Variation de température

Guillaume Laurent

▶ **To cite this version:**

Guillaume Laurent. Variation de température. [Rapport Technique] hal-02283727, Université Pierre & Marie Curie. 2007, pp.1-23. hal-02283727

HAL Id: hal-02283727

https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02283727

Submitted on 11 Sep 2019

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Variation de température

02/01/2007

G. LAURENT
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
UMR 7574 CNRS – Université Pierre et Marie Curie
Tour 54-55, 5ème étage, 4 place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 France
Tel : (33) 1 44 27 41 35, Fax : (33) 1 44 27 67 69, Mail : glaurent@ccr.jussieu.fr

Introduction 1
I. Matériel 2
II. Lancement des expériences 10
A. Sonde triple DVT 10
B. Sonde MQ VTN 11
C. Commandes 12
III. Tests effectués 13
A. Influence de la température 13
B. Influence du bearing et du drive 16
C. Influence du flux de gaz à température contrôlée 19
Conclusions et perspectives 23

Introduction

Dans le but d'étudier par RMN la mobilité de certains échantillons, il est intéressant de faire des mesures à température variable.

Dans cette optique, le laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris s'est doté en mai 2006 d'un équipement de refroidissement extrême de l'air comprimé, la BCU-X, et de deux sécheurs d'air comprimé, l'un permettant d'atteindre un niveau particulièrement faible d'humidité. Une cuve d'expansion a également été ajoutée pour augmenter la stabilité du système. Nous décrirons ce matériel plus en détail dans la première partie.

Dans une deuxième partie, nous verrons la mise en place d'une expérience.

Pour être sûr de la validité des résultats, il est nécessaire de calibrer le comportement en température. Certains auteurs ont déjà fait ce genre d'études sur des sondes RMN pour échantillons solides [1,2,3] . Nous nous appuierons donc sur leur résultats et leurs protocoles de tests. Ce sera l'objet de la troisième partie.

[1] Temperature Dependence of ^{207}Pb MAS spectra of Solid Lead Nitrate. An accurate, Sensitive Thermometer for Variable Temperature MAS, A. Bielecki and D. P. Burum, *J. Magn. Reson., Ser A*, 116, 215-220 (1995).
[2] Solid-State ^{207}Pb CP-MAS NMR of Lead(II) Compounds for the Structural Study of Molecular Routes to Lead-Based Perovskite-Phase Materials, A. D. Irwin *et al*, *Inorg. Chem*, 33, 1005-1006 (1994).
[3] Influence of Magic Angle Spinning on Sample Temperature, A.-R. Grimmer *et al*, *Magn. Reson. Chem.*, 35, 86-90 (1997).

I. Matériel

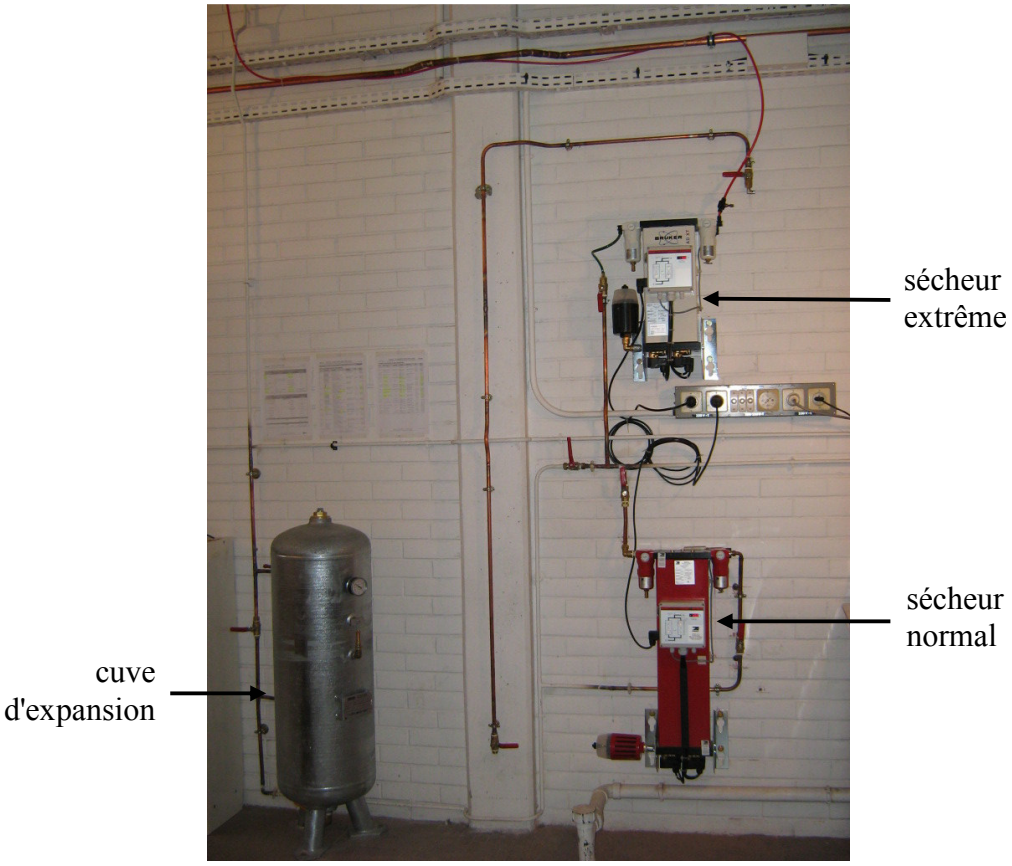

Figure 1: installation d'air comprimé

L'alimentation en air comprimé est composée de deux sécheurs en parallèle et d'une cuve d'expansion (*cf.* figure 1)

Le sécheur du haut est appelé **sécheur extrême**, car il permet d'avoir un air particulièrement sec (point de rosée garanti de -80°C). Cela permet d'alimenter l'unité de refroidissement BCU-X sans risque de gel. Le débit maximum est par contre assez faible.

Le sécheur du bas est appelé **sécheur normal**, car il permet d'avoir un air juste sec (point de rosée garanti de -40°C). Le débit maximum est plus élevé. Il remplace l'ancien sécheur.

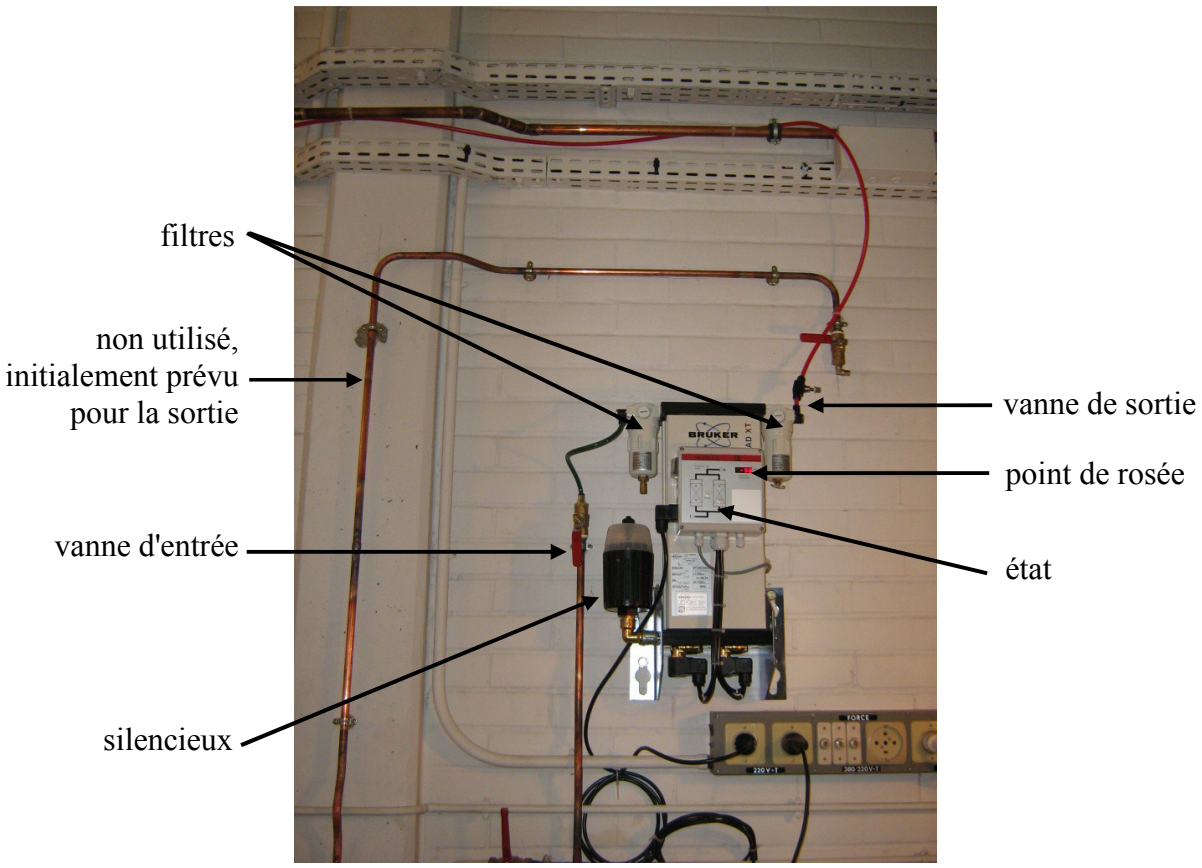

Figure 2 : sécheur extrême

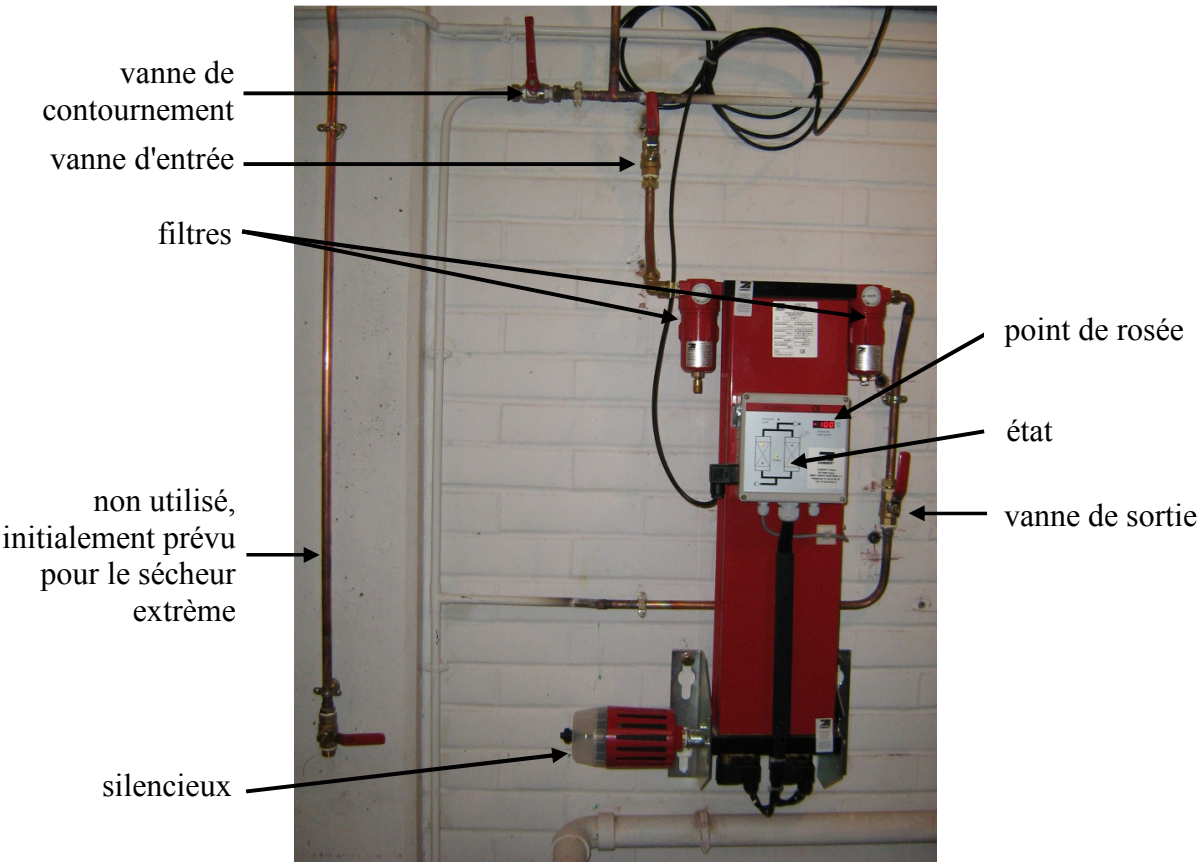

Figure 3 : sécheur normal

Les deux sécheurs sont équipés de filtres en amont et en aval, pour éviter les impuretés, notamment la graisse (*cf.* figures 2 et 3). Ils ont un silencieux pour diminuer les nuisances sonores. Des vannes sont présentes à chaque extrémité, pour isoler le sécheur si besoin, par exemple en cas de chute de pression ou de fuite.

Une vanne supplémentaire se trouve sur le sécheur normal, qui permet de le contourner en cas de dysfonctionnement. Elle nécessite de fermer les vannes d'entrée et de sortie. **Attention, dans ce cas, ne pas faire de basse température !** Cette vanne n'est pas présente sur le sécheur extrême, car il ne sert qu'à la basse température, qui ne fonctionne pas sans air sec. Il ne sert donc à rien de le contourner.

Les sécheurs sont équipés d'une mesure du point de rosée, c'est-à-dire de la température à laquelle l'eau contenue dans l'air gèle. C'est une température sous pression, c'est-à-dire que le point de rosée à pression plus faible est meilleur. Plus le point de rosée est négatif plus le séchage est efficace. La sonde se trouve à l'arrière et est alimentée en continu par un petit flux d'air. Sa limite de mesure est de -100°C. C'est-à-dire que les points de rosée inférieurs ne seront pas affichés.

On trouve également l'état du sécheur, matérialisé par des diodes correspondant aux électrovannes en service. Ces électrovannes peuvent parfois grésiller. C'est un fonctionnement normal. Chaque sécheur a deux colonnes. Quand l'une sèche (diodes basses), l'autre se régénère (diodes hautes). Après quelques minutes, elles inversent leur fonction en émettant un fort bruit de détente. En cas de coupure de courant, l'air continu de passer, mais sans sécher.

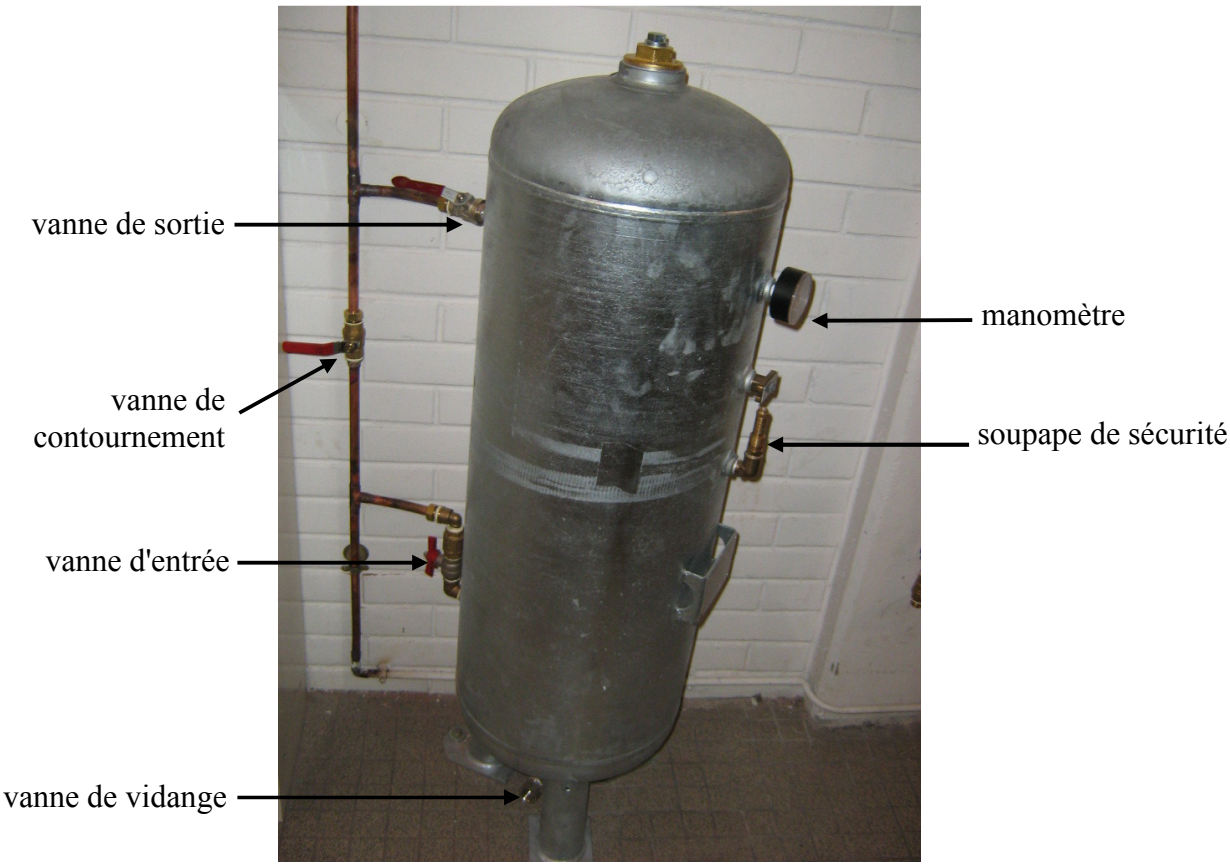

Figure 4 : cuve d'expansion

Le sécheur normal est connecté à la **cuve d'expansion** (*cf.* figure 4). Si nécessaire, la cuve d'expansion peut-être contournée. Cette cuve sert de tampon pour éviter les variations de débit et de pression du gaz, notamment celles entraînées par le sécheur à chaque cycle. Sans elle, la vitesse de

rotation MAS varie de +/-50 Hz dans le pire des cas, avec elle, la vitesse varie de +/-2 Hz. Cela permet de limiter les *crashs* de rotor.

Un manomètre est présent pour contrôler la pression de gaz, ainsi qu'une soupape de sécurité et une vanne de vidange.

Figure 5 : console

La cuve d'expansion alimente en gaz l'entrée générale de la console (*cf.* figure 5), qui alimente d'une part l'unité pneumatique MAS, et d'autre part la BSMS qui contrôle l'insertion, la rotation et l'éjection des échantillons (si on travaille avec une sonde pour échantillons liquides). Cette arrivée de gaz peut également être utilisée par la BVT, mais si ce n'est pas le cas, un bouchon est présent pour éviter les fuites.

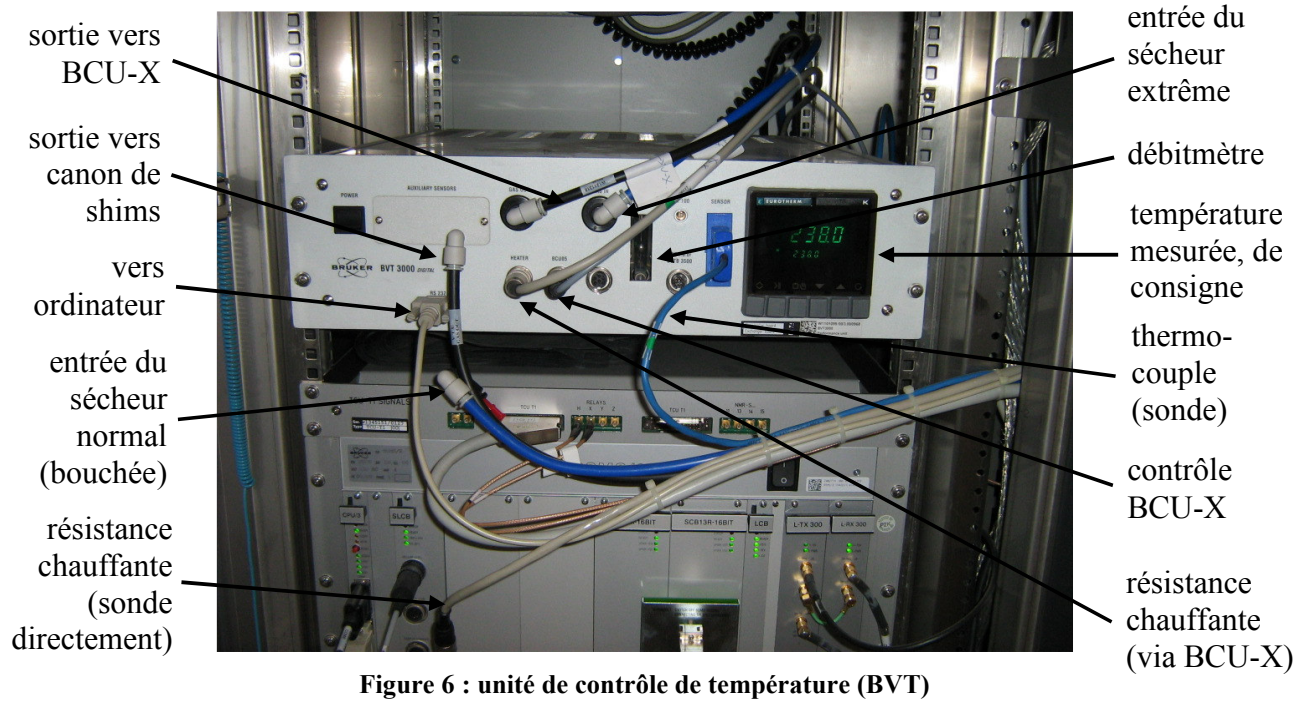

Figure 6 : unité de contrôle de température (BVT)

La **BVT** est l'unité de contrôle de température (*cf.* figure 6). C'est elle qui gère les débits de gaz, la résistance chauffante et la mesure de température.

En premier lieu, on trouve sur la droite un écran avec la température actuelle (en gros) et la température de consigne (en petit). Des touches y sont présentes mais non utilisées, vu que le pilotage se fait par l'ordinateur. Juste à gauche se trouve un thermocouple, pour la mesure de température, puis un débitmètre. S'il n'y a pas de débit, la BVT ne chauffe pas et ne refroidit pas. On trouve à gauche deux faisceaux de câbles et de tuyaux. Celui du haut concerne la BCU-X. Celui du bas est indépendant de la BCU-X.

Le faisceau du haut contient l'arrivée de gaz venant du sécheur extrême, la sortie vers la BCU-X, la résistance chauffante de la BCU-X et le contrôle de la BCU-X. **Si ce contrôle est débranché, la BCU-X ne fonctionnera pas.**

Le faisceau du bas contient le thermocouple et la connexion à l'ordinateur mentionnés précédemment, l'arrivée de gaz venant du sécheur normal avec son bouchon, la sortie vers le canon de shims et la résistance chauffante de la sonde (utilisée pour chauffer l'échantillon au-delà de 313 K). Quand on utilise cette résistance, il faut déconnecter le contrôle de la BCU-X.

La sortie vers le canon de shims permet de faire passer un petit flux de gaz, même quand on ne fait pas de basse température. Cela à deux buts. Le premier est d'aider le sécheur extrême à avoir le point de rosée le plus bas possible, c'est-à-dire un air le plus sec possible. Une absence de débit peut faire remonter le point de rosée. Le deuxième but est d'éviter un échauffement du canon de shims, proche de l'hélium liquide, et donc d'économiser de l'hélium (*cf.* figure 7)

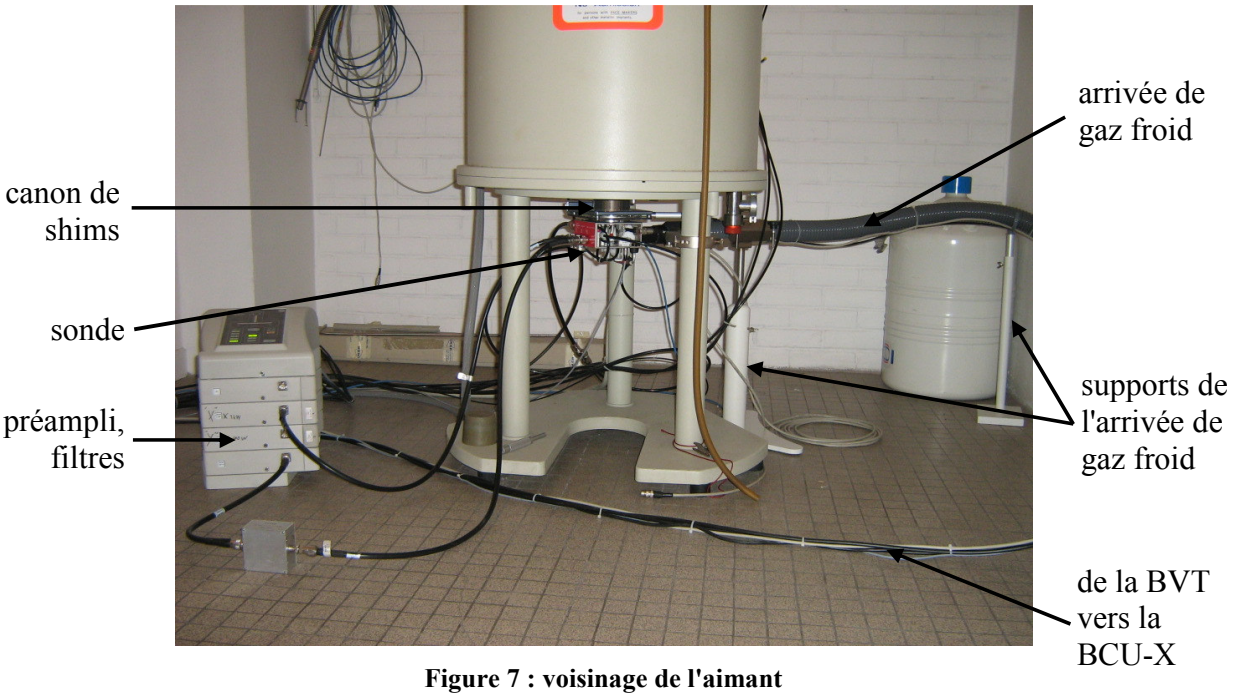

Figure 7 : voisinage de l'aimant

Sur la figure 7, on voit les supports de l'arrivée de gaz froid vers la sonde. Ces supports doivent être bien verticaux, pour soutenir l'arrivée le mieux possible. A noter que celui de droite se penche quand on déplace le tuyau.

Le faisceau de câbles en haut de la BVT (sauf l'entrée de gaz) se dirige vers la BCU-X en passant devant l'aimant. Il ne gêne normalement pas la manipulation mais il faut y faire attention.

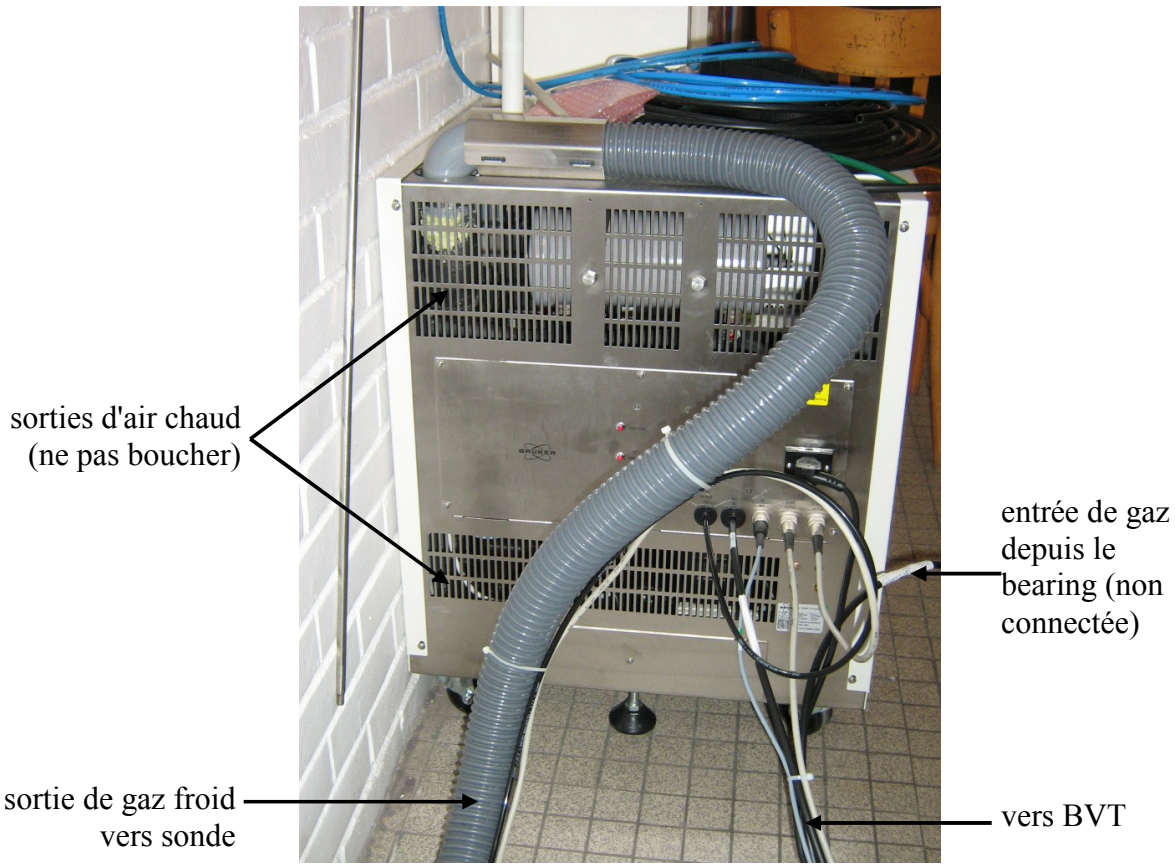

Figure 8 : unité de refroidissement extrême (BCU-X)

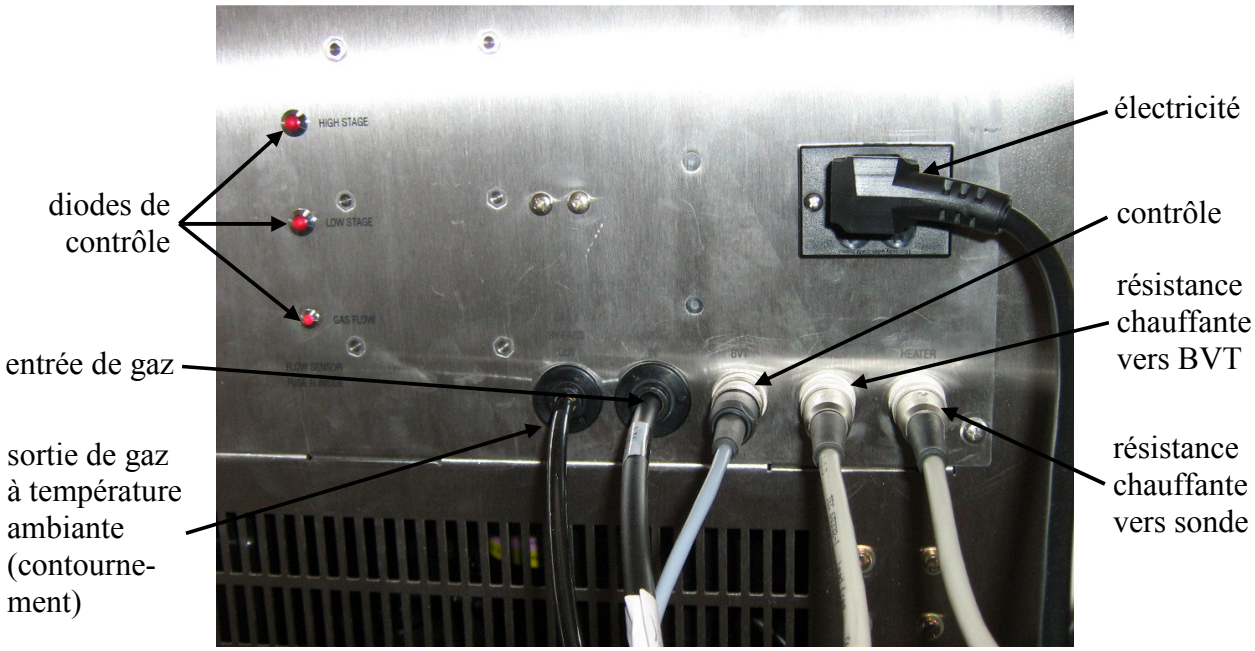

Figure 9 : branchements de la BCU-X

La **BCU-X** est l'unité de refroidissement extrême (*cf.* figures 8 et 9). Elle peut fonctionner avec de l'air comprimé et génère un flux de gaz à la température de 183-193 K. Il est très important que le gaz en question soit très sec, c'est-à-dire avec un point de rosée de -80°C. Dans le cas contraire, l'eau résiduelle gèlera dans le système et créera un bouchon de glace et l'arrêt du flux de refroidissement.

Cette unité fonctionne comme un congélateur. Le gaz passe au travers d'un échangeur où il se refroidit et sort par le gros tuyau, qui est isolé pour éviter le réchauffement du gaz. On y trouve aussi la sortie de gaz à température ambiante.

Le câble de contrôle permet de vérifier que la résistance chauffante est bien celle connectée à la BCU-X. En cas de coupure de courant ou de gaz, la résistance chauffante est coupée et du gaz à température ambiante est envoyé dans la sonde. Ainsi, l'échantillon et la sonde ne sont pas détériorés. A noter que la BCU-X n'est pas branchée sur le courant secouru par l'onduleur.

Des diodes sont présentes, indiquant la présence de gaz, l'activité du premier et du deuxième étage de refroidissement.

Figure 10 : arrière de la sonde DVT

L'arrivée de gaz froid est connectée à la sonde (*cf.* figure 10). Pour pouvoir la mettre en place, il faut décaler le support de bearing habituellement utilisé. L'arrivée doit être bien en face du dewar pour éviter tout risque de casse (un dewar de sonde coûte au minimum 1000 € !). On utilise une pince pour joindre l'arrivée et le dewar. Après quelques heures d'utilisation, un **gros glaçon** se forme à l'entrée du dewar. Il peut devenir **gênant pour tourner les molettes** d'accord et d'adaptation de la sonde. **Ne pas forcer !** De même, **attendre que le glaçon soit fondu avant de déconnecter l'arrivée de gaz de la sonde !**

Sur la sonde DVT, deux emplacements sont possibles pour le thermocouple, soit celui du haut (read) qui se situe après l'échantillon, soit celui du bas (regul) qui se situe avant l'échantillon. On utilisera ce dernier.

La résistance chauffante se trouve à gauche de l'arrivée de gaz froid. On y connecte le câble venant de la BCU-X.

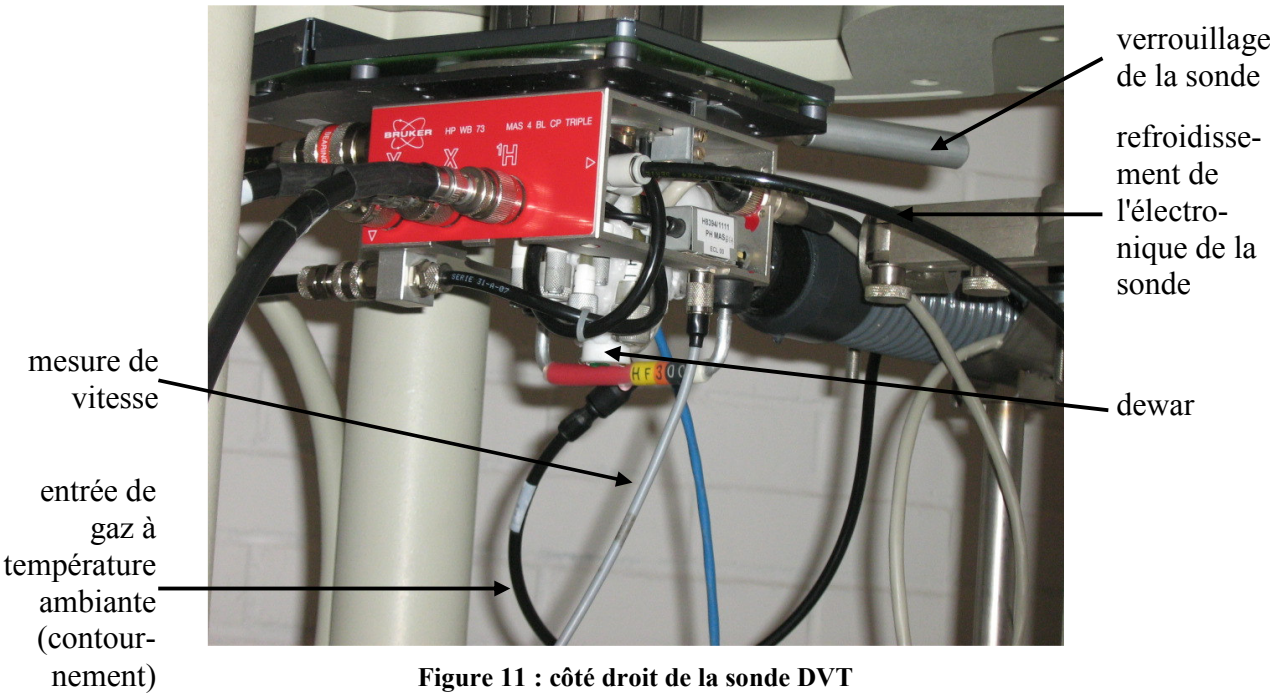

Figure 11 : côté droit de la sonde DVT

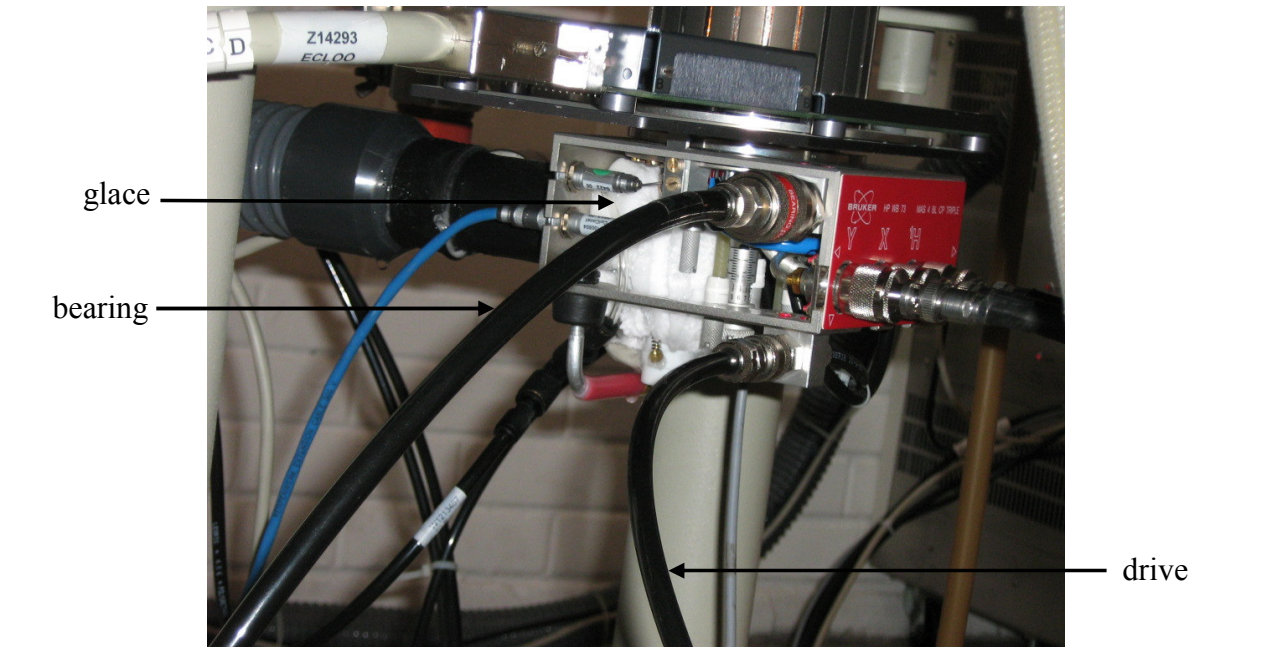

Figure 12 : côté gauche de la sonde DVT

L'arrivée de gaz à température ambiante se situe à l'entrée du dewar via un petit tuyau (*cf.* figure 11).

Les autres tuyaux sont le bearing, pour soulever l'échantillon, le drive, pour le faire tourner et le refroidissement de l'électronique de la sonde (*cf.* figures 11 et 12).

On trouve aussi quelques câbles, à savoir la mesure de vitesse de l'échantillon (à brancher dessous) et l'émission réception de chaque canal.

Dans la configuration présentée, la sonde est en mode double résonance et non en mode triple. Cela implique d'avoir retiré une petite bobine à l'intérieur de la sonde et d'utiliser uniquement le canal X. Le canal Y a de plus un bouchon 50 Ω, pour éviter des phénomènes parasites, comme des

réflexions de signal (*cf.* figure 13). L'avantage du mode double résonance est un gain conséquent en signal sur bruit.

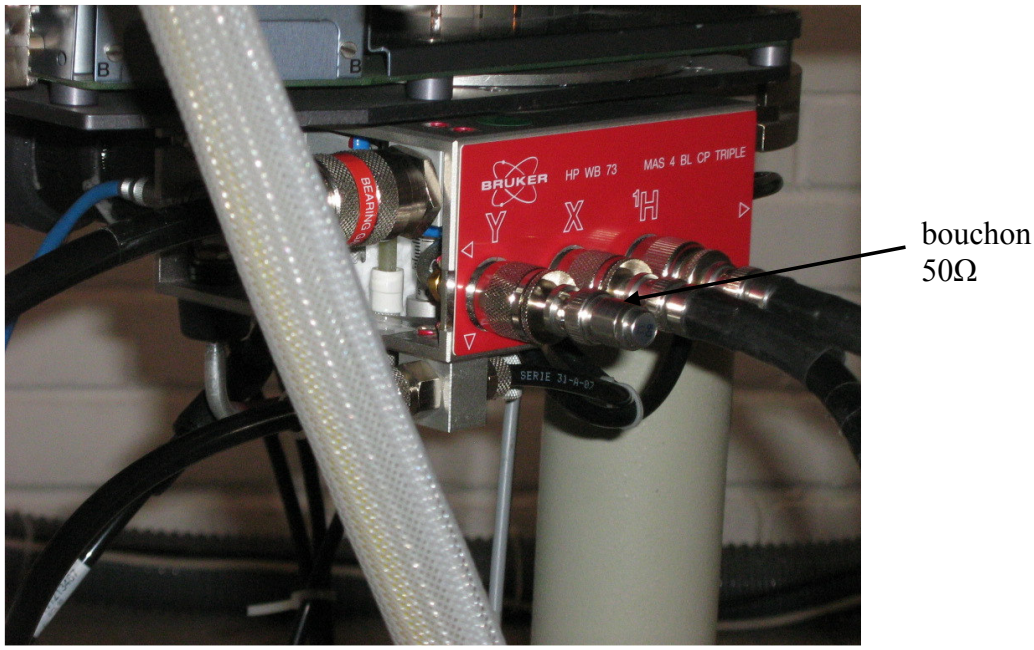

Figure 13 : avant de la sonde DVT en mode double résonance

II. Lancement des expériences

A. Sonde triple DVT

Les sondes DVT sont récentes. Elles ont trois arrivées de gaz : une pour le bearing, une pour le drive, et la dernière pour l'arrivée de gaz à température contrôlée. L'avantage de ce type de sonde est qu'on peut y faire passer un fort débit de gaz à température contrôlée et avoir simultanément une faible vitesse de rotation. La seule sonde DVT que le laboratoire possède à ce jour est la sonde triple résonance.

La première chose à faire est de vérifier les points de rosée affichés sur les sécheurs. **Ne pas faire de basse température avec un point de rosée plus haut que -80°C pour le sécheur extrême et plus haut que -40°C pour le sécheur normal !**

Si l'on ne souhaite pas utiliser les 3 canaux de la sonde, se placer en mode double résonance pour être plus sensible. Pour cela, ouvrir la sonde, retirer l'insert à l'intérieur et brancher un bouchon 50 Ω sur la voie Y.

Mettre la sonde au sein de l'aimant et la verrouiller. Y connecter les câbles et les tuyaux, sauf la résistance chauffante. Connecter le thermocouple sur l'emplacement appelé TC2 regul (en bas à droite). Décaler le support du bearing situé sur le pied de l'aimant.

Pour connecter la BCU-X à la sonde, emmener délicatement l'arrivée de gaz froid à 1 cm du dewar de la sonde. S'assurer que les supports sont droits. S'assurer que l'arrivée de gaz froid est à la bonne hauteur et bien dans l'axe. Si nécessaire, ajuster la hauteur, bien serrer les vis de blocage et mettre le dewar précautionneusement dans l'axe. Terminer l'approche tout en douceur et mettre la pince de maintient. Le dewar est une pièce particulièrement fragile qui coûte au minimum 1000 € !

Sur la BVT :
Vérifier que l'arrivée de gaz connectée est celle du sécheur extrême. Si ce n'est pas le cas, arrêter la rotation de l'échantillon, fermer les vannes de sortie des deux sécheurs, connecter le sécheur extrême à la BVT et mettre un bouchon sur l'arrivée du sécheur normal. Rouvrir les vannes de sortie.
Brancher le tuyau de la BCU-X sur la sortie de gaz de la BVT.
Vérifier que le thermocouple est branché.

Basse température (≤313 K) :
Brancher la résistance chauffante de la BCU-X et le contrôle de la BCU-X.
Brancher sur la sonde la résistance chauffante venant de la BCU-X.

Haute température (≥313 K) :
Brancher la résistance chauffante allant directement à la sonde. Débrancher le contrôle de la BCU-X.
Brancher sur la sonde la résistance chauffante venant de la BVT.

B. Sonde MQ VTN

Les sondes VTN sont plus anciennes. Elles ont deux arrivée de gaz : l'une pour le bearing, et l'autre pour le drive. Le bearing passe par le dewar et est également l'arrivée de gaz à température contrôlée. L'inconvénient de ce type de sonde est que le débit de gaz à température contrôlée est limité par la vitesse de rotation.

Le laboratoire possède plusieurs sondes VTN. La seule utilisable en température variable est la sonde MQ, car elle ne contient pas de bille de D_2O pour le lock. **Ne pas utiliser les autres sondes,** car le D2O gèlerait ou s'évaporerait entraînant des dommages dans la sonde !

La première chose à faire est de vérifier le point de rosée du sécheur extrême. **Ne pas faire de basse température avec un point de rosée plus haut que -80°C !**

Sur ce type de sonde, l'air passant par la BCU-X provient de l'unité MAS. Cette dernière doit donc être connectée au sécheur extrême. Le plus simple est de connecter l'arrivée principale en air comprimée de la console au sécheur extrême. Pour ce faire, arrêter la rotation de l'échantillon, fermer la vanne de sortie de la cuve d'expansion et du sécheur extrême, vider le gaz contenu dans les tuyaux avec la touche insert de l'unité MAS, aller derrière la console pour intervertir les tuyaux venant des deux sécheurs. Connecter l'arrivée générale à l'entrée de la BVT et brancher le tuyau du canon de shims sur la sortie de la BVT. Rouvrir la vanne de sortie du sécheur extrême en laissant la vanne de sortie de la cuve d'expansion fermée.

Remarque : le débit maximal pour une sonde VTN 4 mm est de 4000 L/h (67 L/min) alors que le débit maximal pour le sécheur extrême est de 3000 L/h (50 L/min). Il y a donc un risque de dépassement de la capacité du sécheur extrême. Dans ce cas, le point de rosée remontera subitement, pouvant entraîner un gel de la BCU-X et un arrêt du bearing. On préférera donc ne pas tourner trop vite ou bien utiliser le sécheur normal en remplacement, si son point de rosée est suffisamment bas, vu qu'il a un débit maximal de 9000 L/h (150 L/min).

Mettre la sonde au sein de l'aimant et la verrouiller. Y connecter les câbles et tuyaux, sauf la résistance chauffante et le bearing. Décaler le support du bearing situé sur le pied de l'aimant.

Prendre le tuyau du bearing, en retirer la partie terminale. Le brancher au tuyau déconnecté venant de la BCU-X. Intervertir ce câble avec l'entrée de gaz de la BCU-X.

Pour connecter la BCU-X à la sonde, emmener délicatement l'arrivée de gaz froid juste devant la sonde. S'assurer que les supports sont droits. Se placer à 1 cm du dewar. S'assurer que l'arrivée de gaz froid est à la bonne hauteur et bien dans l'axe. Si nécessaire, ajuster la hauteur, bien serrer les vis de blocage et mettre le dewar précautionneusement dans l'axe. Terminer l'approche tout en douceur et mettre la pince de maintient. Le dewar est une pièce particulièrement fragile qui coûte au minimum 1000 € !

Sur la BVT :
Vérifier que le thermocouple est branché.

Basse température (≤313 K) :
Brancher la résistance chauffante de la BCU-X et le contrôle de la BCU-X.
Brancher sur la sonde la résistance chauffante venant de la BCU-X.

Haute température (≥313 K) :
Brancher la résistance chauffante allant directement à la sonde. Débrancher le contrôle de la BCU-X.
Brancher sur la sonde la résistance chauffante venant de la BVT.
Attention : dans ce cas, toutes les sécurités sont désactivées, toujours vérifier qu'un flux de gaz élevé passe dans la sonde par le bearing avant de lancer le chauffage. Faire cette vérification sur l'unité MAS et non sur la BVT, car le flux de gaz passant par la BVT ne va pas dans la sonde.

C. Commandes

edte permet de contrôler la température actuelle, de modifier la température de consigne et de régler la puissance maximale de chauffe. **Ne pas mettre plus de 40%.** Régler la température de consigne à 298 K et le flux à 2000 L/h pour la sonde DVT et 135 L/h pour la sonde VTN. La régulation de température sera inactive s'il n'y a pas à la fois un flux de gaz présent et la résistance chauffante allumée (sinon, l'échantillon sera à température ambiante).
Le menu data\monitor temperature_and_output_power lance une fenêtre de suivi de la température, de la consigne et du chauffage.
Un onglet setup permet de choisir la fréquence de rafraîchissement et la durée de l'historique. L'idéal est 1 seconde de rafraîchissement et 30 minutes d'historique
Mettre le chauffage en marche. En mode basse température, la BCU-X se met en marche. Après quelques minutes de fonctionnement, on entend le deuxième étage de refroidissement qui se met en marche. A partir de ce moment, du froid commence à être généré.
Si le chauffage s'emballe à la puissance maximum, faire un **self-tune** pour le calibrer, en allant dans le menu control\self-tune. Cette opération dure quelques minutes.

Attention : pour la sonde VTN, toujours vérifier que le flux de bearing est présent et élevé avant de lancer le chauffage. Le faire sur l'unité pneumatique et non sur la BVT, car le flux de gaz passant par la BVT ne va pas dans la sonde. Etre particulièrement vigilent à haute température puisque toutes les protections sont désactivées.

multi_zgvt permet de lancer une ou plusieurs expériences à température contrôlée. Cette commande fait appel à une liste de températures, stockée dans le répertoire C:\Bruker\XWIN-NMR\exp\stan\nmr\lists\vt. Elle demande d'abord le nom de la liste de températures, puis confirmation des températures extrêmes et enfin le temps d'attente avant de lancer l'acquisition et le nombre d'expériences. Ce temps est l'attente entre le moment où la température de consigne est atteinte et le lancement de l'acquisition. Choisir 1200 secondes, soit

20 minutes. Ce temps correspond au temps nécessaire pour que la résistance chauffe de manière presque constante, assurant ainsi une bonne thermalisation de l'échantillon
Utiliser cette commande y compris pour faire une seule acquisition.

Préparation de l'échantillon :
Attention **:** tous les rotors et tous les bouchons ne permettent pas de faire de la température variable. En particulier, **ne pas utiliser de rotor ou bouchon en Kel-F, polyéthylène, téflon ou vespel**.
Les bouchons en nitrure de bore sont à usage unique, c'est-à-dire qu'on ne peut pas les retirer sans les détruire. Ils sont de plus un peu plus long que leurs homologues en Kel-F. Faire donc particulièrement attention avant de les insérer.
Pour que l'échantillon entre dans le stator, il peut être nécessaire de diminuer le flux de gaz à température contrôlée jusqu'à 135 L/h. Attention, c'est la valeur la plus basse possible avant l'arrêt de la BCU-X et le retour rapide à température ambiante.

III. Tests effectués

Les tests de calibration de la température ont été effectués sur l'échantillon de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ en utilisant la RMN du ^{207}Pb. Ce noyau de spin ½ et de fréquence proche du ^{29}Si est intéressant parce qu'il est particulièrement sensible à la température, comme l'ont montré Bielecki et coll [1].

La sonde utilisée était la sonde triple résonance, avec l'insert phosphore en place. Le filtre ^{31}P était sur la voie X et le filtre ^{29}Si sur la voie Y.

L'échantillon était dans un rotor de 4 mm en zircone avec un bouchon en nitrure de bore. Les fichiers sont stockés dans le répertoire C:\Bruker\XWIN-NMR\data\Cristina\nmr\Pb(NO3)2-triple.

Un temps de thermalisation de 20 minutes a été utilisé pour chaque expérience. A cette durée, les résultats sont répétables à quelques fractions de ppm près.

A chaque fois, nous avons relevé la position du sommet du pic, qui correspond à la température du plus grand nombre de spins. La largeur à la base du pic permet de déterminer le gradient de température. Comme les pics sont dissymétriques, le signe du gradient correspond au sens de cette dissymétrie.

A noter que plus le pic est fin plus il est difficile de donner un signe au gradient. Le signe du gradient est donc peu significatif aux alentours de 0. *A contrario*, si le pic est très large, il est difficile d'en déterminer la largeur avec précision. Une certaine incertitude caractérise donc cette mesure de gradient de température, mais elle donne une tendance.

Remarque : **toutes ces mesures ne sont valables que sur cette sonde**. Pour utiliser une autre sonde en température variable (y compris une sonde du même type), il faudrait refaire toutes ces calibrations, vu qu'elles sont « sonde-dépendante ».

A. Influence de la température

Pour mesurer l'influence de la température de consigne, nous l'avons fait varier de 233 K à 313 K dans la configuration basse température (BT) et de 313 K à 393 K dans la configuration haute température (HT). Le bearing, le drive et le flux de gaz à température contrôlée étaient constants.

Il est quasiment impossible de descendre en dessous de 233 K. Pourtant, la BCU-X génère un flux mesuré à 186 K. Cela signifie que de fortes pertes thermiques ont lieu au sein de la sonde (40 degrés).

A noter également que la sonde se détune en fonction de la température. L'idéal est donc de tuner au milieu de la gamme de température que l'on veut explorer. De plus, la vitesse de rotation varie de manière modérée en fonction de la température (200 Hz), à cause du changement de viscosité de l'air.

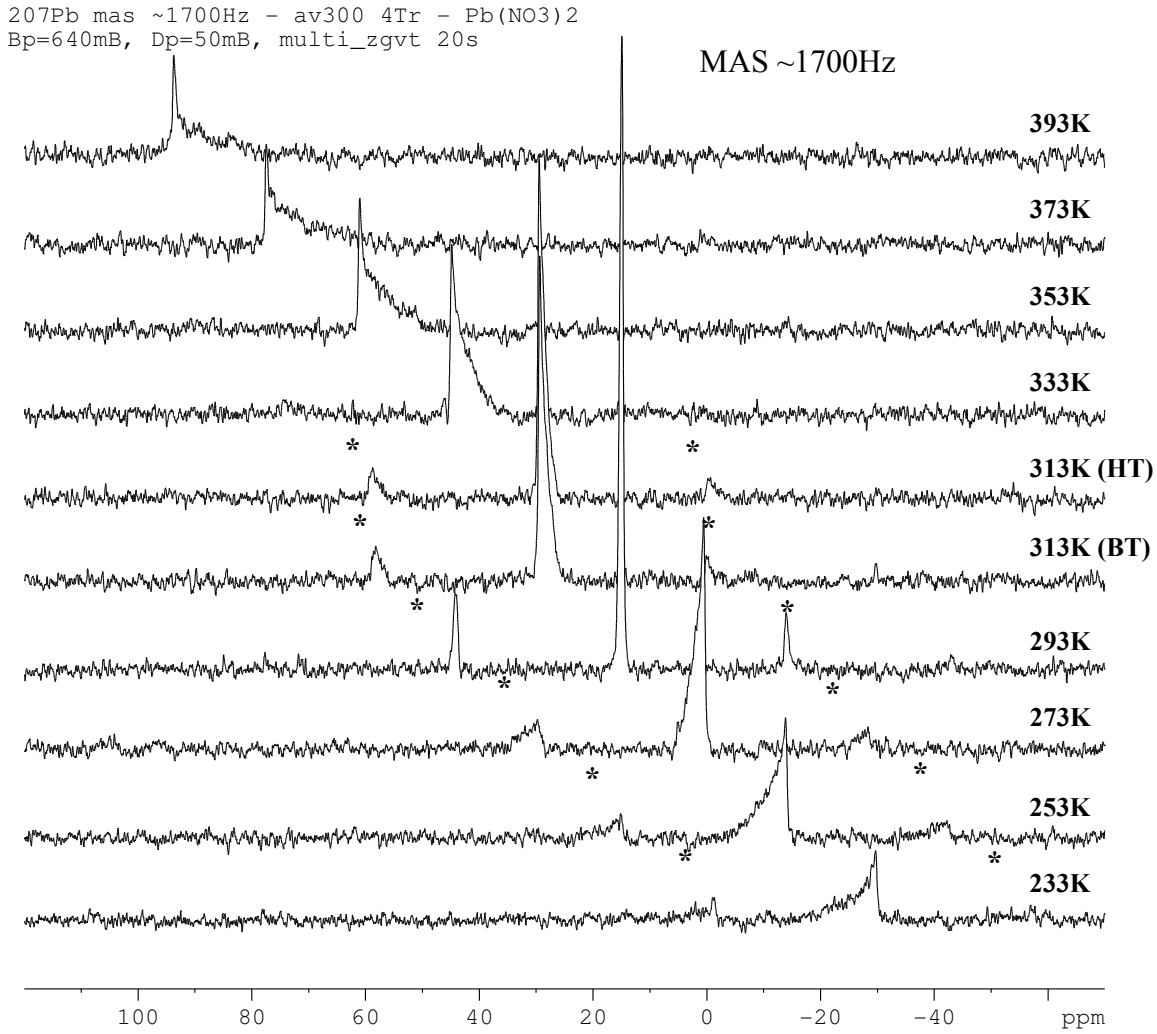

Figure 14 : spectres ^{207}Pb en fonction de la température

fichier	température (K)	position (ppm)	largeur (ppm)	bearing (mB)	drive (mB)	flux (L/h)	vitesse (Hz)
40	393	93.7	-17.2	640	50	2000	~1700
41	373	77.5	-20.3	640	50	2000	~1700
42	353	61.0	-17.0	640	50	2000	~1700
43	333	44.8	-11.4	640	50	2000	~1700
44	313 (HT)	29.5	-5.5	640	50	2000	~1700
45	313 (BT)	29.4	-5.4	640	50	2000	~1700
46	293	14.9	2.6	640	50	2000	~1700
47	273	0.6	7.0	640	50	2000	~1700
48	253	-13.8	11.4	640	50	2000	~1700
49	233	-29.7	14.0	640	50	2000	~1700

Tableau 1 : paramètres utilisés pour mesurer l'influence de la température

Comme on peut le voir sur la figure 14 et le tableau 1 et comme attendu, le déplacement chimique du ^{207}Pb est fortement dépendant de la température. En effet, on observe une variation de près de 125 ppm sur la gamme de température étudiée. Pour convertir les déplacements chimiques en température réelle, nous avons utilisé l'équation 1, d'après l'article de Bielecki et coll [1] :

$$Tréelle_K = (position_ppm - 0.6) / 0.753 + 273 \quad (1)$$

Le déplacement chimique ^{207}Pb du nitrate de plomb varie de 0.753 ppm par degré. Une correction de 0.6 ppm est appliquée sur le déplacement chimique mesuré, pour qu'il vaille 0 à 273 K. Cette référence est arbitraire et pourrait être différente, comme on le verra dans le paragraphe suivant.

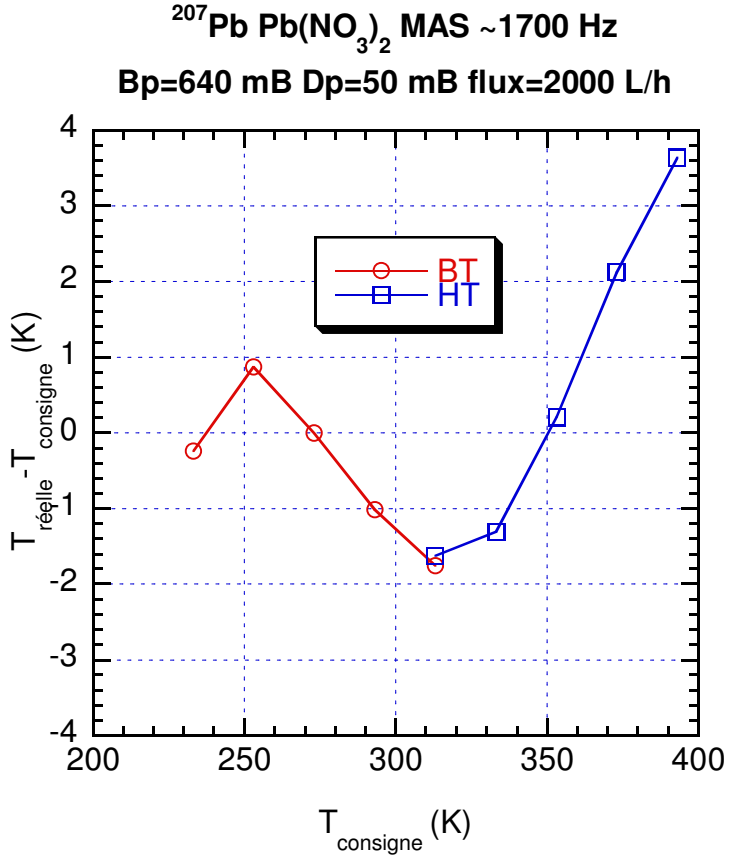

Figure 15 : différence entre la température réelle et la température de consigne en fonction de la température de consigne

La figure 15 montre, que dans ces conditions, la température réelle de l'échantillon et la température de consigne sont peu différentes, avec au maximum 3.5 degrés d'écart à 393 K. L'échantillon est trop chaud aux températures extrêmes et trop froid à température ambiante. Ce comportement à température ambiante est surprenant. On se serait attendu à ce que ce soit la gamme de température où le thermocouple est le plus exact. Peut-être est-ce dû à une mauvaise définition du 0 ppm du ^{207}Pb. Dans ce cas, la température de l'ensemble des points serait sous évaluée. Une possibilité serait de remonter l'ensemble des points de 1.7 degrés.

On remarque également que le point à 233 K n'est pas aligné avec les autres points à basse température. Cette température étant difficile à atteindre, cela peut expliquer cette variation.

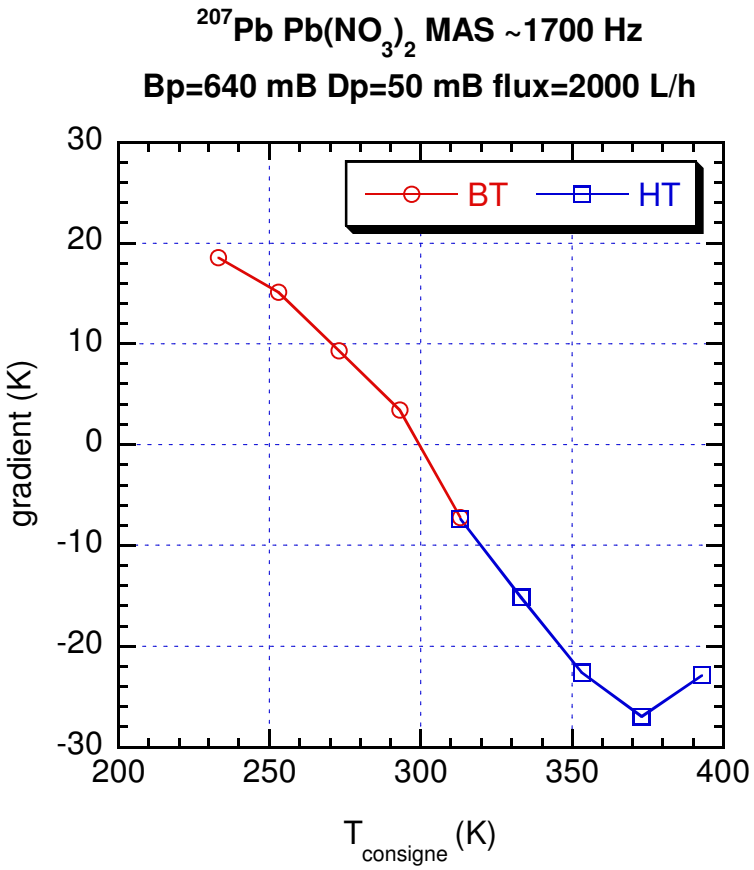

Figure 16 : gradient de température en fonction de la température de consigne

La figure 16 donne le gradient de température au sein de l'échantillon en fonction de la température de consigne. L'équation 2 convertit la largeur du pic de ppm en degrés, avec 0.753 ppm par degré.

$$\text{Gradient_K} = \text{Gradient_ppm} / 0.753 \qquad (2)$$

Le gradient de température présent dans l'échantillon est très important. Il peut atteindre près de 20 degrés à 233 K et 25 degrés à 393 K. Le signe s'inverse vers la température ambiante, c'est-à-dire qu'en dessous de la température ambiante, l'échantillon est partiellement trop chaud, et au dessus, l'échantillon est partiellement trop froid.

Cela s'explique par le fait que le bearing et le drive ne soient pas à température contrôlée, mais à température ambiante. En effet, ces trois flux d'air se mélangent autour du rotor, et entraînent un gradient de température, en fonction de leurs proportions respectives. On peut supposer que la partie la plus éloignée de la valeur souhaitée soit le haut du rotor, situé près de la sortie de gaz.

B. Influence du bearing et du drive

Pour mesurer l'influence du bearing et du drive, nous les avons fait varier à température de consigne et à flux de gaz à température contrôlée fixés. Ces mesures ont été effectuées à trois températures : 233 K, 293 K et 353 K. L'augmentation du bearing et du drive avait deux effets : augmenter la vitesse de rotation du rotor, et donc son échauffement, mais également augmenter la proportion de ces flux de gaz autour du rotor.

Dans cette optique, la vitesse de rotation seule n'est pas un paramètre suffisant. En effet, pour une même valeur de rotation, les valeurs de bearing et de drive peuvent être différentes d'un échantillon à l'autre.

De plus et comme déjà vu, la viscosité des gaz change avec la température, ce qui implique un changement modéré de la vitesse de rotation en fonction de la température (200Hz).

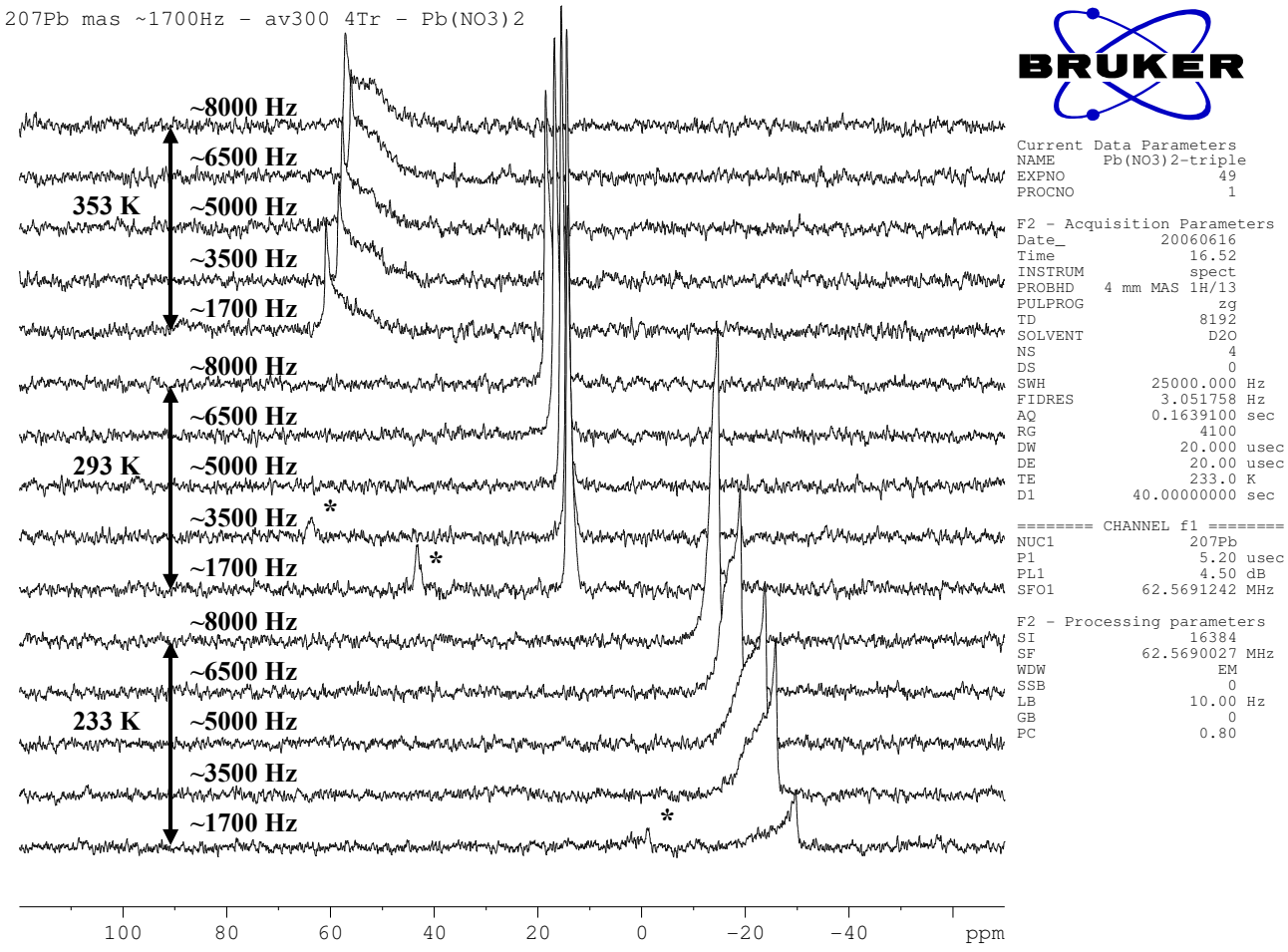

Figure 17 : spectres ^{207}Pb en fonction du bearing et du drive

fichier	température (K)	position (ppm)	largeur (ppm)	bearing (mB)	drive (mB)	flux (L/h)	vitesse (Hz)
49	233	-29.7	14.0	640	50	2000	~1700
21	233	-25.8	13.5	960	120	2000	~3500
22	233	-23.8	11.1	1250	280	2000	~5000
24	233	-19.0	10.3	1840	460	2000	~6500
23	233	-14.7	8.5	2160	670	2000	~8000
25	293	14.3	-4.0	640	50	2000	~1700
26	293	14.5	-6.0	960	120	2000	~3500
27	293	15.5	-5.0	1250	280	2000	~5000
28	293	16.8	-7.1	1840	460	2000	~6500
29	293	18.5	-7.2	2160	670	2000	~8000
30	353	60.8	-17.0	640	50	2000	~1700
31	353	58.4	-16.5	960	120	2000	~3500
32	353	57.7	-19.6	1250	280	2000	~5000
33	353	56.0	-18.1	1840	460	2000	~6500
34	353	57.1	-20.4	2160	670	2000	~8000

Tableau 2 : paramètres utilisés pour mesurer l'influence du bearing et du drive

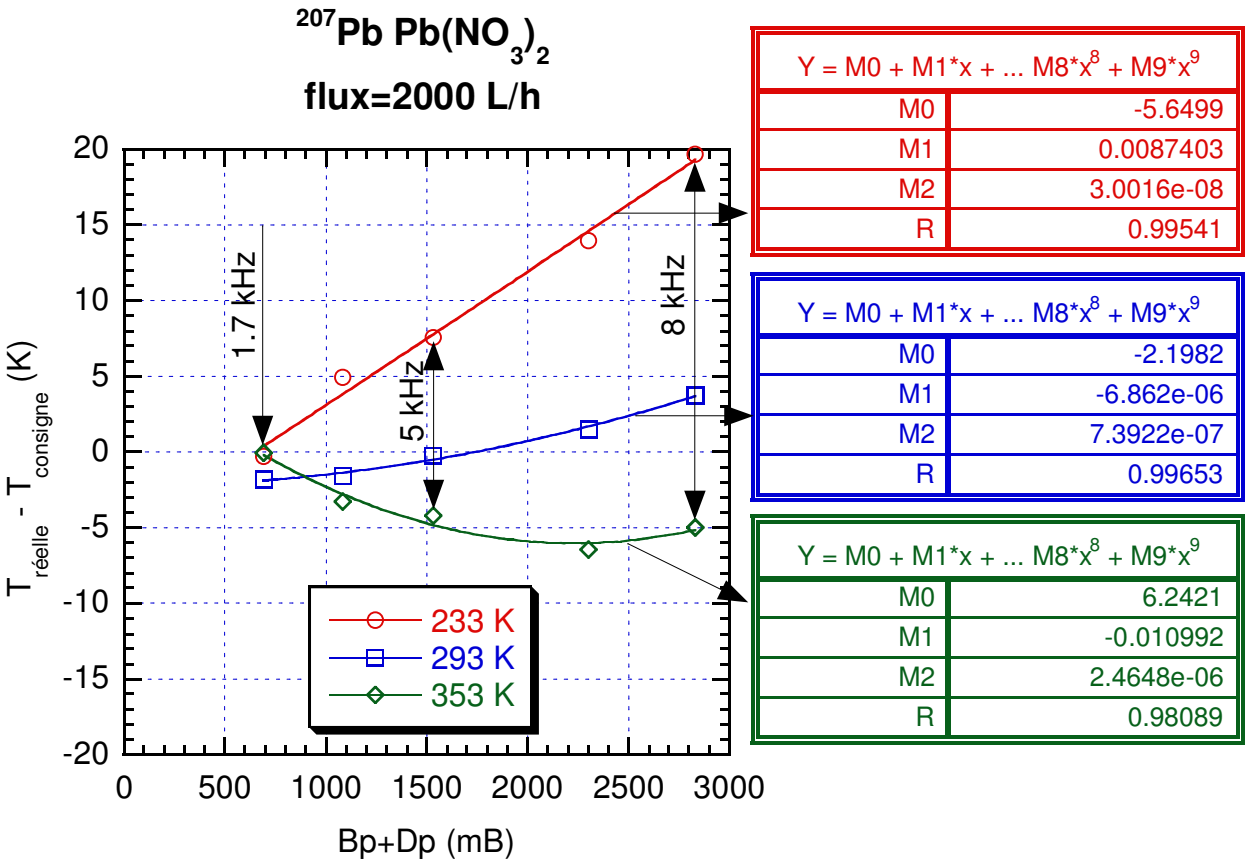

Figure 18 : différence entre la température réelle et la température de consigne en fonction du bearing et du drive

Les figures 17 et 18 ainsi que le tableau 2 montrent une variation importante de la température de l'échantillon en fonction du bearing et du drive. A basse température (233 K), l'échantillon s'échauffe fortement. En effet, la température de l'échantillon monte de 0.4 degré à 1.7 kHz (Bp+Dp=690 mB), de 7.8 degrés à 5 kHz (Bp+Dp=1530 mB) et de 19.3 degrés à 8 kHz (Bp+Dp=2830 mB). Le comportement est quasiment linéaire.

A température ambiante, l'échantillon s'échauffe progressivement avec l'augmentation de bearing et de drive. Comme les trois flux de gaz sont à la même température, l'augmentation ne vient pas de leurs proportions relatives. L'échauffement vient donc uniquement des frottements liés à la rotation. A 1.7 kHz, l'échantillon est 1.8 degré plus froid que prévu, à 5 kHz, il est 0.2 degré trop froid et à 8 kHz, il est 3.8 degré trop chaud.

A haute température, le comportement s'inverse : la température de l'échantillon descend quand on augmente le bearing et le drive. Elle est trop faible de 0.1 degré à 1.7 kHz, et de 4.2 degré à 5 kHz. Cependant, à 8 kHz la température remonte à cause de l'échauffement de l'échantillon.

Si l'on remonte l'ensemble des point de 1.7 degré, comme suggéré dans la partie précédente, et que l'on tient compte des corrections à mettre sur les températures de consigne, soit 234.5, 292.9 et 354.9 K, les trois courbes se coupent autour de 1.7 kHz et 0 degré.

On remarque donc que deux effets sont présents : le premier est l'échauffement lié aux frottements de la rotation de l'échantillon. Cet effet est présent quelle que soit la température. En second lieu, plus les flux de bearing et de drive sont grands, plus la température de l'échantillon se rapproche de la température ambiante à laquelle sont ces flux. Il est donc souhaitable de tourner à la fréquence la plus basse possible, notamment à basse température, où ces effets s'ajoutent.

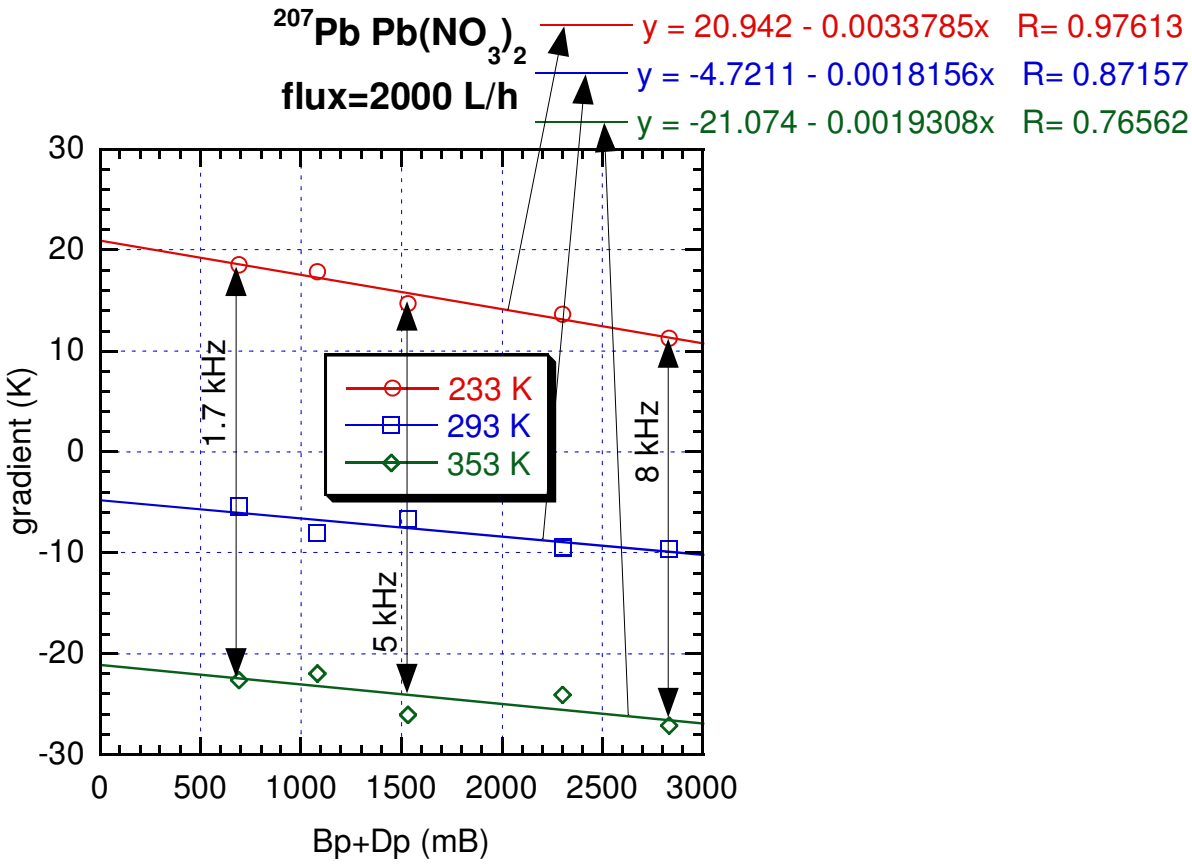

Figure 19 : gradient de température en fonction du bearing et du drive

La figure 19 montre que le gradient varie dans le même sens pour les trois températures, en diminuant. C'est-à-dire que la raie s'affine à basse température et s'élargit à haute température quand on augmente le bearing et le drive. Cela semble paradoxal au premier abord.

Cependant, il faut se rappeler que la température augmente beaucoup plus à basse température qu'elle ne diminue à haute température, Or on a vu que le gradient lié à la température diminue quand on se rapproche de la température ambiante, ce qui explique l'affinement de la raie à basse température. A haute température, c'est l'effet de la rotation qui est prédominant, d'où une augmentation de la largeur de raie.

C. Influence du flux de gaz à température contrôlée

Pour mesurer l'influence du flux de gaz à température contrôlée, nous avons fixé les flux de bearing et de drive, en travaillant à trois températures de consigne, 233 K, 293 K et 353 K.

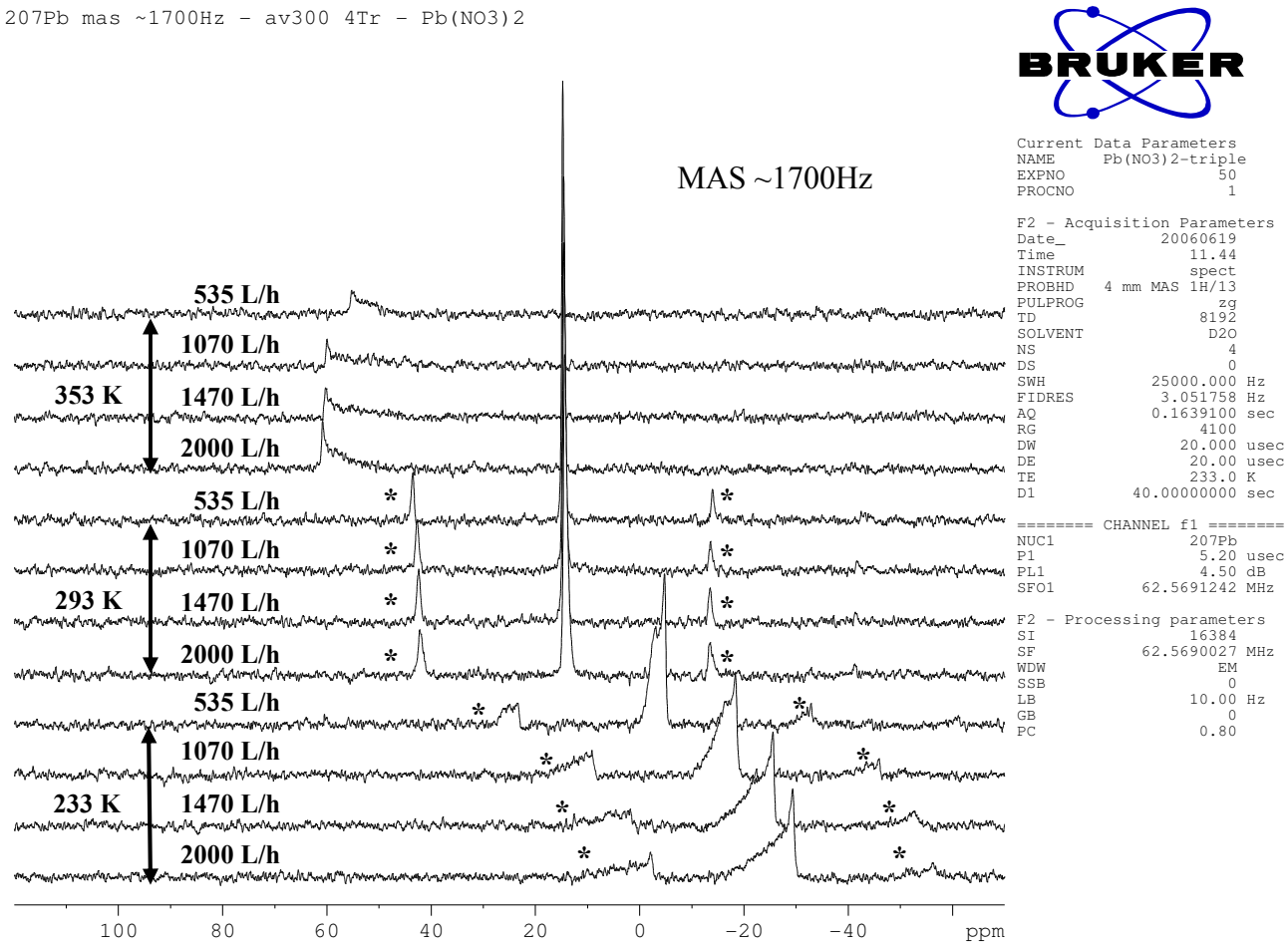

Figure 20 : spectres ^{207}Pb en fonction du flux à température contrôlée

fichier	température (K)	position (ppm)	largeur (ppm)	bearing (mB)	drive (mB)	flux (L/h)	vitesse (Hz)
50	233	-29.3	15.5	640	50	2000	~1700
51	233	-25.6	15.1	640	50	1470	~1700
52	240	-18.3	9.7	640	50	1070	~1700
53	260	-4.7	6.7	640	50	535	~1700
55	293	14.4	-3.3	640	50	2000	~1700
56	293	14.5	-3.3	640	50	1470	~1700
57	293	14.6	-3.0	640	50	1070	~1700
58	293	14.7	-2.9	640	50	535	~1700
60	353	60.8	-13.8	640	50	2000	~1700
61	353	60.3	-16.1	640	50	1470	~1700
62	353	60.0	-22.2	640	50	1070	~1700
63	353	55.2	-9.8	640	50	535	~1700

Tableau 3 : paramètres utlisés pour mesurer l'influence du flux à température contrôlée

La figure 20 et le tableau 3 montrent qu'une très forte variation de déplacement chimique est observée à basse température. En fait, la température de consigne n'a pas été atteinte pour les flux de 535 et 1070 L/h. Les températures mesurées étaient respectivement de 240 et de 260 K. De plus, pour ces deux valeurs de flux, on note l'apparition de deux composantes au sein du pic, preuves d'une importante inhomogénéité au sein de l'échantillon.

Cela est lié au fait qu'on a diminué l'intensité de la source de refroidissement de l'échantillon qui n'a donc pas été suffisamment refroidi.

Cet effet n'est pas présent à haute température, car pour compenser, la résistance chauffante a chauffé plus. On aurait observé le même effet en limitant la puissance de chauffe à une valeur plus basse.

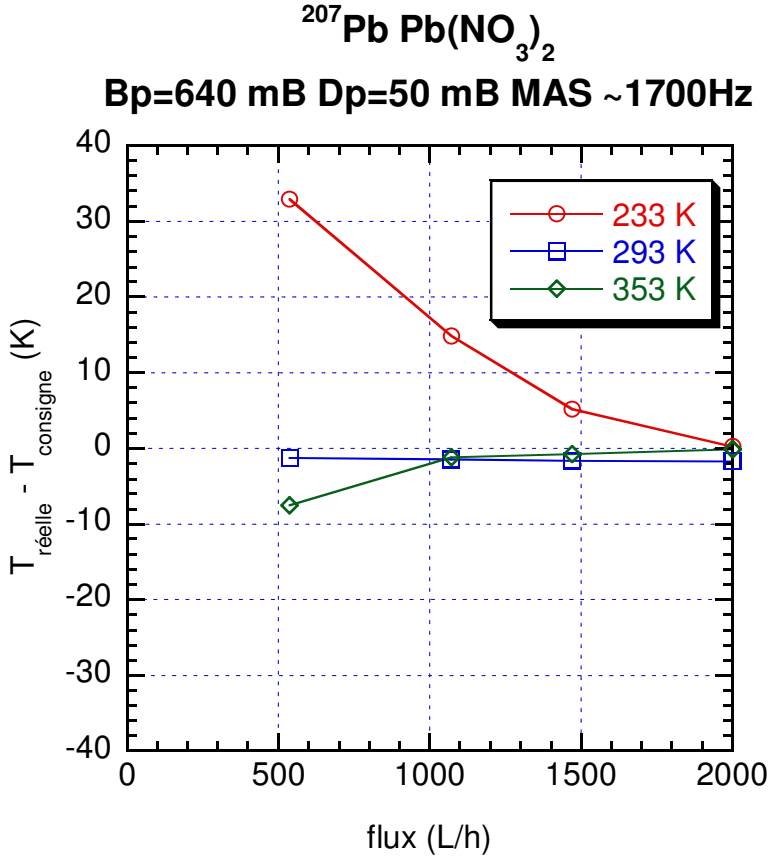

Figure 21 : différence entre la température réelle et la température de consigne en fonction du flux de gaz à température contrôlée

La figure 21 montre que l'écart entre la température de consigne et la température atteinte dépend du flux de gaz à température contrôlée, notamment à basse température. **Il est crucial que ce flux soit au maximum pour descendre le plus bas possible** (soit 2000 L/h).

De même à haute température et à bas flux, la température atteinte par l'échantillon est inférieure à celle de consigne.

A température ambiante, on observe toujours le même écart entre la température de consigne et la température réelle, ce qui corrobore l'hypothèse faite dans la partie III-A, à savoir une erreur dans le déplacement chimique correspondant à 1.7 degré.

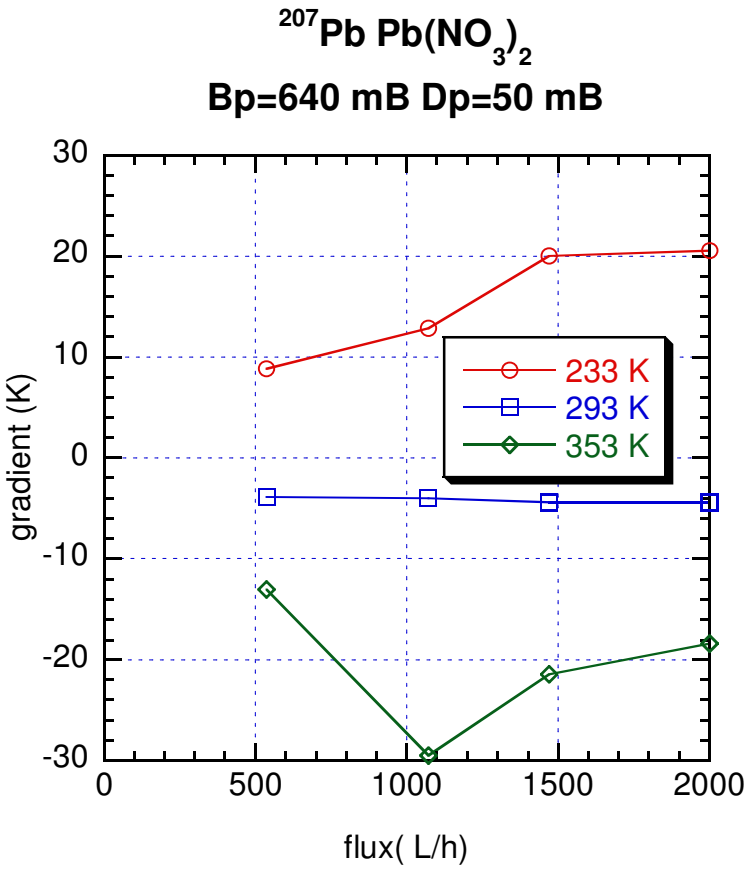

Figure 22 : gradient de température en fonction du flux de gaz à température contrôlée

La figure 22 montre qu'à basse température le pic s'affine quand on diminue le flux de gaz à température contrôlée, à cause de l'augmentation de température que cela entraîne.

A température ambiante, il n'y a pas de variation de la largeur du pic, parce que tous les flux sont à la même température et n'entraînent donc pas de gradient. C'est la largeur intrinsèque du pic.

A haute température, en diminuant le flux de gaz à température contrôlée, on en diminue sa proportion relative, d'où une augmentation de la largeur. En continuant à diminuer le flux de gaz, la température de l'échantillon diminue d'où un affinement de la raie.

Conclusions et perspectives

La variation de température est un outil puissant qui permet entre autres d'explorer via la RMN la mobilité au sein des matériaux. Elle nécessite un certain équipement présenté en première partie.

Le lancement d'une expérience a été vu en deuxième partie. Dans la partie trois, des calibrations ont été faites, comme le contrôle de l'écart entre la température de consigne et la température réelle, ainsi que l'influence des flux de gaz. Pour ce faire, nous avons utilisé une sonde triple résonance DVT et un échantillon de nitrate de plomb, le déplacement chimique du ^{207}Pb étant particulièrement sensible à la température.

Pour que l'échantillon atteigne la température de consigne, il faut avoir un flux le plus élevé possible de gaz à température contrôlée, et une vitesse de rotation la plus faible possible. D'autre part un gradient de température pouvant aller jusqu'à 30 degrés est présent au sein de l'échantillon, toujours vers la température ambiante.

Ce rapport va permettre de continuer les expériences de variations de température en connaissant les limites de l'équipement.

Les développements souhaitables seraient une amélioration de l'isolation thermique au sein de la sonde, un refroidissement du bearing et du drive, l'utilisation d'un seul sécheur d'air comprimé, ayant un point de rosée de -80°C avec un débit suffisant, un autotune pour réadapter la sonde à chaque température, afin de gagner en sensibilité et en précision.