Classification

Physics Abstracts

68.45 — 76.60E — 82.65

Etude par R.M.N. d'un fluide polyatomique physisorbé

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 25 mai 1981, accepté le 12 octobre 1981)

Résumé. — On considère des molécules polyatomiques identiques en mouvement à la surface d'un grain adsorbant quasi sphérique. On décrit leur translation par un modèle nouveau de sauts aléatoires. On tient compte localement de l'ordre moléculaire et, à plus grandes distances, de la taille finie du grain. On étudie la relaxation longitudinale dipolaire intermoléculaire en incluant aussi les effets combinés d'excentricité des spins et de rotation des molécules. On dépeint le comportement possible d'une couche de néopentane adsorbé sur du graphon.

Abstract. — We consider identical polyatomic molecules in motion on the surface of an almost spherical adsorbing bead. Their translation is described using a new model of random jumps. We take into account the molecular order locally and the finite bead size at larger distances. The longitudinal intermolecular relaxation is studied, including the combined effects of the eccentricity of the spin carrying nuclei and of the rotation of the molecules. The possible behaviour of a layer of neopentane adsorbed on graphon is depicted.

1. **Introduction.** — Ces dernières années ont vu grandir l'intérêt porté à la matière adsorbée [1]. Ainsi, White *et al.* ont abondamment étudié des corps aussi variés que l'ammoniac [2], l'eau [3], le benzène [4] ou le néopentane [5] physisorbés sur des substrats comme l'iodure d'argent ou les noirs de carbone hautement graphité [6, 7]. Ces noirs de carbone se présentent comme des grains polyédriques quasi sphériques dont le diamètre vaut quelques centaines d'angströms et dont les faces ont la structure hexagonale des plans de graphite. Ces substrats joignent deux avantages : d'une part, ils sont sous forme pulvérulente, donc possèdent une grande aire spécifique d'adsorption ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) ; d'autre part, ils ont la surface propre et plane du graphite sur laquelle les molécules peuvent se distribuer de manière uniforme [7]. On se limite ici à de tels substrats où la matière adsorbée peut former un fluide réellement bidimensionnel, c'est-à-dire localement plan à l'échelle moléculaire. Contrairement à Gradsztajn *et al.* qui ont étudié l'adsorption par des noirs de carbone non ou mal graphité [8, 9], on néglige donc toute adsorption par porosité, cas où les molécules forment dans les pores du substrat un milieu de dimension mal définie.

L'une des techniques les plus utiles pour analyser la dynamique moléculaire est probablement la R.M.N.

Ainsi, dans un travail fondamental, Avogadro et Villa [10] ont calculé les temps de relaxation dipolaire intermoléculaire pour des spins diffusant dans un plan. Dans le cas des protons d'acide nitrique intercalé dans TaS_2 , ils ont vérifié que leur formalisme prévoyait, et la dépendance correcte des temps de relaxation en fonction de l'orientation des feuillets du substrat, et le comportement logarithmique de $1/T_1$ et $1/T_{1\rho}$ aux basses fréquences. Plus récemment, Cowan [11] a exposé en détail la théorie de la relaxation magnétique nucléaire dans le cas des mouvements diffusionnels plans, analysant spécialement le délicat problème de la relaxation transverse. Enfin, Sholl [12] a montré qu'une divergence logarithmique de $1/T_1$ et $1/T_{1\rho}$ aux basses fréquences existe pour tous les systèmes où les spins ont un mouvement relatif plan décrit par la loi de diffusion usuelle aux grands temps et aux grandes distances.

Malheureusement, l'ensemble des modèles de mouvements moléculaires translationnels proposés jusqu'à présent, négligent, soit l'ordre moléculaire local moyen existant au sein du fluide bidimensionnel, soit, pour le moins, le caractère stationnaire de cette structure locale. Ils se placent aussi toujours dans le cadre restreint de liquides où les mouvements de translation s'effectuent par sauts aléatoires infiniment petits ou très grands à l'échelle moléculaire [13, 14].

Ils ne permettent donc qu'une analyse approximative de la structure et de la dynamique moléculaires locales.

On ne s'intéresse ici qu'aux fluides physisorbés dont les isothermes d'adsorption, de type II, indiquent la tendance à mouiller la surface, donc à former un milieu localement plan. On suppose un recouvrement du substrat inférieur à 1 monocouche ou de cet ordre.

Dans la section 2, on présente une analyse des mouvements moléculaires de translation sur un grain polyédrique quasi sphérique. On introduit alors les grandeurs qui, associées à ces mouvements, déterminent la relaxation dipolaire intermoléculaire. Puis, on donne le temps de relaxation longitudinale pour des spins identiques. La section 3 fait l'objet de l'étude de la structure et de la dynamique locales dans un fluide bidimensionnel. On y expose un nouveau modèle de translation relative des molécules par sauts aléatoires de longueur finie. Ce modèle, non seulement tient compte de l'existence de l'ordre moléculaire local au sein du fluide, mais encore préserve cet ordre au cours du temps. Il s'applique aussi au cas général des molécules polyatomiques où les spins sont excentrés. Enfin, on vérifie dans la section 4 que le modèle proposé est compatible avec les données expérimentales dans le néopentane adsorbé sur du graphon [5] dont le comportement est précisé.

2. Relaxation longitudinale dipolaire intermoléculaire. — On considère des spins nucléaires identiques I et S portés par des molécules identiques $\mathcal{M}_I$ et $\mathcal{M}_S$ en forme de boules ou de disques durs de rayon a (voir Fig. 1). 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 $\mathbf{R}$ le vecteur joignant les centres O_I et O_S des molécules 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. Le vecteur $\mathbf{r}$ qui relie les spins I et S peut s'écrire :

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \rho_S - \rho_I. \quad (1)$$

Notons r, θ_1, φ_1 ses coordonnées sphériques dans le repère du laboratoire. L'hamiltonien d'interaction dipolaire magnétique H_d entre les spins considérés vaut :

$$H_d = -\hbar^2 \gamma_I \gamma_S \frac{1}{r^3} \sqrt{\frac{6}{5\pi}} \sum_{q=-2}^{+2} (-)^q Y_{2,-q}(\theta_1, \varphi_1) A^{(q)} \quad (2)$$

où les opérateurs $A^{(q)}$ ($q = -2, \dots, +2$) sont les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre 2 agissant seulement dans l'espace des états de spin [15, 16].

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 ($\rho_I = \rho_S = \rho$).]

La relaxation des spins I et S dépend de leur position relative initiale et de son mouvement aléatoire au cours du temps. Ce mouvement résulte de la translation relative des molécules $\mathcal{M}_I$ et $\mathcal{M}_S$ ainsi que de leurs rotations sur elles-mêmes lorsque les spins sont excentrés. Admettant l'indépendance stochastique de ces 3 mouvements, intéressons-nous d'abord à la translation relative des molécules.

On se place dans le cas usuel où le diamètre b des molécules est très inférieur au rayon moyen R_G du grain polyédrique considéré de centre O_G . Vu la décroissance rapide en $1/r^3$ du couplage dipolaire intermoléculaire, les molécules $\mathcal{M}_S$ portant les spins S en interaction effective avec le spin I considéré, se trouvent sur une calotte sphérique, de faible dimension par rapport à celle du grain. On considère donc 2 molécules proches $\mathcal{M}_I$ et $\mathcal{M}_S$. On s'intéresse à leurs mouvements translationnels sur des distances grandes par rapport à leur diamètre b , mais néanmoins petites par rapport au rayon du grain. Leurs mouvements sont approximativement plans, stochastiquement indépendants et donnés par la loi de diffusion usuelle

$\frac{1}{4\pi D_a t} \exp\left(-\frac{(\mathbf{R}_{\mathcal{M}} - \mathbf{R}_{\mathcal{M}0})^2}{4 D_a t}\right)$ où D_a est la constante de diffusion absolue. Le centre de gravité C des 2 molécules et leur position relative $\mathbf{R}$ ont alors, eux aussi, des mouvements diffusionnels indépendants, caractérisés respectivement par la constante de diffusion barycentrique $D_a/2$ et relative $D = 2 D_a$ [17]. La constante de diffusion barycentrique $D_a/2$ mesure la vitesse de diffusion du groupe des 2 molécules.

Soit P le plan passant par les centres des 2 molécules et orthogonal au vecteur $\mathbf{O}_G C$. On désigne par α, β l'azimut et la colatitude du vecteur unitaire $\mathbf{k} = \mathbf{O}_G C / O_G C$ qui définit l'orientation de P . On introduit enfin deux vecteurs orthonormés $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ parallèles à P , orientés de sorte que le trièdre $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ soit direct et possède, par rapport au repère du laboratoire, des angles d'Euler α, β et γ avec $\gamma = 0$. La vitesse de réorientation diffusionnelle du plan P est donnée par $\frac{D_a}{2 R_G^2}$. En résumé, le mouvement translationnel relatif d'une paire de molécules proches l'une de l'autre

s'effectue, en première approximation, dans un plan qui se réoriente aléatoirement avec la vitesse diffusionnelle $\frac{D_a}{2R_G^2}$.

Précisons la structure et la dynamique locales du fluide formé par les molécules adsorbées. Vu la planitude de ce fluide à l'échelle moléculaire, on suppose que son ordre local est donné par une fonction de corrélation de paire ou distribution radiale $g(R)$ [18-20] identique à celle qu'il aurait s'il formait un milieu plan infini. On admet aussi le caractère plan du mouvement aléatoire de translation relative des molécules. On décrit ce mouvement au moyen de la probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ de trouver 2 molécules distantes de $\mathbf{R}$ à l'instant t sachant qu'elles étaient éloignées de $\mathbf{R}_0$ à l'instant initial.

Lorsque les spins sont excentrés, leur relaxation dépend aussi des mouvements de rotation des molécules. On suppose ici que chaque molécule a un mouvement aléatoire de rotation plane autour d'un axe perpendiculaire à P , c'est-à-dire à la portion de surface du grain où elle se trouve [20].

Exposons, à présent, le formalisme mathématique approprié à l'étude de la relaxation dipolaire intermoléculaire quand le mouvement relatif des spins s'effectue dans un plan qui se réoriente aléatoirement

avec la vitesse diffusionnelle $\frac{D_a}{2R_G^2}$.

Soient $r, \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi$ les coordonnées sphériques dans le repère (i, j, k) du vecteur $\mathbf{r}$ joignant les spins I et S . Utilisant la formule de rotation [16], les harmoniques sphériques $Y_{2,m}(\theta, \varphi)$ s'écrivent :

$$Y_{2,m}(\theta, \varphi) = \sum_{m'=-2,0,2} Y_{2,m'}\left(\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi\right) \times (-)^{m-m'} R_{-m,-m'}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma = 0), \quad (3)$$

où les quantités $R_{-m,-m'}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma = 0)$ sont les éléments de la matrice de rotation $R^{(2)}$. Les fonctions aléatoires $\frac{1}{r^3} Y_{2,m}(\theta, \varphi)$ gouvernant la relaxation apparaissent comme la somme de produits d'une expression $\frac{1}{r^3} Y_{2,m'}\left(\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi\right)$ dépendant uniquement du mouvement relatif plan des spins par une quantité $R_{-m,-m'}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma = 0)$, fonction seulement de l'orientation (α, β) du plan où diffusent les spins.

Soient $\tilde{g}^{(n)}(\sigma)$ les transformées de Laplace des fonctions de corrélation $g^{(n)}(t)$ des fonctions aléatoires

$$f^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{i\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}}{r^3} \quad (4)$$

de la position relative $\mathbf{r}$ des spins en interaction. Un calcul direct [17] montre que le taux de relaxation

$1/T_1$ s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \gamma_I^4 h^2 I(I+1) \left[\frac{2}{15} j^{(0)}(\omega_I) + \frac{2}{5} j^{(2)}(\omega_I) + \frac{8}{15} j^{(0)}(2\omega_I) + \frac{8}{5} j^{(2)}(2\omega_I) \right], \quad (5a)$$

où les densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ sont définies par :

$$j^{(n)}(\omega) \equiv \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\tilde{g}^{(n)}\left(i\omega + \frac{1}{\tau_G}\right) \right]. \quad (5b)$$

$\frac{1}{\tau_G} = \frac{3D_a}{R_G^2}$ est le temps de corrélation rotationnelle du plan de diffusion des molécules. La rotation de ce plan entraîne, en fait, l'apparition dans l'expression (5a) d'une somme de fonctions $j^{(2)}$ dépendant différemment de $\frac{1}{\tau_G}$. La lente variation de $j^{(2)}(\omega)$ en $\omega = 0$ [20] rend cette dépendance négligeable.

Pour évaluer explicitement les fonctions $j^{(n)}$ il faut choisir un modèle précis de structure et de dynamique moléculaires locales.

3. Structure et dynamique locales. — 3.1 ORDRE LOCAL. — Dans le cas du néopentane adsorbé sur du noir de charbon graphité, Avgul *et al.* [21] ont montré que la méthode de B.E.T., basée sur l'étude des isothermes d'adsorption, prévoit une aire moyenne disponible par molécule égale à 41 Å. Ces auteurs ont aussi vérifié que cette aire est suffisante pour permettre la rotation libre de chaque molécule. D'autre part, Tabony et White [5], analysant le déplacement chimique des protons, ont admis que les molécules d'une monocouche de néopentane possèdent, en d'égales proportions, 3 groupes méthyles, soit en contact avec le substrat (position tripode vers le bas), soit pointant dans la direction opposée (position tripode vers le haut).

On suppose que chaque molécule a suffisamment de place pour tourner librement. Un simple examen de modèles moléculaires compacts conduit alors à un rayon moléculaire effectif a de 3,25 Å. Soient n le nombre de molécules par unité de surface et $b = 2a$ la distance minimale d'approche entre les centres des molécules. Le coefficient de remplissage de l'espace $c = n\pi \frac{b^2}{4}$ a la valeur élevée 0,80.

De manière générale, on considère désormais des fluides plans denses possédant une valeur élevée de c . Ceci suggère un ordre moléculaire local proche de celui de disques durs empilés selon la structure plane hexagonale compacte où $c = 0,9069$. Plus précisément, étant donnée une molécule de référence arbitraire, soit un réseau hexagonal plan dont l'origine se trouve au centre de cette molécule. On choisit le paramètre de maille a_H tel que le rapport de l'aire πa^2

occupée par une molécule par l'aire $A_{ws} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_H^2$ de la cellule unité de Wigner-Seitz soit égal au coefficient de remplissage c . A chaque noeud, centre d'une maille élémentaire en nid d'abeille, on peut associer une molécule. La densité n vaut $1/A_{ws}$.

Considérons alors les N_l molécules situées approximativement aux N_l noeuds se trouvant à une distance l de l'origine. On admet que ces molécules sont distribuées selon la loi

$$P_l(R) \equiv \frac{1}{I_l} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_l} \frac{1}{2\pi R} \exp\left(-\frac{(R-l)^2}{2\sigma_l^2}\right) \quad (6)$$

où I_l est une constante de normalisation et $\sigma_l = \frac{l}{a_H}(a_H - b)$ un coefficient de dispersion. La distance $a_H - b$ mesure l'espace libre offert à une molécule dans une cellule unité, $\frac{l}{a_H}$ est le nombre de cellules se trouvant entre l'origine et l'un des N_l noeuds. La distribution radiale $g_H(R)$ vaut :

$$g_H(R) = \frac{1}{n} \sum_l N_l P_l(R). \quad (7)$$

Une telle fonction $g_H(R)$ est continue, possède des maxima en position de premier et second voisins, tend vers 1 aux grandes distances R . Elle peut donc représenter l'ordre local du fluide, ce que l'on suppose par la suite.

3.2 DYNAMIQUE TRANSLATIONNELLE. — La description de la dynamique translationnelle repose sur la probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ que l'on suppose satisfaire au principe du bilan détaillé [19, 20]. On admet que le mouvement de translation absolue de chaque molécule se réalise par une suite de sauts aléatoires [22] dont le nombre, entre les instants 0 et t , est donné par une loi de Poisson de fréquence λ . Soit $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ la probabilité que la position relative des 2 molécules passe de $\mathbf{R}_0$ à $\mathbf{R}$ lors d'un saut. La probabilité conditionnelle $\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t)$ vaut :

$$\rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2\lambda t} \frac{(2\lambda t)^n}{n!} P_n(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) \quad (8a)$$

avec

$$P_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \quad (8b)$$

$$P_n(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \int P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1) P_{n-1}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}) d^3\mathbf{R}_1 \quad (n \geq 1). \quad (8c)$$

Elle vérifie le principe du bilan détaillé si la probabilité unitaire de saut $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ possède cette propriété. Dans ce but, on généralise une méthode déjà proposée [23]. On écrit $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ comme une super-

position de solutions $\rho_d(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, u)$ de l'équation diffusionnelle générale de Smoluchowski [20]

$$P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \int_0^{\infty} a(u) \rho_d(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}, u) du, \quad (9)$$

où u est un temps fictif et $a(u)$ une fonction de poids. Cette hypothèse n'est guère restrictive : en effet, lorsque la distance R_0 séparant 2 molécules avant un saut est grande, leurs mouvements ne sont pas corrélés ; toute probabilité $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ dépend alors seulement de la variation de distance relative $\|\mathbf{R} - \mathbf{R}_0\|$ et peut être obtenue par une loi appropriée $a(u)$ [23]. Pour R_0 grand, la quantité

$$\langle l^2 \rangle = \int (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) d^3\mathbf{R},$$

indépendante de $\mathbf{R}_0$, est le carré de la longueur quadratique moyenne d'un saut. Le coefficient de diffusion relative D , grandeur macroscopique, vaut $D = \frac{1}{2} \lambda \langle l^2 \rangle$.

On suppose les spins centrés. Soient $J_d^{(n)}(\omega)$ les densités spectrales résultant d'un mouvement diffusionnel de translation relative plane infinie décrit par l'équation de Smoluchowski [20]. Les densités spectrales $J^{(n)}(\omega)$ correspondant au mouvement par sauts aléatoires s'écrivent [17, 23] :

$$J^{(n)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \times \times \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_d^{(n)}(s) ds}{\left[i\omega + \frac{1}{\tau_G} \right] + 2\lambda[1 - \hat{a}(s)]} \right\}, \quad (10a)$$

où

$$\hat{a}(s) \equiv \int_0^{\infty} a(u) e^{isu} du. \quad (10b)$$

Dans le cas général de spins excentrés, les densités spectrales $j^{(n)}(\omega)$ sont données par une série de puissances du paramètre d'excentricité $\left(\frac{\rho}{a}\right)^2$ [20]. Les coefficients de cette série sont essentiellement des sommes d'intégrales de la forme (10a). Ils dépendent du temps de corrélation translationnelle $\tau = b^2/D$, de la vitesse de rotation des molécules, de la pulsation ω [20] et de la probabilité unitaire $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ [17].

3.3 DYNAMIQUE ROTATIONNELLE. — On décrit la rotation plane des molécules par une équation de diffusion de constante D' .

Confrontons maintenant les taux de relaxation calculés numériquement dans le cadre de notre modèle à ceux mesurés dans le néopentane adsorbé sur des grains de graphon.

4. **Néopentane adsorbé sur du graphon.** — On étudie le néopentane adsorbé sur des grains de graphon de rayon moyen $R_G = 125 \text{ \AA}$ [24]. Aux températures considérées, entre 221 et 253 K, il forme un fluide bidimensionnel [5]. Dans la section 3, on a admis que les molécules, de rayon effectif $a = 3,25 \text{ \AA}$, recouvrent le substrat d'une manière dense, caractérisée par la valeur élevée 0,80 de c . La structure locale du fluide, approximativement hexagonale plane, est décrite par la distribution radiale $g_H(R)$ définie par (7).

Précisons notre modèle de dynamique translationnelle. Il faut connaître la fréquence de sauts de chaque molécule et la forme moyenne d'un saut, laquelle est donnée par la probabilité $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R})$ quand $R \gg b$. La détermination expérimentale de ces grandeurs est difficile bien que la diffusion quasi élastique des neutrons en permette théoriquement la mesure [25]. On n'obtient souvent que le coefficient de diffusion absolue D_a . Mesuré ici par une méthode semi-microscopique de gradient de champ pulsé [26], il peut se mettre sous la forme

$$D_a = 2,85 \exp\left(-\frac{2611}{T}\right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

On admet une forme de saut gaussienne en moyenne et une longueur quadratique moyenne de saut

$$\langle l^2 \rangle^{1/2} = 0,2 b = 1,3 \text{ \AA}.$$

La fréquence de sauts $\lambda = \frac{4 D_a}{\langle l^2 \rangle}$ peut s'écrire

$$0,67 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{2611}{T}\right) \text{ s}^{-1}.$$

Le temps moyen $\frac{1}{\lambda} \sim 10^{-12} \text{ s}$ entre 2 sauts consécutifs est très inférieur à 10^{-7} , 10^{-6} s , durée approximative de résidence d'une molécule sur un grain [5].

Enfin, on suppose la vitesse de rotation diffusionnelle plane des molécules analogue à celle des mouvements de translation, soit un coefficient de diffusion D' tel que $D' \tau = 2$. Pour chaque molécule, l'excentricité [19, 20] des 9 protons les plus périphériques est donnée par le paramètre $\left(\frac{\rho}{a}\right)^2 = 0,5$. Pour tenir

compte de la moindre influence sur la relaxation des 3 protons les plus proches du centre, on admet, par molécule, 11 et non 12 spins effectifs de paramètre d'excentricité $\left(\frac{\rho}{a}\right)^2 = 0,5$.

On trouve un bon accord entre les valeurs mesurées [5] et calculées du taux de relaxation dipolaire intermoléculaire $1/T_1$ des protons (voir Fig. 2). Pour une température donnée, on note la dépendance grossièrement linéaire de $1/T_1$ en fonction du logarithme de la fréquence du spectromètre. Ceci est caractéristique de la planitude locale du fluide.

Fig. 2. — Variation du taux de relaxation intermoléculaire $1/T_1$ expérimental (points) [5] et théorique (courbes) en fonction du logarithme de la fréquence du spectromètre pour le néopentane adsorbé sur du graphon à différentes températures : 221 K (●, —); 238 K (×, —); 253 K (▲, - -).

[Variation of the experimental (points) [5] and theoretical (curves) intermolecular relaxation rate $1/T_1$ with the logarithm of the spectrometer frequency for neopentane on graphon at different temperatures : 221 K (●, —); 238 K (×, —); 253 K (▲, - -).]

5. Discussion et suggestions pour un travail futur.

Le modèle de mouvement translationnel décrit dans cet article s'applique aussi à des molécules, soit physisorbées sur des substrats plans comme le graphite exfolié, soit encore insérées dans des solides lamellaires. On doit alors utiliser, d'une part, les expressions générales des temps de relaxation pour les mouvements plans [20] et, d'autre part, les formules (5b) donnant les densités spectrales avec $\frac{1}{\tau_G} = 0$, car un plan est un « grain » de rayon R_G infini.

Il faut souligner la nécessité de prendre en compte l'ordre moléculaire local compact et l'excentricité des spins [20] pour expliquer, compte tenu de la rapidité des mouvements translationnels, la petitesse des T_1 intermoléculaires mesurés. En effet, considérons le modèle le plus simple où la translation relative des spins est donnée par l'équation usuelle de diffusion plane avec une condition de disque dur en $r = d$ [20]. Choissant pour d la distance minimale d'approche $1,9 \text{ \AA}$ entre 2 protons, ce modèle prédit pour T_1 des valeurs 5 à 6 fois trop grandes.

Notre théorie tient aussi compte de la taille finie des grains adsorbants. Elle devrait permettre de retrouver les déplacements du minimum de T_1 en fonction de la taille du grain [27]. Dans ce but, il serait souhaitable de connaître les constantes de diffusion translationnelle absolue à l'échelle moléculaire, donc de les mesurer par la méthode de diffusion quasi élastique des neutrons [28].

Enfin, le choix de molécules à protons non mobiles comme le néopentane permet d'isoler expérimentalement la partie purement dipolaire intermoléculaire des temps de relaxation, à condition de les mesurer

pour différents mélanges isotopiques de molécules protonées et perdeutériées [5]. Les temps de relaxation dipolaire intermoléculaire dépendent uniquement de la distribution des molécules et de son évolution temporelle. Ils en permettent donc une étude beaucoup plus aisée que les temps de relaxation totale. Dans notre cas, on a ainsi évité le difficile problème des mécanismes de relaxation dus à l'anisotropie diamagnétique du graphite [8, 9] ou à ses impuretés paramagnétiques. Toutefois, l'étude de la partie non dipolaire intermoléculaire du temps de relaxation longitudinale

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{autre}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{total}} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{inter}}$$

est intéressante. En effet, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{autre}}$ croît avec la fréquence de résonance ν et vaut entre 0 et 0,85. Cette

croissance en fonction de ν écarte la possibilité d'une relaxation due au couplage dipolaire intramoléculaire modulée par un lent mouvement de rotation plane ou de basculement des molécules à la surface du substrat. Par contre, le comportement et les valeurs de $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{autre}}$ s'expliquent grossièrement par une diffusion absolue des molécules à la vitesse D_a sur les grains de graphon, compte tenu de la forte anisotropie diamagnétique du graphite [29, 30]. Néanmoins, une description complète et sans équivoque de l'adsorption du néopentane sur le graphon exigerait encore la connaissance détaillée du $T_{1\rho}$ des protons et de la relaxation du ^2H de la molécule perdeutériée.

Remerciements. — Je remercie M. Schlenker de ses commentaires sur le magnétisme du graphite et J. Tabony de nombreuses et fructueuses discussions.

Bibliographie

- [1] *Phases Bidimensionnelles adsorbées*, Eds. M. Bienfait et J. Suzanne, *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C4.
- [2] BOMCHIL, G., HARRIS, N., LESLIE, M., TABONY, J., WHITE, J. W., GAMLEN, P. H., THOMAS, R. K. et TREWERN, T. D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75** (1979) 1535-1586.
- [3] TABONY, J., BOMCHIL, G. et WHITE, J. W., *Proc. 2nd Int. Symp. Mag. Resonance in Colloid and Interface Science*, in press.
- [4] TABONY, J., WHITE, J. W., COULON, M. et DELACHAUME, J. C., *Surf. Sci.*, in press.
- [5] TABONY, J., WHITE, J. W., *Mol. Phys.* **40** (1980) 1209.
- [6] PACAULT, A., *Les Carbones* (Masson, Paris) 1965.
- [7] AVGUL, N. N. et KISELEV, A. V., in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, Ed. P. L. Walker, Jr. (M. Dekker, New York) 1970.
- [8] GRADSZTAJN, S., CONARD, J. et BENOIT, H., *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 1121.
- [9] GRADSZTAJN, S., VIVIEN, D. et CONARD, J., *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 1507.
- [10] AVOGADRO, A. et VILLA, M., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2359.
- [11] COWAN, B., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **13** (1980) 4575.
- [12] SHOLL, C. A., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **14** (1981) 447.
- [13] CHAPMAN, R. et BLOOM, M., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 861.
- [14] CHAPMAN, R. et BLOOM, M., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 1831.
- [15] ABRAGAM, A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire* (P.U.F., Paris) 1961.
- [16] MESSIAH, A., *Mécanique Quantique II* (Dunod, Paris) 1964.
- [17] FRIES, P., à paraître.
- [18] BARKER, J. et HENDERSON, D., *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 587.
- [19] FRIES, P. et BELORIZKY, E., *J. Physique* **39** (1978) 1263.
- [20] FRIES, P., *J. Physique-Lett.* **42** (1981) L-257.
- [21] AVGUL, N. N., KISELEV, A. V., LYGINA, I. A. et MIKHAILOVA, E. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* (1962) 769.
- [22] TORREY, H. C., *Phys. Rev.* **92** (1953) 962.
- [23] FRIES, P. H., Thèse 3^e Cycle, Grenoble (1977).
- [24] GAMLEN, P. H. et WHITE, J. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **72** (1976) 446.
- [25] VOLINO, F., « Local Dynamics in Polyatomic Fluids » in *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids*, Eds. J. Dupuy et A. J. Dianoux (Plenum Press, New York) 1978.
- [26] TABONY, J. et COSGROVE, T., *Chem. Phys. Lett.* **67** (1979) 103.
- [27] TABONY, J., *Progress in NMR 14* (Pergamon Press, Oxford) 1980.
- [28] COULOMB, J. P., BIENFAIT, M. et THOREL, P., *J. Physique* **42** (1981) 293.
- [29] MYERS, R. J., *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy* (Prentice-Hall, London) 1973.
- [30] PACAULT, A. et MARCHAND, A., *Proc. 3rd Conference on Carbon* (Pergamon Press, London) 1959.