



**HAL**  
open science

## Coefficients de diffusion RMN pour décrire les matériaux complexes

Patrick Judeinstein, François Ribot, Pawel Wzietek, Mehdi Zeghal

► **To cite this version:**

Patrick Judeinstein, François Ribot, Pawel Wzietek, Mehdi Zeghal. Coefficients de diffusion RMN pour décrire les matériaux complexes. Mesures mécaniques et dimensionnelles, 2024, 10.51257/a-v1-r1307 . hal-04682455

**HAL Id: hal-04682455**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04682455v1>**

Submitted on 30 Aug 2024

**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.

# Coefficients de diffusion RMN pour décrire les matériaux complexes

## *NMR diffusion coefficients to describe complex materials*

par **Patrick JUDEINSTEIN**

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire Léon Brillouin, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, Saclay, France.

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

**François RIBOT**

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France.

**Pawel WZIETEK**

Maître de Conférences à l'Université Paris-Saclay

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

**Mehdi ZEGHAL**

Maître de Conférences à l'Université Paris-Saclay

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

### **Résumé (~500 - 700 signes) :**

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire à gradient de champ permet de mesurer les coefficients de diffusion qui reflètent la dynamique et la structure des molécules, macromolécules et assemblages moléculaires. Après avoir rappelé les principes, les aspects techniques et pratiques de ces mesures, cet article en présente le potentiel analytique et plus particulièrement dans le domaine des nanomatériaux. Il sera montré que ces informations permettent de caractériser aussi bien des objets en solution (masse moléculaire, agrégation, polydispersité ...) que la matière divisée (porosité, confinement ...).

### **Abstract (~500 – 700 signs) :**

*The use of field gradient nuclear magnetic resonance makes it possible to measure diffusion coefficients which reflect the dynamics and structure of molecules, macromolecules and molecular assemblies. After recalling the principles, technical and practical aspects of these measurements, this article presents their analytical potential and more particularly in the field of nanomaterials. It will be shown that this information allows to characterize both objects in solution (molecular mass, aggregation, polydispersity, etc.) and divided matter (porosity, confinement, etc.).*

### **Mots-clés :**

RMN à gradient de champ ; coefficient d'auto-diffusion ; nanomatériaux ; nanoobjets ; polymères ; porosité

### **Keywords :**

field gradient NMR ; self-diffusion coefficient ; nanomaterials ; nanoobjects ; polymers ; porosity

## Table des matières

<b>1</b>	<b><i>Mobilité moléculaire et macromoléculaire</i></b>	<b>4</b>
1.1	Les différents mouvements d'un objet moléculaire (mouvement locaux, diffusion, diffusion forcée)	4
1.2	Loi de Fick et coefficient de diffusion	5
1.3	Relation d'Einstein (diffusion / viscosité / taille des objets diffusant - rayon hydrodynamique)	6
<b>2</b>	<b><i>RMN à gradient de champ</i></b>	<b>8</b>
2.1	Principe de la RMN	8
2.2	Aspects statiques et dynamiques, relaxation nucléaire	10
2.3	RMN en champ inhomogène et écho de spin	12
2.4	Effets de la diffusion, gradients pulsés et séquences de base pour les mesures des coefficients de diffusion	13
2.5	Aspects techniques :	17
2.5.1	Spectromètre RMN pour mesurer les coefficients de diffusion	17
2.5.2	Description d'une mesure type	20
2.5.3	Traitement des données de diffusion	23
<b>3</b>	<b><i>Sonder les objets nanométriques</i></b>	<b>26</b>
3.1	<b>Nanoparticules inorganiques, métalliques et hybrides organiques-inorganiques</b>	<b>26</b>
3.1.1	Mesure de la taille hydrodynamique de nanoparticules.	27
3.1.2	Différenciation entre ligands libres et ligands liés	29
3.1.3	Étude de la dynamique des ligands	31
3.2	Micelles et émulsions	32
3.3	Chimie supramoléculaire	35
<b>4</b>	<b><i>Polymères</i></b>	<b>36</b>
4.1	Dynamique dans un fondu polymère	37
4.1.1	Régime non enchevêtré ( $N < Ne$ )	37
4.1.2	Régime enchevêtré ( $N > Ne$ )	38
4.2	Dynamique des fondus polymères et RMN	38
4.3	Mélanges de polymères	40
4.3.1	Mélange polymère solvant	40
4.3.2	Mélanges polymère-nanoparticules.	41
<b>5</b>	<b><i>Sonder les espaces nanométriques</i></b>	<b>41</b>
5.1	Porosité, généralités	41
5.2	Porosité et RMN PFG	43
5.2.1	RMN PFG couplée à la rotation à l'angle magique	45
5.2.2	RMN PFG à bas champ	45
5.2.3	Mesure RMN dans le champ de fuite de l'aimant (STRAFI)	46
5.3	Taille des objets poreux	46
5.4	Diffusion restreinte, problématiques	47

5.4.1	Sonder la géométrie de confinement _____	47
5.4.2	Étude des mélanges _____	48
5.4.3	Influence du taux de remplissage et comportement aux interfaces. _____	48
5.4.4	Matériaux mous _____	49
<b>6</b>	<b>Conclusion</b> _____	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>Glossaire</b> _____	<b>53</b>
<b>8</b>	<b>Sigles, notations et symboles</b> _____	<b>54</b>

## **Introduction**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie permettant d'obtenir de nombreuses informations sur la structure des molécules (déplacements chimiques, couplages ...) et sur leur dynamique (temps de relaxation, ...). Le développement des techniques utilisant des gradients de champ magnétique permet en plus d'accéder à des informations spatialement localisées : imagerie de résonance magnétique et mobilité moléculaire translationnelle. Ces données sont adaptées à l'étude des échelles micrométriques et nanométriques.

Après avoir rappelé les principes de la spectroscopie RMN et en particulier l'apport des gradients de champ pour coder la carte de champ magnétique, nous montrerons comment cette technique est utilisée pour mesurer les déplacements translationnels (macro)moléculaires et en déduire les coefficients d'auto-diffusion associés.

Deux grands domaines peuvent tirer profit de la RMN à gradient de champ :

- **La caractérisation des solutions** : cette technique permet de déterminer la taille ou la masse moléculaire d'entités en solution. Cette méthode est adaptée à la caractérisation des molécules/objets dont les dimensions sont comprises entre quelques Å et plusieurs  $\mu\text{m}$  (ou des masses moléculaires entre  $10^2$  et  $10^6$  g/mol). Elle permet de préciser la forme ou la conformation des objets mais également *i)* de séparer spectralement les informations relatives à différentes entités en présence et/ou *ii)* de préciser la distribution de masse de ces objets dans le cas d'un mélange polydispense. Dans le cas d'assemblages moléculaires, de complexes de coordination, de micelles, ou de systèmes associatifs, ces données permettent également de déterminer les constantes d'équilibre et de caractériser les ligands de surface. Ces mesures peuvent être réalisées directement dans le milieu d'intérêt (solvant, pH, force ionique, température ...). Ces mesures trouvent des applications dans les domaines de la chimie, des matériaux, de la chimie colloïdale, des polymères synthétiques et naturels, de l'agro-alimentaire, des industries pétrolières, de la formulation, ...

- **La caractérisation de la matière divisée (poreux, émulsions, mésophases, ...)** : cette technique permet de déterminer les coefficients d'auto-diffusion de molécules ou de polymères confinés dans des milieux divisés hétérogènes tels que les composés poreux ou lamellaires, les réseaux, les émulsions, les mésophases, les gels, les coacervats, ... L'analyse de ces données permet de déterminer les interactions entre les (macro)molécules confinées et l'espace confinant (ou sa surface) et d'accéder aux propriétés de transport dans ces espaces de dimensionnalité réduite. Ces mesures trouvent des applications dans le domaine de la catalyse, des matériaux pour l'énergie, des matériaux de filtration, de la matière molle et biologique, des biomatériaux, des polymères ou des membranes sous gonflement, de la géologie ou de la pédologie, des phases orientées, ...

Ces mesures sont non destructives et permettent d'étudier la matière dans une gamme variée de conditions physiques et même également in-situ directement dans un dispositif d'intérêt (colonne de chromatographie, dispositif électrochimique, rhéomètre, réservoirs naturels (eau, pétrole), systèmes biomimétiques, ...). Sur la base des

exemples développés, nous montrerons l'apport de techniques complémentaires à la RMN à gradient de champ dans le cadre des systèmes nanométriques (cryoporométrie, relaxométrie, diffusion élastique et inélastique de la lumière et des neutrons). Les mesures de RMN présentent l'intérêt de travailler aussi sur des systèmes opaques.

Nota : le lecteur trouvera en fin d'article un glossaire des termes et expressions importants de l'article, ainsi qu'un tableau des sigles, notations et symboles utilisés tout au long de l'article.

## 1 Mobilité moléculaire et macromoléculaire

### 1.1 Les différents mouvements d'un objet moléculaire (mouvements locaux, diffusion, diffusion forcée)

Les propriétés des molécules, des assemblages moléculaires et des matériaux sont liées à leur composition, leur structure et leurs propriétés dynamiques. Ces dernières s'expriment au travers de différents modes dynamiques (vibrations, librations, rotations, sauts moléculaires, réorientation, respiration, translation, transport, ...) qui correspondent à des mouvements qui peuvent être individuels, concertés ou collectifs, spatialement localisés ou étendus. La description de ces différents types de mouvements nécessite des analyses sur des échelles de temps et d'espace étendues. Ce type d'analyse nécessite l'utilisation conjointe de nombreuses techniques spectroscopiques, parmi lesquelles la RMN fournit de nombreux outils, voir la figure 1.

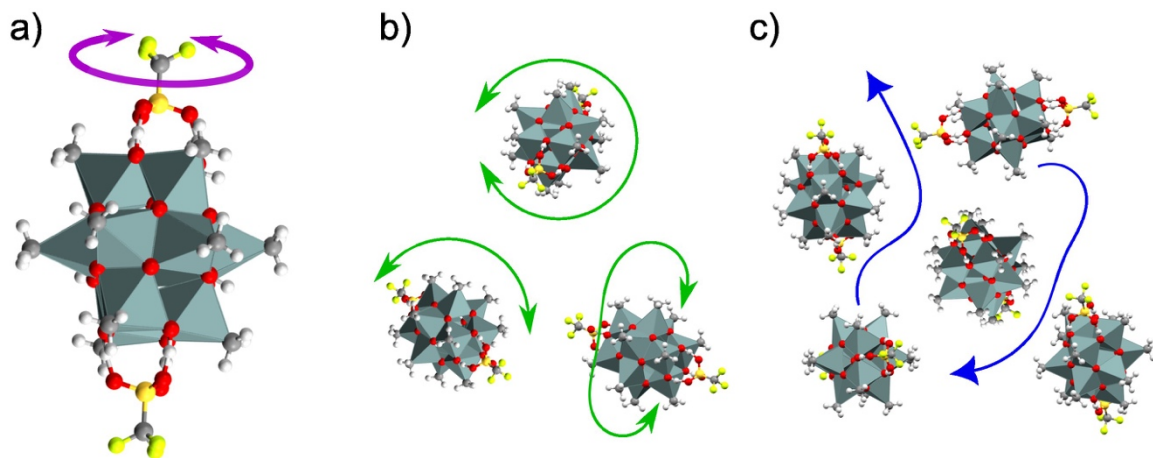


Figure 1: différents modes de mobilité observables par RMN a) réorientation d'un fragment, b) réorientation moléculaire -  $\tau$  (s), c) diffusion translationnelle -  $D$  ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

Parmi ces différents types de mouvements, la diffusion correspond à une propriété de mobilité translationnelle à longue échelle ; les distances parcourues par les molécules s'échelonnent entre quelques nanomètres (on ne pourra parler de diffusion que si la molécule a pu explorer une distance supérieure à plusieurs fois sa taille) et plusieurs millimètres. Cette propriété s'exprime dans de nombreux domaines scientifiques (physique, chimie, biologie, géologie, médecine) avec de fortes implications technologiques (cinétique chimique, catalyse, filtration et séparation moléculaire, relargage contrôlé, énergie, tribologie, ...). [Notons que dans nombre de ces domaines, le mouvement sera forcé par application d'une contrainte extérieure, gradient de température, champ électrique, pression, flux - on parlera alors plutôt de transport ou d'advection]. La détermination du coefficient de diffusion apporte également des

données analytiques sur les systèmes étudiés : taille et masse des molécules, macromolécules et assemblages moléculaires, constante d'association de plusieurs espèces moléculaires, viscosité d'un fluide, ...

## 1.2 Loi de Fick et coefficient de diffusion

La première description mathématique du phénomène de diffusion a été donnée par Adolf Fick en 1855. Fick considérait la diffusion d'un soluté dans une solution où la concentration était inhomogène dans l'espace. Soit  $n(\mathbf{r}, t)$  la concentration massique du soluté en fonction de la position  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ . Dans une solution inhomogène le soluté va diffuser vers les zones de moindre concentration. Soit  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  le flux massique du soluté (masse traversant une unité de surface par seconde) dû à la diffusion. Fick a constaté que ce flux était simplement proportionnel au gradient de la concentration :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ici  $D$  est appelé *coefficient de diffusion* et caractérise la mobilité des molécules du soluté dans un solvant donné. L'équation (1) est connue sous le nom de *première loi de Fick*. On peut remarquer que si le flux massique total est nul (pas de mouvement de convection) alors le flux du soluté doit être contrebalancé par un flux opposé du solvant. C'est pourquoi, dans une telle situation où il y a deux sortes de molécules, on parle de phénomène de *diffusion mutuelle*.

La conservation de la masse du soluté implique  $\nabla \mathbf{J} = -\partial n / \partial t$ , en combinant cette loi de conservation et l'éq. (1) on obtient

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

qui est l'équation de diffusion, aussi appelée *seconde loi de Fick*.

En regardant l'équation (1) on peut avoir l'impression que le gradient  $\nabla n$  joue le rôle d'une force qui déplace les molécules du soluté. Cependant, comme l'a montré Einstein dans son travail sur le mouvement brownien de 1905, on peut obtenir les mêmes lois de diffusion en considérant simplement l'effet des mouvements thermiques aléatoires des molécules. Cette dynamique appelée *mouvement brownien* a d'abord été observée par Jean Perrin (1908), et interprétée théoriquement par Paul Langevin et Albert Einstein. Dans un tel raisonnement probabiliste on peut également décrire, par les mêmes équations, la diffusion des molécules dans un milieu composé d'*un seul* constituant, phénomène parfois appelé *autodiffusion*. Ici il n'y a pas de notion de gradient de concentration, la grandeur considérée est la probabilité  $P(\mathbf{r}, t)$  qu'une molécule subisse un déplacement  $\mathbf{r}$  en un temps  $t$  (plus précisément il s'agit d'une densité de probabilité [1, 2, 3]). La probabilité  $P(\mathbf{r}, t)$  vérifie aussi l'équation de diffusion (2) car l'autodiffusion et la diffusion mutuelle relèvent du même phénomène physique résultant du caractère aléatoire des mouvements thermiques des molécules. La seule différence est que dans le cas de l'autodiffusion, les molécules étant toutes semblables il n'y a pas d'effets macroscopiques directement observables tels qu'une variation de concentration. Comme on le verra par la suite, les techniques de RMN permettent d'effectuer une sorte de « marquage » des molécules à l'aide des états de spin nucléaire, ainsi en RMN on pourra toujours observer une variation de certaines grandeurs macroscopiques mesurables, qu'il s'agisse de l'autodiffusion ou de la diffusion mutuelle.

Mentionnons un cas spécifique dans lequel les molécules sont soumises à un champ de force externe en plus des mouvements thermiques, c'est par exemple le cas des électrolytes soumis à un champ électrique. On parle alors de *diffusion forcée*, l'équation (1) contient alors un terme supplémentaire dû à la force externe et l'équation de diffusion modifiée qui en résulte est connue sous le nom d'*équation de Smoluchowski* [2]. Notons ici qu'il faut faire attention à la terminologie utilisée dans la littérature car dans certains ouvrages la diffusion mutuelle apparaît comme assimilée à une sorte de diffusion forcée, ce qui est incorrect au vu de la discussion précédente.

Les équations (1) et (2) s'appliquent dans le cas le plus simple où la diffusion est isotrope, le coefficient  $D$  est alors une grandeur scalaire. Dans le cas général d'une diffusion anisotrope (par exemple dans les cristaux liquides) le coefficient de diffusion devient un tenseur de rang 2 [1].

La solution de l'équation (1) avec la condition initiale  $n(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$  correspondant à une concentration localisée en un point est une gaussienne dont la largeur croît avec le temps :

$$n(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

La figure 2 montre l'évolution temporelle de  $n(\mathbf{r}, t)$  représentée par l'équation (3) à une dimension.

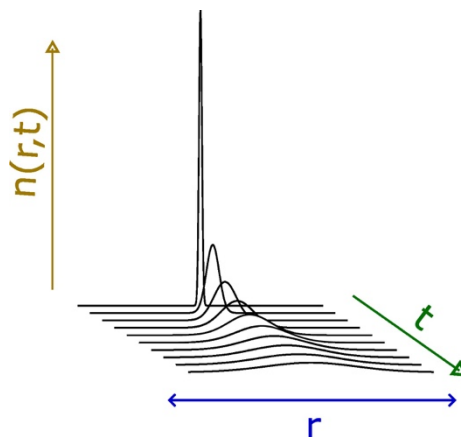


Figure 2. Evolution temporelle de  $n(\mathbf{r}, t)$  représentée par l'équation (3).

Dans le contexte des mesures de diffusion qui seront décrites dans la section 2.4, il est intéressant de considérer une condition initiale caractérisée par une modulation sinusoïdale de la forme  $n(\mathbf{r}, 0) = \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi)$ . Les fonctions sinusoïdales (ou composantes de Fourier) sont les modes propres de l'équation c'est-à-dire qu'elles subissent une décroissance sans changer de forme. En effet il est facile de vérifier que les solutions seront alors de la forme :

$$n(\mathbf{r}, t) = \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi) \exp(-Dk^2t) \quad (4)$$

### 1.3 Relation d'Einstein (diffusion / viscosité / taille des objets diffusant - rayon hydrodynamique)

On remarque que la largeur de la gaussienne représentée par l'équation (3) varie comme  $\sqrt{2Dt}$ . On peut obtenir un résultat analogue dans une approche probabiliste dite de « marche au hasard » qui a été utilisée par Einstein pour décrire le mouvement

brownien. Dans ce modèle on considère une suite de déplacements unitaires dont la direction est aléatoire. Par exemple, à une dimension on choisit au hasard le signe de chaque déplacement consécutif. On peut alors montrer que le déplacement quadratique moyen  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$  après  $n$  sauts est proportionnel à  $\sqrt{n}$ . Ceci démontre l'équivalence de l'approche de Fick basée sur l'équation de diffusion et celle d'Einstein pour décrire le déplacement quadratique moyen qui est donné par :

$$L = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{2dDt} \quad (5)$$

où  $d$  est la dimension de l'espace (c.à.d.  $d = 3$  pour un modèle tridimensionnel, etc.).

De façon pragmatique, la longueur  $L$  définie dans l'équation (5) représente l'espace sondé pendant le temps de diffusion  $t$ , généralement noté  $\Delta$  dans des séquences RMN PFG. La possibilité de pouvoir répéter les mesures de diffusion avec différents temps de diffusion est fondamentale pour sonder la géométrie des espaces confinés (cf. section 5.1.). Typiquement, pour un fluide tel que l'eau ( $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), les temps de diffusion entre 2 et 1000 ms pourront souvent être utilisés conduisant à  $5 \mu\text{m} < L < 100 \mu\text{m}$ . Un fluide plus visqueux tel qu'un polymère à l'état fondu ( $D \approx 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) permet de sonder des distances aussi faibles qu'une centaine de nanomètres [4, 5]. Comme dans la section suivante (section 2.4), une autre approximation de la distance sondée consiste à calculer le pas de l'hélicoïde généré par le gradient de champ magnétique qui sera utilisé pour les mesures et dont la valeur est  $h = 2\pi(\gamma g \delta)^{-1}$ . Ces deux façons de calculer donnent des résultats similaires.

Dans le cas où l'on étudie des molécules en solution dans un fluide homogène et isotrope, l'équation de Stokes-Einstein permet d'en déterminer le rayon hydrodynamique  $R_H$ , selon :

$$D = \frac{kT}{\xi} = \frac{kT}{f\pi\eta R_H} \quad (6)$$

où  $\xi$  est le coefficient de friction. La valeur de  $f$  dépend des interactions entre la molécule étudiée et le solvant. Si les molécules étudiées sont suffisamment diluées et grandes par rapport à la taille des molécules de solvant, elle est alors égale à 6 (conditions de "collage"). Dans les autres cas, la valeur de  $f$  est plus difficile à déterminer de façon théorique, une valeur de 4 correspond à des conditions de glissement, mais de nombreuses formules empiriques sont également proposées dans la littérature, en fonction de la taille des molécules de solvant [6]. Le rayon hydrodynamique  $R_H$  est bien souvent supérieur au rayon de la molécule  $r_s$  qui s'exprime comme  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V}{N}\right)^{1/3}$  où  $V$  est le volume molaire et  $N$  le nombre d'Avogadro. La différence entre les valeurs de  $R_H$  et  $r_s$  provient des molécules de solvation qui diffusent avec la molécule.

Toutefois, ces expériences nécessitent de mesurer la viscosité de la solution. Si plusieurs espèces sont présentes dans la solution, on peut mesurer les coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  et utiliser la relation (7) pour obtenir les rapports des masses  $M_a$  et  $M_b$  des deux molécules/objets :

$$\frac{D_a}{D_b} \approx \left(\frac{M_b}{M_a}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

### À retenir

- Les propriétés des matériaux sont fortement influencées par une hiérarchie de mouvements moléculaires (interne, rotation, translation).
- La diffusion des molécules correspond à des translations à longue échelle, elle peut être isotrope ou anisotrope.



- Les coefficients d'autodiffusion peuvent être décrits à partir des lois de Fick ou des théories probabilistes d'Einstein et Langevin.
- Les coefficients d'autodiffusion permettent de remonter aux propriétés macroscopiques (viscosité) ou moléculaires (taille des molécules.)

## 2 RMN à gradient de champ

### 2.1 Principe de la RMN

La RMN s'intéresse à la dynamique des *spins* (moments cinétiques) nucléaires. Le *spin* d'une particule telle qu'un noyau atomique est de nature quantique, sans équivalent classique. Dans le cas général, un traitement rigoureux en mécanique quantique est requis, il y a cependant beaucoup de cas où une approche « classique » est suffisante, notamment pour un spin  $\frac{1}{2}$  lorsque les effets des interactions mutuelles entre les spins voisins peuvent être négligés. C'est le cas pour la majorité des techniques discutées ici. Dans cette section on présente une approche classique du phénomène de résonance, la variable de spin sera donc traitée comme un moment cinétique classique, représenté par un vecteur. Cette approche permet d'appréhender le principe de la RMN de manière intuitive et un peu moins formelle que l'approche quantique. Des parallèles avec l'image quantique seront néanmoins évoqués lorsqu'ils seront jugés utiles.

Soit un noyau possédant un moment cinétique (spin) non nul, noté  $\mathbf{I}$ . Pour une particule chargée, l'existence d'un moment cinétique implique un moment magnétique qui sera noté  $\mathbf{M}$ . Le vecteur  $\mathbf{M}$  est proportionnel au spin c.à.d.  $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{I}$  et le rapport de proportionnalité  $\gamma$ , dit *rapport gyromagnétique*, est caractéristique du noyau considéré.

Considérons tout d'abord l'action d'un champ magnétique statique, noté  $\mathbf{B}_0$ . Ce champ exerce un couple  $\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0$  sur le moment cinétique, et ce couple donne lieu à une évolution du vecteur  $\mathbf{M}$  donnée par :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0 \quad (8)$$

D'après l'équation (8) le vecteur  $\mathbf{M}$  effectue un mouvement de précession décrivant un cône autour de  $\mathbf{B}_0$ . La vitesse angulaire (pulsation) est donnée par  $\omega_N \stackrel{\text{def}}{=} \gamma B_0$  où l'on a défini la *pulsation de Larmor*  $\omega_N$ . Les fréquences de Larmor  $2\pi\omega_N$  sont typiquement dans le domaine des radiofréquences (dizaines-centaines de MHz pour les champs magnétiques de 1-20T utilisés en RMN). On remarque qu'il y a deux cas où  $\mathbf{M}$  reste statique : lorsqu'il est parallèle ou antiparallèle à  $\mathbf{B}_0$ . En description quantique ces configurations correspondent aux *états propres d'énergie*, qui sont les états pour lesquels l'énergie est bien définie. L'énergie d'interaction champ-moment magnétique est donnée par  $E = -\mathbf{M}\mathbf{B}$ , pour un spin  $\frac{1}{2}$  ( $I = \frac{1}{2}\hbar$ ). Ces deux états ont donc les énergies  $E_+ = \frac{1}{2}\hbar\omega_N$  et  $E_- = -\frac{1}{2}\hbar\omega_N$ .

La mesure RMN consiste essentiellement à détecter et caractériser ce mouvement de précession à travers une f.é.m. (force électromagnétique) induite dans la bobine de détection. L'analyse spectrale de ce signal induit permet ainsi de mesurer les champs  $B_0$  locaux au niveau des noyaux individuels. Ceci étant, en RMN on ne peut mesurer que l'évolution de l'aimantation *macroscopique* qui correspond à la somme des moments magnétiques individuels :  $\mathbf{M} = \sum \mathbf{M}_i$ . Evidemment, au niveau de l'aimantation macroscopique, la précession ne sera détectable que lorsqu'il existe une

certainne cohérence de phase entre les mouvements individuels. Par exemple on ne détectera pas de signal RMN en état d'équilibre thermodynamique où les phases des spins individuels sont aléatoires et non corrélées entre elles, de sorte que le signal résultant est nul. L'état d'équilibre étant caractérisé par une distribution de Boltzmann  $e^{-E/kT}$ , il est en effet facile de voir qu'à l'équilibre l'aimantation macroscopique moyenne sera forcément parallèle au champ  $\mathbf{B}_0$  et donc constante (elle sera d'ailleurs assez petite car en général  $E_+ - E_- = \hbar\omega_N \ll kT$ ). La conclusion principale de ce paragraphe est que pour observer un signal de précession il nous faut un moyen de manipuler l'aimantation macroscopique de manière à l'amener dans une direction autre que celle de  $\mathbf{B}_0$ . C'est là que le phénomène de *résonance* entre en jeu.

Par la suite on adopte la convention usuelle où la direction de  $\mathbf{B}_0$  définit l'axe Oz du système d'axes Oxyz, on a donc  $\mathbf{B}_0 \equiv B_0\mathbf{z}$  avec  $\mathbf{z}$  un vecteur unitaire dans cette direction. On introduit maintenant un deuxième champ, dépendant du temps, noté  $\mathbf{B}_1$ , restant dans le plan Oxy et tournant avec une vitesse angulaire constante notée  $\omega_r$ . Dans l'équation du mouvement (8) il faut maintenant remplacer  $\mathbf{B}_0$  par  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$ . Il sera ici plus facile de raisonner à partir de l'expression de cette équation dans de nouvelles coordonnées  $Ox_r y_r z$  où les axes  $Ox_r$  et  $Oy_r$  tournent de manière synchrone avec  $\mathbf{B}_1(t)$ . On parle alors de repère tournant. Le champ  $\mathbf{B}_1$  est donc constant dans ces coordonnées et sera noté  $\mathbf{B}_{1r}$ . On notera  $\mathbf{M}_r$  le vecteur  $\mathbf{M}$  transformé dans  $Ox_r y_r z$ . La nouvelle équation s'écrit :

$$\frac{d\mathbf{M}_r}{dt} = \gamma\mathbf{M}_r \times \left( \mathbf{B}_0 - \frac{\omega_r}{\gamma}\mathbf{z} + \mathbf{B}_{1r} \right) \quad (9)$$

Le terme supplémentaire  $-\frac{\omega_r}{\gamma}\mathbf{z}$  qui apparaît dans l'équation (9) est dû à la transformation de coordonnées. On parle de phénomène de *résonance* lorsque le champ  $\mathbf{B}_1$  tourne exactement à la fréquence de Larmor c'est-à-dire quand  $\omega_r = \omega_N$ . Dans ce cas, les deux premiers termes se compensent et le vecteur  $\mathbf{M}_r$  effectue une précession sous l'action du seul champ  $\mathbf{B}_{1r}$ . Ce qui est important ici c'est qu'on peut ainsi manipuler l'aimantation macroscopique : si le champ  $\mathbf{B}_1$  est appliqué pendant une durée  $\tau$  (on parle d'*impulsion* de  $\mathbf{B}_1$ , même si, techniquement parlant, il n'a pas la forme d'une impulsion et il s'agit juste de désigner la période pendant laquelle ce champ est actif), son effet est de faire tourner l'aimantation d'un angle  $\gamma B_1 \theta$  par rapport à l'axe z. On peut donc, en partant de l'état d'équilibre  $\mathbf{M} = M_0 \|\mathbf{B}_0$ , amener l'aimantation  $\mathbf{M}$  perpendiculairement à  $\mathbf{B}_0$  lorsque  $\gamma B_1 \theta = \pi/2$  (impulsion dite  $\pi/2$ ) ou encore l'inverser (impulsion  $\pi$ ) en jouant simplement sur la durée  $\theta$ , et ce aussi petit que soit le champ  $\mathbf{B}_1$ , à condition qu'il tourne à la fréquence de Larmor (et dans le bon sens pour être en phase avec la précession des spins sous l'effet de  $\mathbf{B}_0$ ). La figure 3 montre le schéma de l'expérience la plus simple permettant d'enregistrer un spectre RMN.

On remarquera que pour inverser les spins (impulsion  $\pi$ ) il faut leur fournir de l'énergie, plus exactement la différence  $E_+ - E_- = \hbar\omega_N$ , cette énergie provient du champ tournant  $\mathbf{B}_1$ . Inversement, le passage de  $E_+$  à  $E_-$  transfère l'énergie du spin au champ tournant. En description quantique ces transitions peuvent être interprétées en termes d'absorption et d'émission stimulée de photon.

De manière pratique, pour simplifier le dispositif, on remplace le champ tournant par un champ  $\mathbf{B}_1$  oscillant - on utilise souvent le terme *impulsion radiofréquence* (ou RF). Le champ oscillant peut être vu comme une superposition de deux champs tournants en sens opposés et dans cette superposition une seule composante est en résonance : celle qui tourne dans le même sens que les spins. L'action de la composante hors-résonance peut être négligée. Ainsi on peut utiliser une seule

bobine. C'est d'ailleurs cette même bobine qui sert à créer le champ  $\mathbf{B}_1$  et à détecter ensuite le signal de précession. Le spectromètre comporte en effet un circuit de commutation rapide qui permet d'alimenter la bobine en fort courant radiofréquence pendant la phase de l'impulsion de  $\mathbf{B}_1$  et de la connecter au récepteur pendant la mesure.

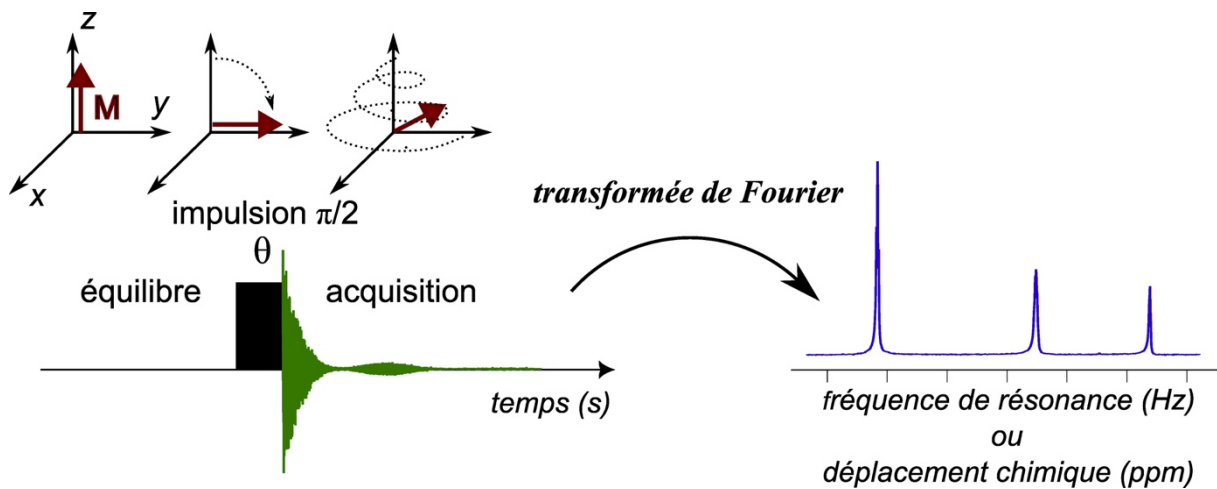


Figure 3. Schéma de l'expérience la plus simple permettant d'enregistrer un spectre RMN. Partant de l'état d'équilibre  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_0$ , on commence par la phase d'excitation qui consiste à appliquer un champ  $\mathbf{B}_1$  résonant (tournant ou oscillant à la fréquence de Larmor) pendant un délai  $\theta = \pi/2\gamma B_1$  permettant de faire basculer l'aimantation macroscopique  $\mathbf{M}$  dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{B}_0$ . Dans la phase de mesure on laisse évoluer l'aimantation sous l'effet du seul champ  $\mathbf{B}_0$  tout en enregistrant la f.é.m. induite. La transformée de Fourier de ce signal fournit le spectre des fréquences de Larmor présentes. Le mouvement du vecteur  $\mathbf{M}$  en spirale représente le retour à l'équilibre dû aux effets de relaxation (eq. (10)).

## 2.2 Aspects statiques et dynamiques, relaxation nucléaire

Dans un matériau, le champ  $\mathbf{B}_0$  vu par le noyau est légèrement différent du champ appliqué extérieur. Ceci traduit simplement le fait d'une susceptibilité magnétique locale. On peut écrire formellement :  $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_{\text{ext}} + \delta\mathbf{B}_{\text{loc}}(t)$  où  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  est le champ appliqué et  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}(t)$  la correction due à la susceptibilité locale, d'ailleurs le plus souvent différente pour chaque atome dans une molécule. Les sources de  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}$  les plus fréquemment étudiées en RMN sont : (i) la polarisation des orbitales électroniques par le champ appliqué (déplacement chimique) ; (ii) la polarisation des spins électroniques dans un paramagnétique ou métal ; (iii) le champ magnétique des spins nucléaires voisins (couplage dipolaire ou scalaire conduisant à une structure de multiplets). L'effet de polarisation des orbitales électroniques ainsi que du couplage entre spins voisins sont à la base de la spectroscopie RMN utilisée comme outil analytique en chimie organique [4]. Les différentes raies du spectre correspondent aux différents sites moléculaires qui sont alors identifiés par les valeurs de leur  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}$  respectifs (plus exactement les valeurs du rapport  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}/\mathbf{B}_{\text{ext}}$ , exprimées en ppm, car il s'agit d'un effet induit proportionnel au champ appliqué).

On a insisté sur le fait que  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}$  est, en général, dépendant du temps. Les raisons de cette dépendance peuvent être multiples, en fonction de la nature des perturbations, par exemple : (i) rotation des molécules d'un liquide en présence soit d'une susceptibilité anisotrope (c'est le plus souvent le cas pour le déplacement chimique) soit d'un couplage anisotrope avec les spins nucléaires voisins ; (ii) fluctuations thermiques des spins électroniques dans un paramagnétique ou un métal. Les fréquences caractéristiques de  $\delta\mathbf{B}_{\text{loc}}(t)$  sont le plus souvent très élevées par rapport aux fréquences accessibles en RMN (les largeurs spectrales typiquement

observées en RMN sont dans la gamme des kHz). Par exemple dans les liquides, les temps caractéristiques des variations de  $\delta\mathbf{B}_{loc}(t)$  sont ceux des rotations moléculaires qui se mesurent souvent en picosecondes et sont donc très courts à l'échelle d'une mesure de RMN. La RMN étant une technique très lente à l'échelle des mouvements moléculaires ou électroniques, le spectre RMN n'enregistre donc qu'une moyenne temporelle  $\langle \delta\mathbf{B}_{loc} \rangle$ . De plus, lorsque les rotations sont isotropes, cette moyenne ne mesure que la composante isotrope des interactions qui sont à l'origine de  $\delta\mathbf{B}_{loc}$ .

En revanche les fluctuations aléatoires du champ local auront pour effet de faire revenir progressivement l'aimantation nucléaire  $\mathbf{M}(t)$  à l'état d'équilibre thermique. Le temps caractéristique de retour à l'équilibre (temps de relaxation) dépendra principalement du spectre de bruit associé à  $\delta\mathbf{B}_{loc}(t)$  (NB : le spectre de bruit d'une fonction aléatoire est défini par la transformée de Fourier de sa fonction d'autocorrélation temporelle). En regardant l'équation (9) on peut s'attendre à deux effets. D'une part, les composantes spectrales proches de la fréquence de Larmor de la composante de  $\delta\mathbf{B}_{loc}$  dans le plan Oxy vont agir comme une sorte de champ  $\mathbf{B}_1$  aléatoire supplémentaire qui ramènera progressivement l'aimantation  $\mathbf{M}$  à sa valeur d'équilibre thermique  $\mathbf{M}_0$  parallèle au champ. Le temps de relaxation associé, appelé *temps de relaxation longitudinale* (car il affecte la composante de  $\mathbf{M}$  parallèle à  $\mathbf{B}_0$ ), est noté  $T_1$ . D'autre part, les composantes spectrales de basses fréquences de la composante z de  $\delta\mathbf{B}_{loc}$  (parallèle à  $\mathbf{B}_{ext}$ ) vont introduire un déphasage aléatoire dans la précession des spins, ce qui induit une perte progressive de la cohérence de phase entre les spins et une diminution du signal RMN par interférence destructive. Le temps caractéristique est appelé *temps de relaxation transverse* (il affecte les composantes transverses de  $\mathbf{M}$ ) et noté  $T_2$ . Dans un liquide parfait avec des rotations moléculaires isotropes et ayant un spectre de bruit blanc, on peut montrer que  $T_1 = T_2$  [4]. Cependant pour les liquides réels et visqueux on a le plus souvent  $T_2 \ll T_1$  c'est à dire que la relaxation est dominée par  $T_2$ , et dans certains cas la différence peut atteindre jusqu'à deux ordres de grandeur. Typiquement, les  $T_1$  et  $T_2$  peuvent varier entre des secondes (liquides isolants et peu visqueux sans impuretés paramagnétiques) et des millisecondes ou même des microsecondes (substances paramagnétiques, métaux, systèmes proches d'une transition de phase structurale où les fluctuations critiques de basses fréquences dominent).

Les considérations de  $T_1$  vs  $T_2$  seront importantes pour le choix de la technique d'étude de diffusion comme on le verra dans les prochaines sections.

On peut intégrer les phénomènes de relaxation dans l'équation de précession (8). On introduira une variable complexe  $M_{xy} = M_x + iM_y$  pour représenter la composante transverse de l'aimantation, cette composante représente en même temps le signal RMN mesuré, en amplitude et en phase. L'équation de précession avec les termes de relaxation peut s'écrire alors :

$$\begin{aligned} \frac{dM_{xy}}{dt} &= -i\gamma M_{xy} B_0 - \frac{M_{xy}}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (10)$$

où  $M_0$  désigne la valeur de l'aimantation à l'équilibre. Ce système d'équations est connu sous le nom *d'équations de Bloch* [2, 3, 4]. Soit un état initial  $\mathbf{M}(0) = (M_0, 0, 0)$  qui correspond à la situation après une impulsion  $\pi/2$  avec un champ  $\mathbf{B}_{1r}$  le long de l'axe  $Oy_r$  appliquée à partir de l'état d'équilibre  $\mathbf{M}_0 = M_0\mathbf{z}$ . La solution de (10) est alors :

$$\begin{aligned}
M_{xy}(t) &= M_0 e^{\left(-i\omega_N - \frac{1}{T_2}\right)t} \\
M_z(t) &= M_0 \left(1 - e^{-\frac{1}{T_1}t}\right)
\end{aligned}
\tag{11}$$

En jargon RMN le signal de précession  $M_{xy}(t)$  est appelé FID pour *free induction decay*. Notons que la décroissance de  $M_{xy}(t)$  due au facteur d'amortissement avec  $T_2$  est irréversible. Dans la section suivante on considère un autre facteur qui va également occasionner une décroissance progressive du signal RMN, mais cette fois-ci de manière au moins partiellement réversible.

### 2.3 RMN en champ inhomogène et écho de spin

Les équations de Bloch (10) correspondent à une situation idéalisée où tous les spins voient le même champ  $B_0$ . En pratique, très souvent la valeur du champ possède une distribution spatiale, soit d'origine intrinsèque (c'est à dire une distribution de  $\delta B_{loc}$ , par exemple dans les solides à l'état de poudre, dû à l'anisotropie du déplacement chimique) soit à la suite d'une imperfection de l'appareil expérimental (inhomogénéité de  $B_{ext}$ ). Pour modéliser une telle situation il faut considérer les équations (10) comme équations locales où le vecteur  $\mathbf{M}$  et le champ  $B_0$  dépend des coordonnées spatiales. L'évolution du signal RMN, donné par l'aimantation transverse  $M_{xy}(t)$  macroscopique, s'obtient en intégrant les solutions locales sur les coordonnées spatiales. Les calculs de ce genre sont détaillés par exemple dans [1, 2] et dans les ouvrages traitant d'imagerie par RMN [4]. Ici on se limitera à quelques raisonnements qualitatifs qui suffisent néanmoins pour comprendre les principales idées.

Il est facile de voir qu'en situation d'un champ  $B_0$  inhomogène le signal FID risque de décroître plus vite que le ne prévoit l'équation (11). En effet, les différences de phases entre les vecteurs  $M_{xy}(t)$  provenant des différentes zones de l'échantillon vont s'accumuler en diminuant l'aimantation  $M_{xy}(t)$  totale par interférence destructive. On peut aussi l'expliquer en disant que le spectre RMN reflète alors la distribution du champ dans l'échantillon et un spectre élargi signifie un signal temporel amorti.

Ceci étant, tant que les spins restent immobiles, la distribution de fréquences reste fixe et donc la situation est réversible. En RMN, il est possible de changer le signe de tous les déphasages individuels par l'application d'une impulsion  $\pi$ . Par exemple une rotation de  $\pi$  autour d'un champ  $\mathbf{B}_1$  le long de l'axe  $Ox_r$  transforme  $M_y$  en  $-M_y$  dans le référentiel tournant (NB : on peut contrôler l'axe du référentiel tournant selon lequel se fait cette rotation en jouant sur le déphasage entre les deux impulsions radiofréquence dans la séquence). Après une telle impulsion, les spins qui étaient en avance de phase se trouvent en retard et vice versa. Ensuite, si on laisse évoluer le système sous la même distribution du champ, tous les spins se retrouveront à nouveau en phase au bout d'un certain temps.

Sur la figure 4 on montre la séquence d'impulsions dite d'*écho de spin* (en version de base appelée aussi *écho de Hahn*) qui met en œuvre ce principe. La première impulsion de durée  $\pi/2$  fait entrer l'aimantation en précession. On laisse ensuite évoluer les spins pendant un temps  $\tau$  et on applique une impulsion  $\pi$  qui inverse les déphasages accumulés pendant la première période de sorte qu'ils seront ensuite refocalisés. L'enveloppe  $e^{-t/T_2}$  indique la perte non réversible de l'amplitude de l'aimantation. Le signal reconstruit qui apparaîtra progressivement sera donc

équivalent à celui obtenu après une impulsion  $\pi/2$  diminué de l'effet de la relaxation transversale ( $T_2$ ). Pour obtenir le spectre, on fait la transformée de Fourier du signal mesuré à partir du sommet de l'écho c'est à dire après un délai  $\tau$  après l'impulsion  $\pi$ .

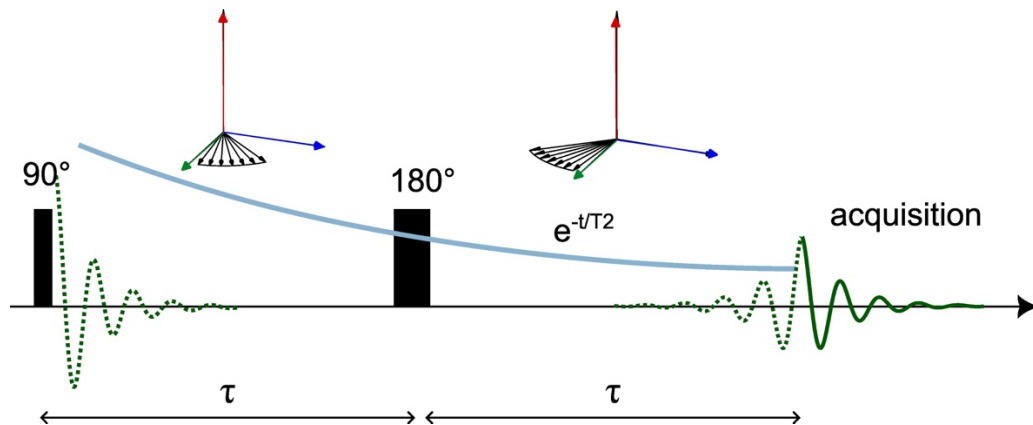


Figure 4. Schéma d'une mesure « écho de spin » permettant d'enregistrer un signal RMN en situation de champ inhomogène.

Historiquement, la première application de la technique d'écho avait pour but de s'affranchir des limitations liées au *temps mort* de l'instrument de mesure. En effet, il a été noté précédemment que le spectromètre doit commuter entre l'alimentation de la bobine en fort courant RF pendant la phase de l'impulsion de  $\mathbf{B}_1$  et la détection d'un courant faible lié à l'aimantation pendant la mesure. Cette commutation n'est pas parfaite et le récepteur reste aveuglé par des vestiges de l'impulsion quelque temps après la fin de celle-ci, pendant ce temps l'acquisition du signal est impossible. Le temps mort est typiquement de quelques microsecondes à quelques dizaines de microsecondes, ce qui peut rendre une mesure RMN difficile si le signal est fortement raccourci par l'inhomogénéité du champ.

Les séquences d'écho ont aussi d'autres applications et sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux schémas de mesures RMN, sous forme d'écho de Hahn classique et de différentes variantes. Par exemple, en répétant la mesure de la figure 4 pour différentes valeurs du délai  $\tau$  on peut déterminer le temps de relaxation transversale  $T_2$ , indépendamment des effets d'inhomogénéité de champ. Dans la section suivante, sont discutés deux schémas de base élaborés pour étudier la diffusion.

## 2.4 Effets de la diffusion, gradients pulsés et séquences de base pour les mesures des coefficients de diffusion

On a vu que l'écho de spin permet de refocaliser les spins et restaurer l'amplitude initiale de l'aimantation  $M_{xy}$  au facteur d'amortissement  $e^{-\frac{1}{T_2}t}$  près, indépendamment des effets de l'inhomogénéité du champ et de temps mort. On peut maintenant imaginer l'effet d'une diffusion dans un champ inhomogène sur l'écho de spin. Un déplacement aléatoire dans un champ inhomogène est équivalent à de lentes variations aléatoires de la fréquence de Larmor, il s'en suit une « perte de mémoire » sur la phase de chaque composante spatiale de  $M_{xy}$ . Cette perte de mémoire signifie que l'on ne pourra plus retrouver une situation où tous les spins sont en phase. Ceci induira forcément une décroissance progressive de l'amplitude de l'écho qui s'ajoutera à celle due à  $T_2$ . Pour modéliser les effets de la diffusion dans un champ inhomogène on considère l'aimantation  $\mathbf{M}$  ainsi que la valeur du champ  $B_0$  comme étant fonctions

des coordonnées spatiales. On peut alors adapter les équations de Bloch en ajoutant un terme de diffusion en plus (équations de Bloch-Torrey) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{xy}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -i\gamma M_{xy} B_0(\mathbf{r}) - \frac{M_{xy}}{T_2} + D\nabla^2 M_{xy} \\ \frac{\partial M_z(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} + D\nabla^2 M_z \end{aligned} \quad (12)$$

La signification physique des termes de diffusion devient claire si l'on se souvient que l'aimantation macroscopique est une superposition des moments magnétiques individuels. Les composantes du vecteur d'aimantation  $\mathbf{M}$  peuvent donc être traitées de la même manière que la concentration dans la loi de diffusion (2). En ce sens l'étude de la diffusion par RMN est possible grâce à un « marquage » individuel des atomes ou molécules à l'aide de leurs valeurs de  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$ .

Pour obtenir une procédure expérimentale reproductible et pouvoir modéliser l'évolution du signal à partir des équations (12), l'inhomogénéité de champ doit être un paramètre contrôlé. Pour simplifier la modélisation, on utilise un champ appliqué  $B_{\text{ext}}$  variant linéairement dans l'espace :

$$B_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = B_{\text{ext}}(\mathbf{0}) + \mathbf{g}\mathbf{r} \quad (13)$$

où  $\mathbf{g}$  est le vecteur définissant le gradient du champ et  $\mathbf{r}$  la coordonnée dans le champ. Pour étudier la diffusion dans les milieux isotropes (liquides) la direction du gradient n'a pas d'importance et on utilise en général un gradient dirigé dans la même direction que  $B_{\text{ext}}$  (le long de l'axe  $z$ ) ce qui est le plus simple techniquement. Les sondes RMN utilisées pour les mesures de diffusion (Figure 5.a) sont équipées d'une bobine supplémentaire (en général une bobine de Helmholtz en configuration anti-parallèle, cf Figure 5.b) permettant de produire un petit champ variant linéairement selon cette loi et qui s'ajoute au champ principal.

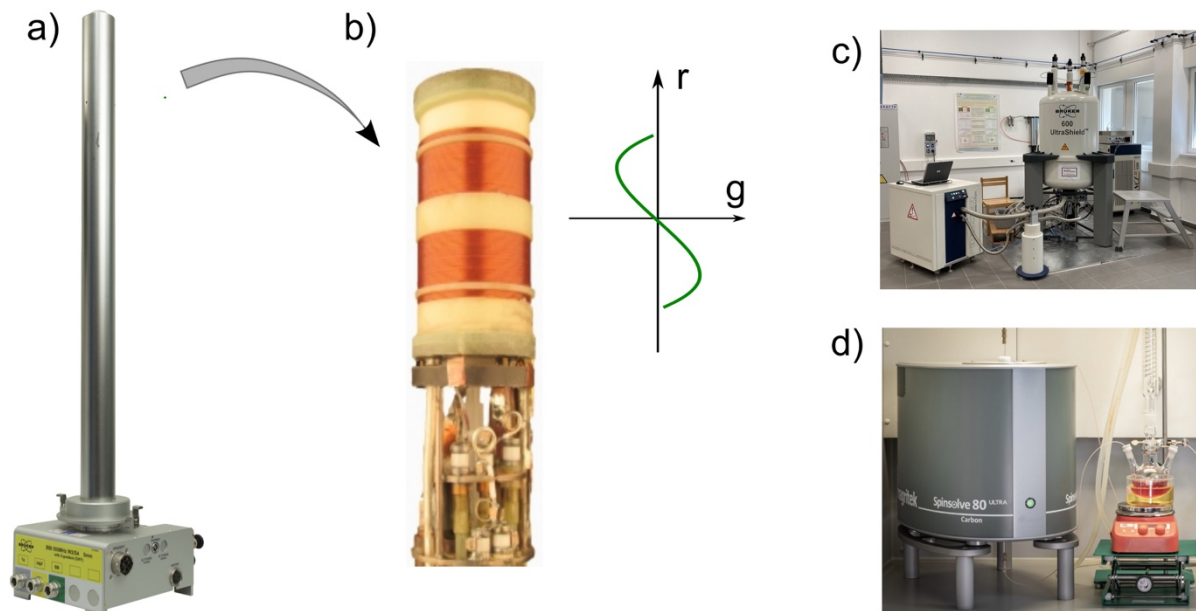


Figure 5. Mesures RMN PFG a) sonde de mesure avec gradient de champ élevé (Bruker) b) détail des bobines de Helmholtz utilisées pour générer un gradient de champ (Doty) c) appareil RMN haut champ (Bruker 600 US équipé d'une cryoplateforme) d) appareil RMN de paillasse bas champ (Magritek).



Il est à noter que le même principe est utilisé en imagerie par RMN (IRM) où le gradient permet de « marquer » la position de différents noyaux dans l'espace via le décalage de leur fréquence de Larmor qui varie avec la position. Ici il faut trois bobines de gradient orientées dans les trois directions de l'espace afin de contrôler la direction de  $\mathbf{g}$  et de pouvoir reconstruire une image en 3D. Notons enfin qu'on peut combiner les techniques d'imagerie et de mesure de diffusion, en effet un des schémas appliqués couramment en IRM utilise la vitesse de diffusion comme agent de contraste [4].

Un champ inhomogène pendant la phase d'acquisition est cependant une nuisance, car le plus souvent on veut garder les informations spectroscopiques : dans un spectre RMN les différents pics peuvent souvent être associés à différentes molécules ayant des vitesses de diffusion différentes. On veut donc préserver une homogénéité maximale pendant cette phase pour ne pas sacrifier la résolution spectrale. Egalement, il est souhaitable d'avoir un champ homogène pendant les impulsions de  $B_1$  car, en vertu de l'équation (9), un champ  $B_0$  inhomogène signifie que tous les spins ne peuvent pas être en résonance en même temps. On peut corriger partiellement ce défaut en augmentant l'amplitude de  $B_1$  et en réduisant sa durée, de sorte que l'écart à la résonance ne crée pas un déphasage significatif pendant l'impulsion. Cependant il y a des limitations techniques à l'amplitude du champ  $B_1$ . En même temps, comme on l'explique plus loin, il y a un avantage à utiliser des gradients les plus forts possibles. L'écart à la résonance risque donc de poser problème.

Pour ces deux raisons, la plupart du temps on utilise les techniques dites de *gradients pulsés* (PFG pour *pulsed field gradients*) qui permettent d'appliquer le gradient seulement pendant certaines phases de la séquence et de l'éteindre pendant les impulsions RF et l'acquisition. Le reste de cette section est consacrée aux séquences PFG. Une technique utilisant un champ inhomogène statique (STRAFI) sera brièvement discutée plus loin.

Les deux séquences de base sont montrées sur la figure 6. La première séquence (figure 6a) appelée PFG-SE est une séquence d'écho (voir figure 4) dans laquelle sont insérées deux impulsions de gradient. Dans cette figure on montre, au-dessus du schéma de la séquence, la distribution de l'aimantation selon la position dans la direction de gradient (on représente la situation d'un gradient orienté selon l'axe Oz) lors de différentes phases de la séquence. Après la première impulsion de gradient qui suit l'impulsion  $\pi/2$ , la distribution des déphasages est linéaire en  $z$  et donne une distribution de l'aimantation sous forme d'hélicoïde. Après l'inversion des déphasages par l'impulsion  $\pi$ , l'hélice se redresse sous l'effet d'une deuxième impulsion de gradient, identique à la première. En absence de diffusion on retrouve, au sommet de l'écho, la même amplitude que celle obtenue en absence de gradient, atténuée seulement par le  $T_2$  (équation (11)). Toute atténuation supplémentaire peut être attribuée aux effets de diffusion qui empêche une refocalisation parfaite suite aux mouvements des entités. Notons que, comme on l'a mentionné à la fin de la section 1.2, une modulation sinusoïdale étant un mode propre de l'équation de diffusion, elle est atténuée sans changer de forme. Ainsi la modélisation et l'analyse des effets de diffusion sur les spectres RMN seront relativement simples dans le cas d'une distribution hélicoïdale de l'aimantation et justifient donc l'utilisation d'une modulation linéaire de champ donnée par l'équation (13).



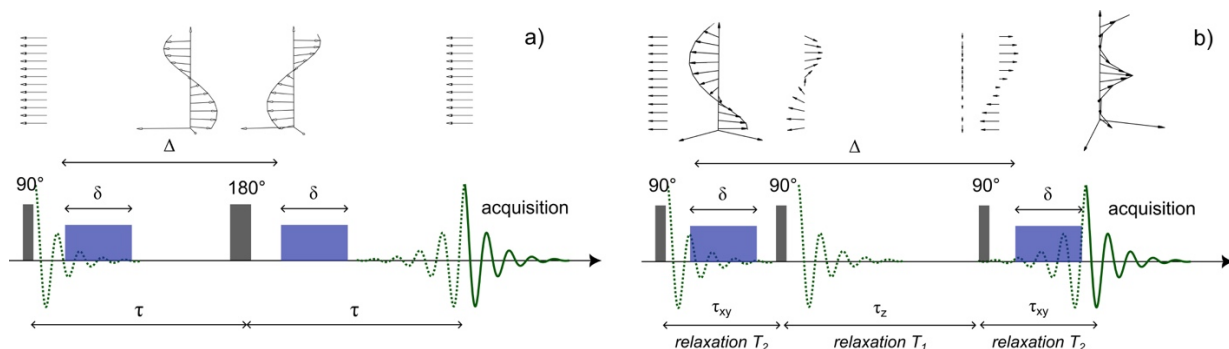


Figure 6. Deux schémas de mesures avec gradients pulsés (PFG).

a) Séquence d'écho de Hahn (PFG-SE) ; b) séquence d'écho stimulé (PFG-STE).

Les diagrammes au-dessus des séquences montrent la distribution de l'aimantation selon la position lorsque le gradient est orienté selon l'axe Oz.

La mesure consiste à enregistrer l'amplitude de l'écho en fonction de la durée  $\delta$  ou de l'amplitude  $g$  du gradient. On notera  $S(t)$  le facteur d'atténuation du signal en fonction du temps, au sommet de l'écho on a donc  $|\mathbf{M}_{xy}(2\tau)| = M_0 S(2\tau)$ . La modélisation de la séquence PFG-SE à l'aide des équations (12) donne [1, 2] :

$$S(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (14)$$

où les délais  $\tau$ ,  $\delta$ , et  $\Delta$  sont indiqués sur la figure 5,  $g$  est l'amplitude du gradient et  $D$  le coefficient de diffusion que l'on cherche à déterminer. Le premier facteur exponentiel traduit le fait que la relaxation transverse ( $T_2$ ) agit tout au long de la séquence de mesure. Dans le deuxième terme, la présence du carré du gradient est liée à l'évolution d'une composante de Fourier, donnée par l'équation (4). Ce type d'équation qui donne l'amplitude de l'écho dans les expériences de RMN PFG est fréquemment nommée équation de Stejskal et Tanner, du nom des premiers à les avoir présentées [9]. Dans la suite de cet article, nous appellerons indifféremment ce type d'expérience RMN PFG ou RMN DOSY

Les deux facteurs exponentiels étant en compétition, on a intérêt à ce que celui dû à la diffusion domine devant l'atténuation due au  $T_2$  afin d'optimiser la précision de la mesure. Lorsque les coefficients  $D$  à mesurer sont faibles, il faut augmenter soit l'intensité du gradient  $g$ , soit sa durée (mais on a forcément  $\delta \leq \tau$ ). Cependant, dans les cas où à la fois  $D$  est petit et  $T_2$  court (par exemple des liquides très visqueux) il arrive souvent que la technique PFG-SE atteigne ses limites (voir la section suivante pour des exemples avec des ordres de grandeurs ainsi que le Tableau 2).

La figure 6b montre une séquence améliorée dite d'écho stimulé (PFG-STE) qui permet de pallier ce problème dans le cas où  $T_2 \ll T_1$ . Ici l'impulsion  $\pi$  est en quelque sorte divisée en deux moitiés (impulsions  $\pi/2$ ) séparées par un délai (ici noté  $\tau_z$ ). L'effet de la première « moitié » est de convertir la distribution de déphasages dans  $M_{xy}$  en distribution d'intensité de la composante  $M_z$  (NB : on perd un facteur 2 au passage) et la deuxième convertie à nouveau  $M_z$  en  $M_{xy}$ . Ici l'effet de la diffusion sur la distribution de  $M_z$  pendant  $\tau_z$  se répercutera sur l'intensité du signal de la même manière et donc l'idée est de maximiser ce délai pendant lequel le signal n'est affecté que par la relaxation longitudinale  $T_1$ . Le facteur d'atténuation au début de la période d'acquisition ( $t = 2\tau_{xy} + \tau_z$ ) est donné par :

$$S = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau_{xy}}{T_2} - \frac{\tau_z}{T_1}\right) \exp\left(-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (15)$$

On prendra donc  $\tau_z \gg \tau_{xy}$  de manière à pouvoir augmenter le délai  $\Delta$  sans augmenter l'atténuation due au  $T_2$ , et en profitant du fait que dans de nombreux cas,  $T_1 > T_2$ .

Il est à noter que les expressions (14) et (15) ont été obtenues dans le cas d'une diffusion sans restriction dans l'espace. Dans le cas contraire, les approximations restent valables seulement lorsque la durée des impulsions de gradient  $\delta$  est petite devant l'échelle de temps caractéristique du système (par exemple temps de diffusion entre parois, etc.). Ces limitations seront discutées dans la section 5.

La section suivante décrit plus en détail les aspects pratiques et techniques quant à l'utilisation de ces deux séquences PFG.

## 2.5 Aspects techniques :

### 2.5.1 Spectromètre RMN pour mesurer les coefficients de diffusion

Comme nous l'avons vu dans la section 2.4, la mesure des coefficients de diffusion nécessite de moduler le champ RMN principal  $\mathbf{B}_0$  en y ajoutant un gradient de champ homogène qui est en général selon la même direction et présente une variation linéaire selon l'équation (13) [3, 4]. Ce gradient de champ magnétique peut être soit pulsé soit permanent et statique.

L'utilisation des gradients de champ magnétique pulsés est de loin la technique la plus utilisée pour la mesure des coefficients de diffusion. Les spectromètres RMN commerciaux 'haut-champ' basés sur un aimant cryogénique ( $\mathbf{B}_0 \geq 7\text{T}$ , figure 5.c) offrent tous la possibilité de générer des gradients de champ magnétique pulsés dans la mesure où ces dispositifs ont également permis l'amélioration de séquences RMN spécifiques utilisées en chimie analytique (suppression de solvant, corrélations homo et hétéro nucléaires COSY, HMBC, HMQC ...). Dans ce cas, la valeur maximum des gradients pulsés est de l'ordre de 50-100 G/cm (0.5-1 T/m), et la durée maximale des impulsions de gradient ne doit en général pas excéder 2 à 3 ms (*nota : pour ne pas endommager la sonde de mesure, il est primordial de ne pas dépasser les spécifications fournies par le constructeur*). Dans les cas favorables, ces appareils permettent de déterminer des coefficients de diffusion supérieurs à  $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  pour les noyaux  $^1\text{H}$  à condition que les temps de relaxation soient suffisamment longs. Ces équipements sont en général dotés d'une sonde de mesure multinucléaire ce qui permet de mesurer également (dans les cas favorables) des coefficients de diffusion pour d'autres noyaux, essentiellement  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  et éventuellement dans certains cas favorables  $^7\text{Li}$  par exemple. Le Tableau 1 présente les coefficients de diffusion qui peuvent être mesurés dans ces conditions de gradients de faible amplitude.

L'analyse des équations (14) et (15) décrivant la perte d'aimantation des spins nucléaires dans des expériences PFG d'écho ou d'écho stimulé montre que des gradients  $G$  plus intenses deviennent nécessaires *i)* lorsque l'on veut mesurer les coefficients de diffusion de molécules plus grosses entraînant une diminution de  $D$ , mais également *ii)* si le milieu devient plus visqueux (solvants visqueux, basse température), *iii)* si les temps de relaxation  $T_1$  et/ou  $T_2$  diminuent, *iv)* si la mesure est effectuée sur un hétéroélément ( $\gamma$  plus faible), ou *v)* s'il est nécessaire d'obtenir un coefficient de diffusion pour un temps de diffusion  $\Delta$  plus court, par exemple dans le cas de systèmes en échange ou pour mesurer le comportement des molécules dans

un poreux (chapitre 5).

Dans ce cas, il est nécessaire de doter le spectromètre RMN d'un équipement complémentaire (sonde spécifique (Fig 5a et 5b) et amplificateur de puissance pour l'alimentation électrique des bobines de gradients) permettant de générer de forts gradients de champ magnétique et pour des durées  $\delta$  pouvant être plus longues. Selon les configurations, il est alors possible d'obtenir des gradients pouvant atteindre 1000 à 3000 G/cm (10-30 T/m). Pour générer ces forts gradients, un courant intense traverse les bobines de gradient en dissipant une forte énergie et il devient nécessaire de les refroidir avec une circulation d'air ou d'eau. Il s'agit donc là d'un équipement spécifique qui peut en général s'adapter sur un appareil de RMN classique. Les équipements d'imagerie peuvent en général également être utilisés, ils offrent la possibilité de générer un gradient selon toute direction, ce qui permet de préciser le caractère anisotrope de la diffusion et de remonter au tenseur de diffusion pour des systèmes orientés. Des accessoires sont également proposés pour mesurer des coefficients de diffusion dans un échantillon solide en rotation macroscopique à l'angle magique (RMN MAS PFG). En éliminant les couplages dipolaires, les expériences MAS auront deux conséquences favorables pour les mesures des coefficients de diffusion d'espèces confinées dans une matrice solide (cf. chapitre 5). D'une part la composante dipolaire du temps de relaxation  $T_2$  est supprimée (ce qui permet d'utiliser des délais  $\tau_{xy}$  plus longs dans les séquences), et d'autre part, la résolution spectrale est améliorée, ce qui permet de séparer spectralement des espèces chimiques différentes.

On notera également que le développement récent des appareils RMN de paillasse (figure 5.d) et des méthodologies associées a conduit les constructeurs à proposer des options de gradients de champ pulsés pouvant atteindre 100G/cm (1T/m) ce qui rend possible les mesures de coefficient de diffusion. Outre le fait que ces aimants permanents ne nécessitent pas l'utilisation de fluides cryogéniques, l'utilisation d'un aimant 'bas champ' peut également permettre de s'affranchir de problèmes liés aux variations de susceptibilité magnétique dans des milieux hétérogènes. La contrepartie est une sensibilité et une résolution spectrale plus faibles.

Pour les mesures de coefficients de diffusion, une alternative aux gradients de champs pulsés est l'utilisation de gradients de champ statiques/permanents. Ces expériences peuvent être réalisées soit avec des aimants permanents spécifiques à bas champ, soit en effectuant les mesures dans le champ de fuite de l'aimant supraconducteur d'un appareil RMN classique. Dans le cadre de cet article, nous ne développerons pas la mise en place de ce type d'expériences dont l'acronyme le plus courant est STRAFI [4] car elles nécessitent une approche technique dédiée. Quelques dispositifs (prototypes ou commerciaux) ont été développés à partir d'aimants permanents, et l'idée est de pouvoir faire des mesures de RMN à proximité de la surface des objets (par exemple le concept MouseNMR<sup>®</sup>) ou en utilisant des environnements échantillons spécifiques (pression, température, fluide, gaz, ...). Il s'agit de mesures réalisées à bas champ ( $B_0 < 1T$ ) et avec un faible gradient (0,5 à 5 T/m). Avec une autre perspective, le champ de fuite d'un aimant cryogénique de RMN peut également être mis à profit pour réaliser de telles expériences, permettant de travailler à plus haut champ et avec des gradients pouvant aller jusqu'à 75 T/m (à comparer à 30 T/m obtenus dans les techniques de gradient pulsés). Comme ces mesures sont effectuées dans un champ inhomogène, la résolution spectrale des signaux RMN est perdue. Associé à la stabilité du gradient, cette technique permet de réaliser des mesures de coefficient de diffusion en utilisant des séquences d'impulsions basées sur un écho extrêmement courtes. A titre d'exemple, il sera

possible de mesurer le coefficient de diffusion de l'eau avec une durée de diffusion  $\Delta$  de l'ordre de 500 $\mu$ s, alors que sur un appareil à gradient de champ pulsé, il est difficilement envisageable d'utiliser des valeurs inférieures à 10ms. Le raccourcissement de la séquence présente des avantages dans le cas des noyaux relaxant rapidement (confinement, quadripolaire, ...), mais également pour décrire la diffusion sur une grande latitude d'échelles de temps et d'espace, par exemple pour décrire le comportement diffusif dans des matériaux hétérogènes ou poreux (cf. Chapitre 5). Les lecteurs intéressés pourront se référer à [4].

Noyau	Propriétés du noyau <i>A: abondance naturelle (%), temps de relaxation <math>T_2</math> caractéristique, rapport <math>R_\gamma</math> des constantes gyromagnétiques</i> $R_\gamma = (\gamma_{\text{noyau}}/\gamma_{\text{hydrogène}})^2$	Applications
$^1\text{H}$	(A=99,98 ; $T_2 = 0,02\text{-}30$ s ; $R_\gamma = 1,0$ ) toutes les propriétés sont très favorables	Noyau le plus étudié par RMN PFG. Abondant dans la plupart des systèmes étudiés. La résolution spectrale peut être trop limitée dans certains cas.
$^2\text{H}$	(A=1,5 $10^{-2}$ ; $T_2 = 0,01\text{-}3$ s ; $R_\gamma = 0,02$ ) faible abondance naturelle, faible $\gamma$ , nécessite des composés enrichis, temps de relaxation généralement très courts	Systèmes lyotropes eau confinée dans des polymères
$^7\text{Li}$	(A=92,6 ; $T_2 = 0,01\text{-}10$ s ; $R_\gamma = 0,15$ ) propriétés favorables	Très étudié dans le cadre de la chimie des organolithiens et des matériaux pour les batteries au lithium (électrodes actives, électrolyte, étude in-situ et in-operando).
$^{13}\text{C}$	(A=1,1 ; $T_2 = 0,05\text{-}5$ s ; $R_\gamma = 0,06$ ) faible abondance naturelle, faible $\gamma$ , nécessite des composés enrichis	Résolution spectrale importante, principalement étudié dans le cas des gaz dans les poreux ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{alcanes}$ , alcène/aromatiques...)
$^{17}\text{O}$	(A=3,7 $10^{-2}$ ; $T_2 = 0,001\text{-}0,1$ s ; $R_\gamma = 0,02$ ) faible abondance naturelle, faible $\gamma$ , nécessite des composés enrichis, temps de relaxation généralement très courts	Etude de l'eau et des électrolytes, étude des liaisons hydrogène
$^{19}\text{F}$	(A=100 ; $T_2 = 0,1\text{-}4$ s ; $R_\gamma = 0,88$ ) toutes les propriétés sont très favorables	Marquages pour suivre des réactions enzymatiques et sonde sur des nanoparticules Etude des fluoropolymères, anion dans les électrolytes Comportement de $\text{SF}_6$
$^{23}\text{Na}$	(A=100 ; $T_2 = 0,001\text{-}0,1$ s ; $R_\gamma = 0,07$ ) faible $\gamma$ , temps de relaxation généralement très courts	Milieu physiologique, milieux micellaires, verres fondus
$^{29}\text{Si}$	(A=4,7 ; $T_2 = 0,01\text{-}3$ s ; $R_\gamma = 0,04$ ) faible $\gamma$ , temps de relaxation très longs, faible abondance naturelle	Polymères à base de silicium (PDMS) Agrégration des silicates
$^{31}\text{P}$	(A=100 ; $T_2 = 0,01\text{-}20$ s ; $R_\gamma = 0,16$ ) toutes les propriétés sont très favorables	Biologie Phospholipides dans les systèmes membranaires Structures amphiphiles Polymetallates
$^{35}\text{Cl}$	(A=75,5 ; $T_2 = 0,001\text{-}0,3$ s ; $R_\gamma = 0,01$ )	Seul $\text{ClO}_4^-$ en solution aqueuse a été étudié par RMN PFG
$^{119}\text{Sn}$	(A=8,6 ; $T_2 = 0,01\text{-}1$ s ; $R_\gamma = 0,14$ ) $\gamma$ intermédiaire, faible abondance naturelle	Utilisé en chimie organo-stannique et dans l'étude des nanoparticules.
$^{129}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}$ (A=26 ; $T_2 > 100$ s ; $R_\gamma = 0,07$ ) $^{131}\text{Xe}$ (A=21 ; $T_2 = 0,1\text{-}5$ s ; $R_\gamma = 0,006$ ) possibilité d'hyperpolarisation pour augmenter la sensibilité	Etude de la diffusion des gaz rares dans des matrices poreuses (catalyse, séparation) ou dans des membranes polymères (packaging, énergie)
$^{133}\text{Cs}$	(A=100 ; $T_2 = 0,1\text{-}10$ s ; $R_\gamma = 0,017$ )	Complexation, traitement des

faible $\gamma$	effluents
-----------------	-----------

Tableau 1. Propriétés magnétiques des principaux noyaux utilisés dans des expériences PFG pour déterminer des coefficients de diffusion.

En parallèle des mesures de coefficients d'autodiffusion, dans lesquelles la mobilité des espèces correspond au mouvement brownien thermiquement activé, la RMN permet également de mesurer la mobilité moléculaire lorsque le fluide est soumis à un champ de force externe. Par exemple, la circulation d'un fluide pourra être engendré par une variation de pression (fluidique), un gradient de température (c'est entre autres aussi l'artefact de convection discuté ci-dessous) ou un champ électrique (cf. équation 16). Ce dernier cas correspond à la RMN électrophorétique, qui est adaptée à l'étude de solutions contenant des espèces chargées (ions, colloïdes chargés, surfactants, micelles, électrolytes, polyélectrolytes) [3].

Dans tous ces cas, un déplacement collectif est ajouté au mouvement moléculaire aléatoire lié à l'autodiffusion et l'équation d'atténuation du signal devient alors :

$$I = I_0 \cdot \exp(-D_i \cdot \gamma^2 \cdot \delta^2 \cdot G_z^2 \cdot (\Delta - \delta/3)) \exp(i\phi) \quad (16)$$

avec  $\phi = \gamma g \delta E \mu \Delta$  ou  $\phi$  est le terme de déphasage engendré par la translation forcée (convection, advection).

Les mesures des coefficients de diffusion peuvent être réalisées sur de nombreux noyaux, (les plus courants étant  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), ce qui permet de répondre à de nombreuses questions. La facilité de réaliser les expériences RMN PFG est liée aux propriétés des spins des noyaux (abondance naturelle, rapport gyromagnétique, constante quadripolaire, temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  ...). Ces points sont rappelés dans le Tableau 1

## 2.5.2 Description d'une mesure type

Les mesures de coefficient de diffusion par RMN à gradient de champ pulsés nécessitent une méthodologie rigoureuse afin de pouvoir obtenir des données fiables en s'affranchissant d'écueils et d'artefacts bien identifiés [10]. Le but de cette section est donc de proposer un cadre de travail pour effectuer ces mesures.

### 2.5.2.1 Calibration de l'appareil

La mesure des coefficients de diffusion par RMN PFG nécessite d'avoir un appareil de RMN dont les différents composants sont régulièrement calibrés :

- durée des impulsions radiofréquence (expérience de nutation) ;
- calibration de la température. Elle est généralement effectuée en utilisant des tubes témoins contenant des alcools purs ou en mélange avec un solvant deutéré : éthylène glycol entre 20°C et 100°C, méthanol de -80°C et 20°C. La différence de déplacement chimique entre les deux signaux provenant de la partie aliphatique et de la fonction alcool de la molécule est directement liée à la température de la solution [7]. Ponctuellement, on pourra aussi être amené à confirmer la température dans la sonde de mesure en mesurant la fusion d'une substance de référence ou en y plaçant un thermocouple.

- contrôle de la force des gradients. La force des gradients dépend de la géométrie de la sonde et des amplificateurs de puissance. La calibration est effectuée soit *i)* en réalisant des mesures sur des liquides étalons dont les coefficients de diffusion sont répertoriés (une liste peut être trouvée dans l'article [8]), soit *ii)* en effectuant une expérience d'imagerie sur un tube de liquide dans lequel est inséré un fantôme (ex. une rondelle de plastique) d'épaisseur connue [3].

- réglage des paramètres de fronts de gradients (pre-emphasis), en particulier pour les sondes à fort gradient. Ces réglages sont effectués une fois au moment de la

mise en service de la sonde. Ils permettent de diminuer les perturbations du champ magnétique  $B_0$  sous l'effet d'une impulsion de gradient (front de montée des gradients, correction des champs et courants induits, ...).

## 2.5.2.2 Mesure du coefficient de diffusion

### 2.5.2.2.1 Echantillon

Les sondes RMN PFG pour la mesure de la diffusion utilisent généralement des tubes RMN classiques (de diamètre 5mm). Idéalement, la hauteur de l'échantillon ne doit pas dépasser la hauteur des bobines de mesure pour éviter les artefacts liés à la diffusion des molécules hors du champ de mesure durant le temps de diffusion. Ceci conduit généralement à une perte de la résolution spectrale, et on pourra être amené à choisir un compromis entre résolution et précision sur la détermination des coefficients de diffusion. Dans le cas de l'étude de système de faible viscosité, et lorsque des mesures en température sont envisagées, l'échantillon devra être préférentiellement conditionné dans des tubes RMN de diamètre inférieur (4mm, 3mm, 2mm) afin de s'affranchir des problèmes liés à la convection (cf. infra).

### 2.5.2.2.2 Optimisation des conditions de mesure

a)- Les coefficients de diffusion sont très sensibles à la **température**, et il est donc primordial d'effectuer ces mesures avec une température contrôlée et constante durant le temps des mesures ( $\Delta T \pm 1^\circ\text{C}$ ). Toutefois, la régulation de température peut entraîner un gradient de température et de la convection, en particulier dans le cas des solvants peu visqueux. Dans ces cas, il apparaîtra donc judicieux de couper la régulation de température et de travailler à l'équilibre thermique avec l'environnement.

b)- Les mesures de RMN PFG doivent être réalisées avec un **tube statique** ; la rotation entraînerait des mouvements de diffusion forcés au sein de l'échantillon.

c)- Il est opportun d'estimer les **temps de relaxation**  $T_1$  et  $T_2$  des noyaux que l'on veut étudier pour choisir les conditions d'enregistrement des expériences PFG (cf. section 2.4). La détermination de  $T_1$  est également essentielle pour fixer le délai de répétition entre les acquisitions (typiquement  $5T_1$ ). Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  conditionnent également la durée des paramètres  $\Delta$  et  $\delta$ , afin que le signal RMN reste assez important sans application des gradients.

d)- **Choix de la séquence de mesure.** De nombreuses séquences de mesure ont été développées pour permettre de réaliser des mesures s'adaptant à des problématiques différentes.

La séquence de mesure la plus simple, consiste en un écho de spin (PFG-SE) (Figure 5.a). Cette séquence est bien adaptée à des liquides peu visqueux dans lesquels les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont suffisamment longs - typiquement supérieurs à 25 ms.

Une autre séquence très utilisée est la séquence d'écho stimulé (PFG-STE) (Figure 5.b). Dans cette séquence, l'aimantation est stockée dans la direction z durant le temps de diffusion  $\Delta$ . Il s'agit donc d'une séquence particulièrement adaptée à l'étude des systèmes présentant des temps de relaxation  $T_1 > T_2$ . (typiquement  $T_1 > 25\text{ms}$ ,  $T_2 > 5\text{ms}$ ). C'est le cas des liquides visqueux, ou lorsque la dynamique locale (rotation, conformation) des molécules est restreinte, par exemple à proximité d'une surface ou dans un système poreux.

Ces séquences ont des imperfections, et en particulier une perte de la résolution spectrale. Ces défauts peuvent être corrigés par l'addition de gradients dans la séquence, par exemple les séquences LED (Longitudinal Eddy current Delay) qui éliminent des perturbations liées aux courants de Foucault, et l'addition de gradients bipolaires pour corriger des erreurs de phase.

De nombreuses séquences supplémentaires ont été développées pour pallier

des artefacts provenant des conditions d'étude ou des matériaux eux-mêmes [1, 3]. En particulier, des séquences ont été développées pour éliminer les contributions *i)* de la convection (séquences de double écho stimulé - DSTE) ou *ii)* celles provenant de des gradients de susceptibilité magnétique résiduels qui existent dans le cas des systèmes hétérogènes tels que les milieux biphasiques ou les poreux (séquences dites à 11 ou 13 gradients). En général, ces séquences sont installées sur les appareils de RMN, et sont efficaces au prix d'une phase d'optimisation délicate, et d'une diminution conséquente du signal RMN. L'allongement de la séquence d'impulsion peut également poser un problème pour les noyaux présentant des temps de relaxation trop courts.

Toutefois, on notera qu'une règle de base pour les mesures RMN PFG consiste à toujours privilégier la séquence de mesures la plus simple c'est à dire celle présentant le moins d'impulsions.

e)- La perte de l'aimantation avec la diffusion moléculaire au cours d'une mesure avec gradient de champ pulsé est décrite par les équations (14) ou (15) selon la séquence de mesure utilisée (PFG-SE ou PFG-STE, respectivement). Elle dépend des paramètres de la séquence  $\delta$ ,  $\Delta$  et  $G$  [11]. Une mesure de coefficient de diffusion consiste à effectuer une **série d'expériences** (en général un minimum de 16) dans lequel le gradient de champ  $G$  est incrémenté (les paramètres  $\delta$ ,  $\Delta$  étant gardés constant, de façon de maintenir constants les termes liés à la relaxation). Il s'agit de déterminer un ensemble de valeur  $\delta$ ,  $\Delta$  et  $G_{max}$ , respectivement la durée du gradient, le temps de diffusion et le gradient maximal pour lesquels il y a idéalement une variation d'au moins une décade sur l'intensité du signal entre le premier et le dernier point de mesure ( $I_0/I_n \geq 10$ ) (Figure 7a). Pour avoir un signal RMN suffisant, les valeurs maximales de  $\delta$  et  $\Delta$  ne devraient pas excéder  $T_2$  et  $T_1$ , respectivement afin de limiter la perte d'aimantation résultant de la relaxation.

f)- Dans la mesure du possible, il est nécessaire de répéter les expériences avec **deux valeurs différentes du temps de diffusion  $\Delta$**  afin de vérifier le caractère isotrope et gaussien de la diffusion moléculaire : la valeur de  $D$  est alors indépendante de  $\Delta$ . Dans le cas contraire, si 'D apparent' augmente avec  $\Delta$ , il s'agit probablement de la signature d'un phénomène de transport par convection prédominant, qui peut être éliminé en diminuant le diamètre du tube RMN ou en utilisant des séquences de type PFG-DSTE. A l'inverse, si 'D apparent' diminue avec  $\Delta$ , il s'agit plutôt de la signature d'une diffusion restreinte des molécules, comme on peut le trouver dans des systèmes hétérogènes, tels que les gels ou les poreux (cf. chapitre 5).

g)- L'énergie envoyée dans les bobines de gradient de champ est importante et se dissipe par effet Joule. Malgré le refroidissement assuré par la circulation d'un gaz ou d'un fluide dans les bobines, il est nécessaire de prévoir un **rapport cyclique (duty cycle)** important pour éviter un échauffement. Il est indiqué par le constructeur, et est souvent bien supérieur à  $5 \times T_1$ , ce qui peut conduire à des expériences assez longues dans le cas de l'utilisation de forts gradients (plusieurs heures).

Séquence de mesure utilisée	$\delta$ (ms)	$\Delta$ (ms)	$G_{max}$ (T/m)	$D_{min}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>RMN PFG</b>				
<b><sup>1</sup>H</b> : étude d'une molécule dans un solvant peu visqueux : $T_1$ et $T_2 > 500$ ms				
PFG-SE/PFG-STE	2	500	0.5	$9.0 \times 10^{-11}$
PFG-SE/PFG-STE	5	500	0.5	$1.5 \times 10^{-11}$
PFG-SE/PFG-STE	2	500	12	$1.6 \times 10^{-13}$
PFG-SE/PFG-STE	5	500	12	$2.5 \times 10^{-14}$
<b><sup>1</sup>H</b> : étude d'une molécule dans un solvant visqueux : $T_1 > 20$ ms, $T_2 < 5$ ms				
PFG-STE	2	20	0.5	$2.2 \times 10^{-9}$
PFG-STE	2	20	12	$3.9 \times 10^{-12}$
<b><sup>1</sup>H</b> : étude d'une grosse molécule dans un solvant visqueux : $T_1 < 5$ ms, $T_2 < 5$ ms				
PFG-SE/PFG-STE	2	2	0.5	$2.2 \times 10^{-8}$

PFG-SE/PFG-STE	2	2	12	$3.9 \times 10^{-11}$
<b><sup>7</sup>Li</b> : ions Li <sup>+</sup> dans un solvant ou un matériau nanocomposite : T <sub>1</sub> < 5ms, T <sub>2</sub> < 200ms				
PFG-SE/PFG-STE	2	200	0.5	$1.5 \times 10^{-9}$
PFG-SE/PFG-STE	2	200	12	$2.6 \times 10^{-12}$
PFG-SE	2	2	0.5	$1.5 \times 10^{-9}$
PFG-SE	2	2	12	$2.6 \times 10^{-10}$
<b><sup>13</sup>C</b> : T <sub>1</sub> > 5ms, T <sub>2</sub> > 200ms				
PFG-SE	2	500	0.5	$3.6 \times 10^{-9}$
PFG-SE	2	500	12	$6.1 \times 10^{-12}$
<b>RMN-STRAFI</b>				
<b><sup>1</sup>H</b> (Les coefficients de diffusion sont calculés avec l'équation (19))				
	$\tau$ (ms)		G <sub>max</sub> (T/m)	D <sub>min</sub> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
	1		12	$4.7 \times 10^{-10}$
	10		12	$4.7 \times 10^{-13}$
	1		60	$1.9 \times 10^{-11}$
	10		60	$2.5 \times 10^{-14}$

Tableau 2. Exemple de valeurs des coefficients de diffusion minimales pouvant être mesurées par PFG en fonction *i*) du noyau considéré, *ii*) des temps de relaxation T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> du noyau, *iii*) du gradient maximum accessible sur le spectromètre (appareil standard : 0.5T/m ; fort gradient : 12T/m), *iv*) de la séquence de mesure utilisée. Ces valeurs sont comparées avec quelques mesures réalisées en STRAFI. Les D<sub>min</sub> ont été calculés en considérant que l'atténuation du signal (I/I<sub>0</sub>) est au moins égale à 25 (correspondant à 4% de résiduels).

### 2.5.3 Traitement des données de diffusion

Des programmes de traitement des données pour la détermination des coefficients de diffusion par RMN PFG sont disponibles sur la plupart des appareils commerciaux. D'autres options sont également proposées par des développeurs académiques ou industriels au travers de programmes libres ou commerciaux, gratuits ou payant. Ces différentes options permettent d'élargir la panoplie des méthodes de traitement disponibles.

L'expérience RMN PFG conduit à une série de spectres, chacun d'eux correspondant à une valeur incrémentale de la valeur du gradient de champ pulsé. Il s'agit donc d'une expérience que l'on qualifie généralement de "pseudo-2D" comme le sont les mesures de T<sub>1</sub> ou T<sub>2</sub>. La première étape consiste donc à effectuer un traitement identique à tous les signaux FID de l'expérience de diffusion (apodisation, transformation de Fourier, phase, Figure 7a). Cette étape permet d'obtenir une série de spectres RMN haute résolution similaires, dont seule l'intensité décroît avec la force du gradient. C'est l'analyse de cette décroissance qui permet de remonter au(x) coefficient(s) de diffusion du système, et aux caractéristiques de mobilité translationnelle.

Différentes méthodes d'analyse peuvent être utilisées selon le type de système étudié.



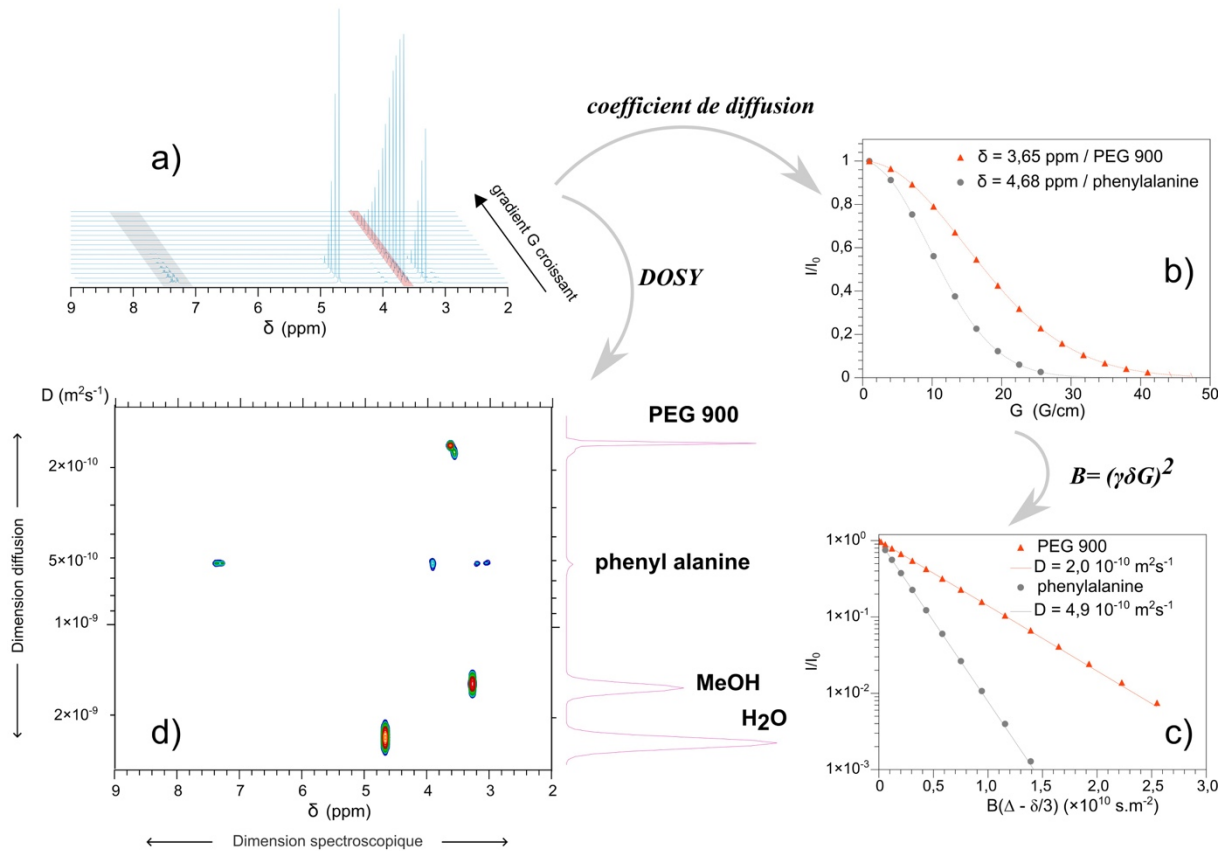


Figure 7. De l'expérience au traitement des données a) série de spectres ; b) variation de l'aimantation avec le gradient G ; c) variation du logarithme de l'aimantation avec  $G^2$  ; d) traitement DOSY.

### 2.5.3.1 Molécule unique ou molécules simples présentant des spectres bien distincts

Dans ce cas, le comportement diffusif est obtenu en isolant les signaux de chacune des espèces d'intérêt. En général, il sera préférable de déterminer l'atténuation de l'aimantation par intégration des signaux plutôt que par la valeur de l'intensité du pic à son maximum (Figure 7b). Dans le cas d'une espèce présentant un comportement idéal, c'est à dire dont la mobilité est gérée par un seul coefficient de diffusion (régime de diffusion normal ou fickien), la valeur de D est obtenue par régression de l'aimantation avec le gradient selon les équations (14) ou (15) - Figure 7c). Si la régression ne conduit pas à une valeur définie, cela indique que l'espèce étudiée présente un régime de diffusion polymodal plus complexe. Il faudra alors essayer d'ajuster la courbe d'atténuation avec une fonction qui modélise au mieux le système étudié. Ainsi, les modèles généralement utilisés sont :

- 1) une somme d'exponentielle. C'est ce qui est obtenu si plusieurs espèces de masse moléculaires différentes présentent un spectre RMN identique : oligomères et polymères, association par complexation, répartition d'une espèce moléculaire entre plusieurs sites (plusieurs exemples seront développés dans les sections suivantes). Dans ces cas, la décroissance du signal s'exprime alors comme :

$$S(t) = \sum_{i=1}^n f_i \exp\left(-\gamma^2 g^2 D_i \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{avec} \quad f_i = A_i \exp\left(-\frac{2\tau_{xy}}{T_2^i} - \frac{\tau_z}{T_1^i}\right) \quad (17)$$

où les  $A_i$ ,  $T_1^i$ ,  $T_2^i$  et  $D_i$  sont respectivement les populations, les temps de relaxation et les coefficients de diffusion de chacune des espèces dans ce mélange (voir par exemple Fig. 8). Raisonnablement, on pourra utiliser cette équation pour deux ou trois espèces, et à condition que leur  $D_i$ , soient suffisamment différents. On peut

se rendre compte également qu'un ajustement d'une courbe d'atténuation pourra indiquer facilement les coefficients de diffusion des différentes espèces, mais que les proportions relatives des composés correspondent aux paramètres de l'ajustement modulés des temps de relaxation. A moins d'avoir déterminé les temps de relaxation des signaux des différentes populations dans des expériences préalables, il ne sera pas possible de remonter à une information quantitative sur les proportions des populations des deux espèces.

- 2) Lorsque le système présente une distribution d'espèce plus complexe, on peut utiliser la transformée de Laplace. Cette opération mathématique complexe (dite mal-posée) permet de décomposer le signal en une somme continue de décroissances exponentielles, ce qui permet d'obtenir également une distribution des coefficients de diffusion. Différents algorithmes (CONTIN [12], "maximum entropy" [13], ...) ont été développés et implémentés dans certains des programmes d'analyse.

$$S(t) = \int_0^{+\infty} P(D) \exp\left(-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) dD \quad (18)$$

- 3) Dans le cas des macromolécules en solution, une analyse basée sur une distribution de type 'log normal' permet de remonter à la distribution de masse moléculaire [14]. Ces analyses nécessitent d'avoir réalisé des acquisitions avec un grand nombre de FID et un excellent rapport signal/bruit.

### 2.5.3.2 Mélange de composés

Dans le cas où la composition du mélange étudié est plus complexe, et où les spectres RMN des différentes espèces se recouvrent, on peut représenter le résultat de l'expérience sous forme d'une carte bidimensionnelle, c'est ce que l'on appelle une représentation DOSY (Fig. 7d). Cette représentation permet de séparer les spectres RMN des différentes espèces en fonction de leurs coefficients de diffusion. La transformation de Fourier de la série des FID permet de générer la première dimension, qui correspond aux spectres RMN 1D classiques (déplacements chimiques et couplages). La décroissance observée dans l'autre dimension peut être résolue par la méthode de transformation de Laplace inverse. Toutefois, si les spectres des espèces sont superposés et leurs coefficients de diffusion trop proches, le pouvoir résolutif de cette méthode est trop faible, et il sera alors important d'utiliser des algorithmes plus contraignants [15, 16]. De nombreuses méthodes utilisant des algorithmes de covariance qui analysent simultanément tout le spectre ont été développées (CORE, LOCODOSY, DECRA ...) et sont implémentées dans certains logiciels. Ces méthodes ont un haut pouvoir de résolution et permettent également d'extraire les spectres d'impuretés (quelques centaines de ppm) au sein d'un mélange complexe.

#### À retenir

- *La mesure des coefficients de diffusion nécessite de coder l'espace avec un gradient de champ magnétique superposé au champ magnétique principal. Ces mesures peuvent être réalisées sur des spectromètres RMN standards mais la détermination des coefficients de diffusion faibles nécessite des accessoires.*
- *Les considérations de  $T_1$  et  $T_2$  seront importantes pour le choix de la technique d'étude de diffusion.*
- *Les mesures RMN PFG nécessitent une rigueur dans le protocole de mesure et d'analyse des données. Elles sont applicables à de nombreux noyaux.*

## 3 Sonder les objets nanométriques

### 3.1 Nanoparticules inorganiques, métalliques et hybrides organiques-inorganiques

Dans le contexte de l'étude des nanoparticules inorganiques ou métalliques, la RMN DOSY, ou plus généralement, les expériences d'écho de spin en gradient de champ pulsé, constituent une approche analytique particulièrement intéressante et riche pour caractériser ces objets directement dans leur état colloïdal [17]. Par nanoparticules inorganiques ou métalliques, juste dénommées nanoparticules par la suite, nous entendons un fragment de solide, cristallisé ou amorphe, dont les dimensions vont du nanomètre à la centaine de nanomètres. Les « quantum dots », qui constituent un sujet d'étude très développé de par leurs propriétés optiques remarquables dues au confinement quantique, en sont de bons exemples. Les nanoparticules sont à différencier des nanoclusters qui, même s'ils peuvent présenter des tailles comparables, correspondent à des entités moléculaires définies. Les polyoxométallates constituent un exemple typique de nanoclusters.

Même si elles sont constituées d'éléments facilement observables par RMN, les nanoparticules, de par leur nature de fragment de solide, ne donnent généralement pas, quand elles sont analysées par RMN liquide à l'état de suspension, de signaux fins et définis ayant des caractéristiques compatibles avec des expériences d'écho de spin à gradient de champ pulsé. La caractérisation des nanoparticules par RMN DOSY utilise donc les signaux RMN, le plus souvent des protons, des ligands organiques qui sont présents à leur surface. Ces derniers confèrent aux nanoparticules une stabilité colloïdale basée sur la répulsion stérique. Ce recours aux signaux des ligands n'est en rien une limitation puisqu'un grand nombre de questionnements sur ces nanoparticules tourne autour de la nature et de la dynamique des ligands de surface.

Il existe une grande variété de ligands de surface, mais ils sont généralement constitués d'un groupe fonctionnel présentant une forte affinité pour la surface de la nanoparticule et d'une ou plusieurs chaînes qui peuvent être hydrophobes ou hydrophiles et vont, par effet stérique, éviter l'agrégation et assurer la mise en suspension des nanoparticules dans le milieu de synthèse ou d'application. Les ligands de surface les plus courants sont les amines, les phosphines, les thiols, les acides carboxyliques, les acides phosphoniques ou phosphiniques. Les ligands de surface hydrophobes utilisent généralement des longues chaînes alkyles ( $C_nH_{2n+1}$ ,  $n > 12$ ) ou monoalkényle (ex. oléyle). Les ligands de surface hydrophiles sont souvent basés sur des chaînes de polyoxyde d'éthylène (POE) ou sur des polyélectrolytes. Des polymères peuvent également être utilisés comme ligands de surface. Ils contiennent généralement des groupes ou des fragments qui interagiront préférentiellement avec la surface des nanoparticules et d'autres qui assureront la compatibilité avec le milieu de dispersion. La présence de ligands de surface sur beaucoup de nanoparticules inorganiques et métalliques confèrent à ces entités un net caractère de systèmes hydrides organiques-inorganiques.

L'accrochage du ligand à la surface d'une nanoparticule, même quand celle-ci ne fait que quelques nanomètres, a certaines conséquences sur sa signature RMN. La distribution des environnements au niveau du point d'accrochage et la perte de mobilité rotationnelle, qui va entraîner une diminution du temps de relaxation transversale ( $T_2$ ), vont conjointement conduire à un élargissement des signaux du ligand. Cet effet est d'autant plus important que le site considéré est proche de la surface. Généralement, les signaux du premier, voire second, voisin de la fonction d'accrochage, sont tellement élargis qu'ils disparaissent dans la ligne de base. La preuve du greffage d'un ligand sur une nanoparticule ne pourra donc généralement pas s'appuyer sur la modification des déplacements chimiques des sites à proximité

de la fonction d'accrochage, comme cela est classiquement fait en chimie moléculaire. La confirmation du greffage sur la nanoparticule ou, plus généralement, de l'interaction avec sa surface sera plutôt recherchée dans la modification du comportement diffusif du ligand. En effet, quand ce dernier interagit avec la surface, il va diffuser comme la nanoparticule, c'est-à-dire plus lentement que le même ligand libre en solution. Cette information sur la diffusion du ligand pourra être obtenue via des signaux associés à des sites plus éloignés du point d'accrochage, donc moins élargis, comme par exemple le signal du méthyle en bout de chaîne ou le signal des protons alkènes situés au milieu d'une chaîne oléyle.

Il est important de rappeler que la RMN n'est pas une technique très sensible. De plus, les mesures de coefficients de diffusion étant basées sur l'atténuation progressive du signal quand l'intensité du gradient est augmentée, il est nécessaire que les signaux d'intérêt dans le spectre initial présentent un bon rapport signal sur bruit. Idéalement ce dernier, tel qu'estimé par les logiciels de traitement de la RMN, doit être au-delà de 100. Ainsi, des concentrations en nanoparticules de l'ordre de quelques  $\mu\text{M}$  sont généralement requises pour effectuer les mesures.

L'utilisation de la RMN DOSY pour la caractérisation de nanoparticules en suspension permet d'accéder à trois types d'informations : (i) la taille hydrodynamique des objets, (ii) la différenciation entre ligands liés et ligands libres, (iii) la dynamique des ligands à la surface des nanoparticules.

### 3.1.1 Mesure de la taille hydrodynamique de nanoparticules.

Le coefficient de diffusion, mesuré par RMN à gradient de champ pulsé, permet de remonter, via la relation de Stokes-Einstein, à la taille hydrodynamique des objets en suspensions. Pour que cette mesure soit significative, il faut que les ligands de surface soient liés de façon permanente à la surface des nanoparticules ou, tout du moins, en équilibre lent avec la forme libre (voir plus loin les équilibres lents ou rapides en RMN PFG).

Pour des nanoparticules sphéroïdales dépassant les 1-2 nanomètres, la formule de Stokes-Einstein « classique » (Eq (6)) ( $f=6$ ) s'applique parfaitement et la taille calculée correspond assez bien à celle du cœur, telle qu'il peut être visualisé par microscopie électronique, augmentée de l'épaisseur de la couronne de ligands. Pour des nanoparticules non-sphéroïdales (ex. ellipsoïdes prolates ou oblates, cubes, plaquettes, cylindres, ...), la formule de Stokes-Einstein (Eq (6)) permet seulement de remonter à la taille hydrodynamique équivalente. C'est-à-dire au rayon de la sphère qui diffuse avec le même coefficient de diffusion que la nanoparticule. Diverses relations (cf. Tableau 3), basées sur le calcul du coefficient de friction hydrodynamiques [18], ont été proposées pour calculer la taille équivalente en fonction des dimensions physiques des nanoparticules (en tenant compte des ligands de surface). Ces relations sont telles que la connaissance de la forme et des dimensions de la particule permet de calculer la taille équivalente, mais que la seule connaissance de la taille équivalente ne permet généralement pas de remonter aux dimensions des particules de façon univoque. Par exemple, un ellipsoïde allongé (prolate) avec un demi grand axe de 25nm et un demi petit axe de 5nm aura la même taille équivalente qu'un ellipsoïde aplati (oblate) ayant un demi grand axe de 13,7nm et un demi petit axe de 5nm.

Tableau 3. Rayons hydrodynamiques équivalents pour quelques objets non-sphériques ( $R_V$  est le rayon de la sphère présentant le même volume que l'objet) [18]

Forme et dimensions	rayon hydrodynamique équivalent ( $R_h$ )
---------------------	---

Ellipsoïde de révolution prolate (demi grand axe = $a$ , demi petit axe = $b$ et $\rho = a/b$ )	$\frac{b\sqrt{\rho^2 - 1}}{\ln(\rho + \sqrt{\rho^2 - 1})}$
Ellipsoïde de révolution oblate (demi grand axe = $a$ , demi petit axe = $b$ et $\rho = a/b$ )	$\frac{b\sqrt{\rho^2 - 1}}{\text{Arctan}(\sqrt{\rho^2 - 1})}$
Cube (arrête = $a$ )	1,06 $R_V$ ou 0,66 $a$
Plaquette (grand côté = $L$ , petit côté = $I$ , épaisseur = $s$ )	$\frac{R_V}{2} \left( F_S^{1/3} + \frac{1}{F_S^{1/3}} \right)$ avec $F_S = \frac{8R_V^3}{L^{2,3}I^{0,7}}$
Cylindre (longueur = $L$ , rayon = $r$ et $\lambda = L/2r$ ) pour $0 < \lambda < 8$	$\frac{\sqrt[3]{\frac{16}{3\lambda}}}{\pi} (1 + 0,869\lambda^{0,76}) R_V$ ou $\frac{\sqrt[3]{\frac{16}{3\lambda}}}{\pi} (1 + 0,869\lambda^{0,76}) \sqrt[3]{\frac{3}{4} r^2 L}$

Le passage du coefficient de diffusion à la taille hydrodynamique requiert de connaître la température et la viscosité du milieu. Il est donc important de rappeler que la viscosité des solvants deutérés, qui sont quasi-systématiquement utilisés en RMN  $^1\text{H}$ , n'est en générale pas égale à celle de leurs analogues non deutérés [19].

Les mesures de tailles par RMN à gradient de champ pulsé reposent sur des mesures de coefficients de diffusion. L'approche est donc assez similaire à celle suivie en diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering) [20]. Il y a cependant quelques différences qui trouvent leurs origines dans la nature du signal qui est exploité. En DLS, l'intensité diffusée dépend de la puissance 6 de la taille de l'objet. En RMN DOSY, l'intensité du signal dépend de la quantité de ligands liés à l'objet. Dans l'hypothèse raisonnable d'une densité de ligand indépendante de la taille des objets, l'intensité variera seulement comme le carré de la taille. Ainsi, en cas de mélange de différentes tailles ou plus simplement de distribution de taille, les objets les plus gros contribueront plus au signal DLS qu'au signal de RMN DOSY. Les valeurs moyennes obtenues par les deux techniques seront donc différentes. Une distinction notable entre DOSY et DLS est aussi que la première technique peut tirer profit de la dimension spectroscopique de la RMN. Ainsi, dans un mélange de nanoparticules, si certaines possèdent à leur surface des ligands particuliers avec au moins un signal RMN spécifique, ces nanoparticules pourront être analysées indépendamment des autres en utilisant le coefficient de diffusion obtenu avec ce signal spécifique.

Avec un spectromètre RMN équipé de gradient standard ( $\sim 0.5$  T/m), le coefficient de diffusion minimum qui peut être mesuré, compte tenu des limitations sur la durée des impulsions, est de l'ordre de  $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Le rayon hydrodynamique maximum accessible dépend du solvant, via sa viscosité. Pour du  $\text{D}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  ( $\eta = 1,1 \text{cp}$ ), ce rayon hydrodynamique maximal vaut  $\sim 20 \text{nm}$ . La RMN DOSY est donc plutôt adaptée à la caractérisation de petites nanoparticules. Avec des équipements capables de générer de forts gradients ( $\sim 12$  T/m), le coefficient de diffusion minimum accessible est abaissé à  $\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Toujours dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$ , le rayon maximum atteindrait  $6 \mu\text{m}$ . Cependant, différents effets (raccourcissement du  $T_2$ , rotation de la particules, ...) font que de telles tailles ne sont pas accessibles.



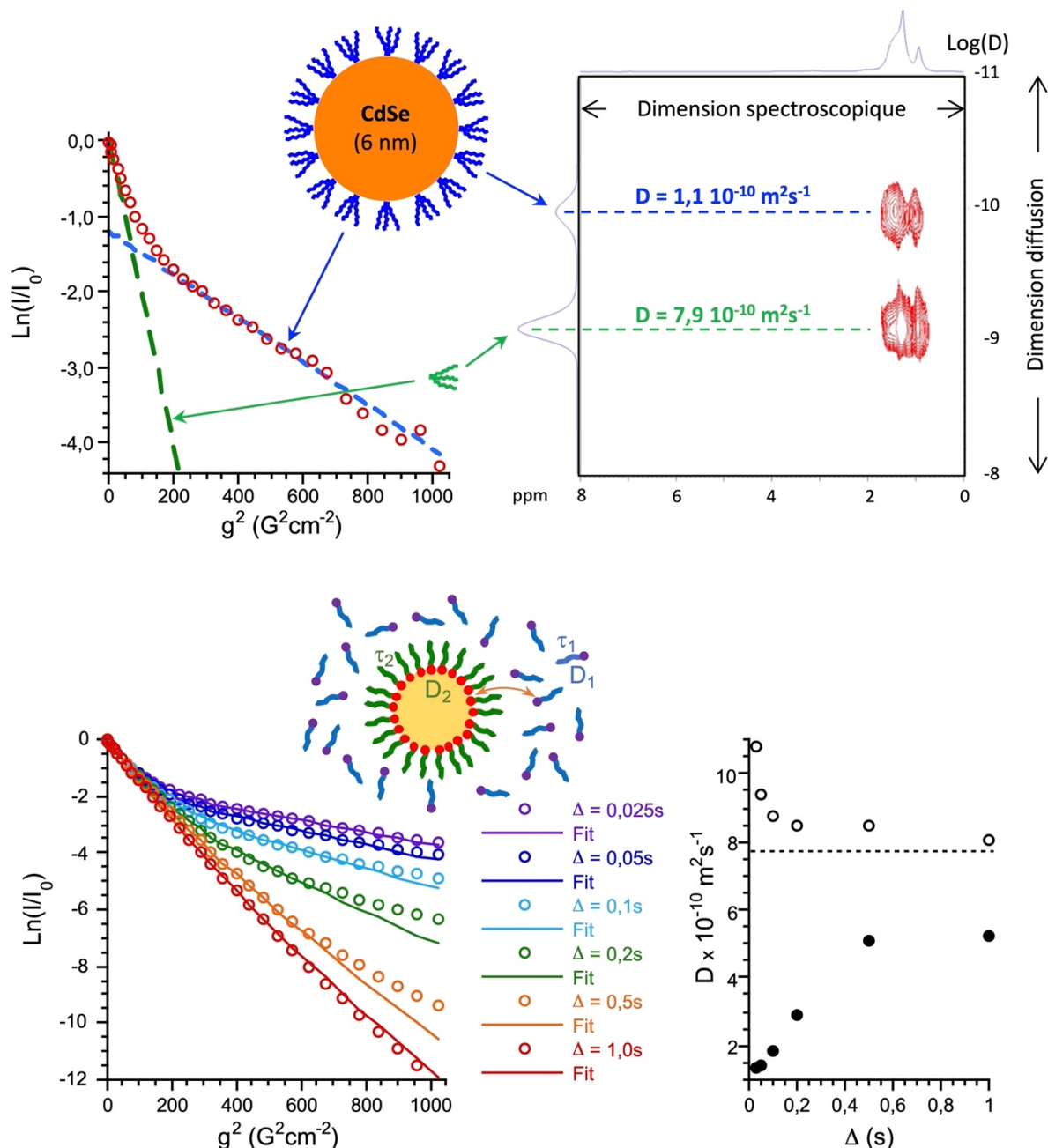


Figure 8 :

Partie supérieure : Intensité de l'écho ( $\ln$  vs  $g^2$ ) pour le signal des méthyles ( $\sim 0.9$  ppm), à gauche, et carte 2D DOSY, à droite, pour une suspension, dans le toluène, de nanoparticules de CdSe de 6 nm stabilisées par de l'oxyde de trioctyle phosphine (TOPO). Les deux représentations mettent en évidence la présence de TOPO libre ( $D = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , correspondant à un diamètre hydrodynamique de 1 nm) et de TOPO lié aux nanoparticules ( $D = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , correspondant à un diamètre hydrodynamique de 7 nm). Dans le tracé  $\ln$  vs  $g^2$ , les deux comportements diffusifs sont visualisés par des lignes droites pointillées (libre : vert, liée : bleu).

Partie inférieure : A gauche est présentée l'intensité de l'écho ( $\ln$  vs  $g^2$ ) calculée pour différents temps de diffusion ( $\Delta$ ) dans une situation d'échange intermédiaire ( $D_1 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_1 = 0,15$  et  $D_2 = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_2 = 0,05$ ). A droite sont présentés en fonction de  $\Delta$ , les couples de coefficients de diffusion apparents,  $D_A$  et  $D_B$ , qui sont obtenus par ajustement (visualisés par des traits pleins) des profils d'atténuation par une somme de deux contributions de type Stejskal et Tanner. Quand  $D$  est petit devant  $\tau_1$  et  $\tau_2$ ,  $D_A$  et  $D_B$  sont comparables à  $D_1$  et  $D_2$  (l'échange devient lent vis-à-vis de la mesure de diffusion). Quand  $\Delta$  est grand devant  $\tau_1$  et  $\tau_2$ ,  $D_A$  et  $D_B$  se rapprochent de la moyenne pondérée de  $D_1$  et  $D_2$  ( $7,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) car l'échange devient rapide vis-à-vis de la mesure de diffusion.

### 3.1.2 Différenciation entre ligands libres et ligands liés

Il peut arriver que dans une suspension de nanoparticules, différents types de

molécules pouvant jouer le rôle de ligands soient simultanément présents. La différenciation spectroscopique de ces molécules, qu'offre la RMN quand chacune présente au moins un signal caractéristique, associée à la mesure des différents coefficients de diffusion par des expériences à gradient de champ pulsé, vont permettre de distinguer celles qui interagissent avec les nanoparticules de celles qui restent libres en solution. Un ralentissement de la diffusion, comparativement à celle de la même molécule dans le même solvant, sera généralement la preuve d'une interaction avec les nanoparticules. Pour comparer la diffusion d'une même molécule dans différents mélanges, il peut être judicieux d'avoir recours aux coefficients de diffusion réduits, qui correspondent aux rapports des coefficients de diffusion considérés sur le coefficient de diffusion d'une molécule de référence [21]. Les coefficients de diffusion réduits permettent de compenser d'éventuelles variations de la viscosité entre les différents mélanges.

Le TMS (tétraméthylsilane), la référence de déplacement chimique en RMN  $^1\text{H}$ , est une molécule intéressante comme référence pour le calcul des coefficients de diffusion réduits. Son déplacement chimique à 0 ppm, dans une zone des spectres généralement peu encombrée, sa forme compacte, sa faible polarisabilité ainsi que sa faible tendance à interagir avec d'autres molécules en font un bon candidat. D'autres composés à base de silicium, comme l'octaméthylsilsesquioxane,  $(\text{MeSi})_8\text{O}_{12}$  (CAS : 17865-85-9), ou l'octakis (triméthylsilyloxy)silsesquioxane,  $(\text{Me}_3\text{SiOSi})_8\text{O}_{12}$  (CAS : 51777-38-9), sont également intéressants comme références de diffusion pour leurs déplacements chimiques proches de 0 ppm et leur forme globulaire. Dans l'analyse de mélange de ligands, il est également important d'envisager d'éventuelles interactions entre molécules, indépendamment des nanoparticules. En effet des phénomènes comme la formation d'entités supramoléculaires conduiront aussi au ralentissement des molécules impliquées. La comparaison de la taille hydrodynamique dérivée du coefficient de diffusion avec la taille des nanoparticules peut aider à trancher.

Une situation assez classique dans les suspensions de nanoparticules est la présence simultanée d'un même ligand sous sa forme liée aux nanoparticules et sous sa forme libre. C'est par exemple le cas quand l'excès de ligand utilisé pendant la synthèse n'a pas été totalement éliminé lors de l'étape de purification ou quand la dilution de la suspension entraîne le relargage d'une partie des ligands de surface. Si les ligands libres et liés peuvent être différenciés spectroscopiquement, leurs signaux respectifs sont facilement attribués sur la base de la diffusion. Les deux formes peuvent alors être quantifiées par intégration de leurs signaux RMN. En suivant cette méthodologie, l'isotherme d'adsorption de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) sur des nanoparticules de phosphore d'indium (InP) a pu être déterminée. Un meilleur accord avec une isotherme de type Fowler, plutôt que Langmuir, a permis de montrer le caractère non-négligeable des interactions inter-chaînes [17].

Cependant, la dimension spectroscopique peut ne pas être assez discriminante pour différencier la forme libre de la forme liée. Comme mentionné précédemment, les sites près de la surface qui pourraient le mieux renseigner sur le greffage sont le plus souvent non détectés. Quant aux sites éloignés de la fonction d'accrochage, ils sont peu, voire pas du tout, spectroscopiquement différents entre les ligands liés et les ligands libres. Dans les cas favorables, la confirmation de la présence simultanée des deux formes du ligand pourra se faire sur la seule base du comportement diffusif (Figure 8). Par cas favorable, on entend des situations où les ligands libres et liés ne sont pas en échange ou seulement en échange lent au sens de la diffusion (vide infra). Il faut également que les coefficients de diffusion de la forme liée et de la forme libre diffèrent suffisamment pour permettre leur détermination correcte à partir d'une seule courbe d'atténuation. Un facteur de l'ordre de 2-3, classique pour des nanoparticules et leurs ligands, est généralement suffisant avec des données ayant un rapport signal sur bruit d'au moins 100 [22]. Une différence plus petite est envisageable, mais

nécessite des données ayant un rapport signal sur bruit de plus en plus élevé à mesure que la différence se réduit. De plus les effets de non-homogénéité du gradient devront être corrigés.

Dans la situation où la distinction entre les ligands libres et les ligands liés ne se fait que sur la base de la diffusion (ie. absence d'une résolution spectroscopique suffisante), la quantification des deux formes devient extrêmement délicate, voire impossible. Différentes approches ont été proposées pour exploiter de façon quantitative les courbes d'atténuation obtenues en PGSTE [23]. Elles requièrent de tenir compte des effets de la relaxation ( $T_1$  et  $T_2$ ) dans l'intensité des échos [Eq (17)].

### 3.1.3 Étude de la dynamique des ligands

Dans ce qui précède, nous avons considéré des situations où les ligands greffés à la surface des nanoparticules ne présentent pas de dynamique d'échange avec les ligands libres ou une dynamique lente aux regards des mesures de diffusion. C'est-à-dire des situations où le temps de diffusion ( $\Delta$  dans les équations (14) ou (15)) est court devant les temps de vie des différentes formes. Dans ces conditions, la très grande majorité des ligands gardera son état libre ou lié pendant le temps de diffusion. Les coefficients de diffusion de la forme libre et de la forme liée pourront alors être déterminés. A l'inverse, quand les temps de vie sont courts comparés au temps de diffusion, les coefficients de diffusion des ligands libres et des ligands liés ne peuvent plus être discernés et la mesure donne une valeur unique qui est la moyenne pondérée par les proportions respectives des deux formes.

$$D = xD_1 + (1 - x)D_2$$

Dans cette situation,  $D_1$ , qui correspond au coefficient de diffusion des ligands liés, peut être estimé, via la formule de Stokes-Einstein, à partir de la taille hydrodynamique des nanoparticules, c'est-à-dire la taille tenant compte de la couronne de ligand.  $D_2$ , qui correspond au coefficient de diffusion des ligands libres, peut être mesuré indépendamment en utilisant une solution de ce ligand dans le même solvant. Pour tenir compte d'une éventuelle variation de la viscosité liée à la présence des nanoparticules, il est recommandé de faire cette mesure indépendante en présence d'une référence comme pour la mesure des coefficients de diffusion réduits. Ainsi la détermination de  $D$  dans la suspension de nanoparticules, l'estimation de  $D_1$  à partir de la taille et la mesure indépendante de  $D_2$ , permettent de remonter à  $x$ , qui correspond à la fraction molaire de ligands en interaction avec les nanoparticules.

$$x = \frac{D - D_2}{D_1 - D_2}$$

Ce type d'approche est à utiliser quand le coefficient de diffusion mesuré apparaît trop petit pour correspondre à celui du ligand parfaitement libre, mais conduit à une taille trop petite comparée à celle des nanoparticules. Elle a par exemple permis de remonter aux isothermes d'adsorption de différents tétraalkylammonium sur des nanoparticules de silice [24].

Si le ligand libre est en large excès, le coefficient de diffusion moyen mesuré est peu différent de celui du ligand libre. La détermination de  $x$  devient alors problématique et, surtout, l'existence d'une interaction entre les ligands et les nanoparticules peut ne pas être identifiée. Dans ce cas, des expériences de RMN NOESY peuvent permettre de confirmer si effectivement le ligand interagit, même de façon très transitoire, avec la surface des nanoparticules [17].



Entre ces deux cas extrêmes, i.e. l'échange lent et l'échange rapide, l'analyse par RMN DOSY de nanoparticules via leur couronne de ligands devient beaucoup plus complexe. En effet, les profils d'atténuations, établis par Johnson [25], ne correspondent plus à l'équation de Stejskal et Tanner standard. L'aimantation de chaque site s'écrit comme la somme de deux exponentielles où les deux coefficients de diffusion ( $D_1$  et  $D_2$ ), les deux fréquences de saut ( $k_1 = 1/\tau_1$  et  $k_2 = 1/\tau_2$ ) et l'intensité du gradient ( $g$ ) interviennent dans les arguments et les pré-facteurs :

$$M_1 = \left[ \frac{M_1^0}{2} - \frac{\lambda M_1^0 - k_2 M_2^0}{2\theta} \right] \exp[(-\sigma + \theta)\Delta] + \left[ \frac{M_1^0}{2} + \frac{\lambda M_1^0 - k_2 M_2^0}{2\theta} \right] \exp [(-\sigma - \theta)\Delta]$$

$$M_2 = \left[ \frac{M_2^0}{2} + \frac{\lambda M_2^0 + k_1 M_1^0}{2\theta} \right] \exp[(-\sigma + \theta)\Delta] + \left[ \frac{M_2^0}{2} - \frac{\lambda M_2^0 + k_1 M_1^0}{2\theta} \right] \exp [(-\sigma - \theta)\Delta]$$

avec

$$\sigma = \frac{1}{2} [k_1 + k_2 + D_1(\gamma\delta g)^2 + D_2(\gamma\delta g)^2]$$

$$\lambda = \frac{1}{2} [k_1 - k_2 + D_1(\gamma\delta g)^2 - D_2(\gamma\delta g)^2]$$

$$\theta = \sqrt{\lambda^2 + k_1 k_2}$$

Bien que leur formulation soit plus complexe, les fonctions d'atténuation de chaque signal, ou du signal moyen si l'échange est également rapide d'un point de vue spectroscopique, présente une allure semblable à la somme de deux contributions de type Stejskal et Tanner « standard ». Il peut donc être tentant d'ajuster ces atténuations par une formule du type :

$$M = x_A \exp[-D_A(\gamma\delta g)^2 \Delta'] + x_B \exp[-D_B(\gamma\delta g)^2 \Delta']$$

Cependant les valeurs  $D_A$  et  $D_B$  extraites de ces ajustements ne seront pas les vraies valeurs  $D_1$  et  $D_2$  (voir Figure 8)

Pour reconnaître une situation d'échange intermédiaire, on peut noter que les coefficients de diffusion  $D_A$  et  $D_B$  qui sont extraits d'un ajustement utilisant une somme de deux exponentielles standards présentent une évolution avec le temps de diffusion ( $\Delta$ ). A l'inverse, dans le cas d'un échange lent, les coefficients de diffusion  $D_A$  et  $D_B$  n'évoluent pas avec le temps de diffusion. L'évolution observée en cas d'échange intermédiaire est cependant différente de celle liée à une situation de convection. Pour la convection, les deux valeurs augmentent avec  $\Delta$ , alors que dans le cas d'un échange,  $D_A$  et  $D_B$  ont tendance à converger vers leur moyenne pondérée, puisque l'augmentation de  $\Delta$  fait apparaître l'échange comme plus rapide.

Pour clore cette partie sur les situations d'échange intermédiaire, on peut noter qu'étant donnée la gamme classiquement accessible pour les temps de diffusion ( $50\text{ms} < \Delta < 1000\text{ms}$ ), il est le plus souvent impossible de passer d'un échange lent à un échange rapide en modifiant le temps de diffusion de l'expérience.

### 3.2 Micelles et émulsions

Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles capables de modifier la tension de surface. En solution, au-delà d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (*cmc*), ils vont se regrouper sous forme de

petits agglomérats sphéroïdaux dénommés micelles, dont la taille, qui dépend du composé, du solvant et de la température, varie du nanomètre à la centaine de nanomètres. Juste au-dessus de la  $cmc$ , les micelles sont en équilibre avec des tensioactifs libres dont la concentration correspond à la  $cmc$ . Quand la concentration augmente encore, la forme et la taille des micelles vont évoluer. A des concentrations encore supérieures, les micelles pourront s'organiser entre elles, voire se brancher, pour donner lieu à des structures plus complexes.

La  $cmc$  représente une grandeur physico-chimique importante pour caractériser un composé tensioactif. Cette grandeur peut être déterminée par RMN à gradient de champ pulsé via la mesure du coefficient de diffusion pour différentes concentrations en agent tensioactif. Au-dessous de la  $cmc$ , les molécules de tensioactif se trouvent uniquement sous forme isolée et leur coefficient de diffusion est donc indépendant de la concentration. En revanche, à partir de la  $cmc$ , des micelles se forment et sont en équilibre avec des molécules de tensioactifs isolées dont la concentration est égale à la  $cmc$ . L'échange entre les tensioactifs dans les micelles et les tensioactifs libres étant rapide, le coefficient de diffusion mesuré est alors la moyenne pondérée du coefficient de diffusion des tensioactifs isolés ( $D_{Ten}$ ) et du coefficient de diffusion des tensioactifs dans les micelles ( $D_{Mic}$ ) [26], avec  $C$  la concentration totale en tensioactif.

$$D = \frac{cmc}{C} D_{Ten} + \left(1 - \frac{cmc}{C}\right) D_{Mic} \quad \text{pour } C > cmc$$

Les micelles étant plus grosses qu'un tensioactif isolé,  $D_{Mic}$  est plus petit que  $D_{Ten}$ . Le tracé de  $D$  en fonction de la concentration montrera donc une cassure au niveau de la  $cmc$  (voir Figure 9). L'expression de  $D$  peut aussi être réécrite pour montrer sa dépendance linéaire avec  $1/C$ .

$$D = \frac{cmc}{C} (D_{Ten} - D_{Mic}) + D_{Mic} \quad \text{pour } C > cmc$$

Le tracé de  $D$  en fonction de  $1/C$  conduit à deux droites qui se coupent à  $cmc^{-1}$  et dont les ordonnées à l'origine donnent  $D_{Ten}$  et  $D_{Mic}$  (voir Figure 9). Cependant, les systèmes micellaires sont souvent très encombrés. C'est-à-dire que la diffusion y est ralentie par des phénomènes d'obstruction dus aux micelles. Pour des fractions volumiques de micelles ( $\Phi$ ) allant jusqu'à 40%, des formules ont été proposées pour relier le coefficient de diffusion en présence d'obstruction à celui en l'absence d'obstruction ( $D_0$ ). Pour une petite molécule, comme par exemple le solvant, on aura :

$$D = D_0 \frac{1}{1 + \frac{\Phi}{2}}$$

Pour les micelles qui ressentent leur présence mutuelle, l'effet sera plus important :

$$D = D_0 \frac{1}{1 + 2\Phi}$$

Une limite pour ce type de mesure de la  $cmc$  peut être la difficulté à mesurer correctement le coefficient de diffusion sur des solutions très diluées, ce qui est nécessaire quand la  $cmc$  est très faible.

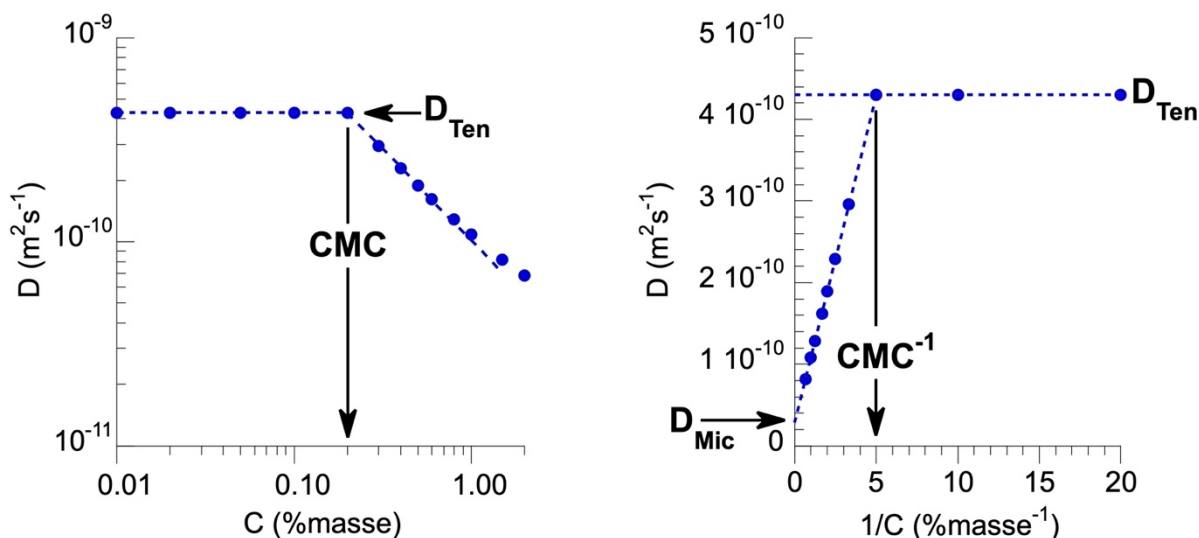


Figure 9. Evolution du coefficient de diffusion du dodécylsulfate de sodium dans  $D_2O$  ( $c_{mc} = 0,2$  %masse;  $D_{Ten} = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ;  $D_{mic} = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). A gauche, tracé du coefficient de diffusion (échelle log) en fonction de la concentration totale en tensioactif. A droite, tracé du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la concentration totale en tensioactif. La rupture de pente correspond à la cmc (à gauche) ou à l'inverse de la cmc (à droite).

La mesure des coefficients de diffusion par RMN à gradient de champ pulsé est également intéressante pour la caractérisation des émulsions [15]. Ces mélanges, homogènes à l'échelle macroscopique mais hétérogènes à l'échelle microscopique, sont constitués de deux liquides non-miscibles et d'un ou plusieurs émulsifiants. Suivant les proportions, un des liquides est dispersé sous forme de gouttelettes dans une phase continue de l'autre (émulsions « huile dans l'eau » ou « eau dans l'huile ») ou les deux liquides forment des phases continues. La comparaison des coefficients de diffusion de chaque constituant dans l'émulsion avec ceux obtenus pour les liquides purs renseigne sur la nature de l'émulsion. En effet, le constituant de la phase dispersée présente un coefficient de diffusion notablement réduit par rapport au liquide pur. En revanche, pour la phase continue le coefficient de diffusion reste comparable à celui du liquide pur. De la même manière, dans les structures bicontinues, les deux coefficients de diffusion restent comparables à ceux des liquides purs.

En suivant sélectivement la diffusion d'un agent tensioactif secondaire, la RMN DOSY permet également de mieux comprendre le positionnement de ce dernier dans une microémulsion et ses interactions avec les micelles [27].

Les solutions micellaires (directes ou inverses) et les émulsions sont également des solvants intéressants pour la RMN DOSY assistée par matrice (MAD pour Matrix-Assisted DOSY) [28]. Le principe de cette technique est de moduler la diffusion des molécules à analyser via les interactions qu'elles peuvent avoir avec le milieu dans lequel elles ont été solubilisées. L'approche est globalement assez semblable à celle de la chromatographie, où les interactions des molécules à analyser avec le support vont moduler leur temps de rétention dans la colonne. En MAD, des molécules ayant des volumes hydrodynamiques similaires dans un solvant classique, et donc des coefficients de diffusion très proches peu propices à leur analyse par RMN DOSY, pourront être différenciés sur la base de leur comportement diffusif si elles interagissent différemment avec des entités plus grosses présentes dans le milieu, comme des micelles. Mancin et coll. ont étendu cette approche en utilisant des suspensions de nanoparticules d'or comme milieu [29]. Les interactions plus ou moins fortes des petites molécules à analyser avec les ligands de surface des nanoparticules permettent d'améliorer la capacité de différenciation de la RMN DOSY.

### 3.3 Chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire est un domaine de la chimie qui vise à construire des édifices plus ou moins complexes basés sur des liaisons non covalentes comme les interactions de van der Waals, la liaison hydrogène, les interactions coulombiennes ou la coordination métal-ligand [30]. Elle procède par association de molécules ou par encapsulation d'ions ou de molécules au sein d'une autre molécule ou d'un assemblage supramoléculaire. Ces différentes stratégies de construction conduisent généralement à la modification de la taille d'au moins un des partenaires. Ainsi, les coefficients de diffusion, qui sont liés à la taille des entités, sont des grandeurs souvent plus intuitives que la variation de déplacement chimique pour suivre la formation d'entités supramoléculaires. La RMN DOSY est donc un outil très pertinent dans ce domaine de recherche [31].

Les complexes de type hôte/invité sont des objets emblématiques de la chimie supramoléculaire. Dans le cas simple d'une stœchiométrie 1:1, leur formation peut être décrite par la réaction  $H + I \rightleftharpoons HI$  dont la constante d'équilibre est définie comme  $K_a = \frac{[HI]}{[H][I]}$  où  $[H]$ ,  $[I]$  et  $[HI]$  sont respectivement les concentrations de l'hôte seul, de l'invité libre et du complexe hôte/invité. Dans le cas d'un échange rapide par rapport au temps caractéristique de la mesure de diffusion (i.e.  $\Delta$  dans l'équation de Stejskal et Tanner), le coefficient de diffusion observé pour l'espèce invitée correspond à la moyenne pondérée des coefficients de diffusion de sa forme libre ( $D_L^I$ ) et de sa forme complexée ( $D_C^I$ ) :

$$D = xD_C^I + (1 - x)D_L^I$$

$x$ , qui correspond à la fraction molaire de la forme complexée, peut s'exprimer en fonction des coefficients de diffusion :

$$x = \frac{D_L^I - D}{D_L^I - D_C^I}$$

En posant  $H^0 = [H] + [HI]$  et  $I^0 = [I] + [HI]$ , il vient  $[HI] = xI^0$  et  $[I] = (1 - x)I^0$  et l'inverse de la constante d'équilibre peut alors s'écrire [32] :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{(1 - x)I^0(H^0 - xI^0)}{xI^0} = \frac{D - D_C^I}{D_L^I - D}H^0 + \frac{D - D_C^I}{D_C^I - D_L^I}I^0$$

$D_L^I$  pouvant être mesuré sur une solution de la molécule invitée seule, au besoin en tenant compte d'une variation de viscosité liée à la présence de l'hôte, la seule inconnue dans l'expression de  $1/K_a$  est  $D_C^I$ . Dans le cas, assez fréquent, où la molécule invitée est beaucoup plus petite que la molécule hôte, alors le volume hydrodynamique du complexe hôte/invité sera très similaire à celui de l'hôte seul et  $D_C^I$  pourra être remplacé par le coefficient de diffusion de l'hôte ( $D^H$ ). Ce dernier peut généralement être mesuré dans une expérience indépendante. Dans cette situation, une bonne approximation de  $K_a$  pourra donc être obtenue à partir d'une seule mesure sur un mélange des deux partenaires de concentrations  $H^0$  et  $I^0$ . Dans le cas où la taille du complexe hôte/invité diffère notablement de celle de l'hôte seul, l'approximation  $D_C^I \simeq D^H$  ne tient plus et des mesures pour une courbe complète de titration devront être réalisées. D'une façon générale, la mesure des coefficients de diffusion par RMN permet de déterminer des constantes d'équilibre allant de  $10$  à  $10^5 \text{ M}^{-1}$ .

La formation de paires d'ions est également un phénomène qui peut être révélé

au travers de la mesure des coefficients de diffusion [33]. Pour une paire d'ions en solution, les coefficients de diffusion des deux partenaires seront identiques et plus faibles que les coefficients de diffusion des ions libres. Ce qui est intéressant dans ce type d'analyse c'est qu'en plus du  $^1\text{H}$ , plusieurs autres éléments actifs en RMN peuvent, dans les cas favorables, être utilisés pour suivre la diffusion de différents ions. Parmi ces éléments et les ions qui leurs sont associés, on peut citer :  $^7\text{Li}$  ( $\text{Li}^+$ ),  $^{11}\text{B}$  ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{F}^-$ ,  $\text{F}_3\text{CCO}_2^-$ ,  $\text{F}_3\text{CSO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ),  $^{23}\text{Na}$  ( $\text{Na}^+$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{RPO}_3^{2-}$ ,  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{PR}_4^+$ ),  $^{35}\text{Cl}$  ( $\text{ClO}_4^-$ ). Cette approche basée sur la mesure de la diffusion permet aussi de mettre en évidence la réorganisation en solution de paires d'ions en compétition [34]. Ainsi, en mélangeant dans un solvant peu dissociant ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{DMSO-d}_6$  85:15 v:v) un équivalent du composé  $\{(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}^{2+}(\text{pTS}^-)_2$  et deux équivalents du composé  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4^+][\text{Ph}_2\text{PO}_2^-]$ , la mesure des coefficients de diffusion a clairement établi que les espèces se réarrangeaient pour former les nouvelles espèces suivantes :  $\{(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}^{2+}(\text{Ph}_2\text{PO}_2^-)_2$  et  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4^+][\text{pTS}^-]$ . Une telle démarche permet d'estimer les affinités relatives de différents contre-ions pour un ion particulier.

### À retenir

- *C'est en général via l'étude des ligands de surface que les mesures de RMN PFG permettent de déterminer la taille et la forme des nanoparticules en solution, typiquement entre 1nm et quelques centaines de nm.*
- *La RMN PFG permet également de mettre en évidence l'interaction entre les ligands et les nanoparticules (différenciation entre ligands libres et ligands liés).*
- *La RMN PFG peut aussi donner accès à la dynamique des ligands en interaction avec des nanoparticules.*
- *La RMN PFG permet de caractériser les équilibres micellaires.*
- *La RMN PFG permet d'étudier la formation ou l'évolution de composés supramoléculaires*

## 4 Polymères

Les polymères synthétiques ou d'origine biologique ainsi que leurs mélanges et solutions constituent une large classe de systèmes de la matière molle. Les polymères seuls ou mélangés à d'autres matériaux sont à l'origine de nombreux objets de la vie courante (pneumatiques, colles, textiles, emballages...). Les polymères synthétiques et biologiques sont les composants essentiels d'objets complexes, naturels ou artificiels tels que la cellule biologique ou les matériaux composites. Les propriétés physiques et notamment mécaniques dépendent de nombreux paramètres physico chimiques. La température est le paramètre essentiel qui définit l'état physique (liquide, caoutchoutique ou solide) dans lequel se trouve un matériau polymère.

La macromolécule la plus simple, encore appelée chaîne polymère, est constituée d'un enchainement régulier et linéaire d'un même motif chimique appelé monomère. Il est possible de complexifier cet arrangement en modifiant l'architecture de la chaîne (polymères cycliques, en étoile...) ou en mélangeant plusieurs motifs chimiques (copolymères réguliers ou irréguliers). A l'état liquide (fondu polymère) ou solide amorphe, une chaîne polymère linéaire, modélisée par une marche aléatoire tridimensionnelle est appelée chaîne gaussienne. Dans le cadre de ce modèle simple, la dimension  $R$  d'une chaîne constituée de  $N$  segments de longueur  $a$  librement joints, est donnée par  $R = aN^{\frac{1}{2}}$ . Cette approche permet de mettre en évidence l'origine entropique de l'élasticité d'une chaîne polymère seule ainsi que celle des réseaux ou gels polymères formés par un ensemble de chaînes interconnectées. Il est important

de noter que pour  $N$  suffisamment grand, les chaînes sont interpénétrées et leur dimension  $R$  varie de quelques **nanomètres** à plusieurs dizaines de nanomètres.

#### 4.1 Dynamique dans un fondu polymère

La mise en œuvre des matériaux polymères par extrusion ou soufflage requiert systématiquement le passage à l'état liquide de la matière. C'est pourquoi la compréhension des propriétés physiques des fondus est importante tant du point de vue fondamental qu'appliqué. L'étude de la dynamique des chaînes au sein d'un fondu continue de faire l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Les polymères à l'état fondu sont des liquides visqueux ou viscoélastiques dont les propriétés mécaniques dépendent à la fois de la température, mais surtout de la longueur des chaînes (Figure 10).

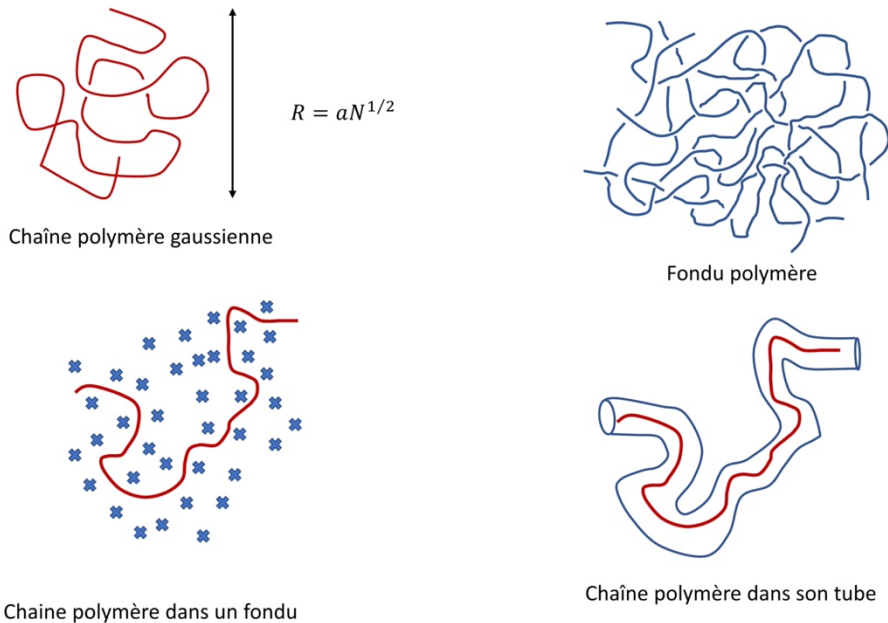


Figure 10. Comportement des chaînes de polymère dans un fondu polymère

Pour un fondu ( $T > T_f > T_g$ ) (où  $T_f$  et  $T_g$  sont respectivement les températures de fusion et de transition vitreuse, les mouvements locaux des segments de chaînes sont suffisamment rapides, comme pour un liquide simple, et les chaînes peuvent diffuser librement. Pour comprendre la dynamique d'une chaîne au sein d'un fondu, il est important d'introduire la notion d'**enchevêtrement**, à l'origine de la **viscoélasticité** des fondus polymères. Les chaînes étant interpénétrées, chacune d'entre elles est confinée par les autres macromolécules de sorte que les points de contacts entre chaînes, appelés enchevêtrements, forment des obstacles infranchissables. L'ensemble de ces points d'enchevêtrements matérialise un **tube** formant une gaine qui confine la chaîne. Le nombre moyen  $N_e$  de segments le long de la chaîne entre deux points d'enchevêtrements successifs permet de distinguer deux régimes.

##### 4.1.1 Régime non enchevêtré ( $N < N_e$ )

$N_e$  étant de l'ordre d'une centaine d'unités, on est en présence de petites chaînes non enchevêtrées. Le fondu est visqueux mais non élastique. La dynamique des chaînes est décrite par le modèle de Rouse (1953) [35, 36]. La chaîne est décrite comme une succession de billes-ressorts plongées dans un milieu visqueux caractérisé par un coefficient de friction  $\xi$  sans considération de volume exclu. Le mouvement brownien de l'ensemble est décrit par l'équation de Langevin [35, 36]. Ce

modèle conduit à l'établissement de modes dynamiques appelés modes de Rouse dont les temps caractéristiques  $\tau_p$  sont donnés par :

$$\tau_p = \tau_m \left(\frac{N}{p}\right)^2$$

où  $\tau_m = \frac{a^2 \xi}{3\pi^2 kT}$  est le temps de relaxation le plus court ( $p=N$ ). A l'opposé, pour le mode  $p=1$ , on obtient le temps de relaxation le plus long appelé temps de relaxation de Rouse :  $\tau_R = \tau_1 = \tau_s N^2$ . Pour  $t \gg \tau_R$ , on définit le coefficient d'auto-diffusion de la chaîne de Rouse :

$$D_R = \frac{R^2}{6\tau_R} = \frac{\pi^2 kT}{2a^2 \xi N}$$

#### 4.1.2 Régime enchevêtré ( $N > N_e$ )

Soumis à une contrainte constante, l'écoulement d'un fondu se fait en deux temps. Au cours de la première phase élastique, les enchevêtrements jouent le rôle de nœuds transitoires d'un réseau tridimensionnel, empêchant l'écoulement du fondu. Au bout d'un temps appelé temps terminal  $\tau_t$ , apparait la phase visqueuse où le fondu s'écoule librement.

Au cours de son mouvement dû à l'agitation thermique, une chaîne ne peut s'échapper latéralement de son tube, mais peut par contre en sortir par ses extrémités, mimant le mouvement d'un reptile parmi ses congénères. Cette analogie est à l'origine du terme de **reptation** utilisé par de Gennes, Doi et Edwards pour décrire la dynamique translationnelle d'une chaîne dans un fondu [35, 36].

Le mouvement brownien à une dimension de la chaîne le long de son tube de longueur  $L_T = Na$  permet de définir un **temps caractéristique**  $\tau_t$  ou temps de reptation au bout duquel la chaîne aura quitté son tube initial. Le coefficient de diffusion à une dimension le long du tube étant donné par  $D_t = \frac{kT}{2\pi\eta Na}$ , où  $\eta$  est la viscosité du liquide de monomères, la relation  $L_T^2 = D_t \tau_t$  nous donne l'expression du temps caractéristique  $\tau_t = \frac{2\pi\eta N^3 a^3}{kT} = 2 \tau_m N^3$  où  $\tau_m = \frac{a^2}{6D_m}$  est le temps caractéristique du monomère, lié à son coefficient de diffusion  $D_m = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ . Le coefficient d'autodiffusion  $D_s$  de la chaîne dans le fondu est donné par :

$$D_s = \frac{R^2}{6\tau_t} = \frac{3a^2}{\tau_m N^2}$$

Dans le cas des fondus de très haut poids moléculaire ( $N \sim 10^3 - 10^4$ ), le temps de reptation est compris entre  $10^{-3} s < \tau_t < 1 s$ . Ce temps de reptation ou temps terminal qui augmente fortement avec  $N$  ( $\tau_t \sim N^3$ ), est bien plus grand que les temps moléculaires observés dans les liquides simples (monomères ou oligomères) ou même le fondu non enchevêtré.

#### 4.2 Dynamique des fondus polymères et RMN

La mesure des temps de relaxation transverse ( $T_2$ ) et longitudinale ( $T_1$ ) dans les fondus polymères, nous renseignent sur l'ensemble des modes ou mouvements des chaînes à l'état liquide. La relaxation longitudinale est dominée par les modes rapides de fréquence proche de la fréquence de résonance. A contrario, la relaxation transverse est en plus sensible aux modes dynamiques lents, de sorte que  $T_2$  est toujours inférieur à  $T_1$ . Dans les fondus enchevêtrés de haut poids moléculaire, les interactions nucléaires ne sont plus moyennées par les mouvements et la relaxation transverse est dominée par ces interactions nucléaires résiduelles. Cet effet, lié à

l'anisotropie des mouvements des segments de chaînes peut fortement affecter la relaxation transverse. L'effet des caractéristiques (N, polydispersité, architecture...) des chaînes polymères sur les processus de relaxation nucléaires a fait l'objet de nombreuses études [37]. Bien que ces études sortent du cadre de cet article, il est important de mesurer ou du moins d'estimer ces temps avant de mesurer des coefficients de diffusion par RMN.

Les expériences de diffusion par gradient de champ pulsé réalisées sur les polymères liquides requièrent de se placer au-dessus de la température de fusion ( $T_f$ ) dans le cas des polymères semi-cristallins et bien au-delà de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) dans le cas des polymères amorphes. Lorsque la relaxation transverse est trop rapide (typiquement  $T_2 < 100$  ms), il convient d'utiliser la séquence d'écho de spin stimulé (PFG-STE). Dans tous les cas, il est important que le temps de relaxation transverse soit suffisamment long pour vérifier que le coefficient de diffusion ne dépende pas du temps de diffusion  $\Delta$ . Afin d'étudier proprement l'effet de la masse molaire sur le coefficient de diffusion, il est important d'utiliser des polymères monodisperses. En effet, la polydispersité se traduit par une distribution de coefficients de diffusion du centre de masse des chaînes, entraînant une décroissance multi exponentielle de l'amplitude de l'écho de spin dans la séquence PFG (équations (17) et (18)).

Les premières études de diffusion dans les polymères par RMN en présence de gradients statiques (STRAFI [38]) ou pulsés (PFG [39, 40, 41, 42, 43]) datent des années 1980. Les polymères les plus étudiés sont le polyoxyéthylène (POE), le polyéthylène (PE) et le polydiméthylsiloxane (PDMS). L'ensemble de ces études [37] corrobore l'existence des deux régimes de Rouse ( $N < N_e$ ) et de reptation ( $N > N_e$ ).

- Pour  $N > N_e$ , la relation  $D \propto N^{-2}$  est bien vérifiée sur l'ensemble des systèmes étudiés comme le montrent les graphes de la figure 11. Ces résultats confirment le modèle de reptation dans le cas des chaînes enchevêtrées. Certaines mesures par RMN PFG donnent un exposant légèrement supérieur à 2. Une revue générale sur ce sujet compilant différentes techniques de mesure du coefficient de diffusion [44] montre que  $D \propto N^{-2.3 \pm 0.1}$ . Un raffinement du modèle de reptation prenant en considération les fluctuations de position des obstacles formant le tube ainsi que les fluctuations de la longueur du contour de la chaîne donnent également  $D \propto N^{-2.3}$ .

Il est important de noter qu'au cours de ces expériences, le temps de diffusion  $\Delta$  doit être supérieur au temps de reptation  $\tau_t$ . Cette situation n'est pas forcément réalisée pour les polymères de haut poids moléculaire pour lesquels la relaxation nucléaire est rapide.

- Pour  $N < N_e$ , la relation  $D \propto N^{-\alpha}$  avec  $\alpha = -1$  dérivant du modèle de Rouse n'est pas systématiquement vérifiée et dépend fortement de la terminaison des chaînes. Pour les petites masses molaires des fondus de la figure 11, on a  $\alpha = -1$  pour le polyoxyéthylène terminé OH [40] et  $\alpha = -2$  pour le polyéthylène terminé  $\text{CH}_3$  [42]. Cet effet est à nouveau observable sur la figure 12 [43] où sont représentées les évolutions de  $D$  en fonction de  $N$  pour trois polyoxyéthylène différents : le premier est terminé OH (LPOE), le second est cyclique (CPOE) et le troisième est terminé par des groupements méthyle (LPOEDE). Si conformément au modèle de Rouse,  $\alpha \sim -1$  pour les POE linéaires ou cycliques, ce n'est plus le cas pour le LPOEDE pour lequel  $\alpha = -2.01$ . Cet écart est attribué aux effets de volumes libres associés à la terminaison de la chaîne. On retrouve le comportement prédit par Rouse une fois les corrections de



volume libre effectuées. On retiendra que dans le régime de Rouse, la diffusion est sensible à la topologie et aux terminaisons de chaînes.

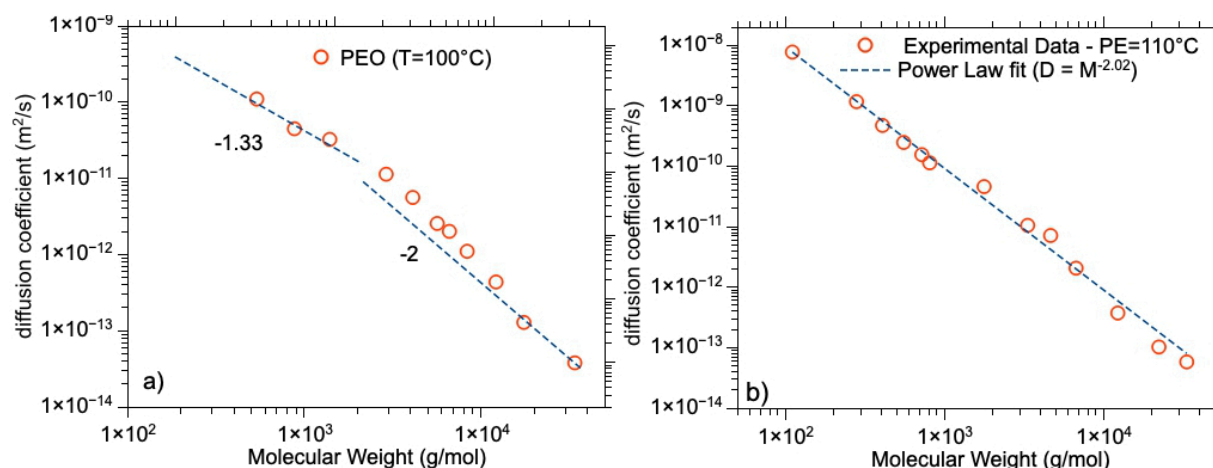


Figure 11. Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire des polymères. (a) polyoxyéthylène T=100° C [d'après 40] ; (b) polyéthylène T=110° C [d'après 42].

### 4.3 Mélanges de polymères

Dans de nombreuses applications, les polymères sont mélangés à d'autres espèces qui peuvent être des liquides (solvants ou polymères), des particules solides (charges minérales) ou des ions (électrolytes polymères).

#### 4.3.1 Mélange polymère solvant

Les polymères en solution se rencontrent dans de nombreux systèmes naturels pour lesquels le solvant est l'eau, mais également en solvant organique apolaire dans le cas des polymères synthétiques. En présence de solvant, la dimension d'une chaîne polymère est donnée par  $R \propto aN^\nu$  où  $\nu$  est l'exposant de Flory. La conformation de la macromolécule résulte d'une compétition entre l'énergie élastique de la chaîne et l'énergie d'interaction monomère/solvant. Dans un bon solvant,  $\nu = \frac{3}{5}$ , la chaîne est gonflée. Dans un mauvais solvant  $\nu < \frac{1}{2}$ , la chaîne se contracte en expulsant une grande partie du solvant. La structure d'une solution polymère dépend de la fraction volumique  $\Phi$  en polymère ainsi que de la qualité du solvant. On notera  $\phi^* \propto N^{3\nu-1}$  la fraction volumique de recouvrement des chaînes en solution.

- Régime semi dilué ( $\Phi > \phi^*$ ): les chaînes polymères sont interpénétrées. Un modèle similaire au modèle de reptation donne pour le coefficient d'autodiffusion :  $D_s \propto N^{-2}\Phi^{(2-\nu)/(1-3\nu)}$ . Cette dépendance en fonction de  $N$ , validée par des mesures de diffusion par PFG [45], est la même que celle observée dans les fondus enchevêtrés.

- Régime dilué ( $\Phi < \phi^*$ ): en régime très dilué, les chaînes sont isolées et le coefficient d'autodiffusion est donné par la loi de Stokes-Einstein  $D_s = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$  où  $R_h$  est le rayon hydrodynamique de la chaîne avec  $R_h \propto aN^\nu$ .  $D_s$  est donc directement relié à  $N$  :  $D_s \propto N^{-\nu}$ . On peut donc écrire  $D_s = KM_w^{-\nu}$  où  $K$  est une constante tabulée dépendant du couple polymère/solvant. Cette méthode permet de déterminer par PFG la masse molaire moyenne ainsi que la distribution de masse d'un échantillon polymère donné à partir de la distribution de coefficients de diffusion (cf. section 2.5.3.1) [14]. Cette méthode est une alternative fiable aux méthodes classiques de chromatographie moléculaires (SEC).

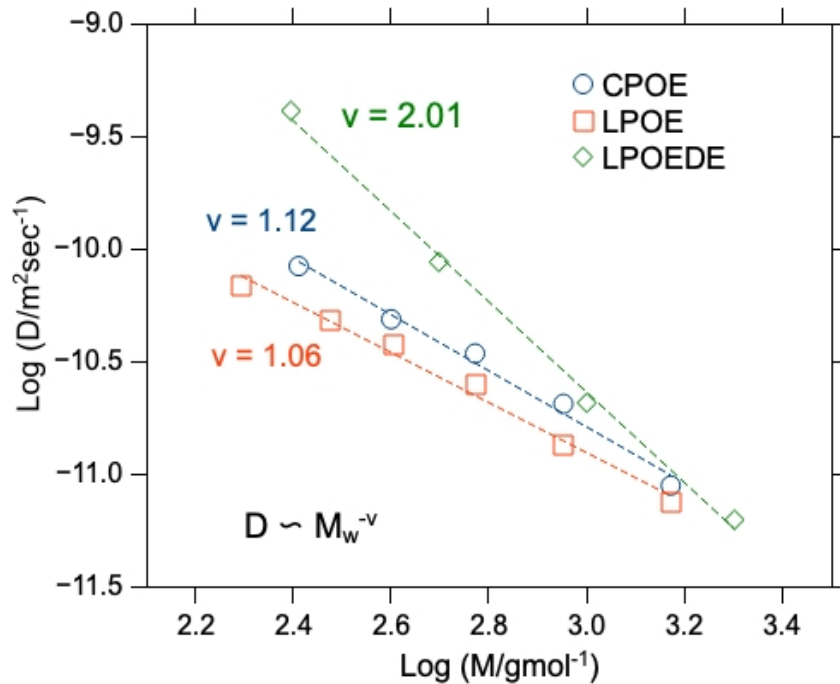


Figure 12. Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire de trois différents polyoxyéthylènes de petites masses molaires [d'après 43].

#### 4.3.2 Mélanges polymère-nanoparticules.

Les propriétés rhéologiques des fondus polymères peuvent être profondément modifiées par l'ajout de particules solides. Les nombreuses études sur le sujet montrent que ces changements sont souvent la conséquence d'une altération de la dynamique à l'échelle des chaînes polymères. Les études par RMN montrent que la dynamique à l'échelle locale ainsi que la diffusion dépendent non seulement de la taille et la forme des particules mais surtout de la fraction volumique occupée par ces dernières [42, 46]. Des effets de taille associés à la limite du régime enchevêtré ont clairement pu être mis en évidence par des mesures de diffusion par PFG. De même, les interactions polymères particules ont également une influence considérable sur les propriétés dynamiques à l'échelle macromoléculaire, mais aussi rhéologiques du mélange.

#### À retenir

- La mesure des coefficients de diffusion des polymères par RMN PFG permet de déterminer la taille des chaînes macromoléculaires aussi bien en fondu qu'en solution dans un solvant
- Les mesures à l'état fondu permettent de mesurer les interactions entre chaînes de polymères, et en particulier les seuils d'enchevêtrement.

## 5 Sonder les espaces nanométriques

### 5.1 Porosité, généralités

Un matériau poreux est un matériau rempli d'espace vide et la porosité est définie comme l'ensemble des vides de ce matériau. Outre la valeur du volume poreux

( $\Phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$ ), la porosité se caractérise également par la taille, la forme et la connectivité des pores. Ceux-ci peuvent être tous identiques (porosité monomodale) ou présenter une distribution de taille (porosité polymodale, hiérarchique) et/ou de géométrie. Ces pores peuvent être connectés ou non, et la topologie de connectivité entre ces espaces vides est également un élément déterminant pour les propriétés de ces matériaux. Selon l'IUPAC, la porosité peut se préciser selon la taille des pores de la façon suivante (la méthode de référence pour la détermination de la taille des pores est l'adsorption d'azote [47]) :

- microporosité : le diamètre des pores n'excède pas 2 nanomètres ;
- mésoporosité : le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nanomètres ;
- macroporosité : les pores ont un diamètre supérieur à 50 nanomètres qui peut s'étendre jusqu'à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Les matériaux poreux peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et présentent une grande diversité de composition chimique (inorganique, organique, organo-minéraux, composites, ...). Ils possèdent des propriétés intrinsèques (mécanique, thermique, acoustique ...), mais bon nombre de leurs applications sont reliées à la possibilité de remplir les pores par des systèmes moléculaires sous forme gaz, liquide ou solide, à des fins aussi diverses que : catalyse, filtration, séparation, stockage, dépollution, et aussi dans les domaines de l'énergie, de l'environnement ou de la santé.

La matière confinée dans des pores possède des propriétés physiques modifiées par rapport à la même matière étudiée en volume. Ces modifications sous confinement proviennent simultanément de la **division de la matière** dans des domaines dont la taille peut se rapprocher des dimensions moléculaires et des **fortes interactions entre les molécules confinées et la surface des pores**.

En particulier, il en découle :

- Une modification des températures de transition des fluides confinés. C'est l'effet Gibbs-Thomson qui se caractérise par une dépression de la température de fusion des cristallites  $\Delta T_m$  avec la taille de ceux-ci. Dans le cas d'un confinement dans des pores cylindriques de rayon  $r$ ,  $\Delta T_m = T_{mB} \frac{4\sigma_{sl}\cos\phi}{H_f \rho_s r}$  où  $T_{mB}$ ,  $\sigma_{sl}$ ,  $\phi$ ,  $H_f$  et  $\rho_s$  sont respectivement la température de fusion du solide en masse, l'énergie interfaciale liquide-solide, l'angle de mouillage, l'enthalpie de fusion et la densité du solide. Ces variations de température de transition peuvent être déterminées par cryoporométrie RMN [48]. Le signal RMN du fluide liquide confiné (largeur de raie 50-500 Hz) se transforme en un signal de type solide (largeur de raie 10 kHz-200 kHz) lorsque la mobilité du fluide diminue (cristallisation ou vitrification). La variation de l'intensité du signal RMN liquide avec la température permet de remonter à la taille des pores (nm- $\mu\text{m}$ ) et leur distribution dans le cas d'un système à porosité hiérarchique.

- Des interactions entre les molécules remplissant les pores et la surface du matériau poreux. Celles-ci se développent au travers de liaisons plus ou moins labiles et fortes (liaisons hydrogène, dipole-dipole, van der Waals, liaisons  $\pi$ , relation d'épitaxie ou de commensurabilité avec les parois et auto-organisation) et peuvent conduire à la formation de couches d'adsorption aux interfaces, à l'orientation spécifique des molécules sur la surface et la structuration du liquide. Ceci peut induire un comportement biphasique pour les fluides confinés, avec une fraction des molécules proches des parois, et une autre qui se trouve au centre de l'espace confinant. Ces couches peuvent souvent être identifiées à partir de leurs propriétés thermiques ou dynamiques. Macroscopiquement, ces effets aux parois se traduisent par une

longueur de glissement des fluides au voisinage des surfaces et un ralentissement de la dynamique des fluides confinés. La RMN à gradient de champ pulsé permet de mesurer ces effets au travers de la détermination des coefficients d'auto-diffusion. Notons que la taille des domaines de confinement et les phénomènes qui se déroulent aux parois peuvent également inhiber la cristallisation de tout ou partie du liquide confiné.

Enfin, il faut noter que selon les combinaisons choisies, le matériau composant le squelette poreux peut être plus ou moins apte à absorber le fluide confiné et un cas extrême consiste en un réseau de polymères qui peut gonfler avec un fluide. C'est par exemple le cas des gels.

## 5.2 Porosité et RMN PFG

Comme cela a été montré dans les sections précédentes (sections 2.4 et 2.5), la détermination des coefficients de diffusion par la technique RMN PFG s'appuie sur des séquences d'impulsions qui permettent de déterminer le libre parcours moyen des molécules sondées pendant le temps de diffusion  $\Delta$ . Typiquement, cette durée est comprise entre 10 et 1000ms (la limite inférieure étant reliée aux séquences d'impulsions choisies et la limite supérieure aux temps de relaxation nucléaires  $T_1$  et  $T_2$ ). L'espace sondé par les molécules pendant ce temps de diffusion correspond à un déplacement quadratique moyen  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  qui est typiquement compris entre 50nm et 50 $\mu$ m selon le coefficient de diffusion des espèces confinées ( $\langle r^2 \rangle = 2dDt$ ) (équation (5)). Si le milieu apparaît comme totalement homogène à l'échelle d'espace de la mesure, la valeur du coefficient de diffusion  $D$  est constante quelle que soit la durée du temps de diffusion. Au contraire, dans le cas où les molécules évoluent dans un milieu inhomogène, tel qu'un poreux, on mesurera un coefficient de diffusion apparent  $D_{app,\Delta}$  dépendant de  $\Delta$ .

L'information apportée par les expériences de RMN PFG va dépendre du rapport  $\zeta$  entre le déplacement quadratique moyen sondé  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  pendant le temps  $\Delta$ , et la taille caractéristique des pores du matériau,  $l$  ( $\zeta = \frac{\langle r^2 \rangle}{l^2}$ ) (cf. Figure 13).

- si  $\zeta \ll 1$ , les pores sont très grands devant le déplacement quadratique moyen, et le coefficient de diffusion mesuré correspond à celui de la phase confinée (Fig. 13-A.1). On est dans le cadre de la diffusion moléculaire pour laquelle la mobilité des espèces est gouvernée par des chocs entre les molécules de la phase confinée. La contribution de l'interaction entre les molécules et les parois des pores devient plus importante quand le rapport entre la surface des pores et le volume poreux augmente (Fig. 13-B.3).
- si  $\zeta \gg 1$ , les pores sont petits devant le déplacement quadratique moyen des molécules (Fig. 13-A.3), et le coefficient de diffusion mesuré reflète alors essentiellement les interactions entre les molécules confinées, la surface et l'architecture du réseau de pores (tortuosité, ...). Selon la forme des pores et leur connectivité, différents cas de figure peuvent encore être rencontrés : *i*) mesurer la diffusion moléculaire dans le cas de pores interconnectés et dont au moins l'une des dimensions est grande devant les objets sondés (10nm - 100nm), *ii*) se trouver dans un régime de diffusion de Knudsen si la mobilité des molécules est essentiellement gérée par les chocs avec les parois des pores (Fig. 13-B.2), ou *iii*) ne pas pouvoir mesurer de mobilité dans le cas d'un réseau de pores trop tortueux ou mal connectés entre eux. Un cas extrême consiste en

un pore très anisotrope dans lequel les molécules avancent en file indienne (Fig. 13-B.1).

- si  $\zeta \sim 1$ , la taille du pore est comparable à l'espace sondé par la molécule pendant le temps de diffusion  $\Delta$  (Fig. 13-A.2). La réponse à une expérience RMN PFG apportera une information composite qui concerne à la fois la mobilité des molécules et la géométrie des domaines de confinement dans lesquels les molécules vont se déplacer. Typiquement, ce régime peut se rencontrer pour des pores dont la taille est comprise entre 0,5 et 5 $\mu\text{m}$ .

Une description exhaustive de la mobilité translationnelle d'un fluide confiné dans un poreux nécessite donc de réaliser une série de mesures pour balayer  $\zeta$  sur la plus grande amplitude possible. D'un point de vue expérimental, c'est ce qui peut être réalisé en effectuant une série d'expériences RMN PFG avec différentes valeurs du délai de diffusion  $\Delta$ . Des expériences réalisées à différentes températures et/ou divers taux de remplissage du poreux peuvent également permettre de séparer les contributions liées au transport de celles liées à l'aspect géométrique. Les coefficients d'auto-diffusion étant des phénomènes thermiquement activés,  $\langle r^2 \rangle$  et donc  $\zeta$  augmentent avec la température (pour un  $\Delta$  constant). Il est alors possible de passer par les différents types de régimes de diffusion décrits ci-dessus. De façon intéressante, on peut remarquer que du fait de la taille des pores il n'y a pas de convection dans les poreux. Les études en température en sont donc facilitées.

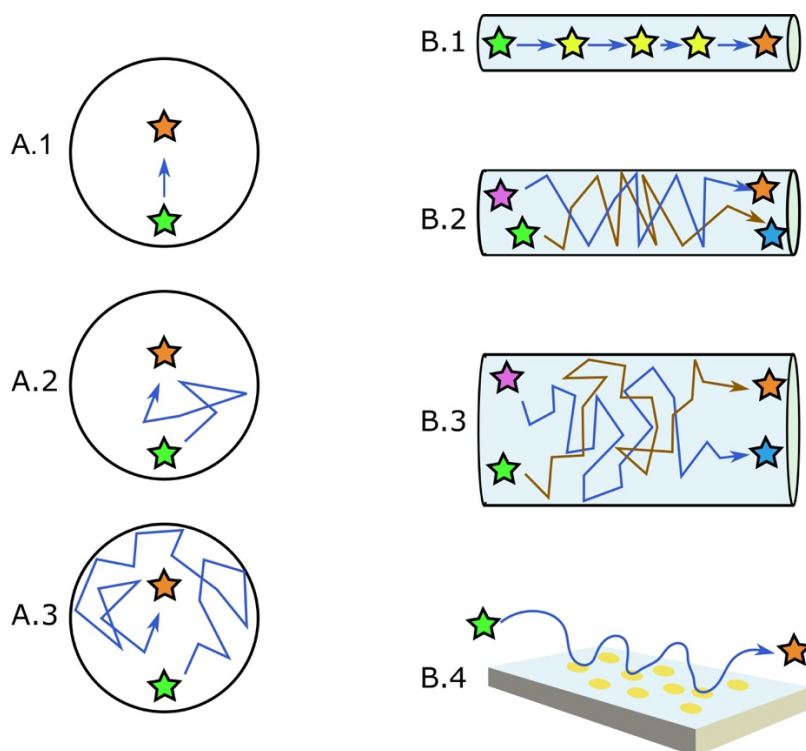


Figure 13. A : Influence du temps de diffusion sur l'espace sondé; B : Différents régimes de diffusion (1-single file, 2-régime de Knudsen, 3-diffusion moléculaire, 4-diffusion de surface).

Cependant, plusieurs effets peuvent également affecter les mesures des coefficients de diffusion par RMN PFG de fluides confinés dans des systèmes poreux et conduire à des artefacts dans les mesures ou leurs interprétations. Ces effets sont liés au caractère biphasique de ces systèmes dans lesquels deux phases de nature chimique différente (le fluide et la matrice de confinement) coexistent, via une surface de contact très développée (jusqu'à plusieurs milliers de  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). D'une part, ces deux

phases de composition chimique différente sont caractérisées par des susceptibilités magnétiques différentes, ce qui génère un gradient de champ magnétique permanent localisé dans la zone interfaciale. D'autre part, au niveau de cette interface, les molécules du fluide peuvent avoir tendance à interagir fortement avec certains sites spécifiques de la surface et prendre une orientation préférentielle par rapport à la surface induisant une forte composante dipolaire (Fig. 13-B.4). Ces effets s'expriment par :

- Une augmentation importante de la largeur spectrale des signaux liée à l'inhomogénéité de champ et aux couplages dipolaires. Ceci conduit à une diminution de la résolution spectrale et une augmentation de la contribution de la relaxation dues à l'inhomogénéité de champ ( $T_2^*$ ) ;
- Une diminution notable des temps de relaxation nucléaires,  $T_2$  étant plus fortement affecté que  $T_1$  ;
- Une composante d'atténuation du signal lié à la diffusion des espèces dans le gradient de champ statique permanent existant à l'interface.

Il est important de souligner que ces variations qui affectent l'allure des spectres et les temps de relaxation nucléaires ne sont pas obligatoirement corrélées à des modifications importantes des coefficients de diffusion. Toutefois, une méthodologie adaptée et une optimisation spécifique des paramètres des expériences RMN PFG est alors requise pour mesurer des coefficients de diffusion dans ces milieux. En particulier, il est nécessaire de réduire les temps caractéristiques des séquences de diffusion et plus particulièrement ceux qui sont liés au  $T_2$ . A cet effet, on préfère utiliser une séquence de type écho stimulé et des gradients courts et intenses. Les expériences de mesure de coefficient de diffusion dans des poreux nécessitent donc des appareils de RMN équipés spécifiquement pour les mesures RMN PFG et permettant de délivrer des gradients d'intensité supérieure à 1000G/cm (10 T/m). En outre, l'inhomogénéité du milieu et la présence de gradients permanents aux interfaces peut conduire à des mesures erronées, et on pourra alors être amenés à utiliser des séquences dites à "13 intervalles" qui compensent ces effets. Mais évidemment l'optimisation et l'utilisation d'une telle séquence est plus complexe, mais également rajoute des temps supplémentaires pendant lesquels la relaxation a également lieu.

Pour pallier ces inconvénients et élargir les possibilités de mesures, d'autres techniques de RMN plus spécifiques ont été développées.

### **5.2.1 RMN PFG couplée à la rotation à l'angle magique (RMN MAS)**

La rotation de l'échantillon à l'angle magique permet de moyenniser les effets liés aux couplages dipolaires et à l'anisotropie de déplacement chimique, ce qui permet d'obtenir des spectres RMN mieux résolus et de s'affranchir de la réduction drastique des temps de relaxation. Ces expériences nécessitent un appareillage spécifique à savoir une sonde de RMN MAS et la possibilité d'utiliser des gradients de champ pulsés. Ceux-ci peuvent en général être générés par un assemblage de bobines qui permet de choisir la direction du gradient de champ pulsé comme dans les expériences d'imagerie RMN. Ce type d'expérience doit être préférentiellement utilisé quand il s'agit de séparer le comportement diffusif de différentes espèces confinées dans un solide poreux.

### **5.2.2 RMN PFG à bas champ**

Les effets liés à la susceptibilité magnétique sont proportionnels au champ magnétique externe. L'utilisation d'un appareil de RMN bas champ permet donc de limiter les effets liés à l'hétérogénéité des matériaux poreux. Dans cette optique,

l'utilisation d'appareils commerciaux basés sur des aimants permanents et dotés d'un accessoire de gradient de champs peut être une alternative intéressante. Toutefois la diminution du champ s'accompagne d'une diminution du signal et également des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , ce qui peut alors poser des problèmes pour les mesures.

### 5.2.3 Mesure RMN dans le champ de fuite de l'aimant (STRAFI)

Un fort gradient de champ permanent existe dans tous les aimants supraconducteurs utilisés en RMN. Typiquement, au centre de l'aimant où sont réalisées les mesures, il y a un champ de 10 à 20T, alors qu'aux extrémités, il reste quelques centaines de mT. Le gradient dans le canon de l'aimant atteint donc couramment 60T/m et peut être utilisé pour faire des mesures de coefficients de diffusion par des méthodes dans le champ de fuite de l'aimant, appelées STRAFI. Elles consistent à enregistrer la décroissance du signal de l'écho RMN en fonction de la durée de celui-ci. Comme ces expériences ne consistent qu'en des impulsions radiofréquence, les temps d'écho peuvent varier entre quelques dizaines de  $\mu$ s et plusieurs centaines de ms. L'avantage de cette approche est de pouvoir faire des mesures de coefficients de diffusion avec des séquences très courtes. Les inconvénients sont, d'une part, une mise au point délicate de ces expériences (étalonnage du champ, dispositif de positionnement précis de la sonde, ...) et, d'autre part, la perte de la résolution spectrale de la RMN. Des appareils de RMN bas champ utilisant cette méthodologie ont été développés, essentiellement pour effectuer des mesures à la surface des matériaux (ciment, caoutchouc, bois, ...) (concept NMR MOUSE développé chez Bruker puis Magritek permettant de sonder entre 5 et 25mm sous la surface des échantillons avec des résolutions comprises entre 10 et 100 $\mu$ m).

### 5.3 Taille des objets poreux

En fait, la première difficulté pour caractériser la diffusion d'espèces confinées dans un système poreux par RMN PFG concerne certainement la forme sous laquelle le matériau poreux est disponible. Outre quelques études sur des monocristaux ou des monolithes pouvant présenter des dimensions de l'ordre du millimètre ou du centimètre, les matériaux les plus souvent disponibles se présentent sous forme de poudres ou d'agglomérats plus ou moins densifiés (céramiques, ...). La taille des grains individuels de ces systèmes a une influence majeure pour l'interprétation des résultats des mesures RMN PFG. En effet, pour pouvoir interpréter ces mesures en termes de diffusion interne au poreux, il est primordial que la taille caractéristique des grains individuels de cette poudre soit suffisamment importante pour pouvoir négliger les effets liés aux limites physiques des grains. Typiquement, il sera nécessaire d'utiliser des poudres dont la taille des grains est nettement supérieure au déplacement quadratique moyen sondé par l'objet durant le temps de la mesure et comparable à l'hélicité du gradient de champ ( $\gamma\delta G$ ). Cela correspond à des grains dont les dimensions sont typiquement de l'ordre du  $\mu$ m.

Toutefois, dans le cas d'une poudre et même si les grains sont suffisamment grands, une fraction importante du volume de l'échantillon peut se situer autour du poreux et être également remplie par le fluide. Les mesures par RMN PFG apporteront alors simultanément une information sur le fluide confiné dans les pores et sur celui qui se trouve autour du matériau poreux, mais également sur les phénomènes d'échange entre les macrodomains. La courbe de décroissance de l'aimantation sera donc complexe et des traitements mathématiques rigoureux pour ces systèmes multimodaux ont été proposés, en particulier par Kärger [49]. Cependant, pour un grand nombre d'expériences réalisés dans ces milieux, on pourra utiliser l'équation (17) avec une approche bimodale pour obtenir les coefficients de diffusion du fluide dans le poreux et celui à l'extérieur des grains.

Toutefois comme les temps de relaxation du fluide confiné sont fortement



réduits par rapport à ceux du fluide en masse, la contribution de la composante liée au fluide confiné sera diminuée. Dans certains cas, des valeurs du temps de relaxation du fluide confiné peuvent être bien inférieures à quelques *ms* ce qui devient rédhibitoire pour déterminer le coefficient de diffusion dans le milieu confiné.

Dans certains cas, et afin de simplifier l'analyse et l'interprétation des résultats, la composante liée au fluide à l'extérieur des pores peut être éliminée en profitant de l'effet Gibbs-Thomson. Pour cela, l'échantillon doit être étudié à une température qui permet de geler le fluide autour des grains tout en conservant liquide celui qui est confiné dans la matrice poreuse.

## 5.4 Diffusion restreinte, problématiques

Comme il a été souligné ci-dessus, les expériences de RMN PFG permettent l'étude du comportement de nombreux fluides, dans une grande diversité de matériaux poreux et dans de larges gammes de température et/ou de pression, à condition d'avoir un environnement échantillon compatible. Associé à la possibilité de conserver une bonne résolution spectrale, les mesures RMN PFG permettent d'obtenir des informations quantitatives sur de nombreux systèmes. Les problématiques étudiées sont le plus généralement reliées à des applications des matériaux poreux dans les domaines de la catalyse, la séparation des fluides ou des matériaux cimentaires. Dans une approche similaire, la mesure des coefficients de diffusion par RMN PFG permet de sonder la diffusion restreinte dans des systèmes organiques qui ont des implications dans le domaine de la matière molle ou des sciences du vivant (médecine, biophysique).

### 5.4.1 Sonder la géométrie de confinement

La possibilité d'utiliser la RMN à gradient de champ pour caractériser la géométrie de confinement des systèmes poreux remonte aux prémices de la technique ; à titre d'exemple, des systèmes aussi variés que des émulsions, des systèmes modèles ou biologiques (levure, pulpe de fruits ...) ont été étudiés [50]. Il est nécessaire de réaliser une série d'expériences en utilisant différents temps de diffusion pour moduler l'espace exploré par les molécules sondes. Ces courbes de diffusion peuvent se décrire à partir des équations de Bloch-Torrey et du propagateur de transport ou d'un calcul de type Monte-Carlo. Plus récemment, ce type de mesure a également permis de caractériser des systèmes confinants de géométries bien définies (sphères, sphères concentriques...), avec des courbes d'atténuation du signal qui peuvent présenter une succession d'arches. Ce phénomène est appelé **diffusion-diffraction** et correspond à une diffusion restreinte dans des domaines dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de grandeur du vecteur d'onde associé ( $q = \gamma\delta G$ ), donc en général dans le domaine 0,1-5 $\mu\text{m}$ . Le choix du fluide confiné et de la température de travail permet de faire varier le domaine d'exploration des molécules sondes. Une option consiste à utiliser des molécules ayant peu d'interactions avec le substrat, comme des gaz nobles ( $^{129}\text{Xe}$ ,  $^4\text{He}$ ). Dans un milieu poreux moins organisé comme les matériaux granulaires, les mousses, les roches réservoirs, ou les tissus biologiques tels que les poumons [51], l'analyse conduit à une mesure de la tortuosité. Ces techniques sont essentiellement adaptées à des pores ou des espaces interparticulaires de taille micrométrique.

La RMN PFG s'avère également une méthode performante pour l'étude des systèmes confinés anisotropes de géométrie 2D (membranes, smectiques) ou 1D (canaux, nanotubes, colonnaires). Si ces systèmes peuvent être orientés macroscopiquement, il est alors possible de mesurer directement le coefficient de diffusion selon un axe préférentiel en orientant les canaux par rapport au gradient de champ. Ce type de mesures peut être utilisé pour analyser de façon rigoureuse le comportement d'un polymère à l'interface avec un poreux inorganique [52]. Il est

également possible d'explorer tous les axes de symétrie d'un système plus complexe (et de déterminer le tenseur de diffusion) en utilisant une sonde RMN avec des gradients 3 axes ou un système d'imagerie. Dans le cas d'un système non orienté, on parle alors souvent d'un système de poudre, on obtient alors une moyenne de ce tenseur, et éventuellement les valeurs parallèle et orthogonale des coefficients d'autodiffusion.

La mobilité intra-cristalline peut être fortement affectée par des défauts structuraux (macles, ...). La diminution du coefficient de diffusion avec le déplacement quadratique moyen permet également d'identifier et caractériser ces barrières intra-cristallines [53].

### 5.4.2 Étude des mélanges

Comme nous l'avons présenté sur la Figure 7, la résolution spectroscopique de la RMN permet de caractériser sélectivement chacun des composés d'un mélange. Cela s'applique également dans le cas de fluides confinés, par exemple les constituants d'un mélange d'hydrocarbures (alcane, alcène ...), un mélange de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, ou les différents composants dans des électrolytes tels que ceux qui sont étudiés pour des applications dans des dispositifs électrochimiques (supercapacités, batteries). D'une part, il est possible d'étudier séparément chacun des éléments contenus dans le système en utilisant les différents noyaux contenus dans le mélange (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>7</sup>Li, ...), mais également de les séparer par leur déplacement chimique. En général, dans les milieux confinés, les signaux sont élargis et ont tendance à se superposer, et une solution consiste à utiliser la RMN PFG du <sup>13</sup>C. Sa faible abondance naturelle (~1%) peut être compensée par des réactifs enrichis en <sup>13</sup>C. Une autre solution pour augmenter la séparation des différents signaux, consiste à combiner la rotation à l'angle magique avec les gradients de champ pulsés [54]. Il est à noter que dans certains cas, l'augmentation de la résolution spectrale par rotation à l'angle magique permet également de séparer directement les composantes provenant du milieu confiné de celles du milieu extérieur [55].

### 5.4.3 Influence du taux de remplissage et comportement aux interfaces.

La RMN PFG permet également de suivre l'évolution des coefficients d'autodiffusion dans les poreux en fonction du taux de remplissage. De nombreux systèmes poreux-fluide ont été étudiés, mais aucun comportement universel n'a été mis en évidence, et selon les cas, on peut mesurer une augmentation ou une diminution de D, avec ou sans saturation lorsque le taux de remplissage atteint une valeur seuil. Ces comportements variés reflètent des interactions respectives des molécules du fluide avec la surface du poreux et entre elles, et différents régimes de diffusion peuvent coexister ou se substituer. En général à faible taux de remplissage, les molécules vont commencer par s'adsorber à la surface et la diffusion a lieu par un mécanisme de saut entre sites d'adsorption. Le coefficient de diffusion de surface s'exprime alors comme  $D = \langle l^2 \rangle / 6\tau$  où  $\langle l^2 \rangle$  et  $\tau$  sont respectivement les distances carrées et durées entre deux sauts. Quand le taux de remplissage augmente, le coefficient de diffusion commence généralement par augmenter car la diffusion des molécules dans un espace relativement vide est peu contrainte [56]. Par exemple l'étude du 1-octène dans un catalyseur Pd(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de séparer une diffusion de surface d'une diffusion dans les pores en distinguant deux coefficients de diffusion et leur évolution avec le temps de diffusion  $\Delta$ . Ces expériences permettent également de déterminer un temps d'échange de 150ms entre les deux populations. La modification de la surface des pores permet de montrer les interactions moléculaires

aux interfaces. Par exemple, la silanisation permet de mettre en évidence l'importance des hydroxyles à la surface de l'alumine [57]. La diffusion de surface peut être 100 fois plus faible que la diffusion en masse.

#### 5.4.4 Matériaux mous

La "matière molle" est un champ d'investigation qui rassemble des matériaux présentant une réponse forte lorsqu'ils sont soumis à de faibles sollicitations externes (température, pression, force ionique, pH, lumière, excitation électrique, ...). Ces matériaux mous ont souvent des compositions et des architectures complexes, qui allient plusieurs phases de nature chimique différente, par exemple un réseau de polymère gonflé par un solvant, un système lamellaire lyotrope, membranaire ou micellaire, des pâtes ou des gels, ... Les différentes composantes de ces systèmes ont en général des dynamiques très distinctes - en général une des phases a une dynamique très restreinte et rigidifie le système alors que l'autre s'apparente plutôt à celle d'un fluide. Elles peuvent alors facilement être sélectionnées dans des expériences RMN sur la base de leurs temps de relaxation. Cette sélection sera très efficace dans le cas des mesures RMN PFG pour lesquelles seuls les signaux de la phase mobile seront observés, les autres ayant un temps de relaxation trop court et aucune mobilité translationnelle à grande échelle. Dans le cas des matériaux présentant des phases organiques ou de l'eau, il sera également possible de procéder à des substitutions isotopiques  $^1\text{H} \leftrightarrow ^2\text{H}$  pour pouvoir mesurer le comportement de chacune des composantes.

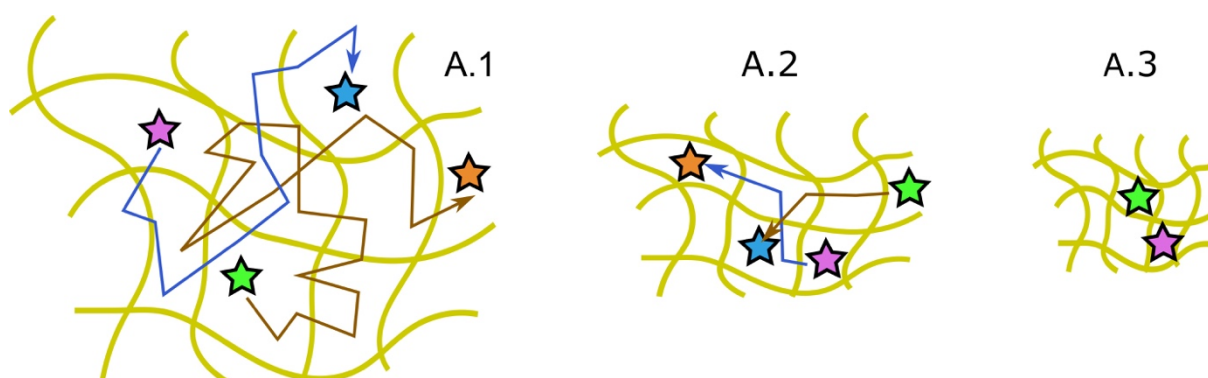


Figure 14. Diffusion de molécules sondes dans un réseau de type gel, influence du rapport entre la taille des molécules et le maillage.

Comme dans le cas des poreux 'traditionnels' (matrice de confinement rigide), les coefficients d'autodiffusion mesurés reflètent simultanément la géométrie de l'espace de confinement et les interactions entre les molécules confinées et le réseau. Dans le cas d'un hydrogel (réseau de polymère hydrophile gonflé par de l'eau), et si les molécules sondes ont peu d'interaction avec le réseau, leur coefficient de diffusion  $D$  peut s'exprimer par la relation  $\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\frac{r_s}{\xi}\right)$ , où  $D_0$  et  $r_s$  sont respectivement le coefficient de diffusion des molécules sondes et leur rayon, et  $\xi$  la dimension du maillage (Fig. 14). Dans le cas d'un hydrogel obtenu par (co)polymérisation radicalaire, et pour une composition donnée,  $\xi$  dépend du taux de réticulation lié à la quantité d'initiateur radicalaire utilisé, et s'établit en général entre 1 et 100nm. La mesure des coefficients de diffusion de plusieurs sondes moléculaires dont les rayons hydrodynamiques entourent le maillage permet de remonter à une estimation précise de sa valeur, en accord avec la rhéologie ou l'équilibre de gonflement [58].

Réciproquement, la mesure des coefficients de diffusion de plusieurs sondes au sein d'un matériau permet d'évaluer les interactions entre les molécules mobiles et

le réseau confinant. C'est par exemple ce qui a été réalisé en mesurant les coefficients de diffusion d'un solvant (eau) et d'un soluté (polyoxometallates) dans un système lamellaire. Le comportement spécifique de chaque espèce permet de séparer les phénomènes liés à la friction (exprimé par le modèle de Faxen  $D/D_0 = \left(1 - 2 \frac{R_H}{d_w}\right)$ , où  $D_0$  est le coefficient de diffusion dans le bulk,  $R_H$ , le rayon hydrodynamique de la particule et  $d_w$  la distance entre les plans) de ceux qui sont liés à des interactions moléculaires spécifiques [59]. De telles mesures ont été réalisées sur des phases lyotropes macroscopiquement orientées par le champ magnétique. Dans ce cas, on peut montrer la forte anisotropie du transport, en comparant les composantes  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  dans les directions parallèle et orthogonale au champ. Un rapport de l'ordre de 100 a été mesuré démontrant une organisation lamellaire parfaite et pratiquement exempte de défauts.

La détermination des coefficients de diffusion a été utilisée dans de nombreuses autres problématiques, et pour en montrer la diversité, on pourra citer par exemple :

- la localisation de protéines intra ou extracellulaires,
- le comportement de gaz ( $\text{SF}_6$ ) dans des caoutchoucs (couplé à de l'IRM),
- les mécanismes de transport dans des membranes pouvant être utilisées dans des piles à combustible (par exemple le Nafion™), et en particulier l'influence de la quantité d'eau ou de la température sur les mécanismes de conductivité protonique.
- l'étude des fluides dans des polymères gonflés, des ionomères ou des gels pour déterminer les géométries de confinement et les interactions matrice-solvant
- les propriétés de diffusion de l'eau et du méthane dans les cellules du bois et l'anisotropie structurale ...

#### À retenir

- *La dynamique des fluides confinés dans les matériaux poreux peut être décrite à partir des mesures de RMN PFG. Il est nécessaire d'avoir des échantillons de taille micrométrique*
- *L'interprétation des données de RMN PFG permettra de mesurer le comportement du fluide ou de décrire la géométrie du poreux selon le coefficient de diffusion et le temps de diffusion utilisé*
- *Ces mesures permettent également de déterminer l'influence du taux de remplissage sur le mécanisme de diffusion*
- *Les mesures RMN PFG sont également très utiles dans le domaine de la Matière Molle.*

## 6 Conclusion

Cet article présente les concepts généraux et des applications à la détermination des coefficients de diffusion mesurés par des expériences de RMN avec gradient de champ dans le domaine des matériaux, des colloïdes et de la matière molle. Ces expériences permettent de caractériser des assemblages moléculaires en solution, des polymères en fondu ou en solution et des fluides confinés dans des matériaux poreux et sont particulièrement informatives aux échelles nanométriques.

Le principe de ces mesures consiste à déterminer le déplacement carré moyen des molécules étudiées par RMN en fonction du temps de diffusion imposé par la séquence de mesure. La modélisation de ces données peut permettre d'obtenir le coefficient d'autodiffusion des molécules dans un fluide, le rayon hydrodynamique ou la masse d'un assemblage moléculaire, d'une macromolécule, d'un agrégat, d'un objet colloïdal ou d'une micelle, ou bien une information topologique sur la géométrie d'un

matériau poreux. Ces mesures permettent également de sonder les interactions entre les fluides et les surfaces ou entre les différentes molécules/objets d'un mélange et de mesurer les constantes d'association et/ou les vitesses d'échange dans le cas d'un système à l'équilibre. Ces mesures sont particulièrement adaptées à l'étude des systèmes nanométriques, et leur potentiel analytique couvre des domaines aussi variés que la chimie, la science des matériaux, la catalyse, la biophysique, l'énergie, l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, la pédologie, les industries cimentaires, ...

Dans les cas les plus simples (par exemple des petites molécules dans un solvant peu visqueux), les mesures peuvent être effectuées avec un appareil de RMN standard mais l'acquisition d'un équipement complémentaire permettant de générer de forts gradients de champ devient nécessaire pour parvenir à des informations sur les systèmes plus complexes (molécules ou objets plus gros, viscosité élevée, hétéronoyaux de bas  $\gamma$ ). Il est intéressant de noter que ce type de mesure peut également être effectué avec des appareils RMN de paillasse équipés d'un module de génération de gradients de champ magnétique.

A condition d'avoir accès à des instruments et des échantillons adaptés, les mesures RMN PFG peuvent être réalisées sur des échantillons gazeux, liquide ou solide, dans de larges gammes de température (quelques dizaines de K à 1500K [60]), de pression, et/ou des atmosphères contrôlées, ce qui permet d'aborder de nombreuses thématiques liées au transport des espèces moléculaires. La RMN à gradient de champ permet d'observer de nombreux noyaux, mais également de profiter de la haute résolution spectrale qui permet de séparer les signaux provenant des différents sites d'une molécule, et a fortiori ceux provenant de différentes molécules sur la base de leurs déplacements chimiques. Cette spécificité peut être mise à profit pour identifier le comportement de différentes espèces d'un mélange, soit au travers de l'étude des signaux individuels, soit en choisissant une méthode numérique pour identifier les différents composants du mélange (Fig. 7).

La RMN PFG est également un outil sophistiqué pour aborder la physicochimie de la matière, en donnant accès à des données reliées au transport des espèces au sein d'un fluide (coefficients de diffusion). Moyennant quelques aménagements instrumentaux, il est également possible de mesurer le transport d'espèces chargées (polymères, colloïdes, ions) soumises à un champ électrique par RMN PFG électrophorétique [3].

Pour obtenir des résultats et des interprétations fiables sur un échantillon, il est nécessaire d'adopter un protocole de mesure, de traitement et d'interprétation des données rigoureux. Par exemple, il est fondamental d'enregistrer plusieurs fois les expériences en modifiant les paramètres d'acquisition, en particulier le temps de diffusion,  $\Delta$ , qui détermine les échelles de temps et d'espace qui vont être sondées par les molécules. Dans les systèmes les plus simples, la courbe d'aimantation reste invariante avec  $\Delta$ , et il est alors possible de déterminer de façon univoque les propriétés de transport des espèces étudiées en termes de coefficient(s) d'auto diffusion. Dans les systèmes plus complexes, les courbes d'aimantation peuvent varier avec le temps de diffusion  $\Delta$  ce qui indique alors que les espèces étudiées sont en échange ou se déplacent dans un milieu confiné. Il est alors souvent nécessaire de recourir à des expériences complémentaires ou à des modélisations pour caractériser ces systèmes. En particulier les expériences RMN PFG peuvent être souvent associées à des techniques donnant des informations dynamiques (relaxation RMN, diffusion quasi-élastique des neutrons, diffusion inélastique de la lumière, rhéologie) ou structurales (microscopie électronique, isothermes d'adsorption, diffusion élastique de la lumière, des rayons X ou des neutrons, ...). Ces techniques complémentaires permettent par ailleurs d'obtenir un panorama plus large en termes d'échelles de temps et d'espaces sondés, ce qui est généralement nécessaire pour décrire de façon plus approfondie le comportement de la matière complexe.

En outre, afin d'améliorer le champ des applications des mesures de diffusion, différentes approches instrumentales et méthodologiques méritent d'être évoquées :

### **1- Les expériences RMN PFG multidimensionnelles**

Comme cela a été détaillé ci-dessus, les expériences RMN PFG permettent d'identifier des espèces qui auraient une structure chimique relativement similaire, mais des coefficients de diffusion différents. Dans le cadre des petites molécules, des expériences couplant DOSY et expériences de RMN bidimensionnelle (COSY homonucléaire, HMBC ou HMQC hétéronucléaire) ont été développées [61]. Dans les systèmes micellaires ou les fluides confinés dans un poreux à structure hiérarchique, les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont également affectés par les variations dynamiques et l'utilisation d'expériences bidimensionnelles corrélant ces grandeurs (cartes bidimensionnelles 2D  $T_1$ -D,  $T_2$ -D et D-D) permet de mieux identifier les différentes populations [62, 63].

### **2- Élargir la plage des temps de diffusion accessibles.**

Les expériences RMN PFG nécessitent des séquences d'impulsion dont les temps caractéristiques sont conditionnés par les caractéristiques des équipements utilisés, et une grande limitation provient de la perturbation temporaire du champ magnétique induite par les gradients pulsés (courants de Foucault). Cela conduit à des séquences d'impulsion qui peuvent difficilement être plus courtes qu'une dizaine de millisecondes. Ces valeurs peuvent s'avérer du même ordre de grandeur, voire supérieures aux temps de relaxation des noyaux étudiés (noyaux quadripolaires, systèmes confinés, ...), ce qui exclut alors de mesurer un coefficient de diffusion par la méthode RMN PFG. Deux alternatives sont proposées, *i*) l'utilisation d'expériences RMN PFG en rotation à l'angle magique et *ii*) la mesure des coefficients de diffusion dans le champ de fuite de l'aimant RMN (STRAFI). Ces méthodes ont été brièvement discutées dans le cadre de cet article. Dans le premier cas, la suppression des couplages dipolaires conduit à un temps de relaxation plus long et une amélioration de la résolution spectrale. Il peut être utilisé dans le cas des systèmes poreux. Dans le second cas, en plaçant l'échantillon hors du centre magnétique de l'aimant ou au-dessus d'un aimant de surface [64], une simple séquence d'écho permet de mesurer le coefficient de diffusion. Cette méthode permet d'étudier des systèmes liquides ou solides, mais la résolution spectrale est perdue et il n'y aura alors qu'un seul signal pour tous les noyaux d'un isotope. Outre l'étude des systèmes avec un temps de relaxation très court, cette méthode peut également être utilisée pour tous les systèmes, et elle permet d'élargir considérablement la plage des temps de diffusion étudiés - typiquement entre quelques centaines de  $\mu$ s et quelques secondes. Cette méthode s'avère donc également particulièrement intéressante pour sonder la structure multi-échelle des matériaux poreux.

### **3- Le couplage de la RMN PFG et de l'imagerie RMN.**

Une expérience de RMN PFG décrit le comportement diffusif d'un fluide dans tout un échantillon dont les dimensions caractéristiques sont à minima de l'ordre de quelques  $\text{mm}^3$ . Il s'agit d'une information moyennée qui peut devenir trop réductrice dans le cas de matériaux présentant des hétérogénéités spatiales à l'échelle de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Dans ce cas, un complément d'information peut être apporté en établissant une cartographie pondérée par la diffusion à partir de la mesure locale du coefficient de diffusion sur des volumes élémentaires (voxel). Ces expériences peuvent être réalisées sur les spectromètres d'imagerie RMN avec une résolution spatiale pouvant atteindre  $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ . Ce type de mesures s'avère tout particulièrement intéressant pour mesurer des systèmes possédant des hétérogénéités ou des gradients de composition ou de concentration : polymères, poreux, composites... Il faut noter que ces appareils permettent également d'imposer le gradient dans toutes les directions de l'espace, ce qui permet de remonter à l'anisotropie de diffusion et la détermination du tenseur de diffusion. Ces analyses

s'appliquent tout particulièrement aux systèmes macroscopiquement anisotropes, et ces techniques sont également très utilisées dans le domaine médical pour l'évaluation clinique de la connectivité cérébrale (tractographie) ou le diagnostic précoce d'accidents vasculaires cérébraux.

## 7 Glossaire

### **RMN**

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

### **PFG** (*Pulsed Field Gradient*)

Gradient de champ pulsé

### **PFG-SE** (*Pulsed Field Gradient-Single Echo*)

Séquence de RMN gradient de champ pulsé-écho de refocalisation

### **PFG-STE** (*Pulsed Field Gradient-STimulated Echo*)

Séquence de RMN gradient de champ pulsé-écho stimulé

### **PFG-DSTE** (*Pulsed Field Gradient - Double Stimulated Echo*)

Séquence de RMN gradient de champ pulsé-double écho stimulé

### **FID** (*Free Induction Decay*)

Signal de précession libre.

### **STRAFI** (*STRAY Field - champ de fuite*)

Champ magnétique inhomogène

La décroissance de l'aimantation d'une expérience STRAFI est donnée par l'équation

$$S(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D\right) \quad (19) [3]$$

où  $\tau$  est le délai dans une mesure "écho de spin" (Figure 4) et [63]

### **RMN de pailasse**

Spectromètre RMN construit autour d'un aimant permanent. Les alliages magnétiques à base de terres rares (Nd/Fe/B ; Sm/Co) permettent d'obtenir des champs jusqu'à 2T (fréquence de Larmor  $^1\text{H}$  correspondante : 80MHz). L'homogénéité magnétique de ces aimants permet d'obtenir des spectres *haute résolution*.

### **DOSY** (*Diffusion Ordered Spectroscopy*)

Représentation bidimensionnelle des résultats des mesures de coefficient de diffusion. Les spectres des différentes espèces chimiques sont édités en fonction de leurs coefficients de diffusion.

### **DECRA** (*Direct Exponential Curve Resolution Algorithm*)

### **CORE** (*Component RESolution*)

### **MCR** (*Multivariate Curve Resolution*)

### **LOCODOSY** (*Local Covariance Ordered DOSY*)

Méthodes mathématiques basées sur la covariance et utilisées pour séparer les espèces d'un mélange sur la base de leurs coefficients de diffusion dans des expériences RMN PFG.

### **COSY** (*COrrrelation SpectroscopY*)

### **HMBC** (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)



### **HSQC** (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)

Méthodes RMN bidimensionnelles permettant d'associer les signaux provenant des différents sites d'une molécule. Les COSY sont en général homonucléaire. Les deux autres expériences permettent de corrélérer les protons et des hétéronoyaux liés par une liaison ou au travers de plusieurs liaisons.

### **MAS** (*Magic Angle Spinning* - RMN à l'angle magique)

Les expériences de RMN en rotation à l'angle magique sont utilisées pour les matériaux solides et présentant des anisotropies de déplacement chimique et des couplages dipolaires importants. La rotation à l'angle magique moyenne ces interactions et permet d'obtenir des spectres bien mieux résolus.

### **IRM** Imagerie de Résonance Magnétique

#### **$R_h$ : rayon hydrodynamique**

Rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule considérée. Dans le cas d'une pelote polymère, ce rayon correspond au rayon d'une sphère dans laquelle le solvant ne pénètre pas. Le rayon hydrodynamique d'une molécule ou d'une particule intègre la couche diffuse ou les couches de solvant et est donc surestimé par rapport à celui obtenu par microscopie ou diffusion de rayonnement.

#### **RMN PFG / RMN DOSY**

acronyme utilisé pour désigner les expériences de RMN avec gradient de champ utilisées pour mesurer des coefficients de diffusion.

## **8 Sigles, notations et symboles**

Symbole	Description	Unité
$T_1$	temps de relaxation longitudinal (spin réseau)	s
$T_2$	temps de relaxation transverse (spin spin)	s
$\gamma$	rapport gyromagnétique	rad.s <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup>
$\Delta$	temps de diffusion séparant les deux pulses de gradient	s
$\delta$	durée du pulse de gradient de champ magnétique	s
$D$	coefficient d'auto diffusion	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$G, g$	gradient de champ magnétique (il est souvent exprimé en G.cm <sup>-1</sup> , 1T.m <sup>-1</sup> = 100G.cm <sup>-1</sup> )	T.m <sup>-1</sup>
$R_h$	rayon hydrodynamique	Å ou nm
$B_0$	champ magnétique statique de l'aimant RMN	T
$k$	constante de Boltzmann (1.380649 x 10 <sup>-23</sup> )	m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
$\eta$	viscosité	kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$\theta$	durée des impulsions radiofréquence	s
$\tau$	délai entre les impulsions radiofréquence dans les expériences d'écho	s



Pour en savoir plus

# Coefficients de diffusion RMN pour décrire les matériaux complexes

par **Patrick JUDEINSTEIN**

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire Léon Brillouin, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, Saclay, France.

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

**François RIBOT**

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France.

**Paweł WZIETEK**

Maître de Conférences à l'Université Paris-Saclay

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

**Mehdi ZEGHAL**

Maître de Conférences à l'Université Paris-Saclay

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France.

## Sources bibliographiques

### ouvrages et articles généraux

[1] PRICE William S., *NMR Studies of Translational Motion*, Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-80696-1, **2009**.

[2] CALLAGHAN Paul T., *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Oxford University Press, ISBN: 978-0199556984, **2011**.

[3] STILBS Peter, *Diffusion and Electrophoretic NMR*, Eds. De Gruyter, ISBN 978-3-11-055152-5, **2019**.

[4] BLÜMICH Bernhard, *Essential NMR for Scientists and Engineers*, Springer-Verlag, ISBN 978-3-030-10703-1, **2019**.

[5] SEN Pabitra N., *Time-Dependent Diffusion Coefficient as a Probe of Geometry*, Concepts in Magnetic Resonance Part A, **2004**, (23A) 1–21.

[6] EVANS Robert, DAL POGGETTO Guilherme, NILSSON Mathias, MORRIS Gareth, *Improving the Interpretation of Small Molecule Diffusion Coefficients*, Anal. Chem. **2018**, 90, 3987–3994.

[7] <https://www.colorado.edu/lab/nmr/content/temperature-calibration-vt-nmr-experiments>

[8] a) HOLZ Manfred, HEIL Stefan R., SACCO Antonio, *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate  $^1\text{H}$  NMR PFG measurements*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2000**, 2, 4740-4742. b) HOLZ M., WEINGÄRTNER H., *Calibration in accurate Spin-Echo Self-Diffusion Measurements Using  $^1\text{H}$  and Less-Common Nuclei*, J. Magn. Reson., **1991**, 92, 115-125.

### articles spécifiques

[9] STEJSKAL E.O., TANNER J.E., *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*, J. Chem. Phys. **1965**, 42, 288-292.

[10] PRICE Willam S., *Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects*, Concepts in Magnetic Resonance, **1998**, 10, 197-237.

[11] SINNAEVE Davy, *The Stejskal–Tanner Equation Generalized for Any Gradient Shape—An Overview of Most Pulse Sequences Measuring Free Diffusion*, Concepts Magn. Res. A, **2012**, 40, 39-65.

[12] PROVENCHER Stephen W., *CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations*, Comput. Phys. Commun., **1982**; 27, 229–242.

[13] DELSUC M.-A., MALLIAVIN T.E., *Maximum entropy processing of DOSY NMR spectra*, Anal. Chem. **1998**, 70, 2146–2148.

[14] GUO Xiaoi, LARYEA Esther, WILHELM Manfred, LUY Burkhard, NIRSCHL Hermann, GUTHAUSEN Gisela, *Diffusion in Polymer Solutions: Molecular Weight Distribution by PFG-NMR and Relation to SEC*, Macromol. Chem. Phys., **2017**, 218, 1600440.

[15] PAGES Guilhem, GILARD Véronique, MARTINO Robert, MALET-MARTINO Myriam, *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy (DOSY) mapping*, Analyst, **2017**; (142), 3771-3796.

[16] HUO R., WEHRENS R., VAN DUYNHOVEN J., BUYDENS L.M.C., *Assessment of techniques for DOSY NMR data processing*, Analytica Chimica Acta, **2003**; (490), 231-251

[17] HENS Zeger, MARTINS José C., *A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals*, Chem. Mater. **2013**, 25, 1211-1221.

[18] PERRIN Francis, *Mouvement brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolariation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales*. J. Phys. Radium., **1936**, 7, 1-11; b) HUBBARD, Joseph B., DOUGLAS Jack F., *Hydrodynamic friction of arbitrarily shaped Brownian particles*, Phys. Rev. E, **1993**, 47,

R2983-R2986; c) DOUGLAS Jack F., ZHOU Huan-Xiang, HUBBARD, Joseph B., *Hydrodynamic friction and the capacitance of arbitrarily shaped objects*, Phys. Rev. E, **1994**, 49, 5319-5331; d) BAGHERI Gholamhossein, BONADONNA Costanza, *On the drag of freely falling non-spherical particles*, Powder Tech., **2016**, 301, 526-544.

[19] HOLZ Manfred, MAO Xi-an, SEIFERLING Dieter, SACCO Antonio, *Experimental study of dynamic isotope effects in molecular liquids: Detection of translation - rotation coupling*, J. Chem. Phys., **1996**, 104, 669-679.

[20] ZHANG Chengqi, JIN Zhicheng, ZENG Birong, WANG Wentao, PALUI Goutam, MATOUSSI Hedi, *Characterizing the Brownian Diffusion of Nanocolloids and Molecular Solutions: Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy vs Dynamic Light Scattering*, J. Phys. Chem. B **2020**, 124, 4631-4650.

[21] VAN LOKEREN Luk, MAHEUT Géraldine, RIBOT François, ESCAX Virginie, VERBRUGGEN Ingrid Verbruggen, SANCHEZ Clément, MARTINS José C., BIESEMANS Monique, WILLEM Rudolph, *Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles Dispersed in Organic Ligand Solutions by Using a Diffusion-Ordered Spectroscopy-Based Strategy*, Chem. Eur. J., **2007**, 13, 6957-6966.

[22] NILSSON Mathias, CONNELL Mark A., DAVIS Adrian L., MORRIS Gareth, *Bixponential Fitting of Diffusion-Ordered NMR Data: Practicalities and Limitations*, Anal. Chem., **2006**, 78, 3040-3045

[23] a) ANTALEK Brian, *Accounting for Spin Relaxation in Quantitative Pulse Gradient Spin Echo NMR Mixture Analysis*, J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 8402-8403; b) BARRERE Caroline, THUREAU Pierre, THEVAND André, VIEL Stéphane, *Acquisition strategy to obtain quantitative diffusion NMR data*, J. Magn. Res. **2012**, 216, 201-208 ; c) VAN LOKEREN Luk, BEN SASSI Hanen, VAN ASSCHE Guy, RIBOT François, *Quantitative analysis of polymer mixtures in solution by pulsed field-gradient spin echo NMR spectroscopy*, J. Magn. Reson., **2013**, 231, 46-53

[24] a) RIVAS-CARDONA Alejandra, SHANTZ Daniel F., *Pulsed Field Gradient NMR Investigations of Alkyltripropylammonium-Silica Mixtures*, J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 20178-20188 ; b) RIVAS-CARDONA Alejandra, SHANTZ Daniel F., *In Situ PFG NMR of Silicalite-1 Synthesis Mixtures*, J. Phys. Chem. C **2011**, 115, 13016-13026.

[25] JOHNSON Charles S., *Effects of Chemical Exchange in Diffusion-Ordered 2D NMR Spectra*, J. Magn. Reson. **1993**, 102, 214-218.

[26] SÖDERMAN Olle, STILBS Peter, PRICE William S., *NMR of surfactants*, Concepts Magn. Reson. A, **2004**, 23, 121-135.

[27] DUMAS Christophe, MELEDANDRI Carla J., *Insights into the Partitioning Behavior of Secondary Surfactants in a Microemulsion-Based Synthesis of Metal Nanoparticles: A DLS and 2D NMR Spectroscopic Investigation*, Langmuir, **2015**, 31, 7193-7203

[28] EVANS Robert, DAY Iain J., *Matrix-assisted diffusion-ordered spectroscopy*, RSC Adv., **2016**, 6, 47010-47022.

[29] SALVIA Marie-Virginie, RAMADORI Federico, SPRINGHETTI Sara, DIEZ-57

CASTELLNOU Marta, PERRONE Barbara, RASTRELLI Federico, MANCIN Fabrizio, *Nanoparticle-Assisted NMR Detection of Organic Anions: From Chemosensing to Chromatography*, J. Am. Chem. Soc., **2015**, 137, 886-892.

[30] BUCHER C., DUTASTA J.-P., *Introduction à la chimie supramoléculaire – Concepts – Chimie hôte-invité*, Tech. Ing., **2018**, NM220

[31] AVRAM Liat, COHEN Yoram, *Diffusion NMR of molecular cages and capsules*, Chem. Soc. Rev., **2015**, 44, 586-602.

[32] LUCAS Laura H., LARIVE Cynthia K., *Measuring Ligand-Protein Binding Using NMR Diffusion Experiments*, Concepts Magn. Reson. A, **2004**, 20A, 24-41.

[33] PREGOSIN Paul S., *Ion pairing using PFG diffusion methods*, Prog. NMR Spec., **2006**, 49, 261-288.

[34] RIBOT François, ESCAX Virginie, MARTINS José C., BIESEMANS Monique, GHYS Laurent, VERBRUGGEN Ingrid, WILLEM Rudolph, *Probing Ionic Association on Metal Oxide Clusters by Pulsed Field Gradient NMR Spectroscopy: The Example of Sn<sub>12</sub>-Oxo Clusters*, Chem. Eur. J., **2004**, 10, 1747-1751.

[35] de GENNES Pierre Gilles, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, **1979**, Cornell University Press, Ithaca.

[36] M. DOI, S.F. EDWARDS *The theory of Polymer dynamics*, **1988**, 73, Oxford University Press.

[37] KIMMICH Rainer, FATKULLIN Nail, *Advances in Polymer Science*, **2004**, 170. Springer, Berlin.

[38] R. KIMMICH, W. UNRATH, G. SCHNUR, E. ROMMEL, *NMR Measurement of Small Self-Diffusion Coefficients in the Fringe Field of Superconducting Magnets*, J. Magn. Reson., **1991**, 91, 136-140.

[39] FLEISCHER Gerald, *The chain length dependence of self-diffusion in melts of polyethylene and polystyrene*, Colloid and Polymer Sci., **1987**, 265, 89-95.

[40] APPEL Matthias, FLEISCHER Gerald, *Investigation of the chain length dependence of self-diffusion of poly(dimethylsiloxane) and poly(ethylene oxide) in the melt with pulsed field gradient NMR*, Macromolecules, **1993**, 26, 20, 5520-5525.

[41] COSGROVE, T., GRIFFITHS, P. C., HOLLINGSHURST, J., RICHARDS, R. D. C., SEMLYEN, J. A., *Self-diffusion and spin-spin relaxation in cyclic and linear polydimethylsiloxane melts*, Macromolecules, **1992**, 25(25), 6761-6764.

[42] OZISIK, R., ZHENG, J., DIONNE, P. J., PICU, C. R., Von MEERWALL, E. D., *NMR relaxation and pulsed-gradient diffusion study of polyethylene nanocomposites*, The Journal of chemical physics, **2005**, 123, 13, p. 134901.

[43] NAM Sunghyun, LEISEN Johannes, BRIEDVELD Victor, Haskell W. Beckham, *Dynamics of unentangled cyclic and linear poly(oxyethylene) melts*, Polymer, **2008**, 49, 5467-5473.

- [44] LODGE, Timothy P., *Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers*, Physical Review Letters, **1999**, 83, 16, 3218.
- [45] MANZ, B. et CALLAGHAN, P. T., *NMR Investigations of Self-Diffusion and Shear Thinning for Semidilute Polymer Solutions near the Demixing Transition*, Macromolecules, **1997**, 30, 11, 3309-3316.
- [46] GORDON Glenn V., SCHMIDT Randall G., QUINTERO Marlitt, BENTON Natalie J., COSGROVE Terence, KRUKONIS, Val J., WILLAMS K., WETMORE Paula M., *Impact of Polymer Molecular Weight on the Dynamics of Poly(dimethylsiloxane)-Polysilicate Nanocomposites*, Macromolecules, **2010**, 43(23), 10132-10142.
- [47] ROUQUEROL Françoise, ROUQUEROL Jean, BEURROIES Isabelle, LLEWELLYN Philipp, DENOYEL Renaud. - *Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote*. [P1051], Texture des matériaux divisés (2017)
- [48] PETROV Oleg V., FURÓ István, *NMR cryoporometry: Principles, applications and potential*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance, **2009**, (54), 97-122.
- [49] KÄRGER Jörg, *NMR self-diffusion studies in heterogeneous systems*, Adv. Colloid and Interf. Sci., **1985**, 23, 129-148.
- [50] TANNER J.E., STEJSKAL E. O. I., *Restricted Self-Diffusion of Protons in Colloidal Systems by the Pulsed-Gradient, Spin-Echo Method*, J. Chem. Phys., **1968**, (49), 1768-1777.
- [51] MAIR R. W., WONG G. P., HOFFMANN D., HÜRLIMANN M. D., PATZ S., SCHWARTZ L. M., WALSWORTH R. L., *Probing Porous Media with Gas Diffusion NMR*, Physical, Review Letters, **1999**, 83 3324-3327
- [52] LANGE Frank, JUDEINSTEIN Patrick, FRANZ Cornelius, HARTMANN-AZANZA Brigitte, OK Salim, STEINHART Martin, SAALWÄCHTER Kay, *Large-scale diffusion of entangled polymers along nanochannels*, ACS Macro. Lett., **2015**, 4, 561-565.
- [53] VASENKOV Sergey, BÖHLMANN Winfried, GALVOSAS Petrik, GEIER Oliver, LIU Hui, KÄRGER Jörg, *PFG NMR Study of Diffusion in MFI-Type Zeolites: Evidence of the Existence of Intracrystalline Transport Barriers*, J. Phys. Chem. B, **2001**, 105, 5922-5927.
- [54] DVOYASHKINA Nina, FREUDE Dieter, STEPANOV Alexander G., BÖHLMANN Winfried, KRISHNA Rajamani, KÄRGER Jörg, HAASE Jürgen, *Alkane/alkene mixture diffusion in silicalite-1 studied by MAS PFG NMR*, Microporous and Mesoporous Materials, **2018**, 257, 128-134.
- [55] FORSE Alexander C., MERLET Céline, GRET Clare P., GRIFFIN John M., *NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **2021**, 124-125, 58-84.
- [56] CHMELIK Christian, ENKE Dirk, GALVOSAS Petrik, GOBIN Oliver, JENTYS Andreas, JOBIC Hervé, KÄRGER Jörg, KRAUSE Cordula B., KULLMANN Jens, LERCHER Johannes, NAUMOV Sergej, RUTHVEN Douglas M., TITZE Tobias,

*Nanoporous Glass as a Model System for a Consistency Check of the Different Techniques of Diffusion Measurement*, ChemPhysChem, **2011**, 12, 1130-1134.

[57] WEBER Daniel, SEDERMAN Andrew J., MANTLE Michael D., MITCHELL Jonathan, GLADDEN Lynn F., *Surface diffusion in porous catalysts*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 2619–2624)

[58] WISNIEWSKA Malgorzata Anna, SELAND John Georg, WANG Wei, *Determining the scaling of gel mesh size with changing crosslinker concentration using dynamic swelling, rheometry, and PFG NMR spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, **2018**, 135, 45, 46695.

[59] POULOS Andreas S., CONSTANTIN Doru, DAVIDSON, Patrick, IMPEROR Marianne, JUDEINSTEIN Patrick, PANSU Brigitte, *A PFG-NMR Study of Molecular Self-Diffusion in Lamellar Phases Doped with Polyoxometalates*, J. Phys. Chem. B, **2010**, 114, 220–227.

[60] ROLLET Anne-Laure, SAROU-KANIAN Vincent, BESSADA Catherine, *Measuring Self-Diffusion Coefficients up to 1500 K: A Powerful Tool to Investigate the Dynamics and the Local Structure of Inorganic Melts*, Inorg. Chem., **2009**, 60, 10972-10975.

[61] COHEN Yoram, AVRAM Liat, FRISH Limor, *Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights*, Angew. Chem. Int. Ed., **2005**, 44, 520-554.

[62] CALLAGHAN P.T., GODEFROY S., RYLAND B.N., *Diffusion–relaxation correlation in simple pore structures*, Journal of Magnetic Resonance, **2003**, 162, 320–327.

[63] CALLAGHAN P.T., FURÓ I., *Diffusion-diffusion correlation and exchange as a signature for local order and dynamics*, J. Chem. Phys., **2004**, 120, 4032-4038.

[64] JUDEINSTEIN Patrick, FERDEGHINI Filippo, OLIVEIRA-SILVA Rodrigo, ZANOTTI Jean-Marc, SAKELLARIOU Dimitrios, *Low-field single-sided NMR for one-shot 1D-mapping: Application to membranes*, J. Magn. Res., **2017**, 277, 25-29.

### À lire également dans nos bases

DUPUIS Dominique, PONTON Alain, *Mesure de la viscosité - Principes généraux.*, [R2 350v4], (2021)

BOUDIER Ariane, PALLOTTA Arnaud, CLAROT Igor, *Nanoparticules et médicaments*, [NM4012 V1], (2020)

MÜLLER Pierre, *Propriétés des nano-objets - Longueurs critiques, effets de taille et de forme*, [NM3011 V2], (2020).

GIRAUDEAU Patrick, FELPIN François-Xavier, *Spectromètres RMN de paillasse pour l'analyse en ligne de réactions en flux continu*, [J8015 V1], (2019).

STRAZIELLE Claude, BURGOT Gwenola, *Caractérisation par la détermination des masses molaires*, [P595 V2], (2019).

DI MEGLIO Jean-Marc, *Colloïdes et nanosciences*, [NM3200 V1], (2007).

TURQ Pierre, SIMONIN Jean-Pierre, *Mesure des coefficients de diffusion*, [P1515 V1], (1990).

CHACHATY Claude, *Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire*, [P2880 V1], (1984)

LARPENT Chantal, *Tensioactifs*, [K342], (1995)

## Normes et standards

IUPAC project : *Diffusion in nanoporous solids*, 2015-002-2-100  
<https://iupac.org/project/2015-002-2-100>

## Annuaire

### Constructeurs – Fournisseurs – Distributeurs (liste non exhaustive)

Bruker : <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/mr.html>

Gamme étendue d'appareils pour faire des mesures RMN PFG : RMN de paillasse, RMN haut champ, sondes haute résolution avec différentes gammes de gradient, sondes cryo avec gradients de champ, sonde avec gradients de champs 1D et 3D, RMN-MAS-PFG, imagerie RMN, Logiciel de traitement des données

Jeol : [https://www.jeol.fr/portfolio\\_category/resonance-magnetique-nucleaire/spectrometre-rmn-equipe-de-sondes-liquides-et-sondes-liquides-cryogeniques-equipe-de-gradient-de-champ](https://www.jeol.fr/portfolio_category/resonance-magnetique-nucleaire/spectrometre-rmn-equipe-de-sondes-liquides-et-sondes-liquides-cryogeniques-equipe-de-gradient-de-champ)

Magritek : <https://magritek.com>

appareils RMN de paillasse avec la possibilité d'avoir un accessoire pour avoir des gradients pulsés de 100G/cm. Sonde multinucléaire.

Oxford Instruments : <https://nmr.oxinst.com>

appareils RMN de paillasse, et appareils basse résolution pour analyse 'time-domain

Doty Scientific : <https://dotynmr.com>

sondes RMN avec gradients de champ

Mestrelab Research : <https://mestrelab.com/download/mnova/>

programme de traitement des données Mnova pouvant utiliser les données de la plupart des spectromètres

GNAT : <https://www.nmr.chemistry.manchester.ac.uk/?q=node/430>

programme de traitement des données RMN PFG. programme libre / gratuit.

### Organismes – Fédérations – Associations (liste non exhaustive)

Groupement d'Etudes de Résonance Magnétique (GERM) : <https://germ-asso.fr>

Infranalytics : <https://infranalytics.fr>