

Mouvement brownien et la relaxation des spins dans les systèmes moléculaires organiques*

Par RUDOLF LENK

Département de chimie physique, Université de Genève

Summary

A survey is given of the possibility of applying the spin-proton relaxation method to the study of Brownian motion in organic substances.

Brownian motion is represented by the FOKKER-PLANCK equation and it is connected to the spin relaxation by means of the random modulation of dipole-dipole interaction.

The cases of rotational and translation Brownian motions are discussed.

Introduction

La relaxation des spins nucléaires (protons) se révèle être une méthode d'investigation très précieuse pour les études diverses de la matière.

Pour le développement de la biochimie, les méthodes spectroscopiques diverses ont besoin entre autre d'utiliser les méthodes pulsées. La majorité des systèmes macromoléculaires possède une grande entropie déterminée par un grand nombre de configurations possibles. Les fluctuations entre ces configurations sont réalisées par hasard sous l'influence de forces aléatoires.

Dans les liquides, dans les macromolécules en solution ou «solides»-amorphes, qui sont caractérisés par l'absence de toute symétrie, le mouvement est la caractéristique la plus importante des échantillons mentionnés.

La résonance magnétique peut être assez facilement appliquée au régime pulsé – ce qui permet de mettre le système des spins nucléaires hors d'équilibre. Ces systèmes constituent un moyen d'investigation très approprié à l'étude des processus aléatoires (le mouvement brownien par exemple) et irréversibles. Les méthodes diverses de la résonance magnétique permettent aujourd'hui d'observer très facilement le comportement des spins hors de l'état d'équilibre, car les temps de relaxation observés sont relativement longs et, de plus, il est expérimentalement facile de suivre le retour à l'équilibre de ces systèmes.

Il est clair que les diverses méthodes de la résonance magnétique en régime pulsé sont très importantes comme méthode d'investigation des échantillons non cristallins ayant une forte entropie.

D'autre part, les théories des processus aléatoires concernant le mouvement brownien ne sont pas suffisam-

ment appliquées à la résonance magnétique en régime pulsé. Pour réaliser cette application, il faut d'abord trouver une méthode qui peut caractériser le mouvement brownien d'une façon adéquate. Ensuite, il faut regarder quelle interaction entre les particules est suffisamment sensible pour refléter les déplacements mutuels intra- et intermoléculaires.

Les propriétés qualitatives et quantitatives du mouvement brownien sont bien représentées à l'aide de l'équation de diffusion de FOKKER-PLANCK, qui donne la distribution de probabilités des coordonnées diverses dans les systèmes étudiés.

Les noyaux les plus importants dans les systèmes organiques sont les protons, parce que ceux-ci sont porteurs d'un moment magnétique nucléaire important (les autres noyaux comme l'oxygène -16 et carbon -12 possèdent un moment magnétique égal à zéro!).

L'existence d'un moment magnétique nucléaire important des protons cause l'interaction dipolaire, qui est très importante pour la relaxation des spins protoniques après une perturbation extérieure.

Le mouvement brownien module d'une façon aléatoire l'interaction dipolaire entre les protons différents et la relaxation des spins protoniques traduit les certaines caractéristiques de ce mouvement.

Il faudrait aussi brièvement remarquer comment on mesure la relaxation des spins dans les échantillons organiques. Il y a plusieurs méthodes pour ces études. La méthode la plus utilisée est la Résonance magnétique nucléaire (RMN) en régime pulsé: l'échantillon est soumis au champ magnétique extérieur et irradié par les impulsions courtes des radiofréquences. Une installation électronique adéquate détecte les «réponses» du système de spins à ces impulsions. Les détails concernant les études de la relaxation des spins sont très bien présentés tout d'abord dans l'ouvrage de FREYMAN et SOUTIF³ destiné particulièrement aux chimistes, dans les livres de GRIVET¹, ERBEIA² et SLICHTER⁴.

L'appareillage pour réaliser ces études est aujourd'hui bien développé dans l'industrie, un type de ces appareils est par exemple fabriqué par la maison Bruker à Karlsruhe.

1 P. GRIVET, *Résonance paramagnétique nucléaire*, Centre National de Recherche Scientifique, Paris 1955.

2 A. ERBEIA, *Résonance magnétique*, Masson, Paris 1969.

3 R. FREYMAN et M. SOUTIF, *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris 1960.

4 C. P. SLICHTER, *Principles of magnetic resonance*, Harper & Row, New York/Evanston/London 1963.

* Reçu le 13 avril 1973.

Equation de Fokker-Planck

Les premières théories du mouvement brownien élaborées dans un premier temps par SMOLUCHOWSKI⁵ et EINSTEIN⁶ furent développées plus tard par UHLENBECK et ORNSTEIN^{7, 8, 9}.

Une des descriptions fondamentales du mouvement brownien est représentée par l'équation de FOKKER-PLANCK. Celle-ci peut être dérivée à partir de la théorie générale des marches aléatoires^{7, 9}.

Chaque particule exécute un mouvement qui est indépendant du mouvement des autres particules. En plus, les mouvements d'une même particule pendant des intervalles de temps distincts sont également mutuellement indépendants.

Introduisons donc un intervalle de temps τ qui est très petit en comparaison avec les temps observés, mais qui est cependant assez grand pour que les mouvements d'une même particule pendant deux intervalles consécutifs de durée de parcours libre τ soient des événements indépendants l'un de l'autre.

Pour la simplicité de la démonstration, on considère seulement le cas uni-dimensionnel où pendant l'intervalle du parcours libre τ , la coordonnée d'une particule suivant l'axe x augmentera de Δ .

La distribution statistique des parcours libres $w(\Delta)$ est normalisée à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(\Delta) d\Delta = 1. \quad (1)$$

Cherchons la probabilité totale $P(x; t + \tau) \cdot dx$ que la particule se trouve à l'instant $(t + \tau)$ entre les abscisses x et $(x + dx)$:

$$P(x; t + \tau) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} P(x - \Delta; t) w(\Delta) d\Delta. \quad (2)$$

On peut développer $P(x, t + \tau)$ et $P(x - \Delta, t)$ à l'aide d'une série de TAYLOR :

$$\begin{aligned} P(x, t + \tau) &= P(x, t) + \tau \frac{\partial P}{\partial t} + \dots \\ P(x - \Delta, t) &= P(x, t) - \Delta \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \dots \end{aligned} \quad (3)$$

D'où l'on tire :

$$\begin{aligned} P + \tau \frac{\partial P}{\partial t} + \dots &= P \int_{-\infty}^{+\infty} w(\Delta) d\Delta - \frac{\partial P}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta w(\Delta) d\Delta \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 w(\Delta) d\Delta - \dots \end{aligned} \quad (4)$$

L'intégral $\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^n w(\Delta) d\Delta = \overline{\Delta^n}$ représente le moment statistique de déplacement Δ . Dans notre cas, les moments statistiques impairs sont égaux à zéro. Lorsque

on néglige dans (4) les termes supérieurs, on obtient :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \Delta P \quad (5)$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{et } D = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau} \overline{\Delta^2}.$$

D = constante de diffusion.

L'équation (5) représente la forme la plus simple de l'équation de FOKKER-PLANCK (voir les références⁷⁻⁹). Elle détermine la distribution de probabilité P .

La solution de l'équation de FOKKER-PLANCK se trouve sous la forme d'une fonction gaussienne. Dans le cas uni-dimensionnel on obtient

$$P(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt). \quad (6)$$

Il existe aussi une analogie entre l'équation de FOKKER-PLANCK et l'équation de SCHRÖDINGER¹⁰.

En fait, ces deux équations possèdent la même forme mathématique ; seulement, dans l'équation de SCHRÖDINGER, au lieu de la probabilité P se trouve la fonction d'onde Ψ . On peut aussi démontrer que le coefficient $(h/2m)$ est comparable avec le coefficient de diffusion D et que le principe d'incertitude s'écrit

$$\overline{x^2 \cdot v^2} \geq D^2. \quad (7)$$

Pour lier le mouvement brownien avec la relaxation de spin protonique, il faut appliquer la méthode de la fonction de corrélation^{11, 12}. Celle-ci décrit le décalage d'une fonction aléatoire dans le temps τ et est définie par les expressions suivantes :

$$c(\tau) = \int \int x_1(0) x_2(\tau) P(x_1, 0; x_2, \tau) dx_1 dx_2 \quad (8)$$

(autocorrélation d'ensemble).

$$c(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T x(t) x(t - \tau) dt \quad (9)$$

(autocorrélation temporelle).

P détermine une probabilité pour qu'une variable aléatoire $x(t)$ soit comprise entre x_1 et $(x_1 + dx_1)$ à l'instant $t = 0$ et que à l'instant $t = \tau$ elle soit comprise entre x_2 et $(x_2 + dx_2)$.

Le processus aléatoire où l'on peut remplacer l'autocorrélation d'ensemble par l'autocorrélation temporelle s'appelle ergodique. La fonction d'autocorrélation est paire.

On constate que la fonction d'autocorrélation est une fonction de temps. Elle caractérise alors le mouvement brownien dans le domaine temporel. Il est souvent important de la caractériser dans le domaine des fréquences, c'est-à-dire de réaliser l'analyse spectrale.

Le passage du domaine temporel au domaine spectral est défini par le théorème WIENER-KHINTCHINE. Selon ce théorème, la fonction d'autocorrélation $c(\tau)$ et la densité spectrale $J(\omega)$ sont liées ensemble à l'aide de la transformation de FOURIER^{11, 12} :

$$J(\omega) = \int_0^{-\infty} c(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau. \quad (10)$$

Présentons ici seulement deux cas spéciaux des densités spectrales :

- a) la densité spectrale est constante sur toute l'étendue des fréquences (bruit blanc). La fonction d'auto-corrélation correspondante est une impulsion de DIRAC.
- b) La transformation de FOURIER de l'autocorrélation exponentielle $\exp(-at)$ donne la raie spectrale lorentzienne¹³:

$$J(\omega) = a/(a^2 + \omega^2). \quad (11)$$

Interaction dipolaire

Dans le paragraphe précédent, nous avons discuté de quelques composantes de la liaison entre le mouvement brownien et la relaxation de spins. Il reste encore à expliquer quelle interaction, modulée par le mouvement, est responsable de la relaxation des spins.

Dans les systèmes organiques, c'est l'interaction dipolaire entre les protons qui influence sensiblement la relaxation des spins. Les autres noyaux atomiques importants dans les systèmes organiques n'interviennent pas parce que leur moment magnétique est égal à zéro.

L'interaction dipolaire peut être expliquée de la manière suivante : un proton possède le moment magnétique qui produit le champ magnétique élémentaire dans le site d'un proton voisin. Ce champ magnétique élémentaire cause le changement d'énergie dans le système protonique. Lorsque les distances internucléaires sont variées dans le temps à cause du mouvement, l'énergie du système possède une composante variable dans le temps.

Les relations énergétiques dans les systèmes de spin en présence du mouvement brownien sont déterminées^{14, 15}, par l'opérateur hamiltonien de spin aléatoire $H_1(t)$:

$$H_1(t) = \sum_{q=0}^2 F^{(q)}(t) A^{(q)}, \quad (12)$$

$F^{(q)}(t)$ = fonctions aléatoires du temps,

$A^{(q)}$ = opérateurs agissant sur les variables du spin.

L'expression (12) décrit la modulation aléatoire de l'interaction dipolaire.

Pour notre but recherché, il faut surtout discuter de la fonction aléatoire $F^{(q)}(t)$.

L'analyse détaillée de l'interaction dipolaire démontre^{14, 15} que $F^{(q)}(t)$ peut être décrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} F^{(0)}(t) &= a(1-3\cos^2\vartheta) = a(16\pi/5)^{1/2} Y_2^0(\vartheta, \varphi), \\ F^{(1)}(t) &= a(\sin\vartheta \cos\vartheta \exp(\mp i\varphi)) = a(8\pi/15)^{1/2} Y_2^1(\vartheta, \varphi), \\ F^{(2)}(t) &= a(\sin^2\vartheta \exp(\mp 2i\varphi)) = a(32\pi/15)^{1/2} Y_2^2(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (13)$$

avec $a = 1/r$; $Y_1^m(\vartheta, \varphi)$ = harmonique sphérique normalisée.

Il faut remarquer que les coordonnées de position r , ϑ , φ sont les variables aléatoires du temps.

On va caractériser la relaxation de spin à l'aide du temps de relaxation longitudinale T_1 , qui était défini par BLOCH¹⁶, parce que cette quantité est facilement mesurable expérimentalement.

Selon BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND¹⁴ et ABRA-GAM¹⁵, la vitesse de la relaxation longitudinale $1/T_1$ est liée avec la densité spectrale $J(\omega)$ du mouvement brownien, qui module l'interaction dipolaire par la relation suivante :

$$1/T_1 = A \{J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)\}, \quad (14)$$

où $J^{(n)}(\omega)$ est la transformée de FOURIER de $c^{(n)}(\tau)$, la fonction de corrélation, calculée sur la base des fonctions aléatoires $F^{(n)}(t)$ définies par l'expression (13) :

$$J^{(n)}(\omega) = \int_0^{\infty} \overline{\{F^{(n)}(0) F^{(n)}(\tau)\}} \cos \omega \tau d\tau. \quad (15)$$

Diffusion rotationnelle

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré la liaison entre le mouvement brownien et la relaxation de spin à l'aide de la distribution statistique, fonction de corrélation, et la densité spectrale. Dans ce paragraphe, nous montrons comme exemple le mouvement brownien rotationnel.

Prenons le cas le plus simple de la rotation isotrope autour d'un axe de symétrie ayant comme une variable aléatoire l'angle azimutal $\varphi(t)$. Les autres coordonnées sont constantes (le cas d'un rotateur aléatoire).

On peut s'imaginer que dans ce cas de rotateur brownien les particules font des petites marches au hasard le long d'un cercle avec la même probabilité pour les mêmes directions en avant et en arrière.

Ecrivons l'équation de FOKKER-PLANCK (5) pour le rotateur brownien. Opérateur de LAPLACE des coordonnées sphériques, avec $r = \text{const}$, $\vartheta = \pi/2$ est très simple :

$$A(\varphi) = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (16)$$

La solution de l'équation de FOKKER-PLANCK donne la distribution de probabilité pour la forme gaussienne [voir l'expression (6)].

5 M. SMOLUCHOWSKI, *Bull. Acad. Sci. Cracovie* 1906, 557.

6 A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 17 (1905) 549.

7 G. E. UHLENBECK et L. S. ORNSTEIN, *Physic. Rev.* 36 (1930) 823.

8 M. C. WANG et G. E. UHLENBECK, *Rev. Mod. Physics* 17 (1945) 323.

9 S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Physics* 15 (1943) 1.

10 R. FÜRTH, *Z. Physik* 81 (1933) 143.

11 J. STERN, J. BARBEYRAC et R. POGGI, *Méthodes pratiques d'étude des fonctions aléatoires*, Dunod, Paris 1967.

12 J. MAX, *Traitement du signal*, Masson, Paris 1972.

13 M. OBERHETTINGER, *Tabellen zur Fourier-Transformation*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957.

14 N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Physic. Rev.* 73 (1948) 679.

15 A. ABRA-GAM, *Principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris 1961.

16 F. BLOCH, *Physic. Rev.* 70 (1946) 460.

Le rotateur brownien module l'interaction dipolaire entre les protons. Cherchons la fonction de corrélation qui caractérise cette modulation. Elle est donnée par

$$c^{(n)}(\tau) = \overline{\{F^{(n)}(0) F^{(n)}(\tau)\}}. \quad (17)$$

Pour notre cas étudié, on applique les expressions (13), mais $F^{(1)}(t) = 0$ et il reste seulement $F^{(2)}(t) = \exp(-2i\varphi[t])$:

$$\begin{aligned} c^{(2)}(\tau) &= \overline{\exp(+2i\varphi[0]) \exp(-2i\varphi[\tau])} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2i\varphi) (4\pi D\tau)^{-1/2} \exp(-\varphi^2/4D\tau) d\varphi = \\ &= \exp(-4D\tau) = \exp(-\tau/\tau_c). \end{aligned} \quad (18)$$

τ_c = temps de corrélation rotationnel.

La densité spectrale correspondante est donnée par (11):

$$J^{(2)}(\omega) = \tau_c / (1 + 4\omega^2\tau_c^2). \quad (19)$$

En utilisant (14), on obtient que la vitesse de relaxation $1/T_1$ est proportionnelle à la densité spectrale $J^{(2)}(2\omega)$ et le temps de relaxation T_1 est égale:

$$T_1 = B(1 + 4\omega^2\tau_c^2)/\tau_c. \quad (20)$$

Très souvent, on mesure et présente les valeurs de temps de relaxation en fonction de la température. Lorsque les températures sont élevées, les mouvements rotationnels sont importants et le temps de corrélation τ_c (le temps moyen du parcours libre) est très court. Dans ce cas $4\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ et T_1 est indépendant de la fréquence:

$$T_1' = B/\tau_c. \quad (20a)$$

Dans la région des températures basses, le mouvement est restreint, même bloqué, $4\omega^2\tau_c^2 \gg 1$ et la relaxation T_1 dépend de la fréquence carrée:

$$T_1'' = B\omega^2/\tau_c. \quad (20b)$$

Lorsqu'on porte les valeurs expérimentales du temps de relaxation en fonction de la température, on obtient une courbe avec un minimum. Comme exemple, regardons la relaxation T_1 dans le benzène solide, étudiée par HAEBERLEN et MAYER¹⁷.

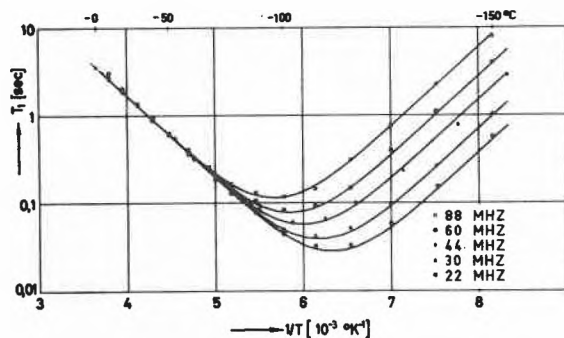


Fig. 1. Les courbes de la relaxation longitudinale T_1 dans le benzène solide, selon HAEBERLEN et MAYER¹⁷. Les valeurs de T_1 sont tracées en fonction de $1/T$ (T = température). Ce résultat présente un exemple typique de la rotation brownienne

Les résultats sont portés sur la figure 1. On peut constater que dans la région des hautes températures la relaxation T_1 est indépendante de la fréquence ω , par contre dans la région des basses températures elle est proportionnelle à la fréquence carrée. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les expressions (20a) et (20b) démontre que dans le benzène solide le mouvement des molécules correspond à la rotation brownienne isotrope.

Lorsque les molécules ne possèdent pas une forme sphérique, la rotation brownienne n'est pas isotrope. Une molécule de la forme ellipsoïdale préfère tourner entièrement autour d'un certain axe et le coefficient de la diffusion devient un tenseur.

Ce problème fut traité par FAVRO¹⁸ et WOESSNER¹⁹.

Selon ce dernier¹⁹, la fonction d'autocorrélation pour la rotation brownienne anisotrope se décompose en cinq termes avec cinq temps de corrélation différents. Ceux-ci sont définis à l'aide des composantes principales du tenseur de la diffusion D_1, D_2, D_3 .

Translation brownienne

Le cas le plus simple de la translation brownienne est la marche au hasard le long d'une droite. On cherche la probabilité $P(m, N)$ de retrouver une particule qui a effectué à chaque instant un pas égal à 1, au point m après N déplacements:

$$P(m, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (21)$$

On a souvent besoin d'étudier le cas lorsque N est très grand et $m \ll N$. En développant l'expression (21), on trouve la distribution de probabilité P sous la forme gaussienne.

Un modèle similaire de la diffusion translationnelle uni-dimensionnelle était présenté par POWLES et HUNT²⁰. Dans ce modèle un « défaut » se déplace le long de la ligne droite des molécules. La fonction de corrélation de la diffusion de « défaut » est donnée par:

$$c(\tau) = \exp(\tau/\tau_c) \operatorname{Erfc}(\tau/\tau_c)^{1/2}, \quad (22)$$

où la fonction d'erreur $\operatorname{Erf}(x) = 1 - \operatorname{Erfc}(x)$.

La densité spectrale correspondante $J(\omega)$ se trouve dans l'ouvrage de OBERHETTINGER¹³:

$$J(\omega) = 2\omega^{-1/2}\tau_c^{1/2} (1 + \omega\tau_c + (2\omega\tau_c)^2)^{-1/2}. \quad (23)$$

Suivant la même réflexion que dans le paragraphe précédent, on va chercher $J(\omega)$ dans les limites des hautes températures ($\omega\tau_c \ll 1$):

$$J'(\omega) = \tau_c^{1/2}\omega^{-1/2} \quad (23a)$$

et basses températures ($\omega\tau_c \gg 1$):

$$J''(\omega) = \tau_c^{-1/2}\omega^{-3/2}. \quad (23b)$$

On va voir plus tard que ce modèle, malgré sa simplicité, concorde remarquablement avec les résultats expérimentaux.

La translation brownienne à trois dimensions a été étudiée par HUBBARD²¹. La probabilité $P(\vec{R}_0, \vec{R}; t)$ est donnée par la solution standard de l'équation FOKKER-PLANCK, toujours sous la forme gaussienne :

$$P(\vec{R}_0, \vec{R}; t) = (8\pi Dt)^{-3/2} \exp(-[\vec{R} - \vec{R}_0]^2/8Dt). \quad (24)$$

La densité spectrale correspondant à ce modèle²¹ s'écrit :

$$J(\omega) = \tau_c u^{-5} \{u^2 - 2 + \exp(-u)[(u^2 - 2)\sin u + (u^2 + 4u + 2)\cos u]\} \quad (25)$$

avec $u = (\omega \tau_c)^{1/2}$, $\tau_c = d^2/D$,
 $D =$ constante de diffusion,
 $d =$ distance minimale entre les particules.

Dans la limite des hautes températures ($u \ll 1$) l'expression (25) donne :

$$J'(\omega) = (\omega^{-1} - \omega^{-3/2} \tau_c^{1/2} - 2\omega^{-2} \tau_c^{-1}). \quad (25a)$$

Dans la limite des températures basses ($u \gg 1$) on obtient :

$$J''(\omega) = \tau_c^{-1/2} \omega^{-3/2}. \quad (25b)$$

Comparons les derniers résultats ensemble :

On constate d'abord que, dans la région des basses températures, la densité spectrale et la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_1$ dépendent de la fréquence ω d'une façon très simple, suivant la loi de «3/2».

En ce qui concerne la région des hautes températures, là il y a une différence. Le premier modèle donne aussi un résultat simple, la densité spectrale est une fonction de racine carrée de la fréquence ω [l'expression (23a)]. Par contre, le deuxième modèle donne une expression plus compliquée (25a).

Comparons ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux : on a mesuré le temps de la relaxation longitudinale T_1 dans les polymères-élastomères et

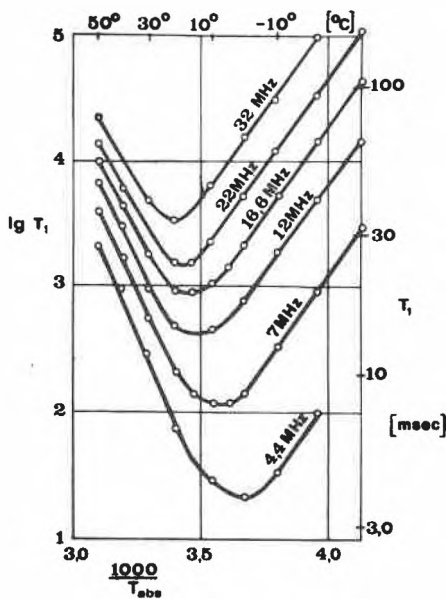


Fig. 2. Les courbes de la relaxation longitudinale dans le polyisoprène^{22,23}. Le mouvement des protons révèle plutôt le caractère translationnel

dans le glycérol en fonction de la température T et de la fréquence de résonance ω ^{22,23}. Un exemple typique de ces résultats est présenté sur la figure 2, où les valeurs de T_1 sont portées en fonction de $1/T$. On peut constater déjà une différence en comparant avec la figure 1 : dans la région des hautes températures, la relaxation T_1 (polyisoprène) est dépendante de la fréquence ω .

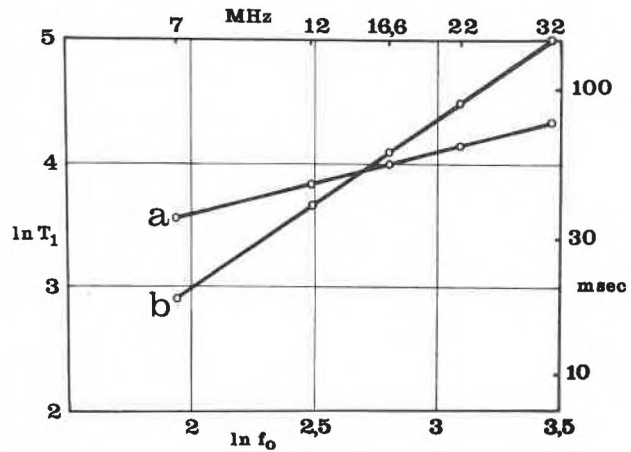


Fig. 3. Les valeurs de temps de relaxation T_1 dans le polyisoprène en fonction de la fréquence f_0 ($f_0 = \omega/2\pi$) :
 a) région des hautes températures : $T = +50^\circ\text{C}$
 b) région des basses températures : $T = -20^\circ\text{C}$

L'analyse plus détaillée de ces résultats démontre que T_1 varie avec ω , dans les régions des hautes et basses températures, suivant l'expression simple (voir figure 3) :

$$T_1 = \text{const } \omega^m. \quad (26)$$

Expérimentalement, on a trouvé pour les élastomères (polyisoprènes, polybutadiènes) et pour le glycérol $m' = 0,5$ (hautes températures) et $m' = 1,4$ (basses températures).

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les résultats théoriques concernant la translation brownienne, montre que le mouvement brownien dans les deux élastomères étudiés et dans le glycérol est en majeure partie caractérisé par la translation. L'exposant $m' = 1,4$ trouvé expérimentalement dans la région de basses températures correspond très bien à l'exposant $(-3/2)$ dans l'expression pour la densité spectrale, qui est inversement proportionnelle à T_1 .

Par contre, dans la région des températures hautes, l'exposant $m' = 0,5$ est au moins confirmé par le modèle de la translation uni-dimensionnel de HUNT et POWLES²⁰.

17 U.HAEBERLEN et G.MAYER, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 1236.
 18 D.L.FAVRO, *Physic. Rev.* 119 (1960) 53.
 19 D.E.WOESSNER, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 647.
 20 B.I.HUNT et J.G.POWLES, *Proc. Physic. Soc.* 88 (1966) 513.
 21 P.S.HUBBARD, *Proc. Roy. Soc. A* 261 (1966) 537.
 22 R.LENK, Thèse, Grenoble 1970.
 23 R.LENK, *J. Physics Chem. - Solid State Phys.* 4 (1971) 21.

Conclusion

Les études du mouvement brownien sont très importantes pour la chimie physique organique et la biochimie.

Dans cet article, on a démontré que la relaxation des spins protoniques est un moyen intéressant sur le plan théorique et expérimental pour réaliser ces études.

Généralement, la relaxation des spins protoniques reflète le caractère du mouvement à l'aide de la modulation de l'interaction dipolaire, et parmi les para-

mètres étudiés c'est le temps de relaxation longitudinale T_1 qui convient le mieux pour ces études.

On a présenté un calcul simple pour deux types du mouvement aléatoire: la rotation et la translation brownienne. La comparaison de ce calcul avec les résultats expérimentaux a montré que le mouvement des molécules dans le benzène solide est caractérisé par la rotation, mais dans le système macromoléculaire (polyisoprène et polybutadiène) le mouvement révèle plutôt le caractère translationnel.