecular dipolar relaxation is studied. The exact logarithmic behaviour for the frequency dependence of the relaxation rates has been calculated in the range $\omega\tau \ll 1$. For all $\omega\tau$ values it has been found that the relaxation rates can vary by a factor 2 or 3 as a function of the molecular local order or of the eccentricity of the spins.

1. Introduction. — Depuis la mise en évidence par Thomy et Duval [1] des changements de phases gaz-liquide-solide de la matière adsorbée à 2 dimensions, un grand nombre de techniques expérimentales ont apporté une compréhension toujours plus profonde des états de cette matière [2]. Ainsi, la R.M.N. et la diffusion quasi élastique des neutrons se complètent pour constituer un puissant moyen d'étude des mouvements moléculaires au sein des fluides adsorbés [3, 4].

Par ailleurs, il existe d'autres systèmes où les mouvements de translation des atomes sont tellement anisotropes qu'ils peuvent être considérés comme plans : c'est le cas, par exemple, des molécules d'ammoniac intercalées dans TaS_2 [5] ou des sels de graphite et d'acide nitrique dans lesquels les couches de HNO_3 sont séparées par des plans de carbone [6]. De nombreux renseignements sur les mouvements moléculaires dans ces systèmes peuvent s'obtenir, là aussi, par R.M.N.

Dans la section 2, on introduit les fonctions de corrélation de paire reflétant la structure locale du fluide. L'exposé des différents modèles de mouvements de translation relative et de rotation plane des molécules fait l'objet de la section 3. Dans la section 4 on présente les expressions des temps de relaxation dipolaire intermoléculaire pour des spins nucléaires identiques excentrés. Enfin, au cours de la section 5, on calcule explicitement les temps de relaxation

intermoléculaire et on discute l'influence sur leurs valeurs des différentes quantités intervenant dans les modèles.

2. Fonctions de corrélation de paire. — On étudie ici uniquement des fluides constitués de boules ou disques durs identiques de rayons a . Une grandeur caractéristique de la structure locale moyenne du milieu est alors la fonction de corrélation de paire ou distribution radiale $g(R)$ [7]. A 2 dimensions, désignant par n le nombre de molécules par unité de surface, la quantité $2\pi n R g(R) dR$ est égale au nombre moyen de molécules dont les centres se trouvent à une distance comprise entre R et $R + dR$ du centre d'une molécule de référence quelconque.

Dans un premier modèle on admet que pour deux molécules quelconques les autres molécules du fluide forment un milieu continu. La fonction de corrélation de paire $g_u(R)$ rend alors seulement compte de l'impénétrabilité des 2 molécules considérées et vaut 1 si $R \geq b = 2a$ et 0 sinon. b est la distance minimale d'approche entre les centres de 2 molécules.

Dans un second modèle plus réaliste on tient compte du volume fini de toutes les molécules du fluide. On utilise alors les distributions radiales $g_{\text{Ch}}(R)$ obtenues au moyen de la méthode de Monte-Carlo par Chae *et al.* [8] pour un liquide bidimensionnel de 208 disques durs. Les fonctions $g_{\text{Ch}}(R)$ dépendent notablement du

coefficient de remplissage de l'espace c défini par

$$c = n\pi \frac{b^2}{4}. \quad (1)$$

Ce coefficient est égal au quotient de la somme des aires occupées par les molécules situées sur la surface du substrat par l'aire de celui-ci. La fonction $g_u(R)$ est indépendante de c .

Disposant de descriptions de la structure locale moyenne des molécules dans un fluide plan on se propose maintenant de présenter des modèles de translation relative qui préservent cette structure au cours du temps.

3. Modèles de mouvements moléculaires. — De même que pour l'ordre moléculaire moyen local défini par $g(R)$ on adopte une description statistique du mouvement de translation relative des molécules. On introduit pour cela la probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ de trouver les centres des molécules distants de $\mathbf{R}$ à l'instant t sachant qu'ils étaient éloignés de $\mathbf{R}_0$ à l'instant initial 0. Afin que la distribution relative des molécules donnée par $\int g(R_0) \rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t) d^3\mathbf{R}_0$ soit stationnaire et égale à sa valeur d'équilibre $g(R)$, il suffit que la probabilité conditionnelle satisfasse au principe du bilan détaillé [9, 10].

On suppose désormais cette condition réalisée. De plus, admettant que la translation relative des molécules s'effectue par une suite de déplacements ou sauts aléatoires infiniment petits on se restreint à la classe des mouvements diffusionnels de translation. Dans ce cas, une généralisation aisée [11] des résultats connus dans le cas de la diffusion translationnelle à 3 dimensions [9, 10] montre que la probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ est solution d'une équation généralisée de diffusion (équation de Smoluchowski).

Désignant par D le coefficient de diffusion translationnelle relative des molécules, on introduit le temps de corrélation translationnelle

$$\tau = \frac{b^2}{D} \quad (2)$$

qui caractérise la vitesse de diffusion et donne une mesure de la durée nécessaire pour que 2 molécules initialement en contact s'éloignent d'une distance de l'ordre de quelques diamètres moléculaires.

Une représentation complète de la dynamique des molécules polyatomiques demande à connaître leurs mouvements de translation, mais aussi de réorientation. On admet, en première approximation, que le mouvement de réorientation est une rotation diffusionnelle plane, de coefficient D^r , autour d'un axe perpendiculaire au plan du substrat sur lequel le fluide a été déposé. Les résultats donnés par la relaxation intermoléculaire en R.M.N. correspondent à une telle hypothèse si le temps moyen nécessaire à un demi-tour des molécules autour d'un axe parallèle au

plan du substrat est long devant le temps de corrélation translationnelle τ . On suppose enfin l'indépendance stochastique entre les différents mouvements de translation et de réorientation pour les molécules globulaires considérées [12].

Il faut maintenant choisir parmi les modèles proposés d'ordre local et de dynamique celui qui décrit au mieux la situation microscopique dans un fluide plan donné. Pour des molécules portant des spins nucléaires un tel choix peut se fonder sur la relaxation par couplage dipolaire intermoléculaire.

4. Relaxation intermoléculaire de spins nucléaires identiques excentrés. — On considère des spins nucléaires identiques I et S portés par des molécules $\mathcal{M}_I$ et $\mathcal{M}_S$ du fluide. On suppose que ces spins, de rapports gyromagnétiques $\gamma_I = \gamma_S$, sont placés dans un champ magnétique directeur $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}_1$ dirigé selon l'axe $\mathbf{k}_1$ du trièdre du laboratoire $(\mathbf{i}_1, \mathbf{j}_1, \mathbf{k}_1)$. On désigne par $\omega_I = \omega_S$ leurs pulsations de Larmor. Soient P le plan formé par le fluide et $\mathbf{k}$ un vecteur unitaire normal à ce plan. On définit 2 vecteurs orthonormés $\mathbf{i}$ et $\mathbf{j}$ parallèles au plan P et tels que le trièdre $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$, bien adapté à la description des mouvements moléculaires bidimensionnels, soit direct.

Soient $\mathbf{R}$ le vecteur joignant les centres O_I et O_S des molécules de rayon a et ρ_I, ρ_S les rayons vecteurs de même longueur ρ qui définissent la position des spins I et S par rapport au centre de leurs molécules respectives (voir Fig. 1). Le vecteur $\mathbf{r}$ qui relie les spins I et S peut s'écrire :

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \rho_S - \rho_I. \quad (3)$$

Fig. 1. — Paramètres caractéristiques de l'interaction dipolaire intermoléculaire entre les spins I et S ($\rho_I = \rho_S = \rho$).

[Characteristic parameters of the intermolecular dipolar interaction between the spins I and S ($\rho_I = \rho_S = \rho$).]

On note respectivement par r, θ_1, φ_1 et r, θ, φ les coordonnées sphériques du vecteur $\mathbf{r}$ dans les repères $(\mathbf{i}_1, \mathbf{j}_1, \mathbf{k}_1)$ et $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$.

On sait [13] que les taux de relaxation par couplage magnétique s'expriment comme une combinaison linéaire des densités spectrales des fonctions de corrélation des fonctions aléatoires $r^{-3} Y_{2,q}(\theta_1, \varphi_1)$. Si on exprime ces fonctions définies dans le trièdre du laboratoire à l'aide des harmoniques sphériques $Y_{2,m}(\theta, \varphi)$

calculées dans le trièdre ($\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$) on montre aisément [6] que les taux de relaxation transversale $1/T_2$ et longitudinale $1/T_1$ s'écrivent :

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_a + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{na} \quad (4a)$$

avec

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_a = \frac{3}{8} \gamma_I^4 k^2 I(I+1) \left[\frac{1}{4} (3 \cos^2 \beta - 1)^2 j^{(0)}(0) + \frac{9}{8} \sin^4 \beta j^{(2)}(0) \right], \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_2}\right)_{na} = \frac{3}{8} \gamma_I^4 k^2 I(I+1) & \left[\frac{5}{2} \sin^2 \beta \cos^2 \beta j^{(0)}(\omega_I) + \frac{5}{2} \sin^2 \beta \left(\sin^4 \frac{\beta}{2} + \cos^4 \frac{\beta}{2} \right) j^{(2)}(\omega_I) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \sin^4 \beta j^{(0)}(2\omega_I) + \left(\sin^8 \frac{\beta}{2} + \cos^8 \frac{\beta}{2} \right) j^{(2)}(2\omega_I) \right] \end{aligned} \quad (4c)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \gamma_I^4 k^2 I(I+1) & \left[\sin^2 \beta \cos^2 \beta j^{(0)}(\omega_I) + \sin^2 \beta \left(\sin^4 \frac{\beta}{2} + \cos^4 \frac{\beta}{2} \right) j^{(2)}(\omega_I) + \right. \\ & \left. + \sin^4 \beta j^{(0)}(2\omega_I) + 4 \left(\sin^8 \frac{\beta}{2} + \cos^8 \frac{\beta}{2} \right) j^{(2)}(2\omega_I) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Le paramètre β est l'angle $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k})$ entre le champ $\mathbf{H}_0$ et la direction $\mathbf{k}$ normale au plan du fluide. Les fonctions $j^{(n)}(\omega)$ sont les densités spectrales des fonctions de corrélation $g^{(n)}(t)$ des fonctions aléatoires

$$f^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}}{r^3} \quad (6)$$

de la position relative $\mathbf{r}$ des spins en interaction.

Pour obtenir la forme générale des densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ on procède comme dans le cas à 3 dimensions [14]. On développe les fonctions $f^{(n)}$ en série de puissances de (ρ/R) , rapport de la distance ρ entre le centre d'une molécule et le spin étudié par la distance R entre les centres des deux molécules considérées. Après un long calcul [11], rendu quelque peu délicat par l'anisotropie des mouvements, on trouve que les densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ se mettent sous la forme d'une série de puissances du paramètre d'excentricité $(\rho/a)^2$:

$$j^{(n)}(\omega) = \frac{N_S \tau}{\pi b^4} \bar{j}^{(n)}(\omega\tau) \quad (7a)$$

où N_S est la densité numérique des spins S et $\bar{j}^{(n)}(\omega\tau)$ une densité spectrale sans dimension définie par

$$\bar{j}^{(n)}(\omega\tau) = \bar{J}^{(n)}(\omega\tau) \left[1 + \sum_{L=1}^{\infty} C_L(\omega\tau, D^r \tau) \left(\frac{\rho}{a} \right)^{2L} \right].$$

Pour des spins centrés ($\rho = 0$) les fonctions $\bar{j}^{(n)}(\omega\tau)$ se réduisent aux termes $\bar{J}^{(n)}(\omega\tau)$ indépendants de la rotation des molécules caractérisée par le coefficient de diffusion D^r .

Soient R, Θ, Φ les coordonnées sphériques de la position relative $\mathbf{R}$ des centres des molécules $\mathcal{M}_I$ et $\mathcal{M}_S$. Les quantités $\bar{J}^{(n)}(\omega\tau)$ et $\bar{J}^{(n)}(\omega\tau) C_L(\omega\tau, D^r \tau)$ s'obtiennent à partir de combinaisons linéaires de fonctions de transcorrélation des fonctions aléatoires

$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}}{R^q}$ avec p, q entiers. Ces quantités sont donc liées à l'évolution au cours du temps de la position relative des molécules. Il faut néanmoins souligner que la dynamique des mouvements de translation et de rotation apparaît uniquement dans les arguments $\omega\tau$ et $D^r \tau$ des fonctions $\bar{J}^{(n)}(\omega\tau)$.

On va maintenant examiner les valeurs des densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ et des taux de relaxation dans le cadre des modèles introduits.

5. Résultats explicites. — Le calcul des densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ est, en plus complexe, analogue à celui effectué dans le cas des liquides à 3 dimensions [9, 10] et fera l'objet d'un exposé détaillé [11].

Si la distribution radiale est uniforme, égale à $g_u(R)$, on sait évaluer le comportement analytique rigoureux des fonctions $j^{(n)}(\omega)$ dans le domaine des basses fréquences $\omega\tau \ll 1$ et des hautes fréquences $\omega\tau \gg 1$. Par exemple, pour des spins centrés, on a trouvé que les densités spectrales $j^{(n)}(\omega) = J^{(n)}(\omega)$ s'écrivent :

(i) pour $\omega\tau \ll 1$,

$$\begin{aligned} (7b) \quad J^{(0)}(\omega) &= \frac{N_S \tau}{\pi b^4} \left[-\frac{1}{2} \ln(\omega\tau) - 1,384 + \right. \\ & \quad \left. + O((\omega\tau)^{1/2} \ln(\omega\tau)) \right], \end{aligned}$$

$$J^{(2)}(\omega) = \frac{N_S \tau}{\pi b^4} \left[\frac{1}{9} + O((\omega\tau)^{1/2}) \right]; \quad (8a)$$

(ii) pour $\omega\tau \gg 1$,

$$j^{(0)}(\omega) = \frac{N_s \tau}{\pi b^4} \frac{3}{2} \frac{1}{(\omega\tau)^2} \times \left[1 - 3\sqrt{2} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}} + O\left(\frac{1}{(\omega\tau)^{3/2}}\right) \right],$$

$$j^{(2)}(\omega) = \frac{N_s \tau}{\pi b^4} \frac{13}{6} \frac{1}{(\omega\tau)^2} \times \left[1 - \frac{27\sqrt{2}}{13} \frac{1}{(\omega\tau)^{1/2}} + O\left(\frac{1}{(\omega\tau)^{3/2}}\right) \right]. \quad (8b)$$

Plus généralement, on a évalué numériquement les fonctions $j^{(n)}(\omega)$ par une méthode aux différences finies.

Sur les figures 2a et 2b on a représenté les densités spectrales sans dimension $\bar{j}^{(n)}(\omega\tau) = \frac{\pi b^4}{N_s \tau} j^{(n)}(\omega)$ calculées pour des spins centrés et d'excentricité $(\rho/a)^2 = 0,5$. Un tel ordre de grandeur de l'excentricité se rencontre couramment, par exemple, dans les cas du benzène et du néopentane. On a aussi admis que la rotation diffusionnelle vérifiait $D^* \tau = 2$, hypothèse possible dans le cas d'une translation rapide [3]. Aux basses fréquences $\omega\tau \ll 1$, les comportements des fonctions $j^{(0)}(\omega)$ et $j^{(2)}(\omega)$ sont très différents (voir Fig. 2a) : $j^{(0)}(\omega)$ diverge logarithmiquement alors que $j^{(2)}(\omega)$ tend vers une constante finie. En effet, la corrélation entre les valeurs de la fonction $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r^3}$ décroît lentement vu les longues durées nécessaires à une importante variation de la distance aléatoire r entre les spins. Cette lente décroissance temporelle de la fonction de corrélation $g^{(0)}(t)$ se traduit par une divergence aux basses fréquences de sa transformée de Fourier $j^{(0)}(\omega)$. Par contre, le facteur angulaire de la fonction aléatoire $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{2i\varphi}}{r^3}$ assure, comme à 3 dimensions, une décorrélation rapide. La décroissance temporelle de $g^{(2)}(t)$ est alors assez prononcée pour que $j^{(2)}(\omega)$ ait une valeur finie à fréquence nulle.

De nombreuses mesures des temps de relaxation intermoléculaire ont déjà été réalisées en fonction de la fréquence pour divers fluides plans [3, 6, 15]. Lorsque $\omega \rightarrow 0$, elles s'interprètent bien dans l'hypothèse d'une divergence logarithmique de $j^{(0)}(\omega)$. Dans le cas de la distribution radiale uniforme $g_u(R)$, Avogadro et Villa [6], résolvant de façon approchée l'équation usuelle de diffusion, ont prédit une telle divergence. En effet, comme l'a montré Sholl [16], on peut obtenir une divergence logarithmique de $j^{(0)}(\omega)$ si l'on suppose l'égalité, pour les petites valeurs de q et ω , entre la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ et celle de la loi usuelle de diffusion

$$\frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2}{4Dt}\right).$$

Fig. 2. — Comportement des densités spectrales $j^{(0)}(\omega)$ (---) et $j^{(2)}(\omega)$ (—) en fonction de la pulsation réduite $\omega\tau$ pour des spins centrés (c) et excentrés (e) d'excentricité $(\rho/a)^2 = 0,5$. a) Distribution radiale de Chae *et al.* avec un coefficient de remplissage $c = 0,3628$. b) Distribution radiale uniforme (u) et distribution de Chae *et al.* avec $c = 0,5441$.

[Behaviour of the spectral densities $j^{(0)}(\omega)$ (---) and $j^{(2)}(\omega)$ (—) vs. reduced frequency $\omega\tau$ for centre (c) and off-centre (e) spins with an eccentricity $(\rho/a)^2 = 0.5$. a) Radial distribution of Chae *et al.* with a packing fraction $c = 0.3628$. b) Uniform radial distribution (u) and distribution of Chae *et al.* with $c = 0.5441$.]

Pour tous les modèles proposés on a calculé ici les fonctions $j^{(n)}(\omega)$ en résolvant correctement les équations de diffusion gouvernant les mouvements moléculaires. Dans le cas de la distribution radiale uniforme $g_u(R)$ le comportement aux basses fréquences de $j^{(0)}(\omega)$ est rigoureux (8a). Pour toute autre distribution radiale il peut être considéré comme exact à la préci-

sion des calculs numériques, choisie de l'ordre de 1 à 2 % dans cet article.

On suppose maintenant la fréquence de Larmor fixée. Quand on remplace la distribution radiale uniforme $g_u(R)$ par la distribution $g_{ch}(c = 0,5441; R)$ on a trouvé un accroissement de 200 à 300 % des valeurs des $j^{(n)}(\omega)$ (voir Fig. 2b pour $j^{(0)}(\omega)$). De plus, les valeurs des $j^{(n)}(\omega)$ pour les spins excentrés sont doublées, ou même triplées, par rapport au cas des spins centrés (voir Figs. 2a et 2b). Cet effet d'excentricité est aussi plus notable avec la distribution $g_{ch}(c = 0,5441; R)$ qu'avec la distribution $g_u(R)$ (voir Fig. 2b). Ces importantes variations des valeurs des densités spectrales s'expliquent, chaque fois, par une augmentation relative du couplage dipolaire magnétique intermoléculaire. En effet, pour des molécules en contact ($R = b$) les valeurs $g_{ch}(c, b)$ des distributions calculées par Chae *et al.* croissent avec c et sont supérieures à $g_u(b) = 1$. Ce fait, de même que l'excentricité, favorise le rapprochement des spins, donc augmente l'importance de leur couplage dipolaire.

On doit aussi noter que les effets de la corrélation de paire ou de l'excentricité des spins sont facilement 5 à 10 fois plus importants si les molécules forment un fluide plan que si elles constituent un liquide à 3 dimensions [9, 17]. Deux raisons complémentaires permettent d'expliquer cette influence de la dimension : (i) soient R_1 et R_2 , 2 longueurs telles que $b < R_1 < R_2$. L'importance relative des couples de molécules distantes de $R < R_1$ par rapport à ceux où elles sont éloignées de $R < R_2$ est, grossièrement, en $(R_1/R_2)^2$ et $(R_1/R_2)^3$ à 2 et 3 dimensions respectivement. On a donc, à 2 dimensions, une plus grande influence des situations où la proximité des molécules favorise les

effets liés à la non-uniformité de la distribution radiale et à l'excentricité des spins ; (ii) si l'on admet que les résultats sur les marches aléatoires [18] sont encore vrais ici, le mouvement de translation est « récurrent » à 2 dimensions. Les situations, où les molécules sont proches, se trouvent, là-encore, favorisées par rapport au cas tridimensionnel.

Enfin, d'après (4b) et (4c), (5), (i) la largeur de raie adiabatique $(1/T_2)_a$ est infinie sauf pour $\beta = 54^\circ 44'$, (ii) la largeur de raie non adiabatique $(1/T_2)_{na}$ et $(1/T_1)$ divergent logarithmiquement à basses fréquences, plus ou moins rapidement suivant l'orientation β du plan du fluide par rapport au champ H_0 . Il faut souligner ici que cette divergence logarithmique des taux de relaxation repose sur l'hypothèse d'un fluide plan infini. Les valeurs expérimentales possibles de la largeur de raie adiabatique, très grandes, mais néanmoins finies, pourront donc mesurer les défauts de planitude.

6. Conclusion. — En R.M.N., les taux de relaxation se mesurent couramment avec une précision de 5 à 10 %. Leurs valeurs expérimentales peuvent donc être notablement modifiées par les effets de distribution radiale ou d'excentricité des spins [17] qu'il faut prendre en compte dans toute recherche du modèle décrivant au mieux l'ordre local et la dynamique moléculaire d'un fluide donné.

Remerciements. — E. Belorizky et J. Rosset sont vivement remerciés d'avoir vérifié certains calculs ou commenté ce texte.

Bibliographie

- [1] THOMY, A., DUVAL, X., *J. Chim. Phys.* **66** (1969) 1966.
- [2] *Phases Bidimensionnelles adsorbées*, Eds. M. Bienfait et J. Suzanne, *J. Physique Colloq.* C4 (1977).
- [3] TABONY, J., WHITE, J. W., *Mol. Phys.* **40** (1980) 1209.
- [4] COULOMB, J. P., BIENFAIT, M. et THOREL, P., *J. Physique*, à paraître.
- [5] SILBERNAGEL, B. G. et GAMBLE, F. R., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1436.
- [6] AVOGADRO, A. et VILLA, M., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2359.
- [7] BARKER, J. et HENDERSON, D., *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 587.
- [8] CHAE, D. G., REE, F. H. et REE, T., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 1581.
- [9] FRIES, P. et BELORIZKY, E., *J. Physique* **39** (1978) 1263.
- [10] AYANT, Y., BELORIZKY, E., ALIZON, J. et GALLICE, J., *J. Physique* **36** (1975) 991.
- [11] FRIES, P., à paraître.
- [12] ASSINK, R. A., DE ZWAAN, J. et JONAS, J., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 4975.
- [13] ABRAGAM, A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire* (P.U.F. Paris) 1961.
- [14] AYANT, Y., BELORIZKY, E., FRIES, P. et ROSSET, J., *J. Physique* **38** (1977) 325.
- [15] KLEINBERG, R. L. and SILBERNAGEL, B. G., *Solid State Commun.* **33** (1980) 867.
- [16] SHOLL, C. A., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **14** (1981) 447.
- [17] ALBRAND, J. P., TAIEB, M. C., FRIES, P. et BELORIZKY, E., *J. Chem. Phys.*, à paraître.
- [18] GUIVARC'H, Y., KEANE, M., ROYNETTE, B., *Marches Aléatoires sur les Groupes de Lie* (Springer-Verlag, Berlin) 1977.