

N° d'ordre : 396

50376
1989
175

50376
1989
175

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

SAID BOUKADIR



CARACTERISATION PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES A L'ETAT SOLIDE

Exemplaire corrigé

Soutenue le 7 Juillet 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

R. FOURET
P. GRANGER
F. TAULELLE
M. GUELTON
J.P. AMOUREUX

Professeur à l'Université de Lille I
Professeur à l'Université de Strasbourg
Directeur de recherche à l'Université de Paris VI
Maître de conférences à l'Université de Lille I
Professeur à l'Université de Lille I

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION GENERALE	3
II - METHODES D'ANALYSES PAR R.M.N. DE LA DYNAMIQUE D'UN SOLIDE	9
I - Introduction	11
II - RMN en balayage continu	12
III - RMN en mode pulsé	17
IV - Interactions en RMN	26
V - RMN du proton : Interactions dipolaires homonucléaires	29
VI - RMN du carbone : Interactions dipolaires hétéronucléaires	35
III - INTERACTION QUADRUPOLAIRE ELECTRIQUE	45
I - Effet quadrupolaire	47
II - Spectres quadrupolaires et de C.S.A. en champ magnétique intense	50
III - Spectre d'un échantillon statique en présence d'interaction quadrupolaire	52
IV - Interaction quadrupolaire observée avec un M.A.S. de vitesse de rotation "infinie"	55
V - Vitesse de rotation finie : Apparition des bandes de rotations	65
VI - Forme de raie observée sur un spectromètre à impulsion	70
IV - ANALYSE PAR LA TECHNIQUE V.A.S. DE LA FORME DE RAIE DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES	85
I - Généralités	87
II - Forme de raie observée sur une poudre en rotation de vitesse "infinie" à angle variable (C.S.A. = 0)	88
III - Transitions non centrales, rotation de vitesse finie à l'angle magique : M.A.S.	99
IV - Transition centrale des spins semi-entiers, rotation de vitesse finie à angle variable : V.A.S. (C.S.A. = 0)	107
V - LE DEUTERIUM : UN NOYAU QUADRUPOLAIRE DE SPIN ENTIER : $I = 1$	125
I - Forme de raie observée sur un échantillon statique	127
II - Forme de raie observée sur un échantillon statique par la méthode des échos quadrupolaires	133
III - Technique M.A.S. d'un échantillon deutéré sans réorientations moléculaires	141
VI - CONCLUSION	153

ANNEXES

I - EXPRESSION DES $\bar{A}_n^\lambda$, $\bar{B}_n^\lambda$ et $v_{m,m-1}$	161
I - Expression générale	161
II - Expression de $v_{m,m-1}$	162
III - Développement au 1er ordre : $\bar{A}_{n1}^\lambda$ et $\bar{B}_{n1}^\lambda$ ($n = 1$ ou 2)	164
IV - Développement au 2ème ordre : $\bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_{n2}^Q$ ($n = 1$ à 4)	164
II - SPECTRES DE POUDRE	169
I - Généralités	169
II - Procédure d'interpolation à une dimension	170
III - Procédure d'interpolation à deux dimensions	171
IV - Génération des triangles d'orientation	171
V - Programme de calcul des spectres de poudre	173
VI - Un exemple de programmation : $N = 3$	174
III - COMPARAISON DES SPECTRES EXPERIMENTAUX ET SIMULES	181
I - Introduction	181
II - Obtention du FID et de la dispersion à partir de l'absorption	182
III - Elargissements	182
IV - Temps mort Δt du spectromètre	183
V - Bandes passantes	183
IV - CALCUL DES BANDES DE ROTATION	187
I - Expression générale	187
II - Développement limité à l'ordre 4	187
III - Intensités intégrées de la transition centrale d'un échantillon de poudre (ordre 3, C.S.A. = 0)	190
IV - Intensités intégrées des transitions non centrales d'un échantillon de poudre en M.A.S. (à l'ordre 4)	192
V - MOMENTS DES COURBES D'ABSORPTION D'UN ECHANTILLON DE POUDRE	197
I - Introduction	197
II - Interactions au 1er ordre	197
III - Interaction quadrupolaire au 2ème ordre : transition centrale $\pm 1/2$	200
VI - CARACTERISATION RAPIDE DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES	
DE SPIN SEMI-ENTIER	207
I - Introduction	207
II - Détermination de v_i, v_Q, η_Q	207
III - Accumulation de spectres sur un spectromètre réel	209

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

La R.M.N. est une spectroscopie basée sur le fait que la plupart des noyaux des éléments de la table périodique possèdent un spin nucléaire I multiple de $1/2$.

77 % de ces noyaux ont un spin supérieur à $1/2$ et sont appelés : noyaux quadrupolaires. En comparaison avec les noyaux de spin $I = 1/2$ (dipolaires), le spectre RMN des noyaux quadrupolaires contient 2 nouvelles caractéristiques :

- 1) Plusieurs transitions sont possibles.
- 2) Les différences d'énergie entre ces transitions sont déterminées non seulement par l'interaction entre le moment magnétique des noyaux et le champ magnétique statique (effet Zeeman), mais aussi par l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et les gradients de champ électrique qu'il subit (effet quadrupolaire).

L'information chimique qu'un spectre RMN d'un noyau quadrupolaire offre n'est pas limitée au déplacement chimique, mais un tel spectre peut aussi fournir les paramètres qui décrivent l'interaction quadrupolaire. Ces paramètres dépendent de la symétrie locale autour du noyau considéré, ce qui apporte des informations structurales directes.

Auparavant, les paramètres d'interaction quadrupolaire étaient déterminés par la RQN (Résonance Quadrupolaire Nucléaire). Les avantages que présente la RMN sur la RQN (gain en sensibilité très élevé et le fait de ne pas avoir à chercher au hasard les transitions) sont tels que cette dernière technique a pratiquement disparu.

La description du spectre RMN des noyaux quadrupolaires dépend fortement du spin (entier ou semi-entier) du noyau étudié et de l'intensité des interactions Zeeman et quadrupolaire. Cette interaction quadrupolaire est souvent prépondérante devant les autres interactions (dipolaire et d'anisotropie de déplacement chimique), ce qui élargit fortement les raies de résonance associées à ces spins.

Une nouvelle technique d'affinement des raies de résonance utilisée avant pour les noyaux de spin $1/2$ est maintenant utilisée pour les noyaux quadrupolaires : la rotation rapide de l'échantillon.

Ceci nécessite la mise au point de tous les formalismes permettant de calculer la forme, la position et l'intensité des raies de résonance pour les noyaux quadrupolaires, quelque soient l'angle et la vitesse de rotation de l'échantillon, ainsi que les programmes informatiques y afférant. Dans ce travail, nous supposerons que le champ magnétique statique est élevé et que les interactions quadrupolaires sont faibles devant celle Zeeman (hypothèse valable pour les 3/4 des noyaux quadrupolaires sur un spectromètre moderne à très haut champ). La contribution anisotrope de l'interaction quadrupolaire à celle Zeeman peut alors être calculée par une théorie de perturbation.

Ce document sera structuré de la façon suivante :

* Le chapitre II sera consacré à des rappels sur les méthodes d'analyses par RMN de la dynamique d'un solide lorsque les interactions mises en jeu sont de type dipolaire ou d'anisotropie de déplacement chimique.

* Le chapitre III concernera exclusivement l'interaction quadrupolaire.

- La partie I sera consacrée à une introduction de base sur l'interaction quadrupolaire.

- Dans l'hypothèse de champ magnétique intense (partie II), nous donnerons quelques exemples de spectres de poudre calculés pour un échantillon statique (partie III) ou en rotation de vitesse "infinie" à l'angle magique (partie IV).

- La partie V sera consacrée au calcul des bandes de rotation en tenant compte de la vitesse limitée de rotation.

- Les spectres calculés dans ce travail sont observables sur un spectromètre à balayage continu ou un spectromètre pulsé de puissance RF (radio-fréquence) infinie. Les formes de raies observées sur un spectromètre pulsé réel (partie VI) doivent tenir compte de la durée non nulle des impulsions radio-fréquences.

* Le chapitre IV sera consacré à l'analyse de la forme de raie des noyaux quadrupolaires en fonction de l'angle θ et de la vitesse de rotation du spinner : technique V.A.S.

- La partie I comportera des généralités sur la technique V.A.S.

- Dans la partie II, nous verrons l'intérêt de l'angle magique pour les transitions centrales ou non et des angles $\theta = 43.5^\circ$ et $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ pour les spins semi-entiers où seule la transition centrale est observable, ceci en

supposant une vitesse de rotation "infinie".

- L'hypothèse d'une vitesse de rotation infinie n'est pas toujours vraie expérimentalement. Les effets consécutifs à cette vitesse de rotation limitée seront décrits dans la partie III pour les transitions non centrales et dans la partie IV pour la transition centrale des spins semi-entiers.

* Le chapitre V concerne un exemple de noyau quadrupolaire à spin entier : le deutérium.

- L'observation de la forme de raie d'un tel noyau par les méthodes d'analyses usuelles (partie I) est quasi-impossible. La méthode des échos quadrupolaires est alors utilisée.

- Dans la partie II, nous décrirons succinctement le formalisme qui régit l'observation des spectres par une telle méthode que nous appliquerons au cas d'un méthyl deutéré.

- Pour éviter les limitations expérimentales de cette méthode d'écho quadrupolaire, une nouvelle approche utilisant la rotation de l'échantillon à l'angle magique est décrite dans la partie III.

* Le chapitre VI servira de conclusion et de prospective.

* Les annexes (I à VI) sont des annexes techniques contenant le maximum de formules concernant les formalismes RMN ainsi que les méthodes de traitement du signal utilisées dans les programmes de simulation.

CHAPITRE II

METHODES D'ANALYSES PAR R.M.N. DE LA DYNAMIQUE D'UN SOLIDE

I - INTRODUCTION

II - R.M.N. EN BALAYAGE CONTINU

- 1) Spins isolés
- 2) Relaxation nucléaire et hypothèse de Block
- 3) Solution des équations de Block en régime permanent
- 4) Validité des équations de Block
- 5) Moments d'une courbe d'absorption

III - R.M.N. EN MODE PULSE

- 1) Principe
- 2) Signaux d'induction libre : F.I.D (t)
- 3) "Temps morts" du F.I.D.
- 4) Mesure des temps de relaxation longitudinaux
 - a) Temps de relaxation de l'énergie Zeeman : T_{1Z}
 - b) Temps de relaxation dans le référentiel tournant : $T_{1\rho}$
- 5) Modèles dynamiques en R.M.N.
 - a) Modèle B.P.P.
 - b) Modèle de Frenkel

IV - INTERACTIONS EN R.M.N.

- 1) Généralités
- 2) Anisotropie du déplacement chimique (C.S.A)

V - R.M.N. DU PROTON : INTERACTIONS DIPOLAIRES HOMONUCLEAIRES

- 1) Hamiltonien
- 2) Expressions des T_{1Z} et $T_{1\rho}$
- 3) R.M.N. large bande du proton
 - a) Tri-éthylène diamine
 - b) Cyano-adamantane
- 4) R.M.N. haute résolution du proton (C.R.A.M.P.S)
 - a) Liquide ou solution
 - b) M.A.S.
 - c) Découplage homonucléaire $^1\text{H} - ^1\text{H}$

VI - R.M.N. DU CARBONE : INTERACTIONS DIPOLAIRES HETERONUCLEAIRES

- 1) Relaxations croisées $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
- 2) Effet NOE
- 3) Polarisation croisée
- 4) Mouvements rapides en ^{13}C : $T_{1\rho}$
- 5) Mouvements lents en ^{13}C : $T_{1\rho}$

I - INTRODUCTION

Du point de vue de la R.M.N., à l'état solide, 2 grandes catégories de noyaux existent :

- * Ceux à spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ dans lesquels seules sont importantes les interactions dipolaires magnétiques et de C.S.A. (Chemical Shift Anisotropy),

- * Ceux à spin $I > \frac{1}{2}$ dans lesquels, en plus des 2 interactions précédentes, interviennent des interactions quadrupolaires électriques très souvent prépondérantes.

Les largeurs de raies correspondant aux interactions dipolaires et de C.S.A. varient de 1 à 10 kHz alors que celles correspondant aux interactions quadrupolaires sont souvent supérieures à 100 kHz. Dans tous les cas, en R.M.N., deux types d'analyses existent que l'on associe usuellement à 2 catégories de problèmes scientifiques :

- * Celle des formes de raies associée à la caractérisation des chimistes.
- * Celle des temps de relaxation de ces raies associée aux problèmes de dynamiques des physiciens. Dans ce dernier cas, suivant les techniques utilisées, les mouvements analysés sont soit rapides : 10^6 à 10^{12} Hz (temps de relaxation Zeeman : T_{1Z}), soit lents : 10^3 à 10^6 Hz (temps de relaxation dans le référentiel tournant : $T_{1\rho}$).

Cependant, cette classification est assez simpliste. En effet, ainsi que nous le verrons plus loin, il est très difficile (sinon impossible) de mesurer les mouvements lents d'une liaison C - H particulière par la relaxation de ce carbone ou de cet hydrogène alors que cela est possible par l'analyse de la forme de raie du deutérium de cette même liaison deutérée C - D.

A l'opposé, la mesure des temps de relaxation des divers carbones d'une molécule facilite fortement leur identification. En effet, lorsque les réorientations sont assez isotropes, la vitesse de relaxation d'un carbone est à peu près proportionnelle au nombre d'hydrogènes auquel ce carbone est lié. Ceci permet donc d'identifier les CH, CH₂, CH₃ et les carbones quaternaires.

II - R.M.N. EN BALAYAGE CONTINU

1 - Spins isolés

On place N noyaux identiques isolés les uns des autres, de rapport gyromagnétique γ dans un champ magnétique continu $\vec{B}_0$. Chacun des moments cinétiques $\hbar \vec{I}$ précède autour de $\vec{B}_0$ à la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ et une aimantation macroscopique $\vec{M}_0$ apparaît :

$$\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{B}_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 kT} \vec{B}_0 \quad (\text{II-II-1})$$

χ_0 est la susceptibilité magnétique, T est la température et k la constante de Boltzman.

Très souvent, on applique de plus un champs magnétique $\vec{B}_1$ tournant à la radio-fréquence (R.F) ν autour de $\vec{B}_0$. Ceci permet de définir 2 référentiels :

- * Celui fixe du Laboratoire OXYZ avec $\vec{B}_0 // OZ$
- * Celui tournant avec $\vec{B}_1$: $OX'Y'Z'$ ($OZ = OZ'$, $\vec{B}_1 // OX'$) de vecteurs unitaires $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k})$.

2 - Relaxation nucléaire et hypothèse de Block [1]

En réalité, les noyaux ne sont jamais isolés et ils interagissent entre eux et avec ce que l'on appelle "le réseau". En R.M.N., le terme "réseau" regroupe tous les degrés de liberté du système à l'exception de ceux concernant les spins nucléaires. Ces couplages induisent des phénomènes de relaxation qui ramènent l'aimantation macroscopique $\vec{M}$ vers sa position d'équilibre $\vec{M}_0$. Suivant l'hypothèse de Block, ce retour à l'équilibre se fait toujours de manière exponentielle. De part la symétrie axiale du problème, ceci nécessite la définition de 2 constantes de temps T_1 et T_2 :

* T_1 , caractéristique du retour à l'équilibre (M_0) de la composante M_Z , est appelé temps de relaxation longitudinal (avec $\vec{B}_0$) ou spin - réseau. Le mécanisme de cette relaxation fait intervenir un échange d'énergie avec le réseau puisque l'énergie Zeeman est égal à $- M_Z B_0$.

* T_2 caractérise le retour des composantes transversales de $\vec{M}$ (par rapport à $\vec{B}_0$) à leur valeur d'équilibre nulle.

Ce temps de relaxation transversal ou spin-spin, T_2 , est entropique car il ne fait intervenir aucun échange d'énergie avec le réseau. On peut montrer que T_2

est toujours inférieur ou égal à T_1 . En tenant compte de ces hypothèses, dans le référentiel tournant l'évolution de l'aimantation est donnée par la relation :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_{\text{eff}} - \frac{M_{x'} \vec{i}' + M_{y'} \vec{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (\text{II-II-2})$$

$$\text{avec } \vec{B}_{\text{eff}} = 2\pi (\nu_0 - \nu) \frac{\vec{k}}{\gamma} + \vec{B}_1 \quad (\text{II-II-3})$$

Expérimentalement, du fait de l'amplitude des champs utilisés ($B_0 \gg B_1$), le champs effectif $\vec{B}_{\text{eff}}$ est pratiquement toujours suivant OZ, sauf à la résonance où il bascule suivant OX' : $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$ si $\nu = \nu_0$ (figure II-1).

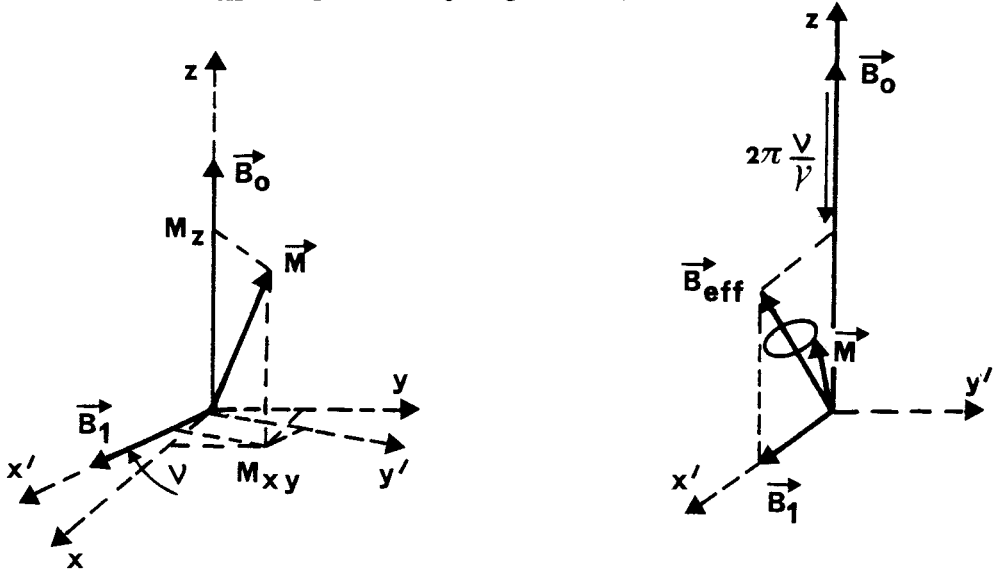


Figure II-1 : Référentiel tournant $Ox'y'z$ par rapport au repère fixe du laboratoire $Oxyz$

3 - Solution des équations de Block en régime permanent [2]

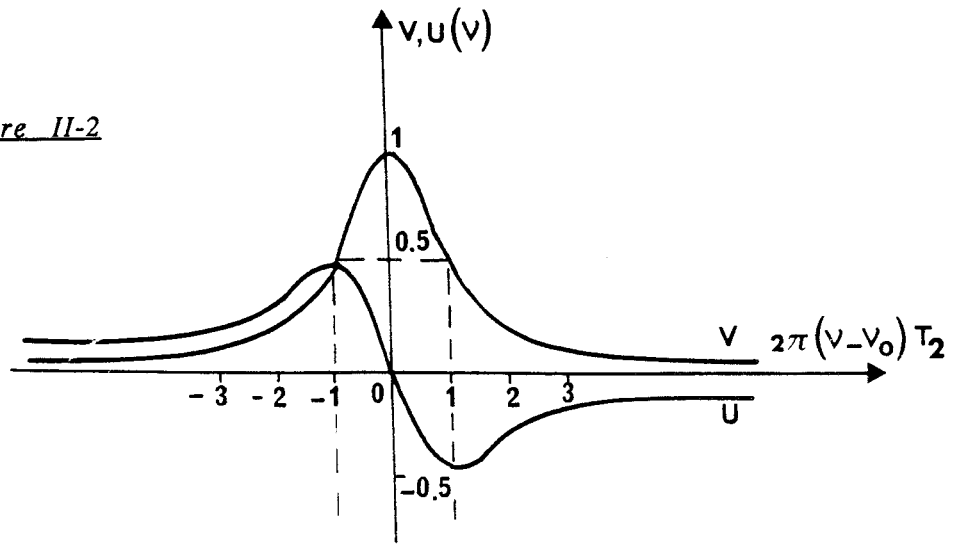
La solution générale de l'équation (II-II-2) est la somme d'exponentielles décroissantes et d'une solution de régime permanent ($\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = 0$) :

$$\begin{aligned} U(\nu) &\propto M_{x'} = 2\pi M_0 \Delta\nu \gamma B_1 T_2^2 / A \\ V(\nu) &\propto M_{y'} = \gamma M_0 B_1 T_2 / A \end{aligned} \quad (\text{II-II-4})$$

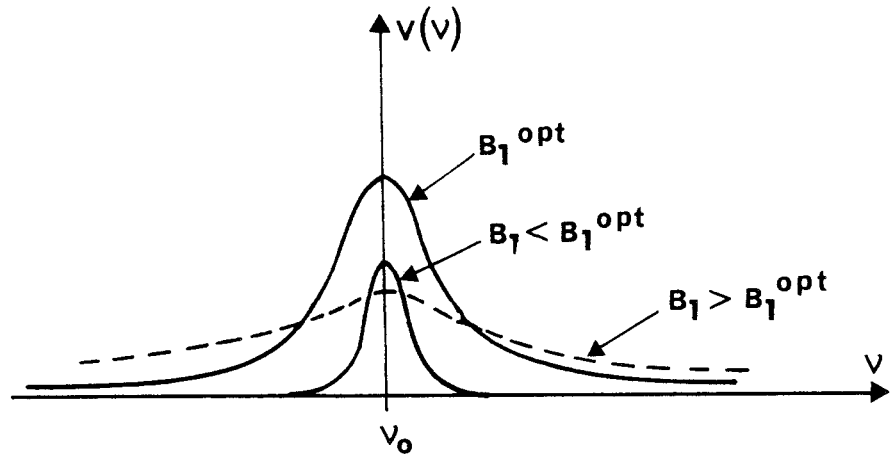
$$M_z = M_0 [1 + (2\pi \Delta\nu T_2)^2] / A$$

Avec $A = 1 + (2\pi \Delta\nu T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ et $\Delta\nu = \nu - \nu_0$

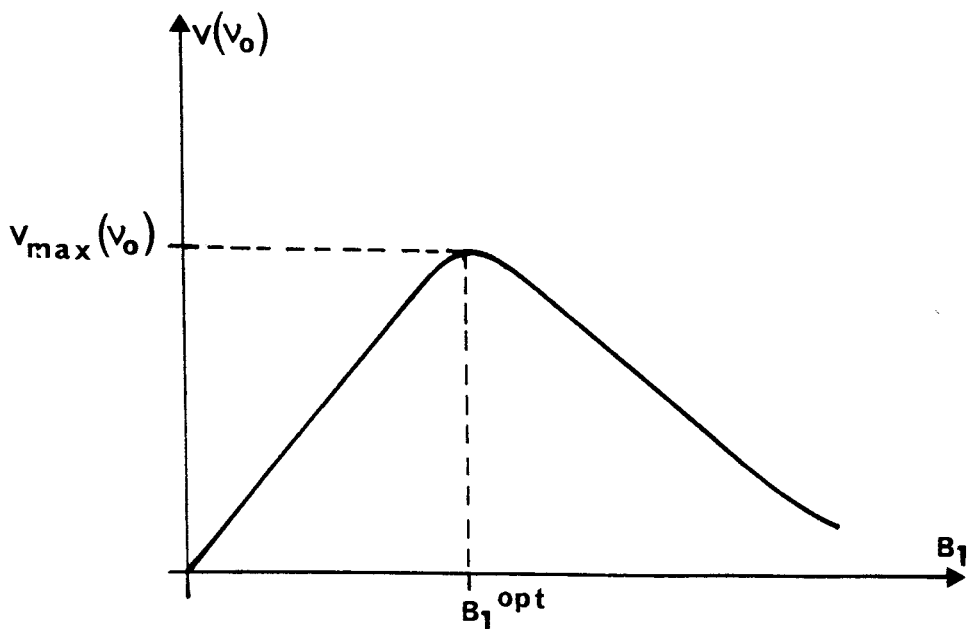
Figure II-2



Courbe d'absorption et de dispersion sans saturation :
 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$



courbe d'absorption suivant la saturation



Ce régime permanent correspond à la R.M.N. en balayage continu dans laquelle on observe la raie de résonance en faisant varier lentement soit la fréquence ν de $\vec{B}_1$ soit la valeur de $\vec{B}_0$ (donc ν_0). Dans le référentiel du Laboratoire, les composantes transversales de l'aimantation sont fonction du temps et induisent donc un signal électrique à la fréquence ν dans une bobine réceptrice placée dans le plan $x \text{ o } y$.

Ce signal peut être décomposé en une composante en phase avec $\vec{B}_1$ proportionnelle à M_x' , c'est la dispersion $U(\nu)$ et une composante en quadrature de phase avec $\vec{B}_1$ proportionnelle à M_y' , c'est l'absorption $V(\nu)$.

La courbe d'absorption est toujours une Lorentzienne :

$$V(\nu) \propto \gamma B_1 M_0 L(2\pi \Delta\nu, T_2) \quad (\text{II-II-5})$$

$$\text{Avec } T_2' = T_2 / (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \quad (\text{II-II-6})$$

$$\text{et } L(2\pi \Delta\nu, T) = \frac{T}{1 + (2\pi \Delta\nu \cdot T)^2} \quad (\text{II-II-7})$$

Tant que la saturation est négligeable : $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, la largeur de $V(\nu)$ est fixe (F.W.H.M. $(\nu) = \frac{1}{\pi T_2}$) et son amplitude est proportionnelle à B_1 . Lorsque l'on sature la raie (B_1 trop important), $V(\nu)$ s'élargit et son amplitude, après être passée par un maximum pour $B_1^{\text{opt.}} = 1/\gamma\sqrt{T_1 T_2}$, décroît puis s'annule. La mesure correcte de l'absorption, sans élargissement artificiel de la raie, correspond à de faibles valeurs de B_1 et donc du signal électrique.

La courbe de dispersion $U(\nu)$ a une allure très différente de celle d'absorption : c'est une fonction impaire de $\Delta\nu$ s'annulant à la résonance dont les extrema correspondent à $\Delta\nu = \pm 1/2\pi T_2'$. Lorsque B_1 croît, M_Z décroît continuellement vers zéro. Ce phénomène de saturation est appliqué en R.M.N. pour découpler un type de spin d'un autre type : découplage hétéronucléaire, (figure II-2).

4 - Validité des équations de Block

Le traitement classique du mouvement de l'aimantation macroscopique par les équations de Block est très simpliste. Néanmoins, ces équations sont très utiles car elles permettent de comprendre aisément les méthodes utilisées pour mesurer

les temps de relaxation. Dans les liquides, les équations de Block se sont révélées fécondes et ont permis de donner une description exacte des propriétés magnétiques de ces composés. Cependant, il arrive dans les solides que la relaxation transversale ne soit pas toujours exponentielle et que la courbe d'absorption présente un ou plusieurs maxima non Lorentziens contrairement aux prédictions de la théorie de Block.

Dans ce cas une autre méthode dite des moments de la raie d'absorption a été introduite afin de caractériser les courbes de résonance non Lorentziennes.

5 - Moments d'une courbe d'absorption

On définit le moment d'ordre n (M_n) d'une courbe d'absorption $V(v)$, maximum à v_0 par :

$$M_n = \frac{\int (v-v_0)^n V(v) dv}{\int V(v) dv} \quad (\text{II-II-8})$$

Si $V(v)$ est paire par rapport à v_0 , $M_{2n+1} = 0$. On étudie généralement M_2 et très rarement M_4 très difficile à mesurer avec précision car une contribution importante à sa valeur provient des ailes de la courbe où le rapport signal/bruit est très faible.

Lorsque les interactions sont dipolaires (comme en proton), M_2 est facilement calculable dans l'hypothèse de mouvements simples : molécules fixes, rotations uniaxiales, réorientations endosphériques. Dans les solides, M_2 décroît par paliers lorsque ces mouvements se déclenchent et les points d'inflexion correspondent à une fréquence de la réorientation de l'ordre de 10 kHz. La diminution consécutive du 2nd moment (ΔM_2) entre 2 paliers permet donc une étude qualitative des réorientations moléculaires. C'est une méthode de tout ou rien. Elle ne peut mettre en évidence l'existence d'un mouvement de réorientation que si la fréquence de celui-ci est supérieure à 10 kHz environ. Elle ne permet pas de mesurer cette fréquence elle-même. Dans le cas du chloroadamantane par exemple, on distingue parfaitement (figure II-3) les 3 paliers correspondant à :

- des réorientations endosphériques ($T > 244$ °K) : phase plastique cubique.
- des rotations uniaxiales de fréquence supérieure à 10 kHz : phase ordonnée ($150 < T < 244$) °K.
- des rotations uniaxiales de fréquence inférieure à 10 kHz : phase ordonnée ($T < 150$ °K).

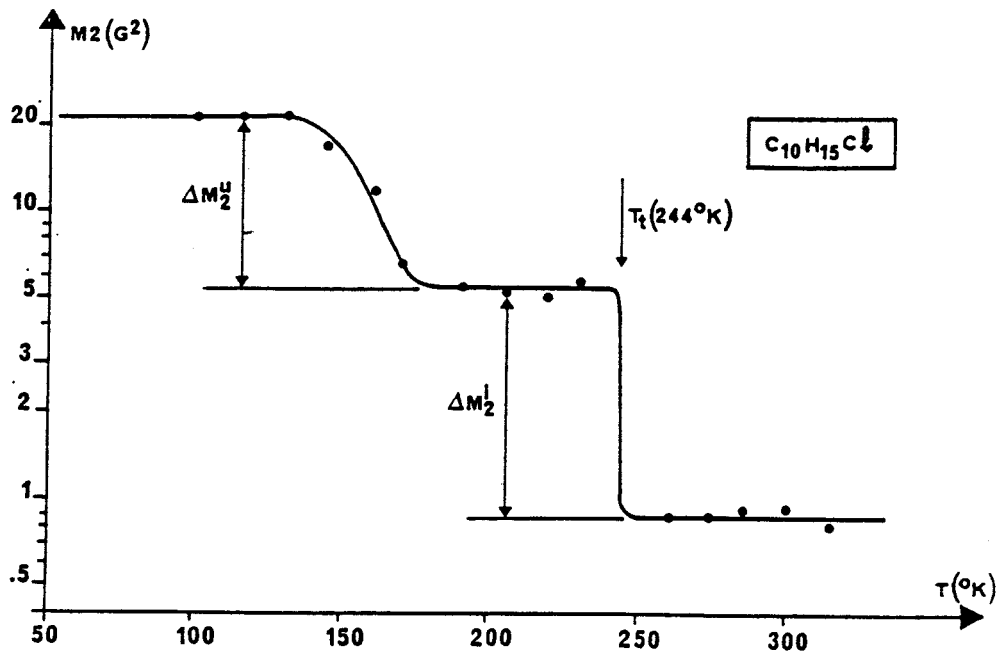


Figure II-3

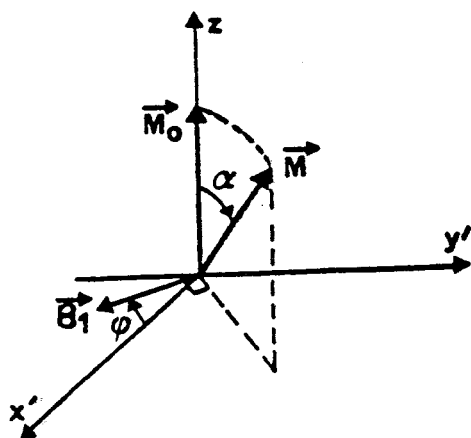
III - R.M.N. EN MODE PULSE

La R.M.N. en balayage continu est actuellement abandonnée au profit de la R.M.N. en mode pulsé. Cette technique qui permet de mesurer en une seule fois tout le spectre, apporte un gain de temps considérable ce qui améliore nettement le rapport signal/bruit, tout en évitant les problèmes de saturation.

1 - Principe

On envoie sur l'échantillon une impulsion R.F. très intense ($B_1 \approx 10^{-2}$ tesla) et très brève devant T_2 ($t_1 \approx$ quelques μs).

Cette impulsion R.F. de fréquence égale à celle de Larmor du spin analysé permet d' "irradier" simultanément toute la largeur de la raie par sa brièveté. Celle-ci permet aussi de négliger les phénomènes de relaxation pendant l'application de l'impulsion (équation II-II-2.). Le fait que $\nu \neq \nu_0$ ($\vec{B}_{eff} \neq \vec{B}_1$) montre que pendant l'impulsion, l'aimantation précesse simplement autour de $\vec{B}_1$ d'un angle $\alpha = \gamma B_1 t_1$ (fig. II-4).



Une impulsion R.F. est donc définie par la donnée de 2 angles : α représente l'angle dont bascule l'aimantation par rapport à OZ et ϕ indique la direction de $\vec{B}_1$ par rapport à OX' .

Figure II-4

Sur un spectromètre moderne, l'onde R.F. est produite par un oscillateur à quartz, programmable par pas de 0.1 Hz. Cette tension R.F. sinusoïdale est envoyée dans un circuit déphaseur permettant de disposer à tout moment de 4 tensions sinusoïdales de même amplitude, déphasées tous les 90° . Ces quatre tensions sont envoyées dans un ampli R.F. haute puissance (1 kW) par l'intermédiaire de 4 portes commandées par le générateur d'impulsions, commandé lui-même par l'ordinateur du spectromètre. Suivant que l'on ferme en même temps une ou deux portes, on dispose donc à la sortie de l'ampli R.F. d'une tension ayant tous les déphasages ϕ compris entre 0 et 360° par pas de 90° ou 45° . Des programmes (écrits suivant la nécessité de l'expérience) permettent de sélectionner le nombre et le type de portes devant être ouvertes. Le passage de l'onde R.F. sélectionnée puis amplifiée dans la bobine contenant l'échantillon (dans le plan XOY), permet de créer dans celui-ci le champs R.F. $\vec{B}_1$.

2 - Signaux d'induction libre : F.I.D.(t).

Après que le système de spins ait été mis hors d'équilibre par l'impulsion R.F., il y retourne sous l'effet des différents couplages. Le signal enregistré dans la bobine, correspondant au processus de relaxation de l'aimantation transversale effectuée librement (sans impulsion) est appelé : signal d'induction libre ou Free Induction Decay (F.I.D.(t, ν_0)) en anglais. Ce signal R.F. d'intensité très faible (μV) est amplifié puis transformé en 2 signaux B.F. à l'aide de 2 détections synchrones sur ν . On multiplie F.I.D.(t, ν_0) par les signaux issus de l'oscillateur à quartz déphasés de 0° et 90° , ce qui permet d'obtenir 2 signaux B.F. : F.I.D.(t, $\nu_0 - \nu$) et F.I.D.(t, $\nu_0 - \nu, \pi/2$). Après passage dans un filtre passe-bas (antialiasing), ces deux signaux B.F. sont échantillonnés puis accumulés. Ces spectres temporels échantillonnés sont alors transformés en spectres fréquentiels échantillonnés à l'aide d'un programme de transformée de Fourier rapide (F.F.T). Cependant,

l'algorithme correspondant ne permet qu'un nombre N d'échantillons par puissance de 2 (512, 1024, ...).

Très souvent, un seul convertisseur analogique - numérique est utilisé sur les spectromètres et les 2 signaux B.F. sont échantillonnés séquentiellement. Le temps entre 2 échantillons consécutifs appelé "Dwell time" est alors $DW = 1/(2.SW)$ où SW (Spectral Width) est la largeur spectrale utilisée (Hz). La transmittance d'un circuit étant la transformée de Fourier de sa réponse impulsionnelle, les 2 spectres fréquentiels obtenus par la F.F.T. sont combinaisons linéaires de $U(\nu)$ et $V(\nu)$, ce qui permet d'obtenir facilement l'absorption et la dispersion.

3 - "Temps mort" du F.I.D

Les spectromètres présentent un "temps mort" (de l'ordre de $5 \mu s$ en proton sur le C.X.P. 100) pouvant se décomposer en 2 parties :

? - la moitié du temps d'impulsion, ce qui correspond à l'origine théorique du F.I.D. ($\approx 1 \mu s$ en proton).

- le temps pendant lequel l'électronique de détection est aveuglée ($\approx 4 \mu s$ en proton). Le signal dans la bobine passe en effet de plusieurs centaines de volts (impulsion) à quelques microvolts (F.I.D.). Les points (aberrants) correspondant sont alors soit annulés (ordre ZP : zéro point), soit éliminés (ordre LS : Left Shift).

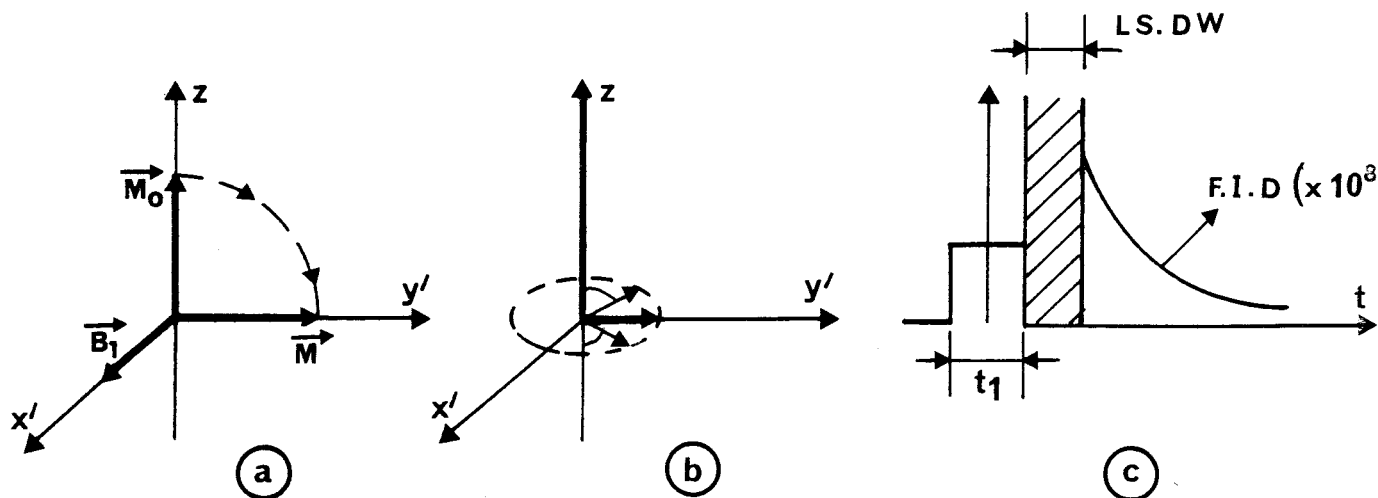


Figure II-5

Les spectres fréquentiels (U_{exp} , V_{exp}) obtenus à partir de ce F.I.D. tronqué sont déformés par rapport à ceux correspondant au F.I.D. entier. On peut corriger (partiellement) cette déformation en appliquant sur chaque échantillon i , la transformation :

$$V_{\text{cor}}(i) = V_{\text{exp}}(i) \cos \theta_i + U_{\text{exp}}(i) \sin \theta_i \quad (\text{II-III-1})$$

$$U_{\text{cor}}(i) = -V_{\text{exp}}(i) \sin \theta_i + U_{\text{exp}}(i) \cos \theta_i$$

Avec $\theta_i = 2\pi \frac{i-1}{N-1} \text{LS}$ (II-III-2)

N (puissance de 2) est le nombre de points de chacun des F.I.D. basse fréquence et LS le nombre total de points éliminés sur les 2 F.I.D. (Left Shifted) à cause du "temps mort" = LS.DW.

Expérimentalement, cette correction de phase s'effectue au "feeling" à l'aide de 2 potentiomètres prévus sur le spectromètre pour cet usage. $V(v)$ et $F.I.D.(t)$ étant reliés par transformée de Fourier, pour une raie d'absorption symétrique on obtient [2] :

$$F.I.D.(t) = \sum_n (-1)^n M_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \quad (\text{II-III-3})$$

L'observation du F.I.D. permet donc, à priori, de déduire le second moment M_2 de la raie d'absorption. Cependant, il est évident que cette méthode de détermination de M_2 est limitée au cas où le temps mort expérimental est beaucoup plus faible que T_2 , sauf en utilisant une méthode dite d' "écho" [3].

C'est ainsi que dans le cas des adamantanes substitués, en proton, le second moment pour des molécules en réorientations endosphériques ($T_2 \cong 30 \mu\text{s}$) est parfaitement mesurable par cette méthode sur un spectromètre pulsé. Par contre pour ces mêmes composés, le second moment correspondant aux molécules fixes ($T_2 \cong 5 \mu\text{s}$) y est inaccessible.

4 - Mesure des temps de relaxation longitudinaux

a) Temps de relaxation de l'énergie Zeeman [4] : T_{1Z}

Les temps de relaxation spin-réseau sont mesurés en suivant l'évolution temporelle de l'aimantation macroscopique longitudinale mise préalablement hors d'équilibre par une impulsion R.F. On mesure généralement T_{1Z} en utilisant les 2 séquences d'impulsion suivantes :

- Saturation - Récupération (S.R.F.T) : $(\pi/2, 0), \tau, (\pi/2, 0)$
- Inversion - Récupération (I.R.F.T) : $(\pi, 0), \tau, (\pi/2, 0)$

Analysons par exemple la deuxième séquence (Fig. II-6) : La première impulsion $(\pi, 0)$ amène l'aimantation sur l'axe $(-OZ)$. Cette aimantation relaxe

ensuite vers sa valeur d'équilibre initiale ($+\vec{M}_0$) avec la constante de temps T_{1Z} . Cette relaxation est suivie en détectant à des intervalles de temps τ différents l'aimantation longitudinale instantanée ($M_Z(\tau)$) par une impulsion ($\Pi/2, 0$) dite de lecture. Les impulsions de lecture servent à ramener dans le plan XOY de la bobine les aimantations à mesurer. Celles-ci précessent alors autour de OZ à ν_0 ce qui induit dans la bobine une force électromotrice proportionnelle à :

$$M_Z(\tau) = M_0 (1 - 2 \exp(-\frac{\tau}{T_{1Z}}))$$

Expérimentalement, l'intervalle de temps entre deux mesures de T_{1Z} ou deux accumulations de spectres doit être supérieur à $5T_{1Z}$. Ceci afin qu'entre deux séquences d'impulsions le système de spins ait le temps de relaxer à sa valeur d'équilibre.

b) Temps de relaxation dans le référentiel tournant [4] : $T_{1\rho}$

Dans ce cas, on s'intéresse à la relaxation des niveaux d'énergie Zeeman, non plus dans le champ $\vec{B}_0$, mais dans le champ tournant $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_1$ (à la résonance). Une impulsion RF ($\Pi/2, 0$) à ν_0 , amène l'aimantation sur oy' . Aussitôt le champ $\vec{B}_1$ est déphasé de 90° et se retrouve donc aligné avec l'aimantation. Celle-ci ne subissant aucun couple, reste donc suivant oy' tant que $\vec{B}_1$ est appliqué. On dit que les spins sont bloqués (spin lock) sur oy' par le champ $\vec{B}_1$ qui doit rester supérieur au champ local $\vec{B}_l$:

$$B_l^2 = \frac{M_2}{3} \ll B_1^2 \ll B_0^2 \quad (II-III-4)$$

Le fait que les spins soient bloqués n'élimine pas la décroissance de l'aimantation sous l'effet des processus de relaxation. Dans ce cas, dans le référentiel tournant $\vec{B}_1$ joue le rôle de $\vec{B}_0$ dans le référentiel du laboratoire lors des mesures du T_{1Z} . C'est pourquoi cette relaxation est caractérisée par un temps $T_{1\rho}$ appelé : temps de relaxation dans le référentiel tournant. On ne peut détecter l'aimantation pendant que $\vec{B}_1$ est appliqué. De ce fait, $T_{1\rho}$ est déterminé en notant la valeur initiale du F.I.D. suivant l'arrêt à l'instant τ du champs $\vec{B}_1$. En répétant le processus pour différentes valeurs de τ , l'amplitude initiale du F.I.D. en fonction de τ donne accès à $T_{1\rho}$. (Fig. II-7).

5 - Modèles dynamiques en R.M.N.

En R.M.N., les temps de relaxation sont toujours des combinaisons linéaires des densités spectrales J :

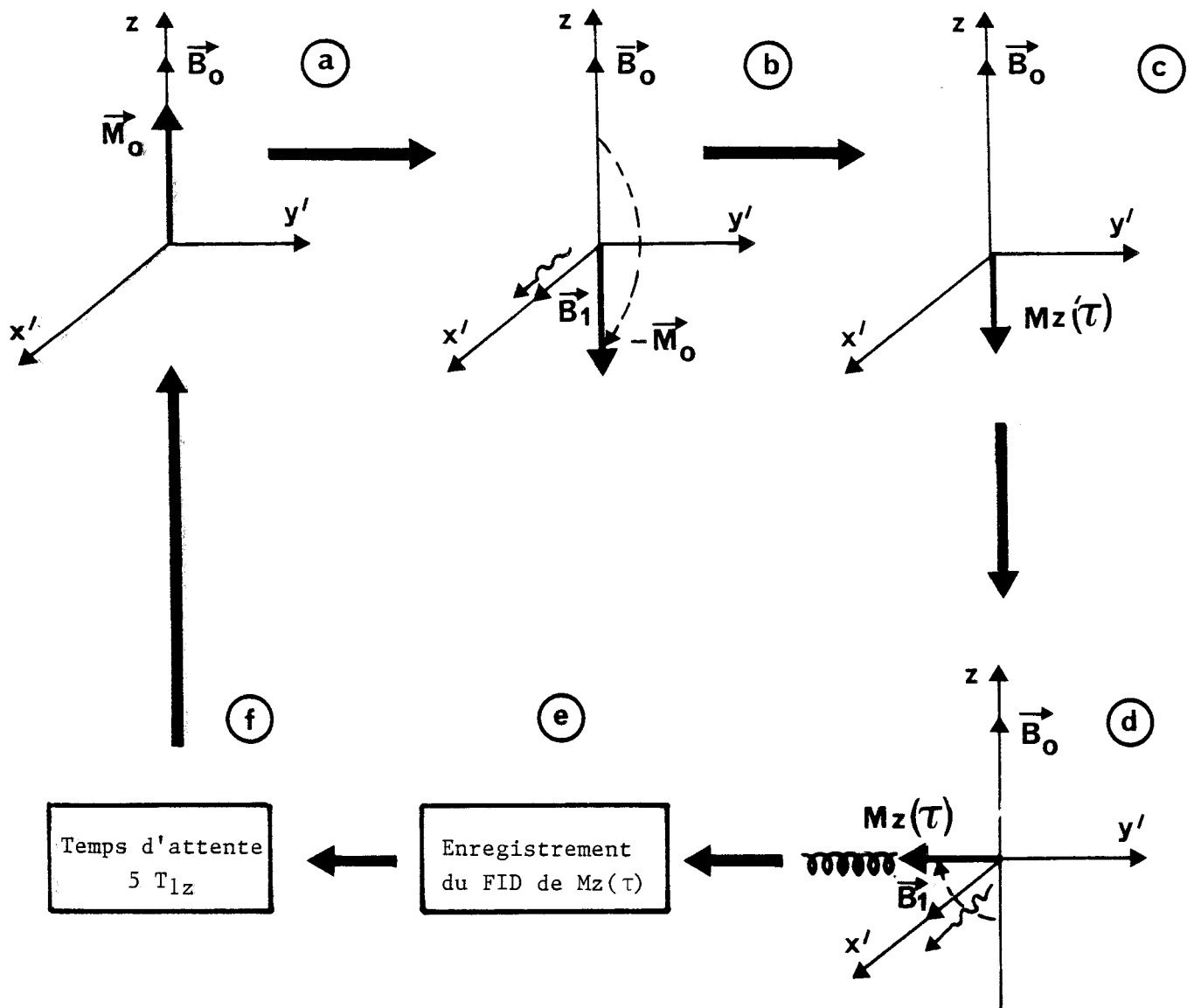


Figure II-6

Détermination du temps de relaxation spin-réseau T_{1z}
par la séquence $\pi - \tau - \frac{\pi}{2}$

- a) Système en équilibre : $\vec{M}_0$ est suivant Oz
- b) On perturbe le système par une impulsion $(\pi, 0)$: $\vec{M}_0$ est renversée
- c) Après un temps de relaxation τ , l'aimantation suivant Oz est $M_z(\tau)$
- d) Une impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ ramène $M_z(\tau)$ dans le plan de détection
- e) Le signal F.I.D. de $M_z(\tau)$ est enregistré puis on fait sa transformée de Fourier
- f) Période d'attente pour que le système revienne à son état initial

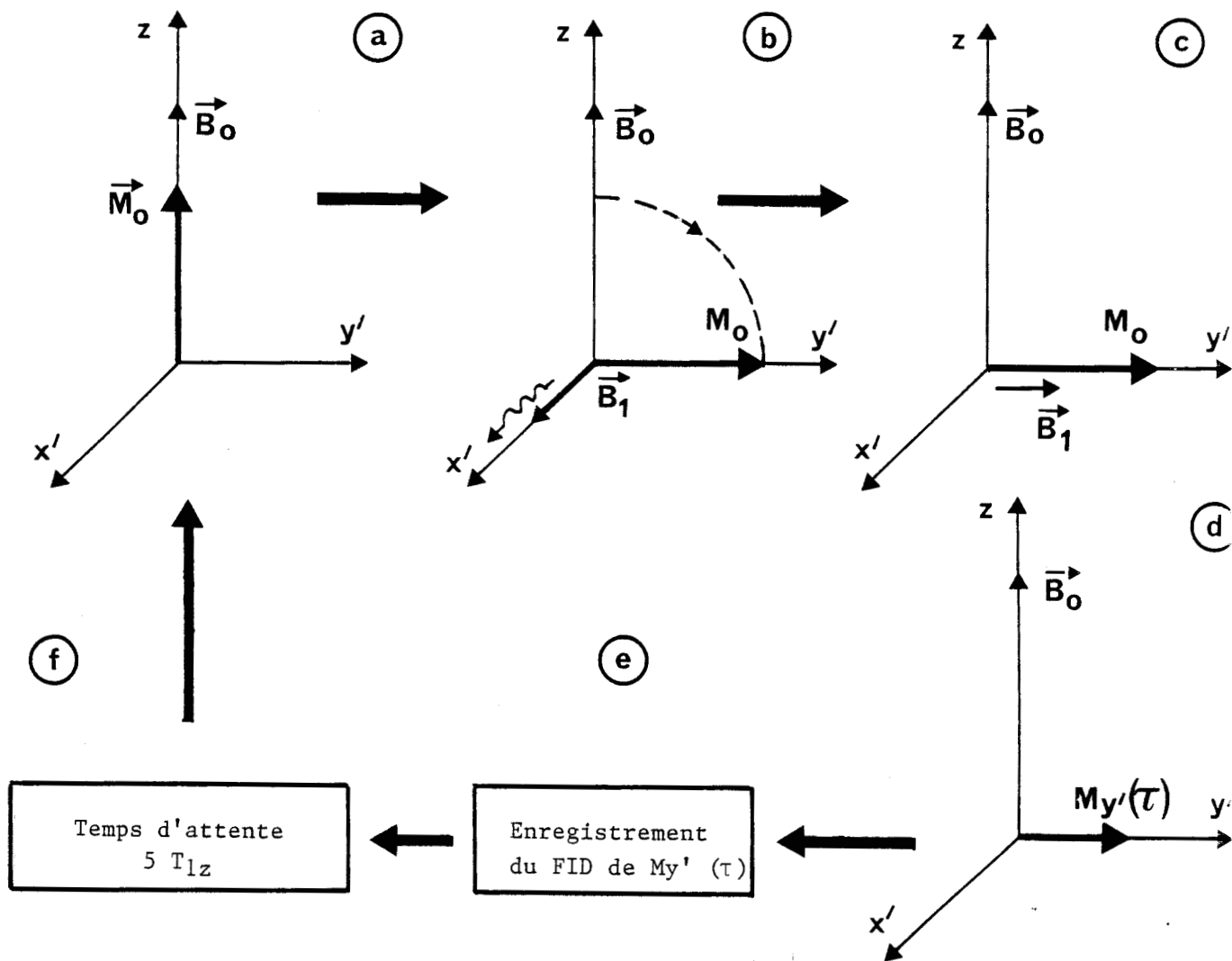


Figure II-7

*Détermination du temps de relaxation spin-réseau
dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$*

- a) Système en équilibre : $\vec{M}_0$ est suivant Oz
- b) Une impulsion $(\frac{\pi}{2}, 0)$ ramène $\vec{M}_0$ suivant Oy'
- c) Un champ de blocage $\vec{B}_1$ est envoyé suivant Oy'
- d) Pendant le temps τ l'aimantation relaxe le long de $\vec{B}_1$
- e) Le F.I.D. $M_{y'}(\tau)$ est enregistré, puis on fait sa transformée de Fourier
- f) Période d'attente pour que le système regagne son état initial

$$J_{kl}^m(\nu) = \int_0^{\infty} G_{kl}^m(t) \cos 2\pi \nu t dt \quad (\text{II-III-5})$$

$$G_{kl}^m(t) = \left\langle \frac{Y_2^{m*}[\vec{r}_{kl}(0)]}{r_{kl}^3(0)} \cdot \frac{Y_2^m[\vec{r}_{kl}(t)]}{r_{kl}^3(t)} \right\rangle \quad (\text{II-III-6})$$

Comme dans presque toutes les techniques, l'aspect dynamique du système est contenu dans une fonction d'autocorrelation ; celle des harmoniques sphériques d'ordre 2 en R.M.N.

Par l'intermédiaire de cette fonction $G(t)$ les temps de relaxation macroscopiques deviennent fonction des temps de résidence microscopiques. L'interprétation des courbes expérimentales nécessite donc l'utilisation de modèles dynamiques plus ou moins élaborés. A l'état solide ceux-ci peuvent se regrouper autour de 2 modèles opposés :

a) Le modèle B.P.P. [5] proposé en 1948 par Blombergen, Purcell et Pound, suppose que la molécule effectue des rotations isotropes (ou uniaxiales) d'amplitudes aléatoires séparées par les temps τ_i ou τ_u (de résidence). Toutes les densités spectrales sont alors égales à la même Lorentzienne :

$$J_{kl}^m(\nu) = L(2\pi \nu, \tau_i \text{ ou } \tau_u) / r_{kl}^6 \quad (\text{II-III-7})$$

Ce modèle adapté aux liquides, décrit mal les mouvements moléculaires dans les solides. Cependant il est, du fait de sa simplicité, celui que l'on rencontre le plus dans la littérature. Presque toujours, on admet de plus que dans une même phase, les temps de résidence varient avec la température θ suivant une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau^0 \exp \frac{\Delta H}{k\theta} \quad (\text{II-III-8})$$

b) Modèle de Frenkel [46] :

A l'état solide cristallin, la structure n'autorise qu'un nombre fini de positions correspondant aux symétries du réseau et (ou) de la molécule. Le modèle de diffusion rotationnelle précédent est alors inadéquat et l'on doit utiliser un modèle de Frenkel prenant en compte ces positions d'équilibres.

Dans le cadre de ce modèle, le calcul des fonctions d'autocorrélation ne peut se faire facilement qu'en utilisant la théorie des groupes. Les densités spectrales

d'un échantillon de poudre sont alors des combinaisons linéaires de plusieurs Lorentziennes :

$$J_{kl}^m(\nu) = \sum_{\alpha} \Phi_{kl}^{\alpha} L(2\pi \nu, \tau_{\alpha}) / \tau_{kl}^6 \quad (\text{II-III-9})$$

$$\text{avec } \sum_{\alpha} \Phi_{kl}^{\alpha} = 1 \quad (\text{II-III-10})$$

Dans leur phase plastique cubique, les cristaux moléculaires de symétrie moyenne (ni T_d , ni O_h , mais possédant au moins un axe de symétrie) peuvent effectuer 2 types de réorientations :

* Une rotation d'ordre n , autour de l'axe moléculaire de plus haute symétrie, caractérisée par un temps de résidence τ_{mn} ($m \equiv$ axe moléculaire).

* Un basculement de cet axe suivant les différentes directions équivalentes du réseau cubique, caractérisé par un temps de résidence $\tau_{c\beta}$ ($c \equiv$ axe cristallin).

Dans ce cas six Lorentziennes (au maximum) existent, dont les Φ_{kl}^{α} (si $n \geq 5$) peuvent s'écrire [11] :

$$\Phi_{kl}^{\alpha} = M_{\alpha}^{kl} Q_{\alpha} \quad (\text{II-III-11})$$

* L'angle θ_{kl} entre $\vec{r}_{kl}$ et l'axe moléculaire intervient dans

$$M_{\alpha}^{kl} = M_{\alpha+3}^{kl} = |Y_2^{\alpha-1}(\vec{r}_{kl})|^2 \quad (\text{II-III-12})$$

* L'orientation de l'axe moléculaire dans le réseau cubique (décrite par ses coordonnées réduites : X_m, Y_m, Z_m) intervient dans Q_{α} par l'intermédiaire de $y_m = X_m^4 + Y_m^4 + Z_m^4$ (II-III-13)

* Les vitesses de corrélation $\frac{1}{\tau_T}$ et $\frac{1}{\tau_E}$, caractéristiques des classes T et E du groupe du cube, sont des combinaisons linéaires des inverses des temps de résidences $\tau_{c\beta}$.

* De même, les vitesses de corrélation $\frac{1}{\tau_{r1}}$ et $\frac{1}{\tau_{r2}}$ caractéristiques des groupes C_n , sont des combinaisons linéaires des inverses des temps de résidences τ_{mn} .

α	1	2	3	4	5	6
$\frac{1}{\tau_{\alpha}}$	$\frac{1}{\tau_T}$	$\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_{r2}}$	$\frac{1}{\tau_E}$	$\frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_{r2}}$
$2\bar{Q}_{\alpha}$	$3(1-y_m)$	$4y_m$	$3-y_m$	$3y_m-1$	$4(1-y_m)$	$1+y_m$
$8.\bar{M}_{\alpha}$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^22\theta$	$3\sin^4\theta$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^22\theta$	$3\sin^4\theta$

Tableau II-1

IV - INTERACTIONS EN R.M.N.

1 - Généralités

En plus du champ magnétique permanent $\vec{B}_0$, les états quantiques des spins nucléaires sont affectés par de nombreuses interactions :

* L'interaction dipolaire qui provient du fait qu'un moment magnétique (associé au spin nucléaire) crée au niveau de ses voisins un champ magnétique local qui s'ajoute vectoriellement à $\vec{B}_0$.

* Le déplacement chimique lié au champ magnétique créé par les courants électroniques induits par l'application de $\vec{B}_0$: phénomène d'écrantage.

* L'interaction quadrupolaire qui provient de l'interaction du moment quadrupolaire électrique (si $I > \frac{1}{2}$) d'un noyau avec le gradient de champ électrique qu'il subit.

* Le couplage indirect (ou scalaire) J qui a lieu par l'intermédiaire des liaisons chimiques.

* Le couplage avec les électrons célibataires dans les systèmes diamagnétiques .

Dans les solides, ces interactions sont anisotropes et décrites par des tenseurs : les fréquences des raies de résonance dépendent de l'orientation de $\vec{B}_0$ par rapport aux axes du réseau cristallin. Dans les échantillons de poudre, toutes les orientations des cristallites sont distribuées aléatoirement, ce qui conduit à des raies de résonance très larges enveloppes des raies des divers cristallites.

Dans les liquides, cette anisotropie est moyennée par les mouvements rapides de translation et de rotation des molécules, ce qui affine très fortement les raies de résonance.

A l'état solide, seules les 3 premières interactions ont un effet notable et seront donc analysées.

2 - Anisotropie du déplacement chimique (C.S.A). *chemical shielding anisotropy*

L'étude par R.M.N. des composés diamagnétiques ne possédant pas de paramagnétisme électronique, montre qu'il n'existe pas d'interaction directe entre les moments magnétiques des électrons et des noyaux. Toutefois, les fréquences de résonance des noyaux engagés chimiquement diffèrent de celles des noyaux isolés. Ces déplacements en fréquence, nommés déplacements chimiques, proviennent de la création par les nuages électroniques de champs magnétiques locaux proportionnels à B_0 consécutivement à :

- * La précession des électrons autour de $\vec{B}_0$ causée par la force de Lorentz.
- * La polarisation des orbitales électroniques.

Dans ce cas, le noyau n'interagit pas avec le champ appliqué $\vec{B}_0$ mais avec un champ effectif $(1 - \bar{\sigma}) \vec{B}_0$. Le déplacement chimique est anisotrope et représenté par le tenseur symétrique de rang 2 $\bar{\sigma}$ indépendant de l'intensité de $\vec{B}_0$.

Dans le repère du Laboratoire, l'Hamiltonien exprimant l'écrantage d'un spin nucléaire par les électrons qui l'entourent s'écrit [6] :

$$\mathcal{H}_\sigma(t) = \gamma \hbar \vec{B}_0 \bar{\sigma}(t) \vec{I} \quad (\text{II-IV-1})$$

Cette interaction de déplacement chimique est très faible devant celle Zeeman et peut donc être traitée par une théorie de perturbation au 1er ordre. Dans la partie séculaire de cet Hamiltonien (commutant avec celui Zeeman ; ce qui correspond à la forme de raie) on ne prend en compte que σ_{ZZ} :

$$\mathcal{H}'_\sigma(t) \approx \gamma \hbar B_0 \sigma_{ZZ}(t) I_Z \quad (\text{II-IV-2})$$

$\sigma_{ZZ}(t)$ peut s'exprimer par rapport aux valeurs principales σ_{pp} de $\bar{\sigma}$ ($\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$) [7] :

$$\sigma_{ZZ}(t) = \sigma_i + \nu_0 \Delta \sigma \{ 3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_\sigma \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} \quad (\text{II-IV-3})$$

$$\text{Avec : } \sigma_i = \frac{1}{3} \sum_p \sigma_{pp} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\bar{\sigma}) \quad (\text{II-IV-4})$$

$$\nu_0 \Delta\sigma = (\sigma_{33} - \sigma_i)/2 \quad (\text{II-IV-5})$$

$$\eta_\sigma = (\sigma_{22} - \sigma_{11})/2 \Delta\sigma \nu_0 \quad (\text{II-IV-6})$$

σ_i est le déplacement chimique isotrope, $2\Delta\sigma \nu_0$ est l'anisotropie de déplacement chimique et η_σ ($0 \leq \eta_\sigma \leq 1$) le paramètre d'assymétrie. $\beta(t)$ et $\alpha(t)$ sont les angles polaires décrivant $\vec{B}_0$ par rapport aux axes propres du tenseur $\bar{\sigma}(t)$.

Lorsque des mouvements rapides existent, la moyenne temporelle de la formule (II-IV-3) doit être effectuée. Lorsque ces mouvements sont isotropes (liquides, solutions, phase plastique) on a $\langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle = \langle \cos 2 \alpha \rangle = 0$ et des raies de résonances étroites sont observées à $\nu_0 (1 - \sigma_i)$.

Dans le cas d'échantillons de poudre contenant des atomes fixes, toutes les valeurs de β et α sont équiprobables et la raie de résonance à la forme ci-dessous :

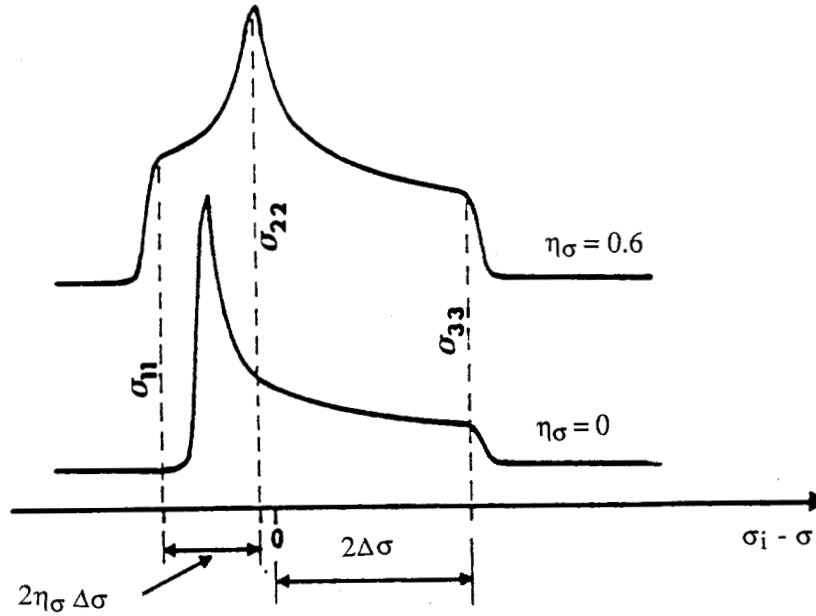


Figure II-8

Lorsque l'on fait tourner l'échantillon autour d'un axe incliné par rapport à $\vec{B}_0$ de "l'angle magique" $\theta_m = \text{Arc cos} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54.74^\circ$, on parle de M.A.S. : Magic Angle Spinning. Lorsque la fréquence ν_R de rotation du M.A.S. est plus grande

que $2\nu_0\Delta\sigma$, nous verrons que l'anisotropie du déplacement chimique est éliminée comme dans les liquides.

V - R.M.N. DU PROTON : INTERACTIONS DIPOLAIRES HOMONUCLEAIRES

1 - Hamiltonien

L'Hamiltonien dipolaire correspondant à l'interaction magnétique entre 2 noyaux k et l, de spins nucléaires respectifs $\vec{I}$ et $\vec{S}$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{R_{kl}^3} \left\{ \vec{I}^k \cdot \vec{S}^l - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{R}_{kl})(\vec{S} \cdot \vec{R}_{kl})}{R_{kl}^2} \right\} \quad (\text{II-V-1})$$

Notons que l'interaction dipolaire est coaxiale avec l'axe internucléaire $\vec{R}_{kl}$ et qu'elle est indépendante de $\vec{B}_0$. Elle peut être représentée par un tenseur uniaxial de trace nulle dont l'axe principal est suivant $\vec{R}_{kl}$. Cette interaction dipolaire étant proportionnelle à R^{-3} , seuls les spins proches voisins interagissent.

La partie séculaire (forme de raie) de l'interaction dipolaire homonucléaire (spins k et l similaires) s'écrit :

$$\mathcal{H}'_D = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{R_{kl}^3} \left\{ \vec{I}^k \vec{I}^l - 3 I_Z^k I_Z^l \right\} (3 \cos^2 \beta_{kl}^S - 1) \quad (\text{II-V-2})$$

β_{kl}^S est l'angle $(\vec{B}_0, \vec{R}_{kl})$.

Celle non séculaire (ne commutant pas avec l'Hamiltonien Zeeman) correspond aux temps de relaxation (T_{1Z} et $T_{1\rho}$) de cette raie vers l'équilibre.

2 - Expressions du T_{1Z} et $T_{1\rho}$.

Pendant très longtemps, les seules mesures R.M.N. de l'état solide ont concerné le proton (ou plus rarement le fluor). Dans ce cas, le signal est en effet très important et peut être détecté facilement. En R.M.N. du proton les seules interactions sont celles dipolaires homonucléaires proton - proton et les temps de relaxation peuvent s'écrire [3,8] :

$$\frac{1}{T_{1Z}} = \frac{2}{5} \gamma_h^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} \left[J_{kl}^1(\nu_0) + 4 J_{kl}^2(2\nu_0) \right] \quad (\text{II-V-3})$$

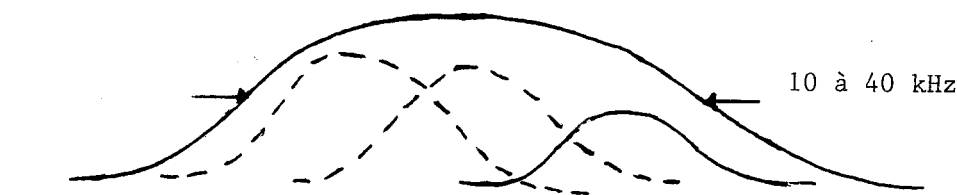
$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{2}{5} \gamma_h^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq l} \left[\frac{3}{2} J_{kl}^0 (2\nu_1) + \frac{5}{2} J_{kl}^1 (\nu_0) + J_{kl}^2 (2\nu_0) \right] \quad (\text{II-V-4})$$

Avec $2\pi\nu_0 = \gamma_h B_0$ et $2\pi\nu_1 = \gamma_h B_1$

Les courbes de T_{1Z} et $T_{1\rho}$ représentées sur la figure (II-9) ont été calculées avec un modèle de diffusion rotationnelle (B.P.P.) [5]. De façon générale en R.M.N., on cherche toujours à mesurer le temps de relaxation le plus court afin de pouvoir négliger l'effet sur la relaxation des autres couplages, des impuretés ou des erreurs expérimentales. De plus, lorsque la fréquence du mouvement analysé est de l'ordre de grandeur de celle de Larmor, il faut mieux mesurer T_{1Z} que $T_{1\rho}$ (plus dangereux expérimentalement). En tenant compte des valeurs de ν_0 (10 à 600 MHz) et de ν_1 (10 à 100 kHz), les mouvements rapides ($> 1\text{MHz}$) doivent être analysés par le T_{1Z} et ceux lents ($< 1\text{MHz}$) par le $T_{1\rho}$.

3 - R.M.N. "large bande" du proton.

Les raies individuelles des différents protons sont très proches les unes des autres car les déplacements chimiques sont très faibles : quelques p.p.m. De plus chaque raie individuelle est très large (de l'ordre de 10 kHz) car les interactions dipolaires proton - proton sont très fortes.



On n'observe donc que l'enveloppe des différentes raies individuelles. Il est donc très difficile en R.M.N. du proton d'obtenir une vue détaillée de la dynamique moléculaire puisqu'à chaque température ne correspond qu'une valeur expérimentale. Ceci est entre autre impossible lorsque les molécules sont déformables. Le seul cas où l'on puisse obtenir un renseignement précis est celui d'une molécule rigide effectuant soit une rotation uniaxiale soit deux mouvements de fréquences très différentes.

a) Tri-éthylènediamine : N - (CH₂ CH₂)₃ - N

Ce composé possède 2 phases solides : une phase ordonnée en dessous de 70°C et une phase plastique cubique de 70°C à 150°C. La molécule de symétrie D_{3h}

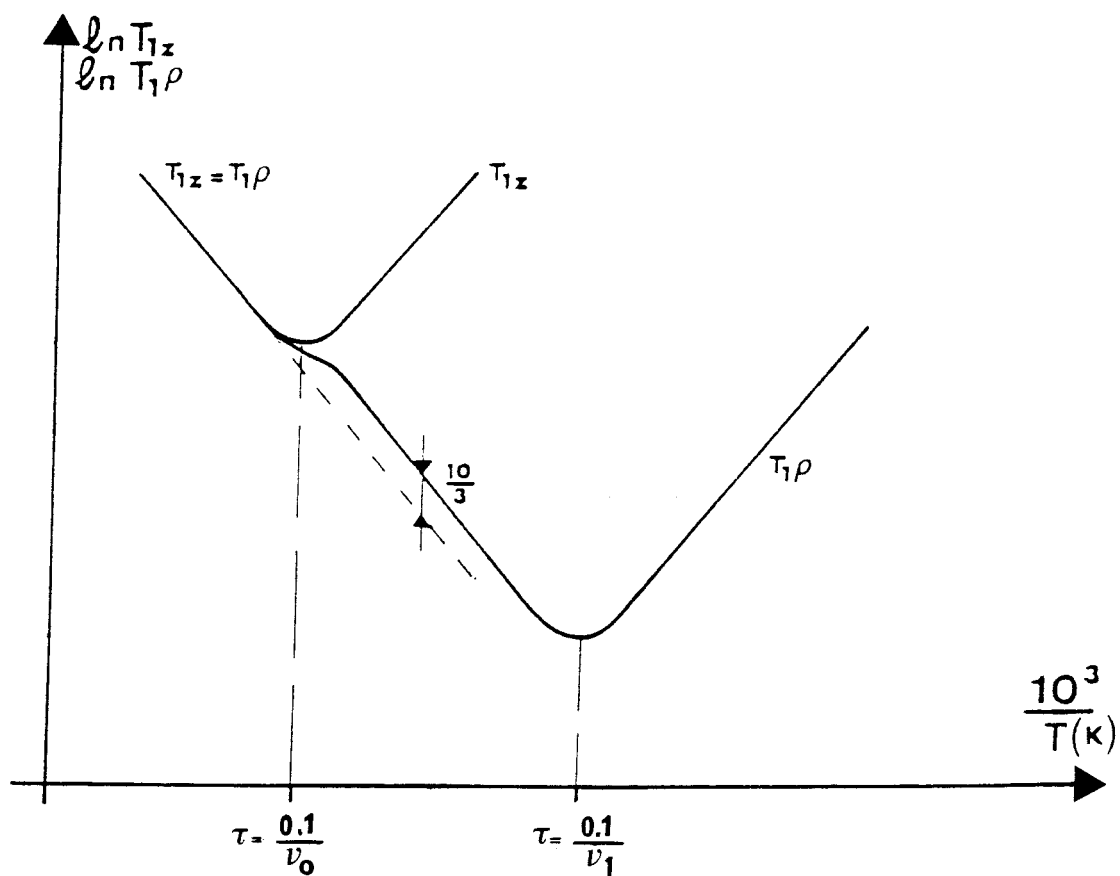


Figure II-9

Temps de relaxation spin-réseau T_{1z} et $T_{1\rho}$ en fonction du temps de corrélation dans le cas d'une réorientation isotrope

possède un axe d'ordre 3 et les seules réorientations possibles dans la phase ordonnée sont donc des rotations uniaxiales d'ordre 3 de temps de résidence τ_{m3} .

A partir du $T_{1\rho}$ mesuré à 100 MHz (figure II-10), nous avons obtenu :

$$\tau_{m3} = 0.59 (3) \exp \left(\frac{4810 (20)}{T} \right) \text{ (fs)} \quad (\text{II-V-5}).$$

b) Cyanoadamantane [9] : $C_{10}H_{15}CN$

A l'état solide ce composé de symétrie C_{3v} peut exister en phase cubique quelque soit la température. Dans ce cas la dynamique est décrite par 2 temps de résidence : τ_{m12} pour la rotation uniaxiale et τ_{c3} pour le basculement de l'axe moléculaire. Suite à un empêchement stérique très important, le basculement de l'axe n'intervient qu'à haute température près de la fusion. Les 2 mouvements étant visibles à des températures très différentes (figure II-11) sont accessibles tous les 2 dans l'affinement :

$$\tau_{m12} = (3,9 \pm .6) 10^{-14} \exp \left(\frac{1206 (37)}{T} \right) \text{ (s)} \quad (\text{II-V-6})$$

$$\tau_{c3} = (3,4 \pm 1.9) 10^{-15} \exp \left(\frac{5470 (200)}{T} \right) \text{ (s)}$$

4 - R.M.N. haute résolution du proton (C.R.A.M.P.S)

Pour distinguer les raies individuelles des protons et non simplement leur enveloppe globale, on doit annuler (si possible) l'influence des couplages dipolaires proton - proton sur les formes de raie. Cette diminution, qui n'affecte pas les temps de relaxation T_1 , peut exister dans 3 cas :

a) Liquides ou solutions

Dans ce cas, les mouvements Browniens moyennent l'hamiltonien séculaire (II-V-2) :

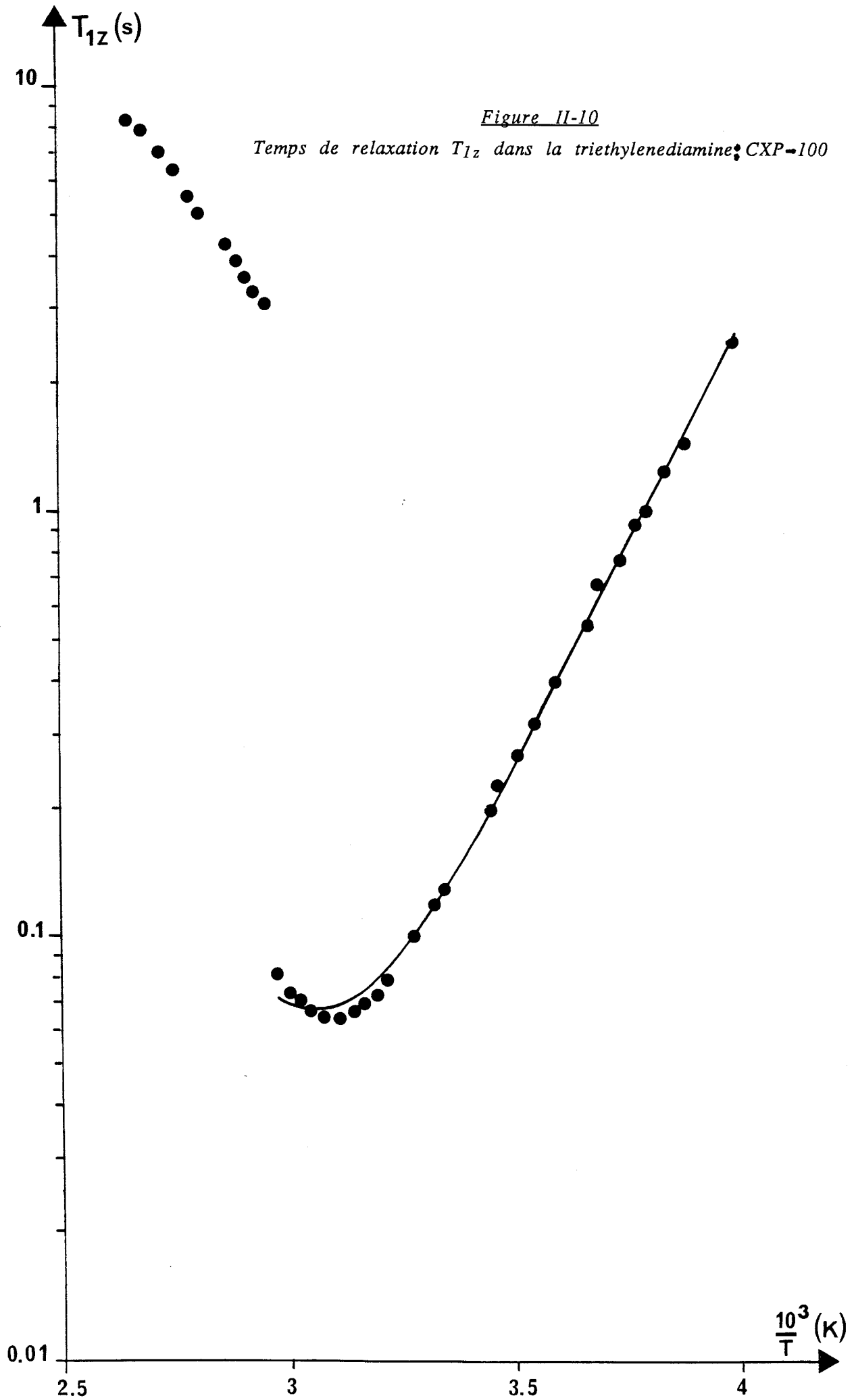
$$\langle 3 \cos^2 \beta_{kl}^S - 1 \rangle = 0 = \mathcal{H}'_D \quad (\text{II-V-7})$$

b) Solides avec M.A.S.

Dans ce cas lorsque l'axe du spinner est incliné d'un angle θ par rapport à $\vec{B}_0$ on montre que [13] :

Figure II-10

Temps de relaxation T_{1z} dans la triethylenediamine; CXP-100



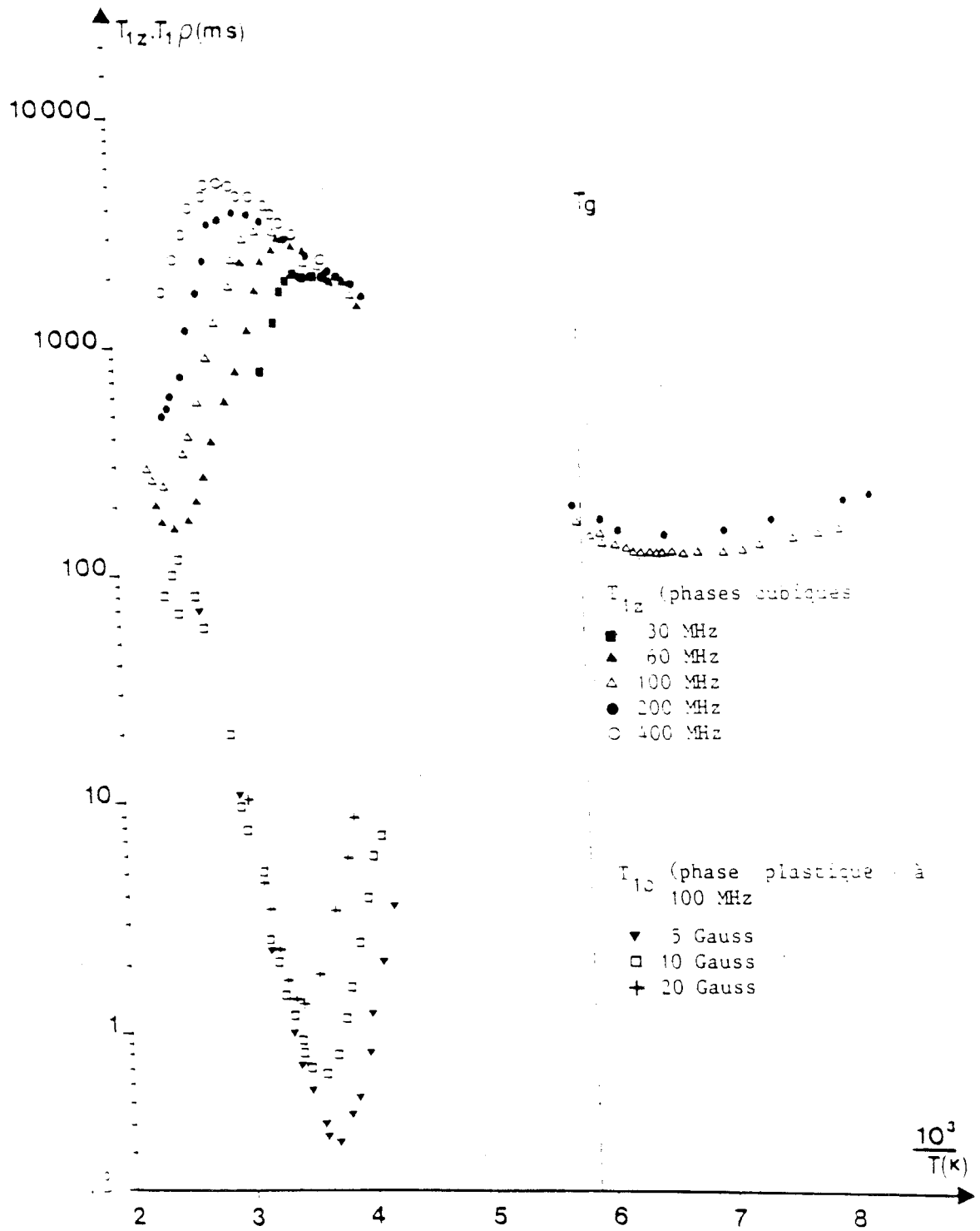


Figure II-11

Temps de relaxation T_{1z} et $T_{1\rho}$ dans le cyanoadamantane solide

$$\mathcal{H}'_D(t) = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2R_{kl}} \{ \vec{I}^k \vec{I}^l - 3 I_Z^k I_Z^l \} \left[(3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \beta_{kl}^R - 1) + 3 [\sin 2 \theta \sin 2 \beta_{kl}^R \cos (2\pi \nu_R t) + \sin^2 \theta \sin^2 \beta_{kl}^R \cos 4 \pi \nu_R t] \right] \quad (\text{II-V-8})$$

β_{kl}^R est l'angle entre $\vec{R}_{kl}$ et l'axe du spinner.

Lorsque la rotation s'effectue à l'angle magique $\theta_m = 54.74^\circ$, avec une fréquence ν_R beaucoup plus grande que la largeur des raies de l'échantillon statique, $\mathcal{H}'_D(t) = 0$. Si ν_R n'est pas suffisante, des "bandes de rotation" séparées de la raie principale par des multiples de ν_R apparaissent. Les éviter est actuellement impossible car la fréquence maximum de cette rotation et la largeur des raies statiques sont du même ordre de grandeur ≈ 10 kHz.

c) Découplage homonucléaire $^1H - ^1H$.

Ce découplage se réalise par une combinaison d'impulsions R.F. qui rendent dépendant du temps les opérateurs de spin [7]. Ces séquences sont de mise en oeuvre très difficile, car elles nécessitent un réglage très précis des phases des impulsions. Les plus connues sont "Wahuhua-4", "MREV-8" et "BR-24" ; le chiffre correspond au nombre d'impulsions par cycle entre 2 échantillonnages du FID. Lorsque les 2 techniques précédentes sont mises en oeuvre simultanément, on parle de technique C.R.A.M.P.S : Combined Rotation And Multiple Pulses Sequence (figure II-12) [12,13].

VI - R.M.N. DU CARBONE : INTERACTIONS DIPOLAIRES HETERO-NUCLEAIRES

Les techniques de R.M.N. haute résolution décrites précédemment (II-V-4) sont très faciles à mettre en oeuvre lorsque le noyau observé a un spin $\frac{1}{2}$, une faible abondance naturelle et un faible γ ; ^{13}C ou ^{29}Si par exemple. C'est ainsi que pour le ^{13}C , l'abondance naturelle est de 1 % et $\gamma_h \approx 4 \gamma_c$. Dans ce cas les interactions dipolaires $^{13}C - ^{13}C$ sont négligeables et les seules interactions à prendre en compte, pour les largeurs de raies comme pour les temps de relaxation, sont celles dipolaires entre les carbones et les noyaux "forts" : très souvent les protons. Dans ce cas la partie séculaire de l'Hamiltonien dipolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}'_D = - \gamma_c \gamma_h \hbar^2 I_Z^C S_Z^H (3 \cos^2 \beta_{CH}^s - 1) / R_{CH}^3 \quad (\text{II-VI-1})$$

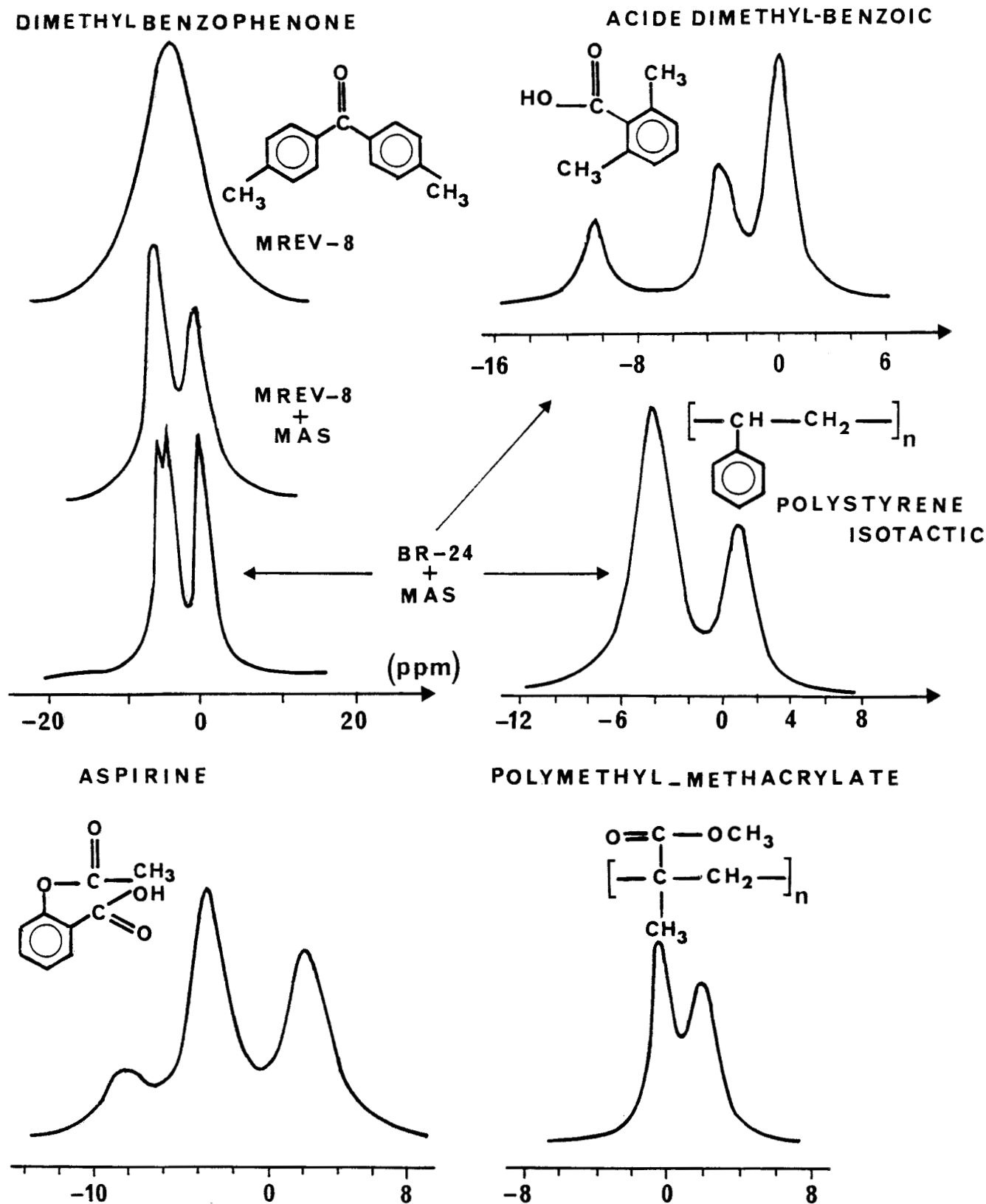


Figure II-12

Combined rotation and multiple pulse sequence (C.R.A.M.P.S.) :

$$\nu_H = 55 \text{ MHz}, \nu_R = 3 \text{ kHz}, \frac{\pi}{2} = 1.7 \mu\text{s}, 0 \text{ ppm} \equiv \text{H}_2\text{O}$$

Ces interactions hétéronucléaires étant plus faibles que celles homonucléaires, les largeurs des raies statiques ne sont de l'ordre que du kHz. La technique M.A.S. est donc alors facilement applicable, car pour les interactions hétéronucléaires il suffit que la vitesse de rotation soit de l'ordre de grandeur de la largeur de raie statique.

De même, le découplage hétéronucléaire est très facile à mettre en oeuvre, car il suffit d'irradier le proton pendant que l'on observe le carbone. Sur l'adamantane $C_{10}H_{16}$, on passe en carbone d'une seule raie de 1020 Hz de large (sans M.A.S. ni découplage) à 2 raies de 2 Hz de largeur : 150 Hz avec découplage, 65 Hz avec MAS, 2 Hz avec MAS + découplage (figure II-13).

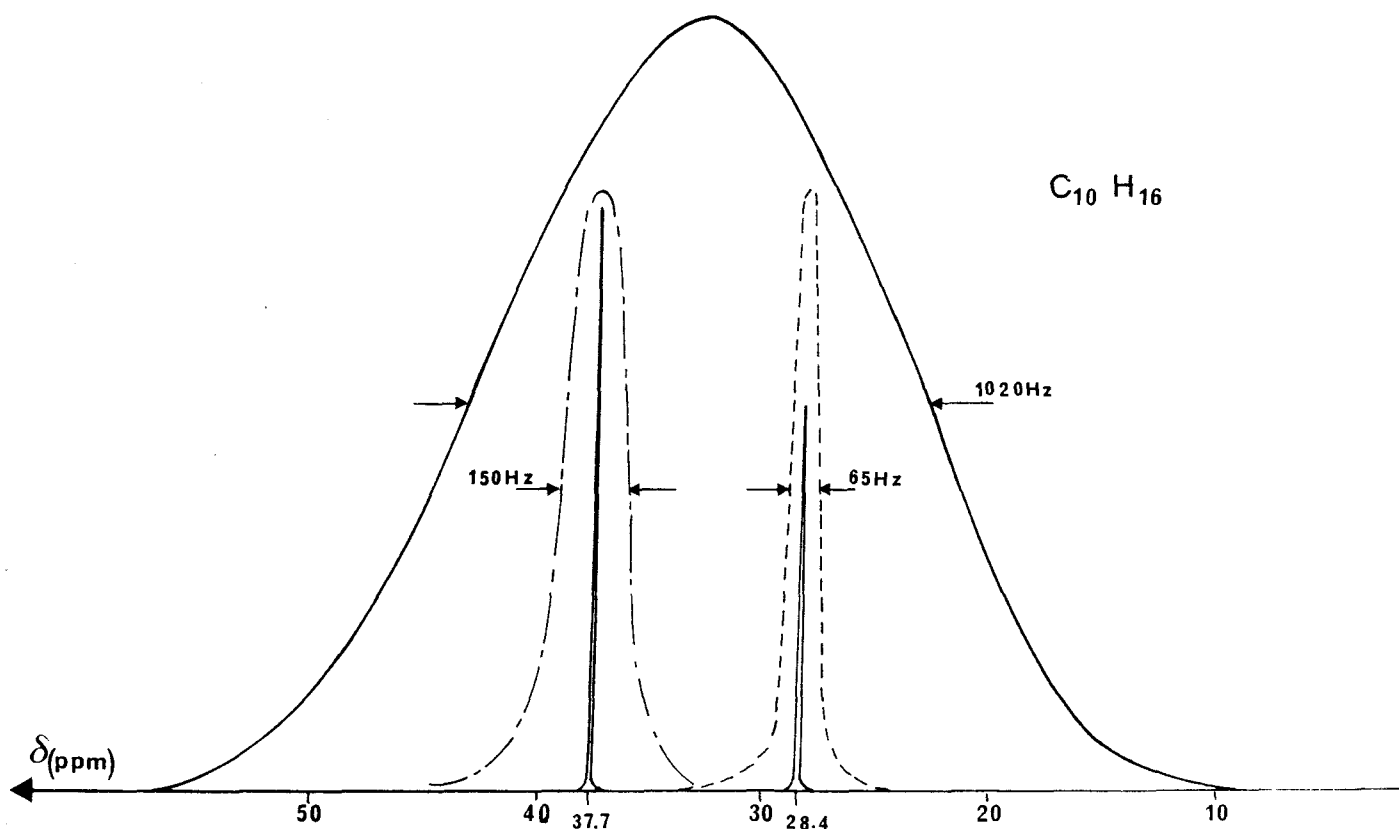


Figure II-13

1 - Relaxations croisées : $^{13}C - ^1H$.

L'étude en R.M.N. d'échantillons composés de 2 types différents d'atomes en interaction dipolaire I et S fait intervenir les phénomènes de relaxations croisées [14]. Ceci signifie que le retour vers l'équilibre des deux types d'aimantations est décrit par un système d'équations différentielles couplées :

$$\frac{\partial M^I}{\partial t} = -\Delta M^I \left(\frac{1}{T_{II}} + \frac{1}{T_{II}^*} \right) - \frac{\Delta M^S}{T_{IS}^*} \quad (II-VI-2)$$

$$\frac{\partial M^S}{\partial t} = - \Delta M^S \left(\frac{1}{T_{SS}} + \frac{1}{T_{SS}^*} \right) - \frac{\Delta M^I}{T_{SI}^*} \quad (\text{II-VI-3})$$

avec $\Delta M(t) = M(t) - M(\infty)$.

Les termes T_{II} et T_{SS} représentent les temps de relaxations classiques homonucléaires et les autres (T^*) sont liés à la prise en compte des relaxations hétéronucléaires dipolaires.

On peut particulariser ce formalisme des relaxations croisées au cas d'interactions dipolaires entre noyaux forts (^1H , ^{19}F) et noyaux "faibles" (petit γ et faible concentration C : ^{29}Si , ^{13}C , ...).

Dans ce cas le système d'équations différentielles précédent se simplifie :

$$\frac{\partial M^H}{\partial t} \# - \frac{\Delta M^H}{T_{HH}} \quad (\text{II-VI-4})$$

$$\frac{\partial M^C}{\partial t} \# - \frac{\Delta M^C}{T_{CC}^*} \quad (\text{II-VI-5})$$

La relaxation des protons est insensible à la présence ou non de carbones.

2 - Effet NOE [15]

Lorsque l'on irradie le proton, on annule "de force" son aimantation et l'équation (II-VI-4) n'est plus valable :

$$\Delta M_Z^H = - M_Z^H(\infty) = - \frac{\gamma_h}{\gamma_c} \cdot \frac{C_h}{C_c} \cdot M_Z^C(\infty) \quad (\text{II-VI-6})$$

Considérons l'équation relative aux carbones :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_Z^C}{\partial t} \# \frac{\gamma_h}{\gamma_c} \cdot \frac{C_h}{C_c} \frac{M_Z^C}{T_{CH}^*} - \frac{M_Z^C(t) - M_Z^C(\infty)}{T_{CC}^*} \\ \Rightarrow M_Z^C(t) = M_Z^C(\infty) [1 + \eta_N] + B \exp\left(\frac{-t}{T_{CC}^*}\right) \end{aligned} \quad (\text{II-VI-7})$$

La valeur de pseudo-équilibre ($t = \infty$) est $(1 + \eta_N)$ plus importante que sans découplage du proton. C'est l'effet NOE (Nuclear Overhauser Effect). η_N dépend de T_{CH}^* et T_{CC}^* et peut varier de 0 à $\gamma_h/2\gamma_c = 2$ (lorsque les mouvements sont très rapides $\omega\tau \ll 1$). Dans ce dernier cas, on multiplie donc par 3 l'aimantation de pseudo-équilibre, ce qui divise par 9 le nombre de F.I.D. à

accumuler pour obtenir le même rapport signal / bruit. B dépend des conditions initiales.

On constate que dans tous les cas (découplage ou non des protons), le temps de relaxation des carbones est T_{CC}^* (équations (II-VI-5) et (II-VI-7)).

3 - Polarisation croisée [16] :

Lorsque l'on veut en R.M.N. observer dans de bonnes conditions un spectre, 3 types de problèmes se posent :

- * l'observation de raies individuelles grâce au M.A.S. et au découplage (II-V-4).

- * l'accroissement du signal pour les noyaux à faible concentration naturelle (^{13}C , ^{29}Si). Ceci peut être réalisé grâce au NOE.

- * le temps d'attente entre 2 scans. En effet, lorsque le noyau observé est à faible concentration, le signal n'est observable qu'après accumulation de nombreux scans. Le temps pris par l'enregistrement est donc proportionnel au temps de retour à l'équilibre entre 2 scans. Normalement ce temps d'attente doit être au moins égal à $5T_{1z,cc}^*$ ce qui le rend souvent très long. Cette difficulté a été résolue grâce à la technique de transfert de polarisation du proton vers le carbone (Cross polarisation). Ce transfert effectué dans les référentiels tournants est obtenu en utilisant la séquence suivante :

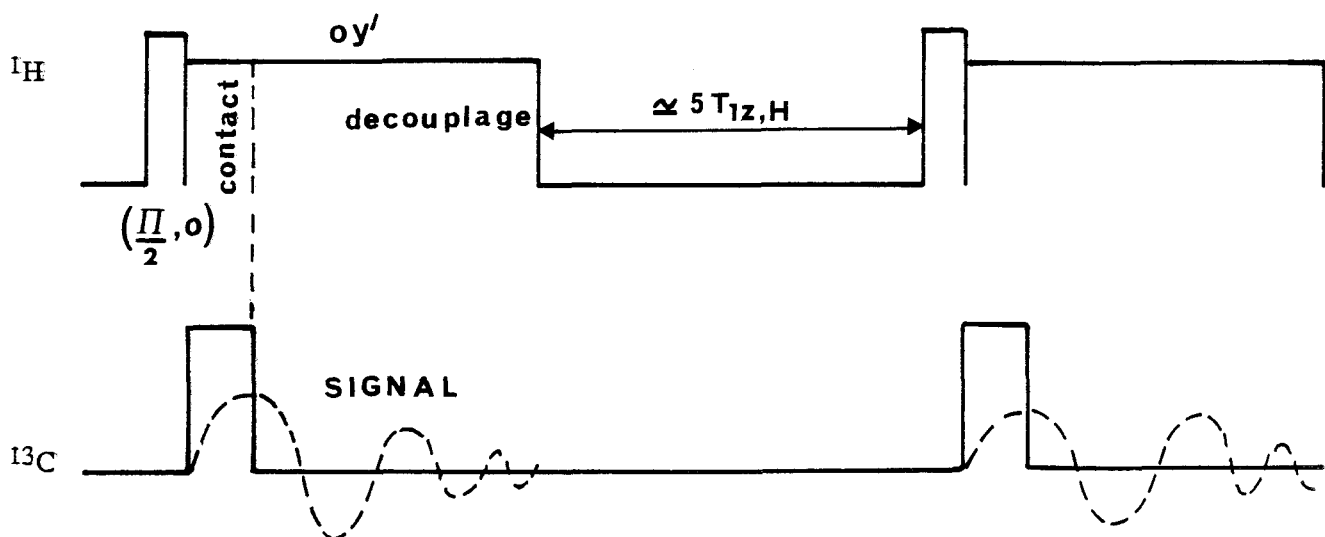


Figure II-14

Une impulsion $(\pi/2, 0)$ amène tout d'abord sur oy' l'aimantation des protons. Celle-ci y est ensuite bloquée par déphasage de 90° du champ R.F. Une impulsion R.F. est alors envoyée sur le carbone et son amplitude respecte la condition de Hartmann-Hann :

$$\gamma_h B_{1h} = \gamma_c B_{1c} \quad (\text{II-VI-8})$$

Cette condition signifie que dans leurs repères tournants respectifs, les niveaux d'énergie des protons et carbones sont équidistants. Ceci permet un transfert rapide de l'aimantation importante des protons vers les carbones. L'aimantation des carbones atteint alors une valeur $\gamma_h/\gamma_c (\cong 4)$ fois plus importante que celle d'équilibre usuel. Le temps d'attente est alors de l'ordre de $5T_{1z,hh}$ qui peut être beaucoup plus court que $5T_{1z,cc}^*$.

La technique de Cross-polarisation permet donc un gain de signal (comme le NOE) et un gain de temps ($T_{1z,cc}^*/T_{1z,hh}$). Cependant, la condition de Hartmann-Hann nécessite un réglage très précis des gains des amplis R.F.

4 - Mouvements rapides en $^{13}\text{C} : T_{1Z}$

Comme nous l'avons vu, les mouvements rapides ($\nu > 1 \text{ MHz}$) doivent être analysés à l'aide du T_{1Z} et les seules interactions à prendre en compte sont celles dipolaires proton - carbone [17] :

$$\frac{1}{T_{1Z}} = \frac{1}{T_{1Z,CC}^*} = \frac{3}{10} \hbar^2 \gamma_c^2 \gamma_h^2 \sum_{\substack{k \in C \\ l \in H}} \left[\frac{1}{3} J_{kl}^0(\nu_h - \nu_c) + J_{kl}^1(\nu_c) + 2 J_{kl}^2(\nu_h + \nu_c) \right]$$

(II-VI-9)

Les expressions (II-III-7) et (II-III-9) de J font intervenir les distances carbone - proton à la puissance -6. Les interactions dipolaires que ressent un carbone ne proviennent que des hydrogènes proches voisins. Lorsque l'on se souvient qu'une liaison C - H est très courte (1.07 Å) on comprend pourquoi la relaxation des divers carbones d'un échantillon permet d'accéder directement à la dynamique des diverses liaisons C - H. La mesure des temps de relaxation T_{1Z} de tous les différents carbones contenus dans une molécule fournit donc des sondes microscopiques incomparables pour l'analyse des mouvements rapides des divers liaisons C - H (ou C - F) comme celle des méthyles CH_3 par exemple. Cette technique est depuis peu utilisable avec l'arrivée sur le marché de M.A.S. fonctionnant à température variable (150°K à 400°K).

5 - Mouvements lents en $^{13}\text{C} : T_{1\rho}$

Les mouvements lents des liaisons C - H (reptation des chaînes polymériques) peuvent à priori être analysés à l'aide du $T_{1\rho}$ [18] :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_{1\rho,CC}^*} = \frac{\hbar^2}{20} \gamma_c^2 \gamma_h^2 \sum_{\substack{k \in C \\ l \in H}} & \left[J_{kl}^0(\nu_h - \nu_c) + 3 J_{kl}^1(\nu_c) \right. \\ & \left. + 4 J_{kl}^0(\nu_1) + 6 J_{kl}^1(\nu_h) + 6 J_{kl}^2(\nu_h + \nu_c) \right] \end{aligned} \quad (\text{II-VI-10})$$

On peut cependant montrer [19] qu'une relaxation supplémentaire des carbones intervient par l'intermédiaire du réservoir dipolaire des protons. Celle liée aux mouvements moléculaires lents n'étant visible qu'aux champs de blocage $\vec{B}_1$ très intenses (figure II-15) n'est souvent pas accessible expérimentalement pour ne pas détériorer l'émetteur R.F. du carbone.

Cette limitation expérimentale nous empêche donc d'obtenir une sonde microscopique sensible aux mouvements lents (1 à 1000 kHz) des liaisons C - H ; la R.M.N. du proton n'apportant pas de vue microscopique à l'état solide.

Afin de contourner cette limite, nous pouvons deutérer ces liaisons C - H afin d'analyser la relaxation du deutérium. Ce noyau, de spin $I = 1$, présente des raies dont la largeur (de l'ordre de 100 kHz) est liée aux interactions quadrupolaires. L'analyse de la forme de cette raie doit donc permettre d'accéder aux mouvements lents des liaisons C - D.

Dans ce but, il sera nécessaire de mettre au point les techniques expérimentales et les formalismes correspondant aux noyaux quadrupolaires (de spin $I > \frac{1}{2}$) de façon générale et aux spins entiers en particulier.

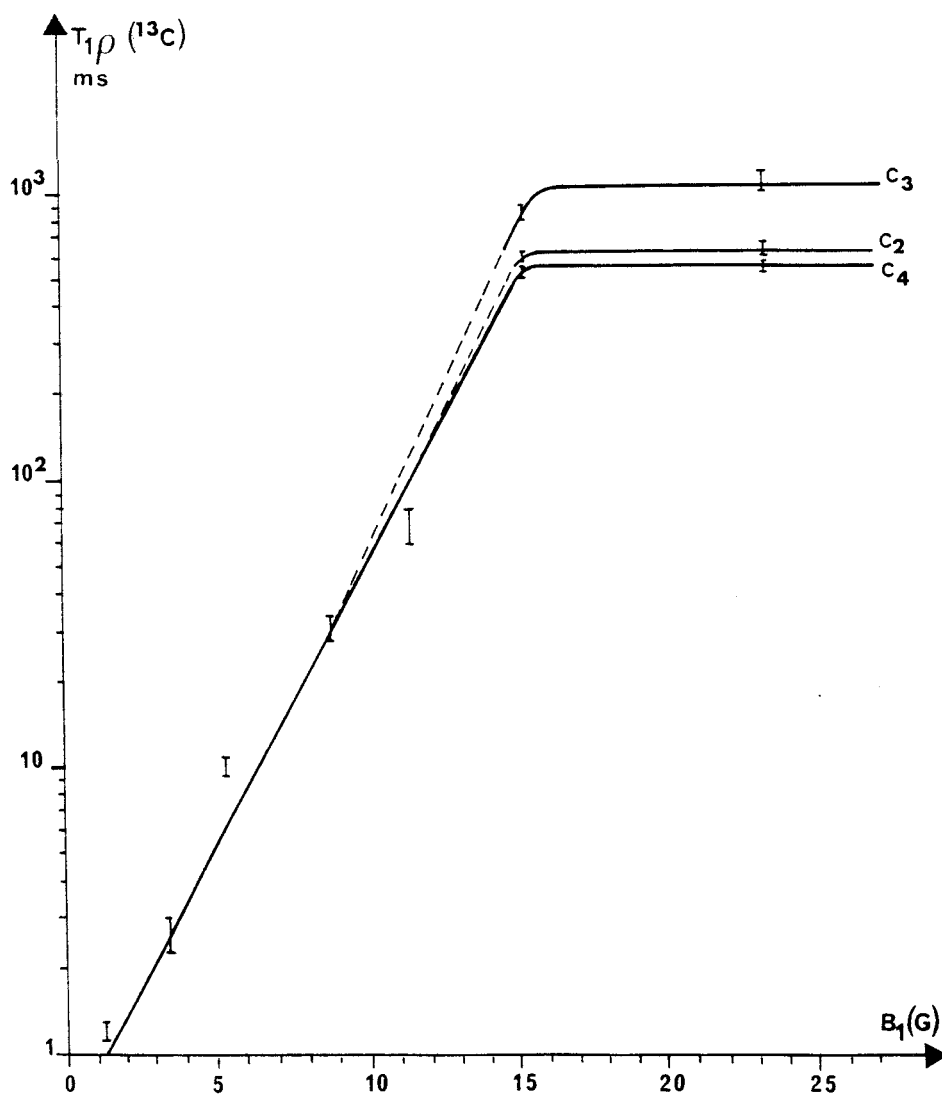


Figure II-15

Mesure de $T_{1\rho}^C$ sur le fluoroadamantane ($C_{10}H_{15}F$)

en fonction du champ B_1 (Gauss) pour trois carbones différents

CHAPITRE III

INTERACTION
QUADRUPOLAIRE ELECTRIQUE

I - EFFET QUADRUPOLAIRE

- 1) Interaction quadrupolaire
- 2) Energie et Hamiltonien des noyaux quadrupolaires
 - a) *Traitement classique*
 - b) *Traitement quantique*

II - SPECTRES QUADRUPOLAIRES ET DE C.S.A. EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE

III - SPECTRE D'UN ECHANTILLON STATIQUE EN PRESENCE D'INTERACTION QUADRUPOLAIRE

- 1) Monocristal
- 2) Echantillon de poudre : transition non-centrale ($m \neq \pm 1/2$)

IV - INTERACTION QUADRUPOLAIRE OBSERVEE AVEC UN M.A.S. DE VITESSE DE ROTATION "INFINIE"

- 1) Transition non-centrale
- 2) Transition centrale
- 3) Perturbation au 3ème ordre

V - VITESSE DE ROTATION FINIE : APPARITION DES BANDES DE ROTATIONS

- 1) Notion de vitesse de rotation finie ou "infinie"
- 2) Calcul des bandes de rotation
 - a) *Monocristal (raie de rotation)*
 - b) *Moyenne de poudre (bande de rotation)*

VI - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN SPECTROMETRE A IMPULSION

- 1) Liquide ou cristal cubique : $\tilde{\nu}_Q \ll \nu_1$
- 2) Transition centrale des spins semi-entiers
 - a) $\tilde{\nu}_Q \gg \nu_1$
 - b) $\tilde{\nu}_Q \cong \nu_1$
- 3) Transition non centrale

I - EFFET QUADRUPOLAIRE

1) Interaction quadrupolaire

Tout noyau atomique est caractérisé par :

- * un nombre atomique Z
- * une masse atomique A
- * un spin I dont la valeur entière ou demi-entière dépend de A et Z

	Z impair	Z pair
A impair	I demi-entier	I demi-entier
A pair	I entier	I nul

Tableau III-1

Les noyaux de spin $I > 1/2$ possèdent (en plus de leur moment dipolaire magnétique) un moment quadrupolaire électrique lié à la dissymétrie des charges électriques les composant. Ces noyaux sont appelés "noyaux quadrupolaires". Parmi ces noyaux, qui composent la majorité (77 %) des éléments de la table périodique, on peut distinguer 2 catégories (Tableau III-2) :

- * Les noyaux à spin semi-entier qui sont majoritaires.
- * Les noyaux à spin entier très minoritaires.

Spin semi-entier	3/2	^{11}B , ^{23}Na , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{61}Ni , ^{63}Cu , ...
	5/2	^{25}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{55}Mn , ^{67}Zn , ^{85}Rb , ^{95}Mo , ^{127}I , ...
	7/2	^{43}Ca , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{59}Co , ^{123}Sb , ^{133}Co , ...
	9/2	^{73}Ge , ^{209}Bi , ...
Spin entier	1	^2D , ^6Li , ^{14}N
	3	^{10}Bo
	5	^{138}La
	6	^{50}V

Tableau III-2

Contrairement aux noyaux de spin $I = 1/2$, le spectre RMN de ces éléments contient plusieurs transitions dont les fréquences sont déterminées non seulement par l'interaction entre le moment magnétique dipolaire du noyau et $\vec{B}_0$ mais aussi par l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique qu'il subit. Ce gradient, lié aux charges électriques proches du noyau, varie beaucoup pour un même composé suivant l'état dans lequel il se trouve.

L'étude en RMN des noyaux quadrupolaires fournit donc une sonde locale incomparable pour l'analyse des transitions de phase commensurables ou non.

2) Energie et Hamiltonien des noyaux quadrupolaires

a) Traitement classique

L'énergie d'interaction E d'un noyau possédant une distribution de charges de densité $\rho(\vec{r})$ soumis à un potentiel $\mathcal{V}(\vec{r})$ correspond à une intégrale sur tout le volume du noyau [24] :

$$E = \int_{\text{noyau}} \mathcal{V}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III-I-1})$$

Le volume du noyau étant infiniment petit par rapport à celui des distributions de charges, on peut développer $\mathcal{V}$ en série de Taylor par rapport au centre de gravité du noyau. On obtient donc une série de contributions d'énergies.

Le premier terme représentant l'énergie du noyau, considéré comme une charge ponctuelle (monopole), affecte identiquement tous les niveaux d'énergie et n'intervient pas en RMN.

Le second terme lié au moment dipolaire électrique s'annule du fait de la symétrie du noyau.

Le troisième terme décrit l'interaction du moment quadrupolaire avec le gradient de champ électrique.

Les termes de degré plus élevé (octopolaire principalement) sont certainement négligeables, car leurs effets n'ont jamais été mis en évidence. Nous nous limiterons donc exclusivement à l'interaction quadrupolaire :

$$E = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i \partial X_j} Q_{ij} \quad (\text{III-I-2})$$

$\bar{Q}$ et $\bar{V}$ représentent les tenseurs d'ordre 2 symétriques quadrupolaires et de gradient de champs électriques. Dans son référentiel d'axes principaux (P.A.S.), $\bar{V}$ est diagonal :

$$\begin{vmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{vmatrix} = e.q \begin{vmatrix} \frac{-1+\eta Q}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1-\eta Q}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

D'après la loi de Laplace, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ et deux paramètres seulement caractérisent $\bar{V}$. En prenant la convention $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ce sont :

$$e.q = V_{zz} \text{ et } \eta Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{III-I-3})$$

Le paramètre d'asymétrie ηQ est compris entre 0 et 1 inclus.

b) Traitement quantique

L'équation (III-I-2) peut être quantifiée par le théorème de Wigner-Eckart, ce qui permet d'obtenir l'Hamiltonien quadrupolaire indépendant du référentiel considéré (d'axes x,y,z) [2,20] :

$$\hbar \mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j}^{x,y,z} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (\hat{l}_i \hat{l}_j + \hat{l}_j \hat{l}_i) - \delta_{ij} \hat{l}^2 \right] \quad (\text{III-I-4})$$

Q mesure l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges électriques :

$$Q = \int (3z^2 - r^2) \rho(r) dr \quad (\text{III-I-5})$$

Dans le référentiel d'axes propres (P.A.S.), on peut écrire :

$$\hbar \mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{l}_z^2 - \hat{l}^2 + \eta Q (\hat{l}_x^2 - \hat{l}_y^2) \right] \quad (\text{III-I-6})$$

Ceci permet de définir deux paramètres :

* la constante quadrupolaire : $C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$ (III-I-7)

* la fréquence quadrupolaire : $\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$ (III-I-8)

Il est très important de noter que de nombreuses définitions différentes de ν_Q existent, alors que celle de C_Q est unique.

II - SPECTRES QUADRUPOLAIRES ET DE C.S.A. EN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE

L'Hamiltonien total ($\mathcal{H}_t$) décrivant l'évolution du système de spins dans un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ est composé de 4 contributions ; Zeeman ($\mathcal{H}_Z$), quadrupolaire ($\mathcal{H}_Q$), C.S.A. ($\mathcal{H}_G$) et dipolaire ($\mathcal{H}_D$) :

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_D \quad (\text{III-II-1})$$

Presque toujours, l'interaction dipolaire homonucléaire des noyaux de spin supérieur à 1/2 est petite par rapport à celle quadrupolaire. Comme de plus, on peut annuler par découplage hétéronucléaire, celle dipolaire avec les noyaux forts (souvent les protons), on peut négliger $\mathcal{H}_D$ et l'Hamiltonien total ne concerne plus qu'un seul atome à la fois. Très souvent, avec les spectromètres modernes, les interactions quadrupolaires et de C.S.A. sont très faibles par rapport à celle Zeeman; les valeurs typiques de ν_0 et ν_Q sont respectivement de l'ordre de 10^8 et 10^6 Hz. Une théorie de perturbation peut donc être utilisée, dans laquelle nous supposons toujours l'ordre suivant :

$$|\mathcal{H}_Z| \gg |\mathcal{H}_Q| \gg |\mathcal{H}_G| \quad (\text{III-II-2})$$

La rotation lente de l'échantillon à la fréquence ν_R ($\cong 10^3$ Hz) autour d'un axe incliné de θ par rapport à $\vec{B}_0$ peut donc être considérée comme un paramètre additionnel et une théorie de perturbation indépendante du temps peut être utilisée dans les calculs. Ceux-ci sont grandement facilités en utilisant un Hamiltonien effectif (moyenné sur une période de Larmor) dont la partie séculaire (qui commute avec $\hat{I}_Z$) peut être réduite à 3 termes :

$$\langle \mathcal{H}'_{\text{eff}} \rangle = \langle \mathcal{H}'_{\sigma} \rangle + \langle \mathcal{H}'_Q \rangle + \langle \mathcal{H}''_Q \rangle \quad (\text{III-II-3})$$

L'Hamiltonien $\langle \mathcal{H}'^P \rangle$ correspondant à la perturbation d'ordre P par rapport à $\mathcal{H}_Z$ peut s'écrire [21] :

$$\langle \mathcal{H}'_{\sigma} \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} v_0^{\sigma} \hat{I}_z \quad (\text{III-II-4})$$

$$\langle \mathcal{H}'_Q \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} v_0^Q [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2] \quad (\text{III-II-5})$$

$$\langle \mathcal{H}''_Q \rangle = \frac{-2\hat{I}_z}{\hbar v_0} \left\{ v_1^Q v_1^Q [4\hat{I}^2 - 8\hat{I}_z^2 - 1] + v_2^Q v_2^Q [2\hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 - 1] \right\} \quad (\text{III-II-6})$$

Les termes V_j^{λ} sont exprimés à partir des matrices de Wigner d'ordre 2 comme fonctions des valeurs propres ρ_j^{λ} du tenseur d'interaction λ (Q ou σ) :

$$V_j^{\lambda} = \hbar \sum_m D_{mj}^2(2\pi v_{Rt}, \theta, 0) \sum_n D_{nm}^2(\alpha_R^{\lambda}, \beta_R^{\lambda}, \gamma_R^{\lambda}) \rho_n^{\lambda} \quad (\text{III-II-7})$$

$$\rho_0^{\sigma} = \sqrt{\frac{2}{3}} \Delta\sigma v_0 ; \quad \rho_2^{\sigma} = \rho_{-2}^{\sigma} = \frac{\eta_{\sigma}}{3} \Delta\sigma v_0$$

$$\rho_0^Q = \frac{v_Q}{2\sqrt{6}} ; \quad \rho_2^Q = \rho_{-2}^Q = \eta_Q v_Q / 12 \quad (\text{III-II-8})$$

Les paramètres d'asymétrie η_{σ} et η_Q se réfèrent aux tenseur de déplacement chimique et d'interaction quadrupolaire respectivement. Lorsque nous parlerons d'interaction quadrupolaire exclusivement, pour simplifier la notation, nous écrirons η . Les angles d'Euler $\alpha_R^{\lambda}, \beta_R^{\lambda}, \gamma_R^{\lambda}$ (ou $2\pi v_{Rt}, \theta, 0$) expriment l'orientation du repère du spinner (R $\equiv$ Rotor) (ou du laboratoire) dans le système d'axes principaux du tenseur d'interaction λ (ou du spinner).

Le passage d'un référentiel à un autre peut être résumé comme suit :

$$\text{P.A.S.}(\lambda) \xrightarrow{\alpha_R^{\lambda}, \beta_R^{\lambda}, \gamma_R^{\lambda}} \text{R.A.S.} \xrightarrow{2\pi v_{Rt}, \theta, 0} \text{L.A.B.}$$

P.A.S. (λ) : Principal Axes System du tenseur d'interaction λ

R.A.S. : Rotating Axes System

L.A.B. : Référentiel du Laboratoire.

Pour un monocristal en rotation, la fréquence instantanée correspondant à la résonance entre les transitions m et $m-1$ s'écrit [27] :

$$\begin{aligned}
 \nu_{m,m-1}(t) &= \langle m | \mathcal{H}'_{\text{eff}} | m \rangle - \langle m-1 | \mathcal{H}'_{\text{eff}} | m-1 \rangle \\
 &= \nu_{m,m-1} + \nu_R \sum_{\lambda} \sum_{n=1}^{Q,\sigma} n [\bar{A}_n^{\lambda} \cos n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\lambda}) + \bar{B}_n^{\lambda} \sin n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\lambda})]
 \end{aligned}
 \tag{III-II-9}$$

Les termes $\bar{A}_n^{\lambda}$ et $\bar{B}_n^{\lambda}$ sont obtenus, soit au 1er ordre pour le C.S.A. ($\bar{A}_n^{\sigma}$ et $\bar{B}_n^{\sigma}$) soit au second ordre pour le quadrupolaire ($\bar{A}_n^Q + \bar{A}_n^Q$ et $\bar{B}_n^Q + \bar{B}_n^Q$).

Les termes correspondant à $n=3$ et 4 n'existent qu'au second ordre donc pour l'interaction quadrupolaire : $\bar{A}_3^Q = \bar{A}_4^Q = \bar{B}_3^Q = \bar{B}_4^Q = 0$.

Les formules donnant les termes $\bar{A}_n^{\lambda}$, $\bar{B}_n^{\lambda}$ et $\nu_{m,m-1}$ sont reportées dans l'Annexe I. L'équation (III-II-9) de modulation de fréquence correspond à des raies de résonance périodiques espacées tous les ν_R à $\nu_{m,m-1} + N\nu_R$. La raie à $N = 0$ est appelée raie centrale (center-line) et les autres : raies latérales ou de rotation (side-lines).

III - SPECTRE D'UN ECHANTILLON STATIQUE EN PRESENCE D'INTERACTION QUADRUPOLAIRE

1) Monocristal

Lorsque l'échantillon est un cristal statique sans rotation, la fréquence de résonance obtenue par calcul de perturbation au 1er ordre (ν') pour une transition non-centrale s'écrit :

$$\nu'_{m,m-1} = \frac{\nu_Q}{4} (1-2m) [3 \cos^2 \beta_S - 1 + \eta \sin^2 \beta_S \cos 2\alpha_S]
 \tag{III-III-1}$$

$$\nu'_{\bar{Q}} = \frac{\nu_Q(1-2m)}{4} [3 \cos^2 \beta_R - 1 + \eta \cos 2\alpha_R \sin^2 \beta_R] (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \theta = 0 \Rightarrow \nu'_{m,m-1}$$

On constate que cette équation s'annule pour la transition centrale ($\pm 1/2$) d'un spin semi-entier. Pour cette transition, il faut donc poursuivre le calcul au 2ème ordre (ν'') :

$$\nu''_{\pm 1/2} = \frac{a}{144} [A \cos^4 \beta_S + B \cos^2 \beta_S + C] = \frac{a}{144} [A \sin^4 \beta_S - (2A+B) \sin^2 \beta_S + 4\eta^2]
 \tag{III-III-2}$$

Lorsque le gradient de champ électrique est uniaxial, cette expression se simplifie :

$$v''_{\pm 1/2} (\eta=0) = \frac{a}{16} (1-\cos^2 \beta_S) (1-9\cos^2 \beta_S) \quad (\text{III-III-3})$$

Avec :

$$\begin{aligned} A(\alpha_S) &= 9(3-\eta \cos 2\alpha_S)^2 \\ B(\alpha_S) &= 12\eta^2 - 90 + 48\eta \cos 2\alpha_S - 18\eta^2 \cos^2 2\alpha_S \\ C(\alpha_S) &= 9 - 8\eta^2 + 6\eta \cos 2\alpha_S + 9\eta^2 \cos^2 2\alpha_S \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} 2A+B = 12(6+\eta^2-5\eta \cos 2\alpha_S)$$

$$a = \frac{v_Q^2}{v_0} [I(I+1) - 3/4] \quad (\text{III-III-4})$$

Les angles polaires (β_S, α_S) ($S \equiv \text{static}$) expriment l'orientation de $\vec{B}_0$ dans le système d'axes principaux (P.A.S.) du tenseur de gradient de champ électrique.

Pour illustrer les formules (III-III-1) et (III-III-2), nous avons représenté pour un spin $I = 3/2$ sur la Figure (III-1), les niveaux d'énergie dans le repère du laboratoire et dans celui tournant ainsi que les spectres de raies correspondant.

Sans interaction quadrupolaire, les niveaux d'énergie sont équidistants tous les $h\nu_0$. Il n'existe donc qu'une seule raie de résonance à ν_0 comme pour un spin $1/2$. L'interaction quadrupolaire fait varier tous les niveaux d'énergie et $2I$ raies sont observables. Au 1er ordre, toutes les fréquences des raies bougent de l'ordre de ν_Q sauf celle centrale ($\pm 1/2$) qui ne varie qu'au 2ème ordre et d'environ ν_Q^2/ν_0 . Sur un échantillon de poudre, la bande correspondante sera donc beaucoup plus étroite que celles des autres transitions et très souvent la seule observable.

Lorsque l'échantillon est en rotation autour de $\vec{B}_0$ ($\theta=0$), nous montrerons (Annexe I) que les formules précédentes sont toujours applicables : les termes de modulation $(\bar{A}_n^\lambda \text{ et } \bar{B}_n^\lambda)$ s'annulent et $\nu_{m,m-1}$ est identique pour un échantillon statique ou en rotation ($\theta=0$). Cette propriété est très souvent utilisée pour homogénéiser le champ magnétique dans les échantillons liquides.

2 - Echantillon de poudre : transition non centrale ($\neq \pm 1/2$)

Lorsque l'on analyse un échantillon de poudre, il faut utiliser les expressions (III-III-1) et (III-III-2) pour toutes les orientations (α_S, β_S) de $\vec{B}_0$ dans

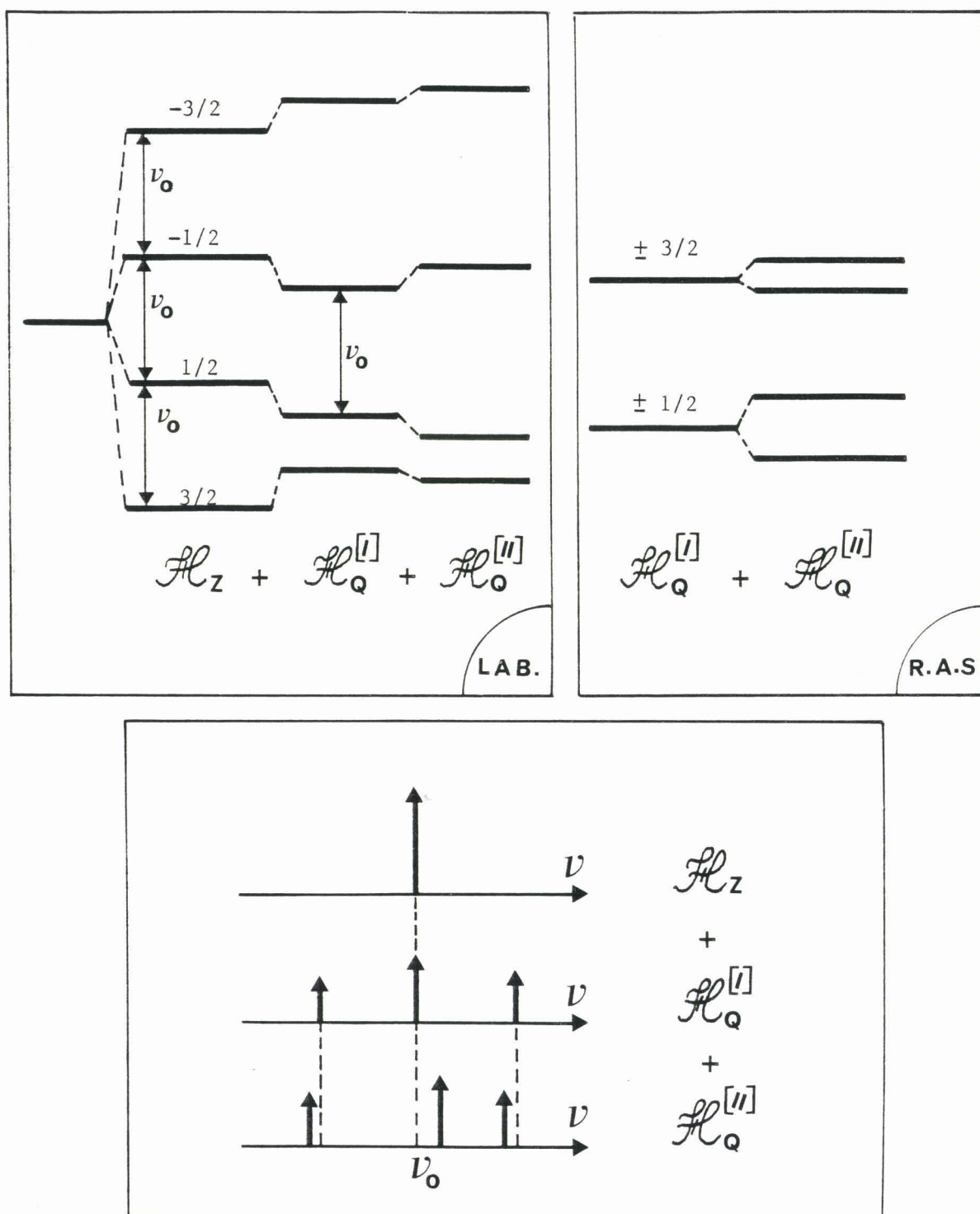


Figure III-1

Niveaux d'énergie et spectre d'un spin $I = 3/2$

les divers cristallites. La Figure (III-2) représente les spectres de poudre calculés pour une transition non centrale ou pour 2 transitions symétriques (m,m-1) et (1-m,-m) ceci pour plusieurs valeurs de η .

La largeur totale ($\Delta v'_{TS}$) ainsi que l'intervalle entre les 2 pics ($\Delta v'_{PS}$) correspondant à ces 2 transitions symétriques ont pour valeurs :

$$\Delta v'_{TS} = |1-2m| v_Q \text{ et } \Delta v'_{PS} = \frac{1-\eta}{2} \Delta v'_{TS} \quad (\text{III-III-5})$$

Lorsque $\eta = 0$, l'intervalle entre 2 pics consécutifs, y compris la transition centrale, est égal à $\frac{v_Q}{2}$ (Figures III-3).

IV - INTERACTION QUADRUPOLAIRE OBSERVEE AVEC UN M.A.S. DE VITESSE DE ROTATION "INFINIE"

1 - Transition non centrale

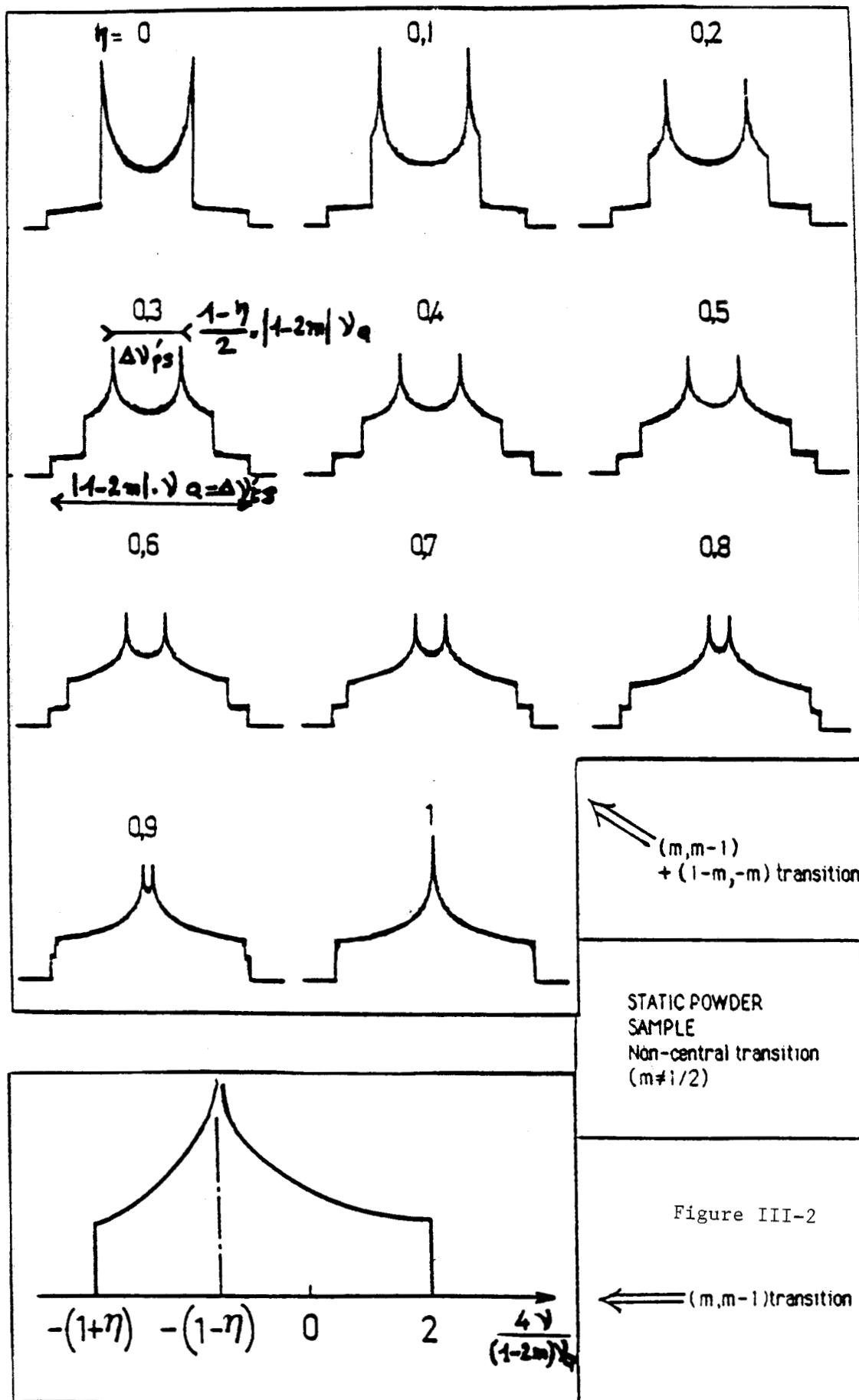
La variation des fréquences d'absorption correspondant aux interactions dipolaires, quadrupolaires et de C.S.A. est toujours proportionnelle à $(3\cos^2\theta-1)$ au premier ordre du calcul de perturbation. Cette caractéristique suggère de faire tourner le rotor à l'angle magique (M.A.S. : $\theta_m = 54.74^\circ$) afin d'annuler les variations fréquentielles correspondantes. Lorsque la vitesse de rotation v_R est "infinie", la courbe d'absorption correspondant à une transition non centrale apparaîtra donc comme une raie très fine même sur un échantillon de poudre. Nous reviendrons plus loin sur cette notion de vitesse "infinie".

2 - Transition centrale

Lorsque le calcul de perturbation est effectué au 2ème ordre, ce qui est obligatoire pour la transition centrale $\pm 1/2$, les variations fréquentielles (Hamiltonien séculaire) ne s'annulent plus. C'est ainsi que pour la transition centrale d'une interaction quadrupolaire soumise à une rotation du M.A.S. de vitesse "infinie", on obtient :

$$v''_{\pm 1/2} = -\frac{a}{288} [D \cos^4 \beta_R + E \cos^2 \beta_R + F] = -\frac{a}{288} [D \sin^4 \beta_R - (2D+E) \sin^2 \beta_R + 4(6+\eta^2)]$$

(III-IV-1)



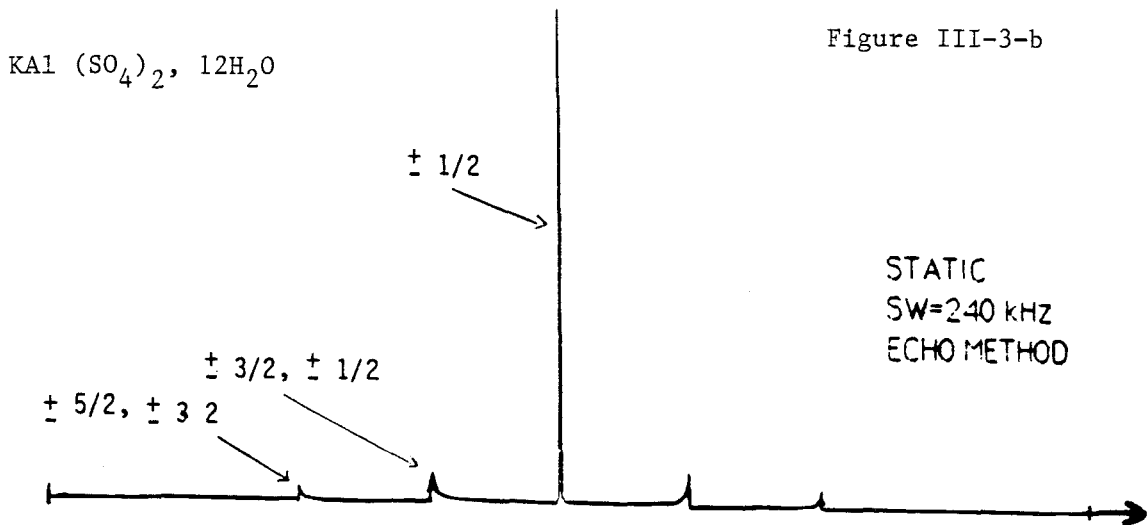
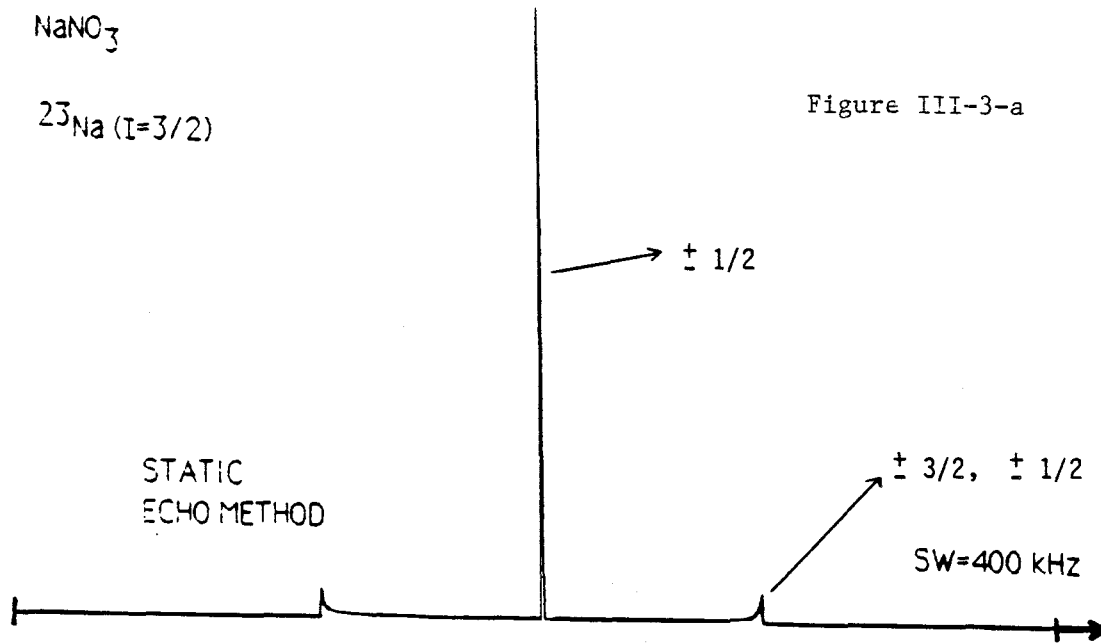
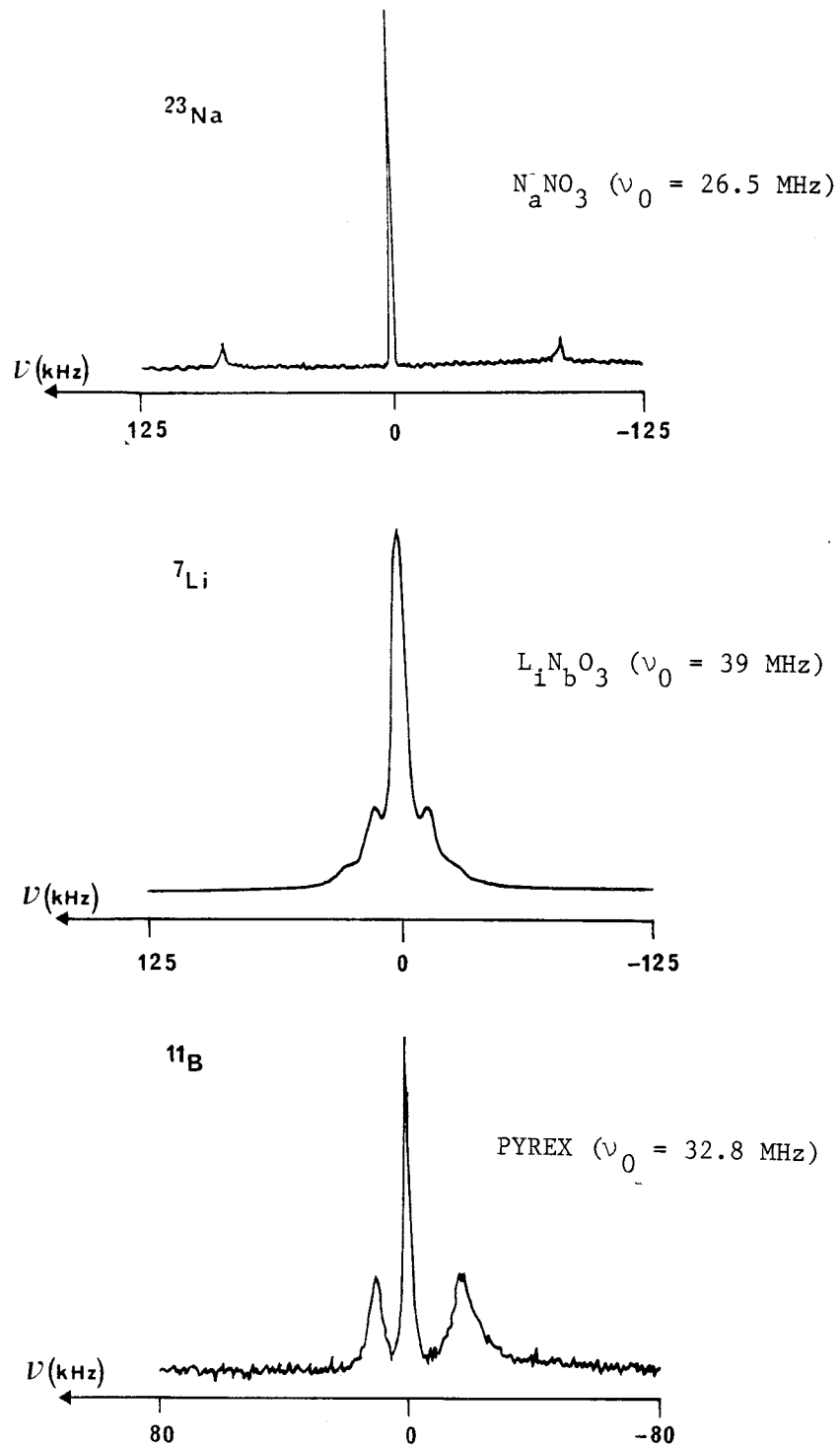


Figure III-3

a) Spectre statique du ^{23}Na dans NaNO_3 : $\nu_0 = 26 \text{ MHz}$, $\eta = 0$. L'intervalle entre 2 pics consécutifs est égal à 84 kHz : $\nu_Q = 168 \text{ kHz}$. Les "épaulements" des transitions ($\pm 3/2$, $\pm 1/2$) ne sont pas visibles car elles disparaissent dans le bruit de fond. Ce spectre statique très large correspond à un F.I.D. très bref (quelques μs). Le spectre qu'on obtiendrait avec une seule impulsion serait très distordu par le temps mort expérimental et par conséquent il a été enregistré avec une méthode d'écho.

b) Spectre statique d' ^{27}Al de $\text{KAl} (\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$: $\nu_0 = 26 \text{ MHz}$, $\eta = 0$. L'intervalle entre 2 pics consécutifs est égal à 30 kHz : $\nu_Q = 60 \text{ kHz}$.

Figure III-3-c



c) La Figure III-3-c représente trois exemples de spin 3/2 pour lesquels les satellites (transition non centrale) sont observées :

- Le noyau de sodium ^{23}Na dans NaNO_3
- Le noyau de lithium ^7Li dans LiNbO_3
- Le noyau de bore ^{11}B d'un tube de verre en pyrex.

Avec :

$$\begin{aligned} D(\alpha_R) &= 7 (3-\eta \cos 2 \alpha_R)^2 \\ E(\alpha_R) &= -54 + 4\eta^2 + 48\eta \cos 2\alpha_R - 14\eta^2 \cos^2 2\alpha_R \\ F(\alpha_R) &= 15 - 6\eta \cos 2\alpha_R + 7\eta^2 \cos^2 2\alpha_R \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2D+E=4(18+\eta^2-9\eta \cos 2\alpha_R) \\ \\ \end{array} \quad (\text{III-IV-2})$$

Les angles polaires (β_R, α_R) ($R \equiv$ Rotating) expriment ici l'orientation de l'axe du spinner dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique.

Lorsque l'échantillon est de poudre, il faut comme précédemment utiliser l'expression (III-IV-1) pour toutes les orientations (β_R, α_R) des divers cristallites. Les points singuliers et discontinuités ont été déterminés pour un échantillon statique (Figure III-4) par Stauss [23] puis Baugher [24] et pour un échantillon en M.A.S. avec v_R "infinie" par Muller [25] (Figure III-5).

Lorsque B_0 augmente, v_0 croît proportionnellement et le rapport v_Q^2/v_0 diminue ce qui affine les spectres des Figures III-4 et III-5. Ceci explique la course actuelle des spectromètres vers les très hauts champs magnétiques. En effet, le FID est proportionnel aux aimantations d'équilibre (égales à $\chi_0 B_0$ (II-II-1)) multipliées par v_0 (loi de Lentz). On obtient donc que l'amplitude maximum du signal d'absorption de la transition centrale d'un échantillon de poudre est proportionnelle à B_0^3 pour un noyau quadrupolaire de spin semi-entier. Ceci correspond à une accumulation de FID proportionnelle à B_0^{-6} pour un rapport signal/bruit constant ; indépendamment du fait que l'affinement des bandes d'absorption permet de mieux séparer deux types de noyaux similaires ayant des environnements différents. Pour faciliter la comparaison avec le cas statique, nous avons représenté les spectres correspondants superposés sur la Figure III-6.

Que l'échantillon soit statique ou en M.A.S., l'écart entre les 2 pics du spectre diminue lorsque η croît de 0 à 1. La largeur totale du spectre correspondant à la transition centrale ($\pm 1/2$) d'un échantillon statique ($\Delta v''_{TS}$) ou en M.A.S. ($v_R = \infty, \Delta v''_{TR}$) peut s'écrire :

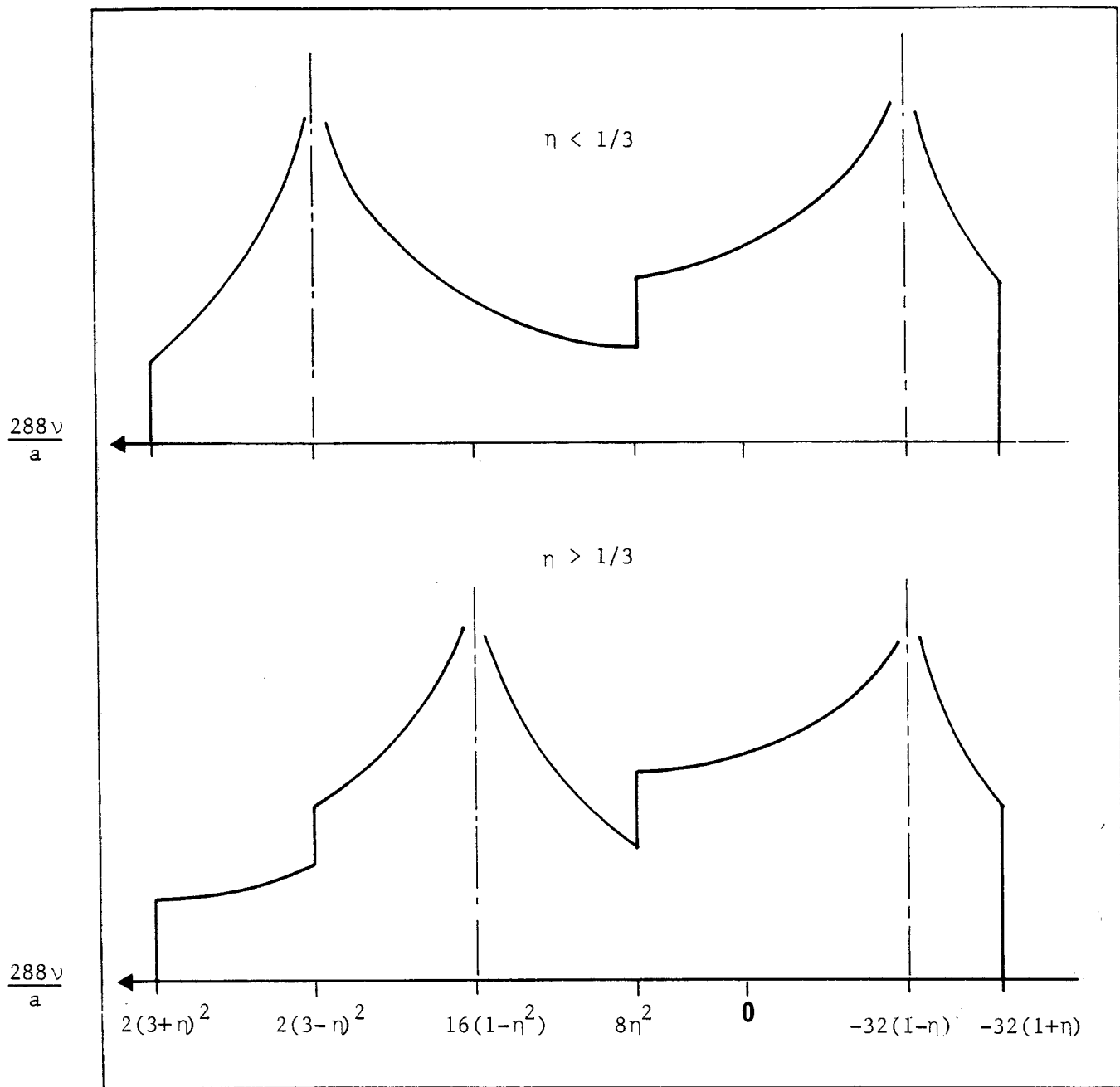


Figure III-4

Spectre de poudre théorique de la raie centrale d'un échantillon statique

$$a = \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \left[l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

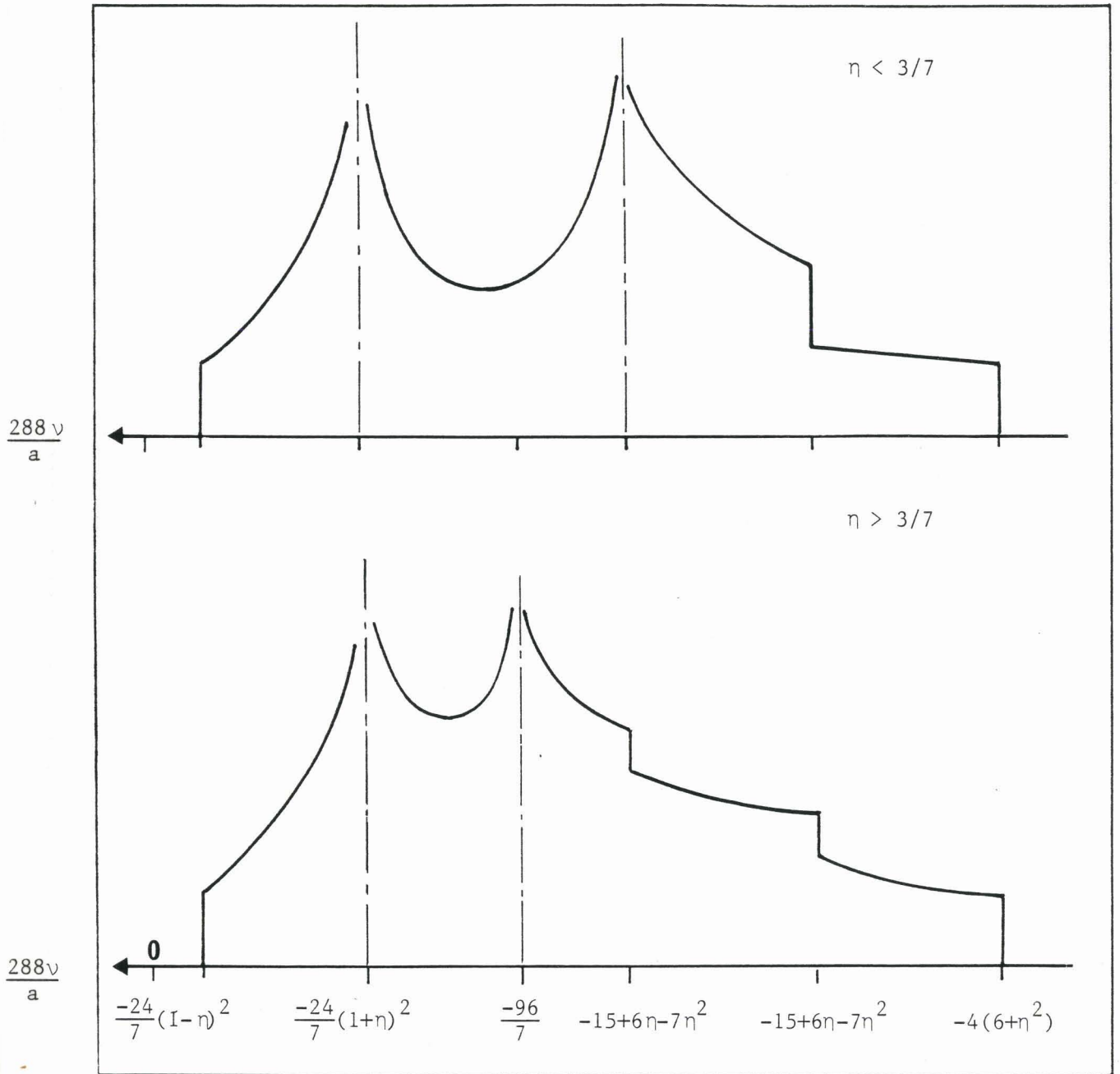
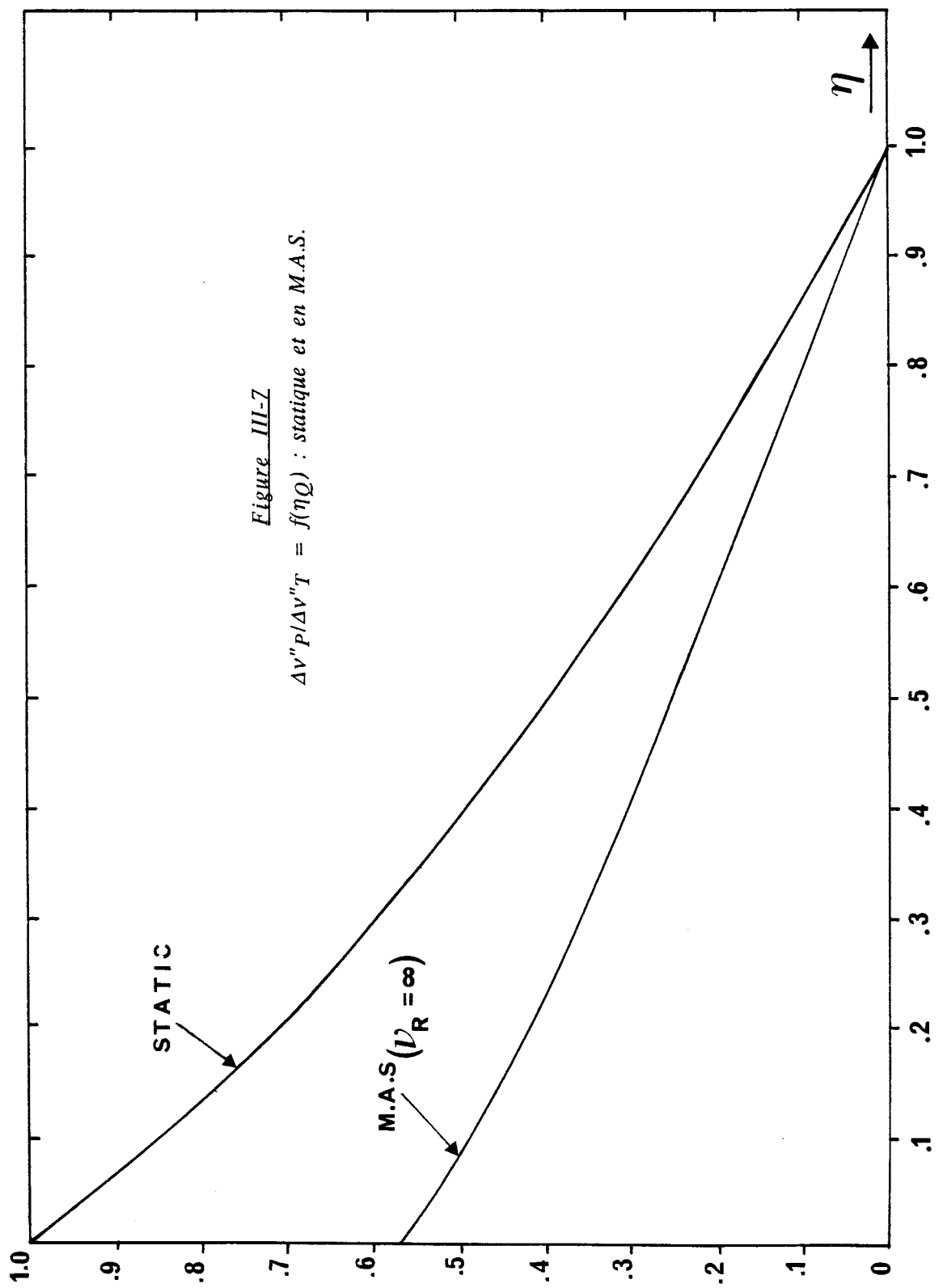


Figure III-5

Spectre de poudre théorique de la raie centrale
d'un échantillon en MAS de vitesse "infinie"

$$a = \frac{v_Q^2}{v_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]$$



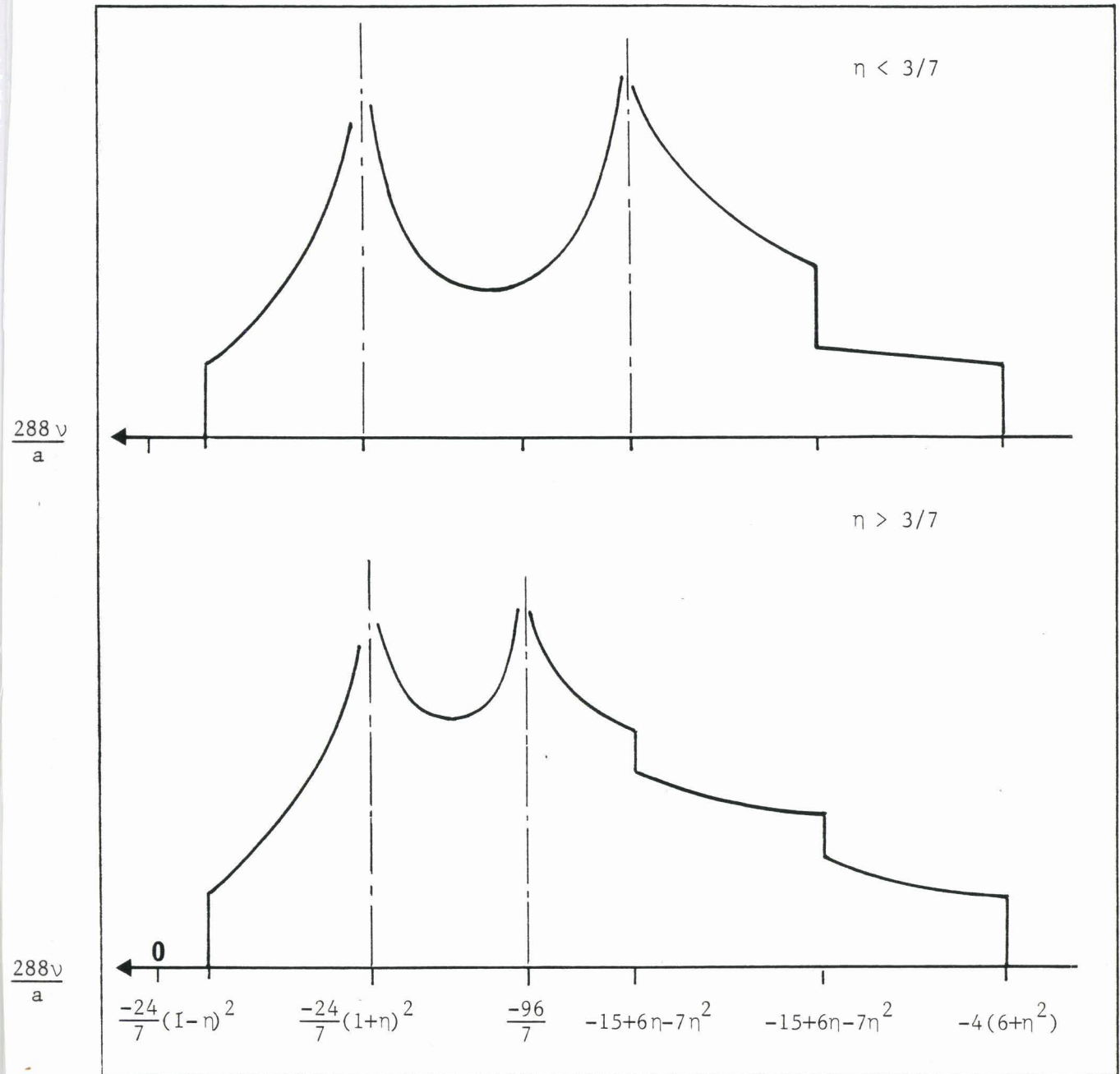
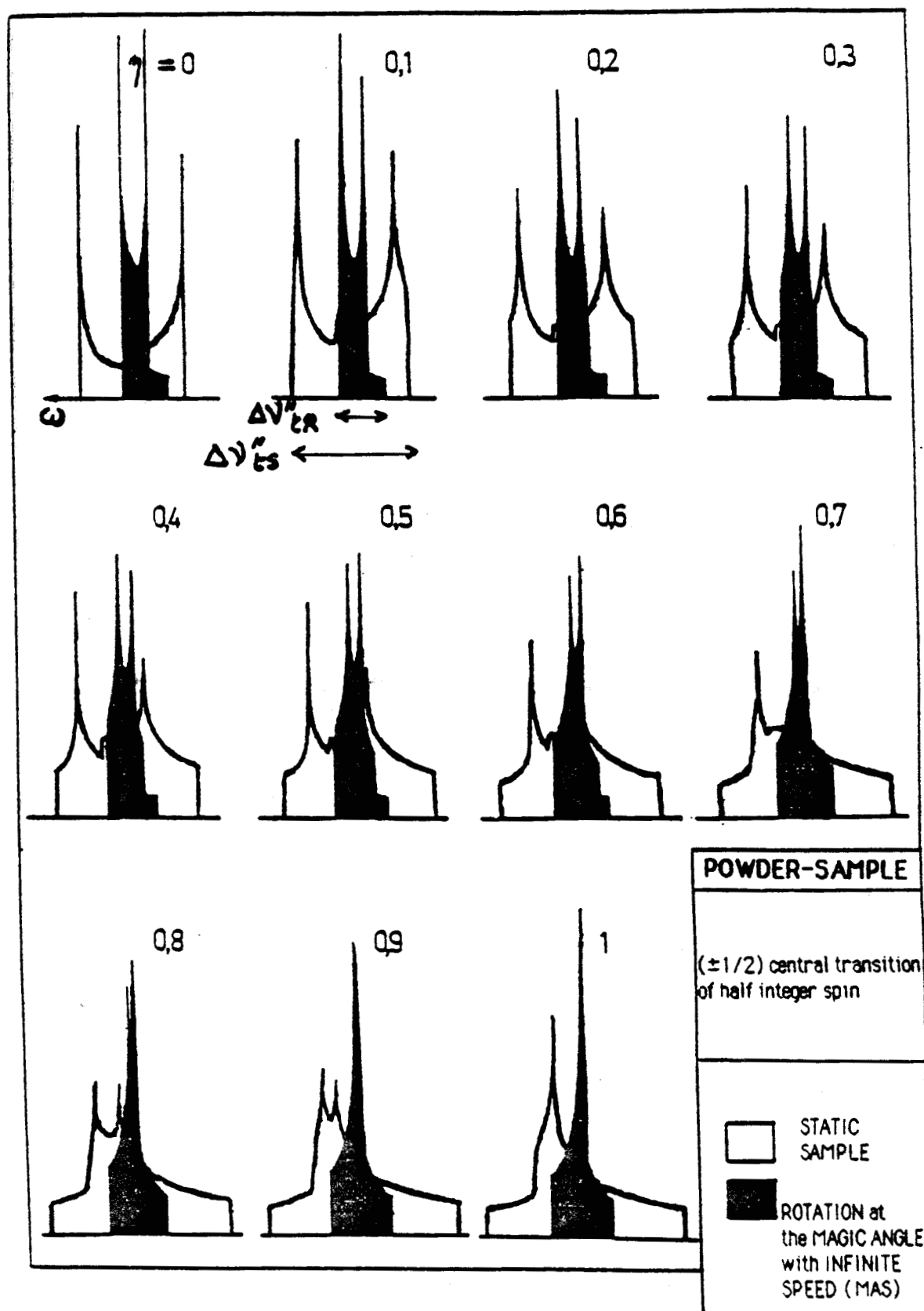


Figure III-5

Spectre de poudre théorique de la raie centrale
d'un échantillon en MAS de vitesse "infinie"

$$a = \frac{v_Q^2}{v_0} \left[1(1+1) - \frac{3}{4} \right]$$

Figure III-6



$$\Delta v''_{TS} = a \frac{25+22\eta+\eta^2}{144} ; \Delta v''_{TR} = a \frac{(6+\eta)^2}{504} \quad (\text{III-IV-3})$$

$$\begin{aligned} \Delta v''_{PS} &= a \frac{25-22\eta+\eta^2}{144} \quad (\text{si } \eta \leq 1/3) & \Delta v''_{PR} &= a \frac{(9-5\eta)^2}{2016} \quad (\text{si } \eta \leq 3/7) \\ &= a \frac{(1-\eta)(3+\eta)}{18} \quad (\text{si } \eta \geq 1/3) & &= a \frac{(3+\eta)(1-\eta)}{84} \quad (\text{si } \eta \geq 3/7) \end{aligned} \quad (\text{III-IV-4})$$

Nous constatons sur le tableau (III-3) que la largeur de raie est réduite d'un facteur 2.5 ($\eta=0$) à 3.5 ($\eta=1$) lorsque l'échantillon est mis en rotation à l'angle magique avec une vitesse v_R "infinie".

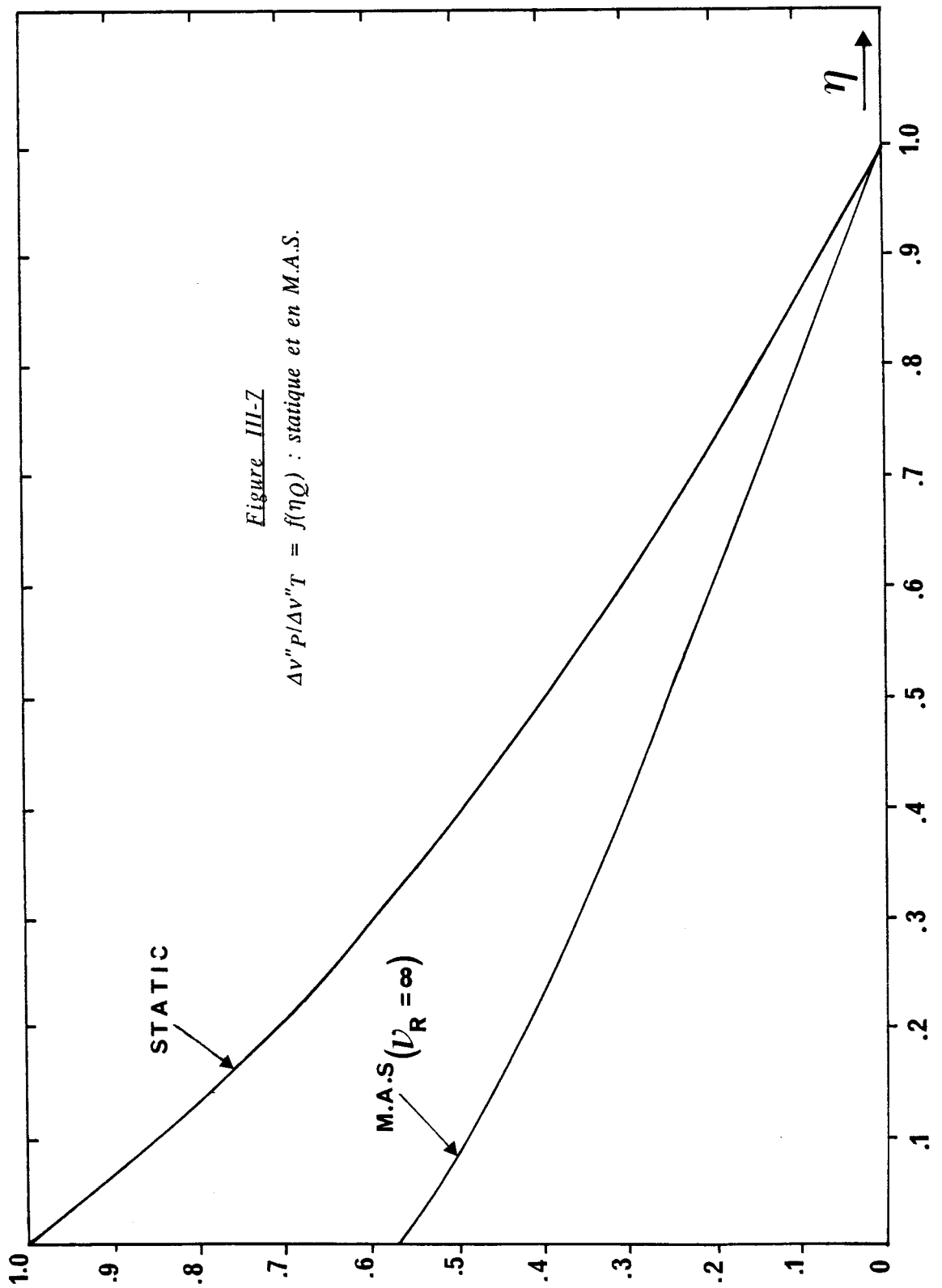
L'emploi du M.A.S. peut donc n'apparaître que relativement intéressant puisqu'il n'affine la transition quadrupolaire centrale que dans le rapport moyen de 3. Cependant, il ne faut pas oublier que son utilisation permet de plus l'élimination des élargissements dipolaires et de C.S.A. d'où son grand intérêt.

I	3/2		5/2		7/2		9/2	
η	S	R	S	R	S	R	S	R
0	0.52	0.21	1.39	0.57	2.60	1.07	4.17	1.71
0.5	0.76	0.25	2.01	0.67	3.78	1.26	6.04	2.01
1	1	0.29	2.67	0.78	5	1.46	8	2.33
a	3		8		15		24	

Tableau III-3
a et $\Delta v''_T$ en unité $\frac{v^2 Q}{v_0}$

3 - Perturbation au 3ème ordre

Le calcul de la perturbation au 3ème ordre a été effectué par Wolf et col [26]. Les fréquences $v'''_{m,m-1}$ correspondant à la transition (m,m-1) sont alors proportionnelles à $(1-2m) \frac{v^3 Q}{v_0}$. Ceci montre que les calculs présentés dans cette thèse à l'ordre 2 sont valables au 4ème ordre près pour la transition centrale ($\pm 1/2$) des spins semi-entiers.



V - VITESSE DE ROTATION FINIE, APPARITION DES BANDES DE ROTATION

1 - Notion de vitesse de rotation finie ou "infinie"

Le terme "vitesse infinie" de rotation, signifie que v_R est très grand par rapport à la largeur de la courbe d'absorption de cette transition observée sur un échantillon statique. Les vitesses de rotation actuelles sont limitées à 15 kHz environ. Cette vitesse "infinie" est donc une condition optimum pour la transition centrale ($\pm 1/2$) dont la largeur statique (de l'ordre de v_Q^2/v_0 : (Tableau III-3), est relativement faible avec un spectromètre à très haut champ. Cette vitesse "infinie" n'est presque jamais réalisée pour une transition non centrale où l'apparition de sidebands est irrémédiable. En effet dans ce cas la largeur de la raie statique (de l'ordre de v_Q) est presque toujours très supérieure à v_R . v_Q ne peut devenir inférieur à v_R que dans trois cas : soit le moment quadrupolaire électrique du noyau considéré est très faible (ex ^6Li), soit la symétrie locale est très grande (réseau cristallin cubique par exemple), soit les mouvements sont très rapides et très isotropes : liquides, cristal plastique...

Lorsque la vitesse de rotation v_R est finie, il y a apparition de bandes de rotation espacées tous les v_R en accord avec l'équation (III-II-9) (Figures III-8). Au fur et à mesure que v_R diminue, l'intensité de la raie centrale ($N=0$) diminue et le nombre de sidebands croît. Ceci pose un problème très important pour la caractérisation des noyaux quadrupolaires où l'intensité intégrée totale sur toutes les sidebands correspondant à chaque type de noyau est le paramètre à déterminer.

2 - Calcul des bandes de rotation

a) Monocristal (raies de rotation)

Le calcul de la $N^{\text{ième}}$ raie de rotation d'un monocristal a été donné pour le C.S.A. par Herzfield et Berger [27] et généralisé au C.S.A. + quadrupolaire par Amoureux et Fernandez [22]. Pour la transition ($m, m-1$) son intensité H_N normée à 1 pour l'ensemble des transitions, peut s'écrire :

$$H_N(I, m, \theta, v_R, v_0, v_Q, \Delta\sigma, \alpha_R^\lambda, \beta_R^\lambda, \gamma_R^\lambda, \eta^\lambda) = |F_N|^2 K(m, m-1) \quad (\text{III-V-1})$$

avec :

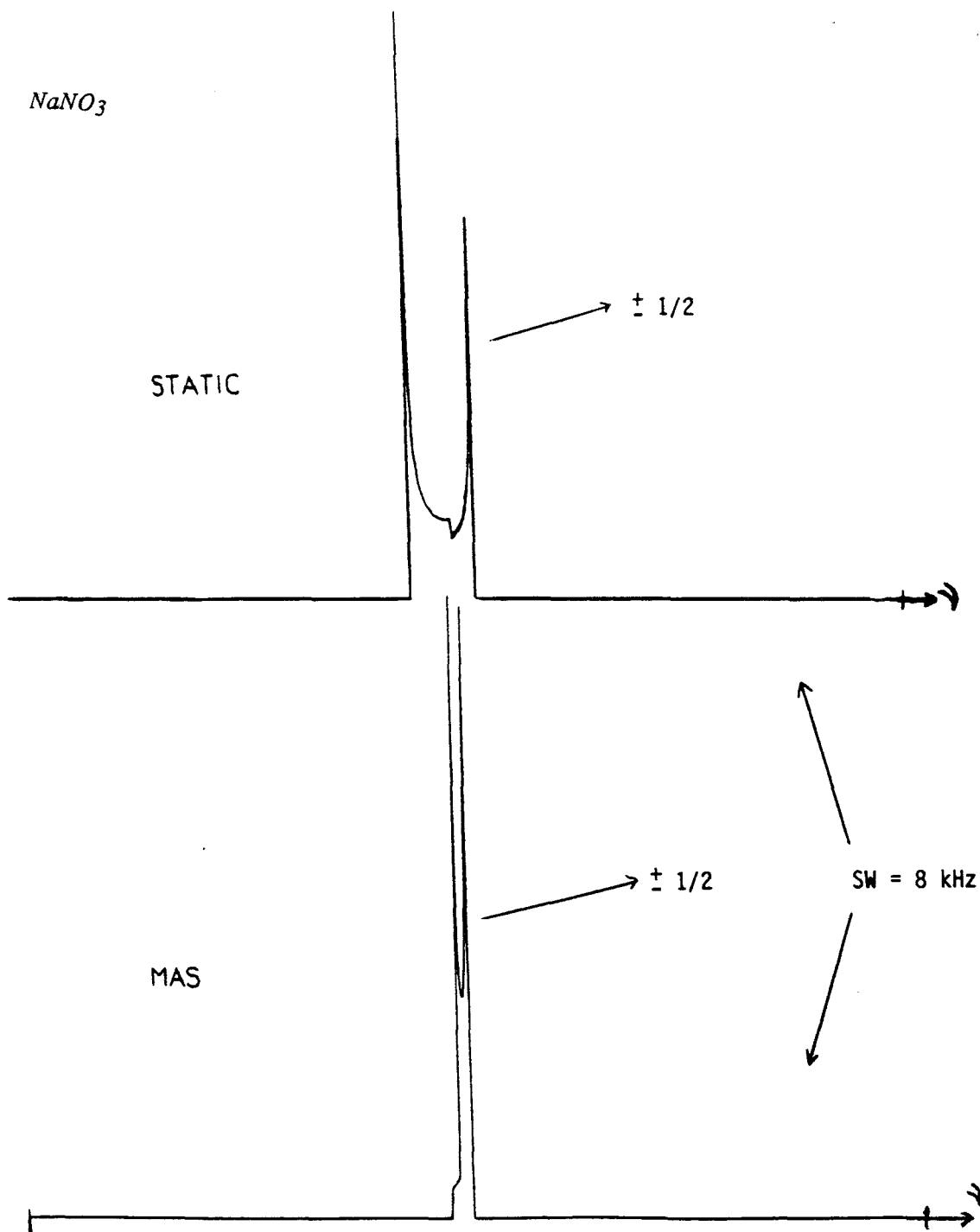


Figure III-8-a

Spectre de la transition centrale du ^{23}Na dans NaNO_3 : $I = 3/2$,
 $\nu_0 = 26 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0$, $\nu_Q = 168 \text{ kHz}$, statique + M.A.S.

A partir du tableau III-3 et de l'équation III-IV-3, on obtient :

$$\Delta\nu''_{TS} = 564 \text{ Hz}, \Delta\nu''_{TR} = 233 \text{ Hz}$$

La vitesse de rotation exacte n'a pas d'importance tant que

$$\nu_R \gg 500 \text{ Hz}$$

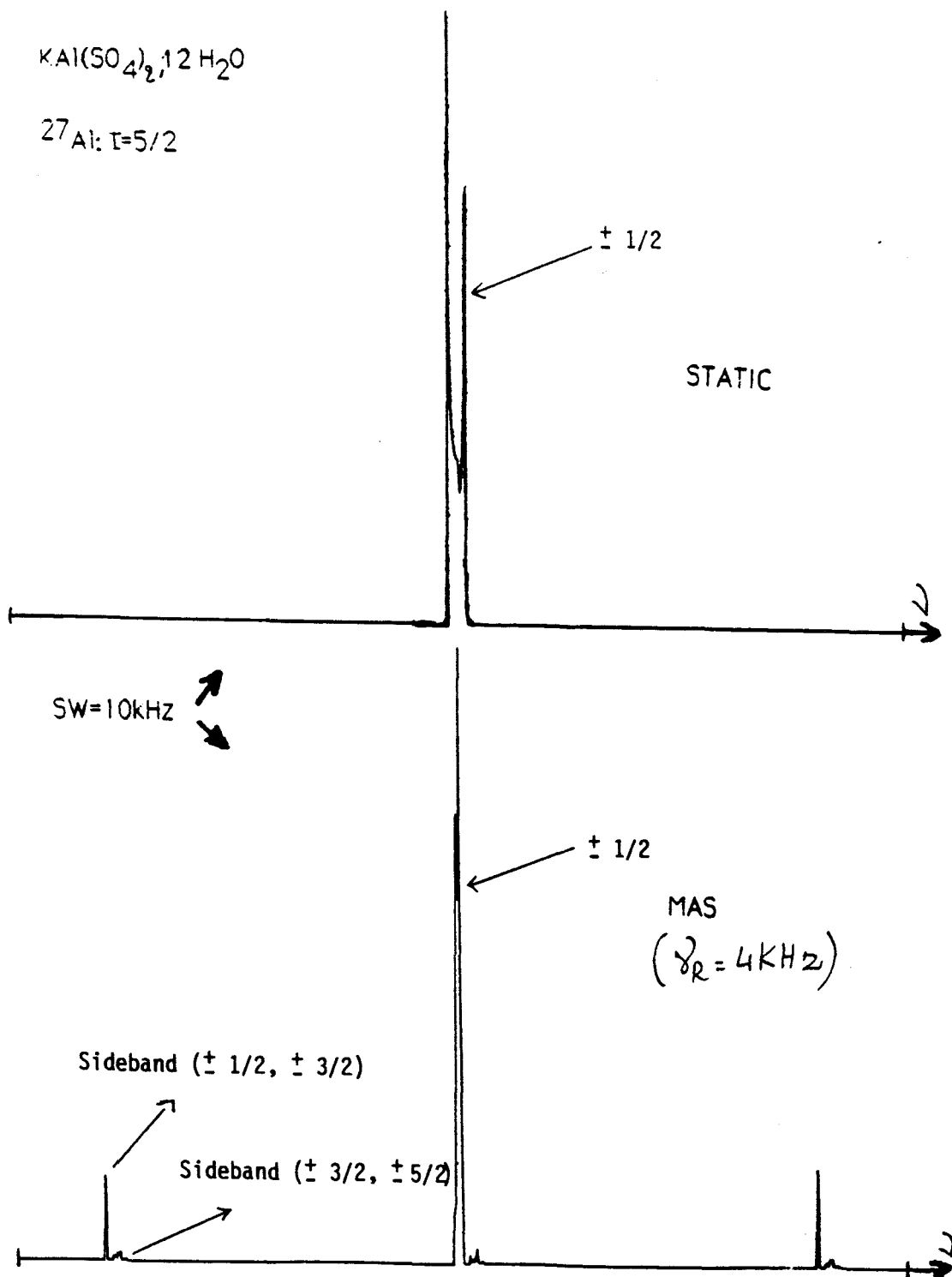


Figure III-8-b

Spectre d' ^{27}Al de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: statique + M.A.S. ($\nu_R = 4 kHz$)

$I = 5/2$, $\nu_0 = 26 MHz$, $\eta_Q = 0$, $\nu_Q = 60 kHz$ ($SW = 10 kHz$)

A partir du tableau III-3 et de l'équation III-IV-3, on obtient

$$\Delta\nu''_{TS} = 192 Hz, \Delta\nu''_{TR} = 79 Hz$$

Les sidebands correspondant aux transitions non centrales sont visibles sur la figure du bas. En réalité, elles disparaissent dès que l'axe du spinner n'est pas ajusté parfaitement à θ_m

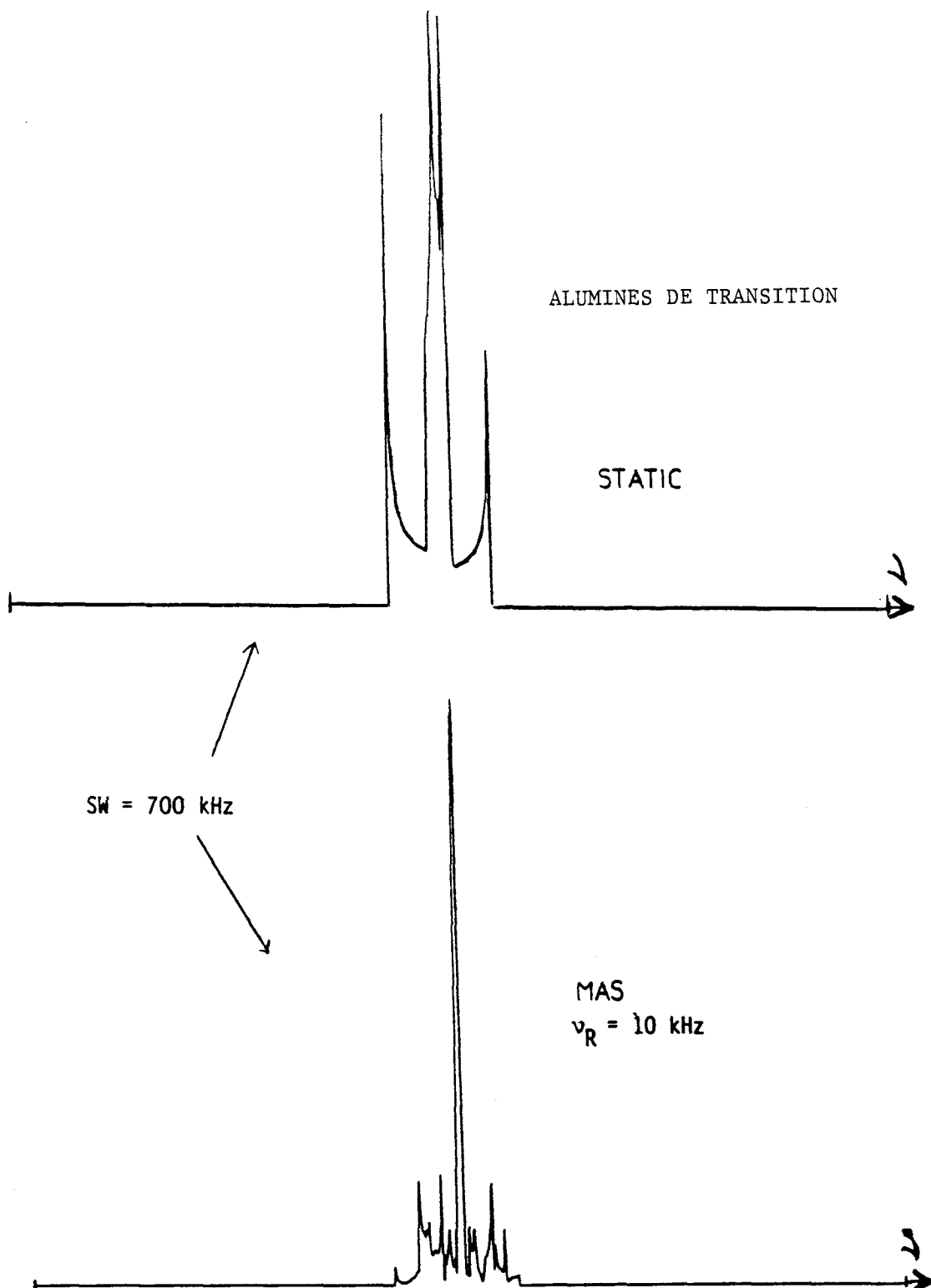


Figure III-8-c

Spectre d' ^{27}Al d'alumines de transition à $\nu_0 = 156 \text{ MHz}$.

Dans ce composé, nous avons supposé qu'il existe 2 types de noyaux avec la même proportion : $\eta = 0$, $\nu_Q = 3 \text{ MHz}$, déplacement chimique + 25 ppm et $\eta = 0,5$, $\nu_Q = 1.2 \text{ MHz}$, déplacement chimique -25 ppm.

Avec ces valeurs importantes de ν_Q , les transitions non centrales sont beaucoup trop larges pour être visibles

$$\Delta\nu_{TS} = 80 \text{ kHz } (\eta = 0) \text{ et } 18.6 \text{ kHz } (\eta = 0.5)$$

Comme cela peut être vu sur la figure du bas, dans ce cas le M.A.S. n'est pas intéressant (surtout pour l'alumine avec $\eta = 0$) car il complique fortement les spectres même avec cette grande vitesse de rotation : $\nu_R = 10 \text{ kHz}$

$$F_N(m, m-1) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} du \exp i \left\{ -Nu + \sum_{\lambda}^{Q, \sigma} \sum_{n=1}^4 [\bar{A}_n^{\lambda} \sin n(u+\gamma_R^{\lambda}) + \bar{B}_n^{\lambda} \cos n(u+\gamma_R^{\lambda})] \right\} \quad (\text{III-V-2})$$

K est l'intensité de la transition considérée. Elle est identique pour 2 transitions symétriques :

$$K(m, m-1) = K(1-m, -m) = 1.5 \frac{I(I+1)-m(m-1)}{I(I+1)(2I+1)} \quad (\text{III-V-3})$$

avec
$$\sum_{m=I}^{-I+1} K(m, m-1) = 1 \quad (\text{III-V-4})$$

On peut vérifier que :

* l'intensité totale de chaque transition est toujours conservée quelque soit la vitesse v_R de rotation du spinner (nulle ou non) :

$$\sum_{N=-\infty}^{+\infty} H_N(m, m-1) = K(m, m-1) \quad (\text{III-V-5})$$

* l'intensité des raies de rotation s'annule lorsque N devient très grand :

$$\lim_{N \rightarrow \pm \infty} H_N(m, m-1) = 0 \quad (\text{III-V-6})$$

* les raies de rotation sont invariantes par rapport au sens de rotation du spinner :

$$H_N(m, m-1)(-v_R) = H_{-N}(m, m-1)(v_R) \quad (\text{III-V-7})$$

* lorsque v_R devient très grand devant la largeur de la raie statique, seule la raie centrale subsiste :

$$\lim_{v_R \rightarrow \infty} H_N(m, m-1) = \delta_{N,0} K(m, m-1) \quad (\text{III-V-8})$$

b) Moyenne de poudre (bande de rotation)

Les valeurs précédentes de $\bar{A}_n^\lambda$, $\bar{B}_n^\lambda$ et $v_{m,m-1}$ sont valables pour un monocristal. Lorsque l'on analyse un échantillon de poudre, il est nécessaire de générer toutes les intensités et fréquences de résonance pour tenir compte de toutes les orientations $(\alpha_R^\lambda, \beta_R^\lambda, \gamma_R^\lambda)$ des divers atomes par rapport au spinner. Lorsque l'on considère une seule interaction ($\lambda = Q$ ou σ), on peut annuler γ_R^λ , ce qui correspond simplement à un décalage de l'origine du temps (équation III-II-9). Dans ce cas, ou si les 2 systèmes d'axes principaux (quadrupolaire et de C.S.A.) sont identiques, nous avons à moyenner l'équation (III-II-9) seulement sur α_R et β_R pour obtenir le spectre de poudre. Pour chaque transition $(m,m-1)$, nous obtenons les égalités suivantes :

$$v(\alpha_R, \beta_R) = v(-\alpha_R, \beta_R) = v(\pi - \alpha_R, \beta_R) = v(\alpha_R, \pi - \beta_R) \quad (\text{III-V-9})$$

$$F_N(\alpha_R, \beta_R) = F_N^*(-\alpha_R, \beta_R) = F_N^*(\pi - \alpha_R, \beta_R) = (-1)^N F_N^*(\alpha_R, \pi - \beta_R) \quad (\text{III-V-10})$$

Le spectre de poudre est donc obtenu par intégration de α_R et β_R entre $[0, \pi/2]$ uniquement.

Quand les paramètres d'asymétrie η^λ sont nuls, $v_{m,m-1}$ devient indépendant de α_R et $\bar{B}_n^\lambda = 0$. Dans ce cas, la forme de raie en poudre est obtenue par intégration de β_R entre $[0, \pi/2]$ seulement.

L'équation III-II-9 montre que pour un échantillon de poudre, les formes de raies sont principalement déterminées par les variations orientationnelles de $v_{m,m-1}$. L'intensité des sidebands est fixée par les termes $\bar{A}_n$ et $\bar{B}_n$ et elle décroît quand $|N|$ croît d'autant plus rapidement que ces termes sont faibles.

VI - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN SPECTROMETRE A IMPULSION

Toutes les figures et formules que nous décrivons dans ce travail concernent exclusivement les formes de raies intrinsèques : celles observées sur un spectromètre à balayage continu. Sur un spectromètre moderne, lorsque l'on envoie pendant un temps t_1 une impulsion RF d'amplitude $v_1 = \frac{2\pi}{2\pi} \gamma B_1$, les diverses transitions d'un noyau quadrupolaire tournent rarement à la même vitesse et les formes de raies observées peuvent différer de celles intrinsèques. L'intensité

expérimentale observée après l'impulsion dépend exclusivement de 2 paramètres :

$$v_1 t_1 \text{ et } \frac{\bar{v}_Q}{v_1} = \frac{v_Q}{4v_1} [3\cos^2\beta - 1 + \eta \sin^2\beta \cdot \cos 2\alpha].$$

1 - Liquide ou cristal cubique : $\bar{v}_Q \ll v_1$ ($\forall m$)

Tous les niveaux d'énergie sont alors irradiés simultanément, l'impulsion est dite non sélective. Quelque soit la transition considérée, la durée de l'impulsion RF maximisant le signal a la même valeur que pour les spins $I = 1/2$:

$$t_{1,\max}^{NS} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (\text{III-VI-1})$$

Lorsque $v_Q \ll v_1$, tous les cristallites remplissent la condition $\bar{v}_Q \ll v_1$ et le spectre de poudre est homothétique de celui intrinsèque. Ce cas correspond soit aux liquides dans lesquels les mouvements annulent complètement les gradients de champ électrique, soit aux échantillons cristallins de réseau cubique (ex : Na Cl).

2 - Transition centrale des spins semi-entiers

$$a) \bar{v}_Q \gg v_1$$

Dans ce cas seule la transition centrale est irradiée ; l'impulsion RF est dite sélective. L'intensité maximum de cette transition centrale ainsi que la durée de l'impulsion RF correspondante sont $(I+1/2)$ fois plus petites que dans les liquides (Loi de Rabi [47])

$$t_{1,\max}^S = \frac{\pi}{(2I+1)\gamma B_1} \quad (\text{III-VI-2})$$

$$b) \bar{v}_Q \equiv v_1$$

Dans les cas intermédiaires, la relation entre l'intensité observée de la transition centrale et la durée de l'impulsion t_1 n'est plus une sinusoïde, mais une somme de $(I+1/2)^2$ sinusoïdes [44] :

$$H(\bar{v}_Q, v_1, t_1) = \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} A_i \sin [\alpha_i 2\pi v_1 t_1] \quad (\text{III-VI-3})$$

Les termes A_i et α_i (Figures III-9, [28]) ne dépendent que du rapport $|\bar{v}_Q|/v_1$.

$$A_i \left(\frac{|\nu_0|}{\nu_1} \right) \text{ et } \alpha_i \left(\frac{|\nu_0|}{\nu_1} \right)$$

Figure III-2 : de la transition centrale ($\pm 1/2$) d'un spin semi-entier

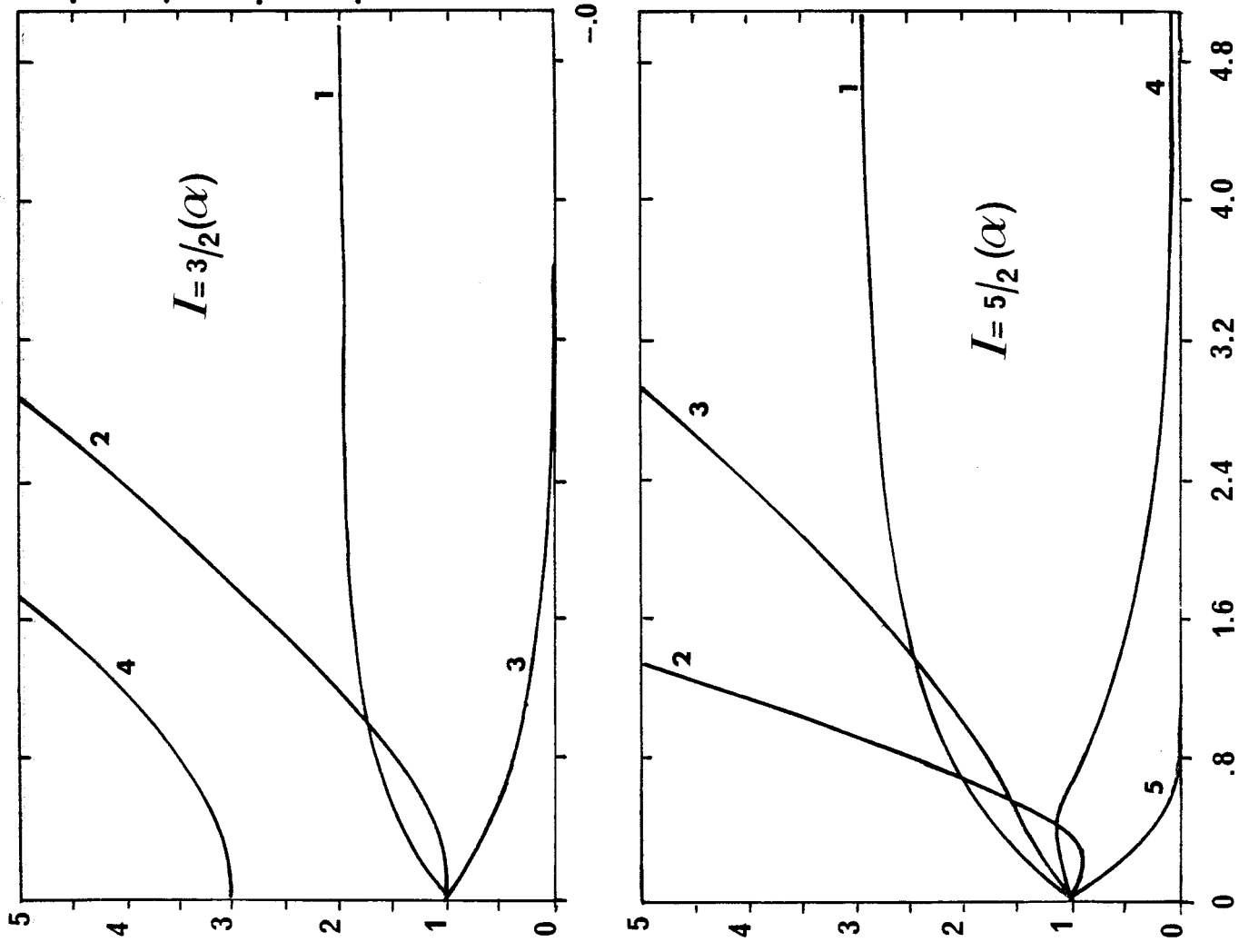
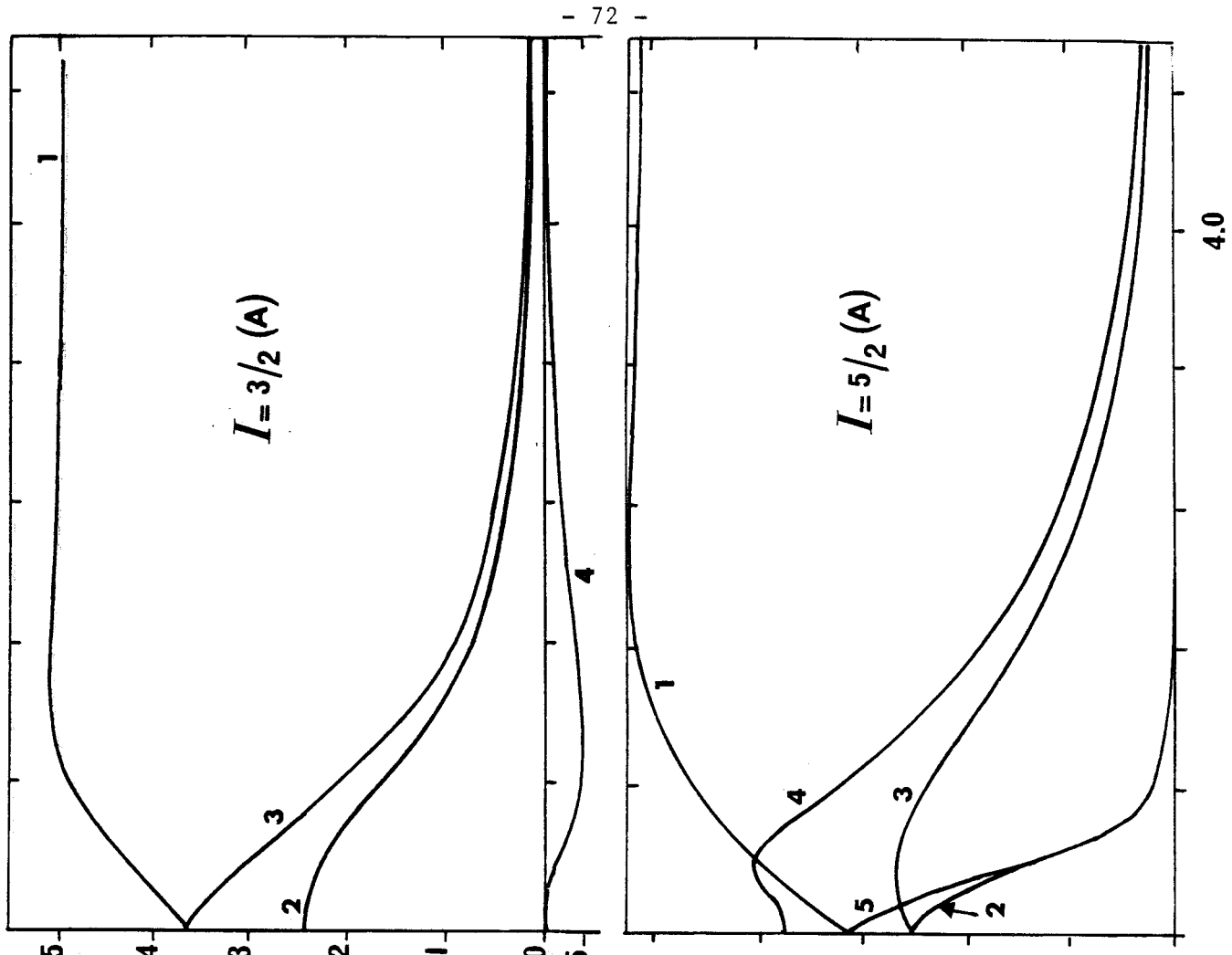


Figure III-2-a



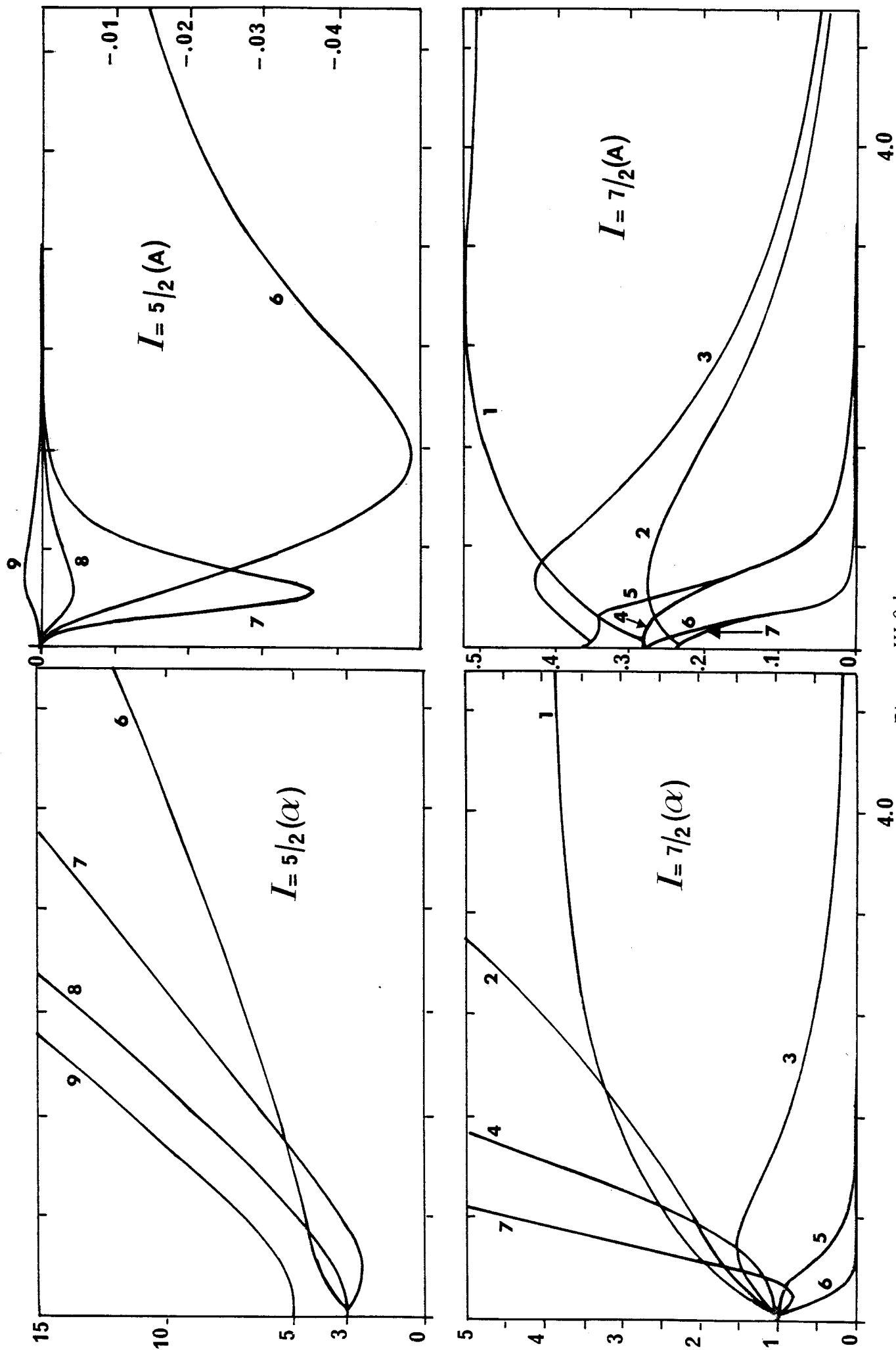
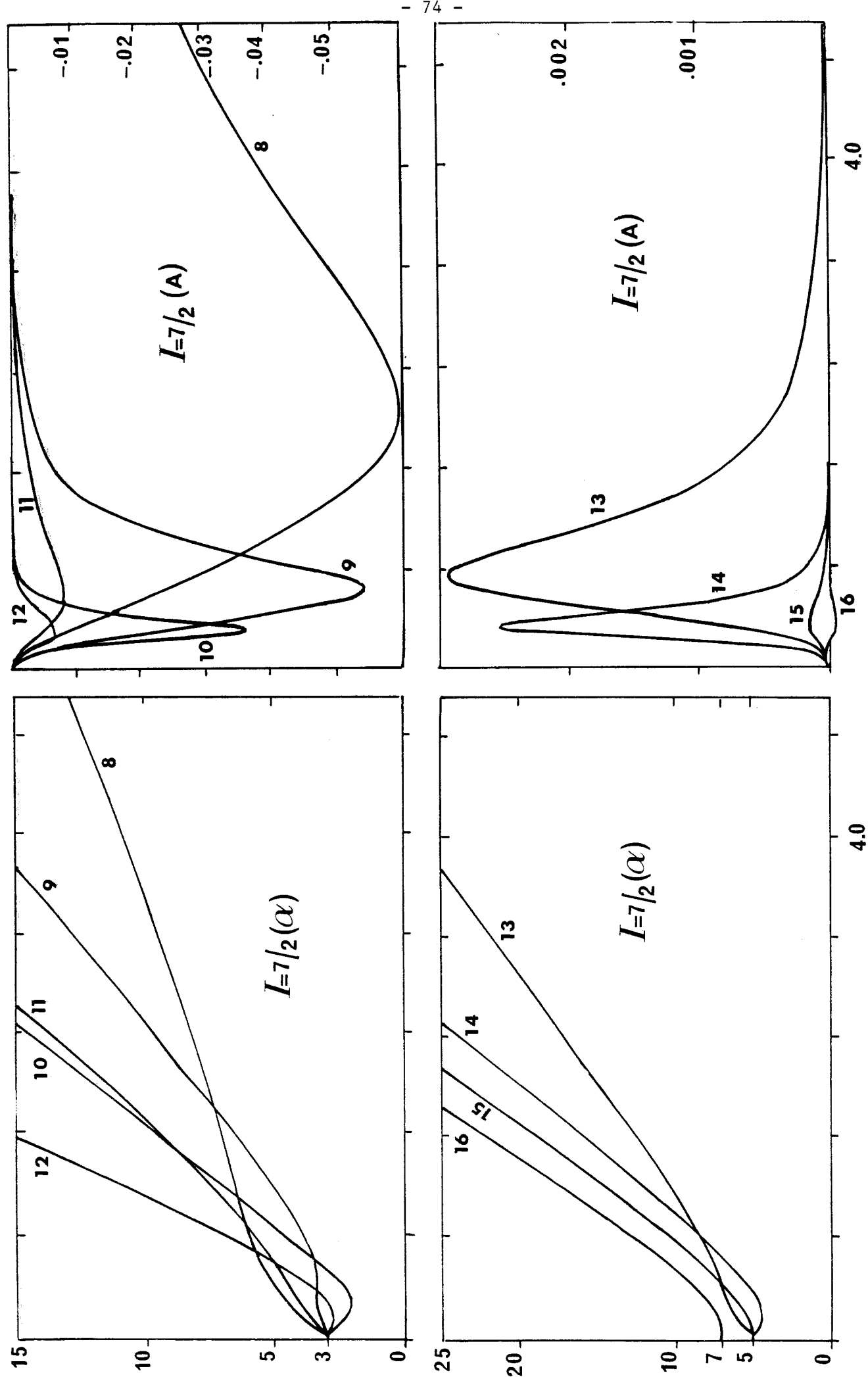


Figure III-9-b

Figure III-9-c



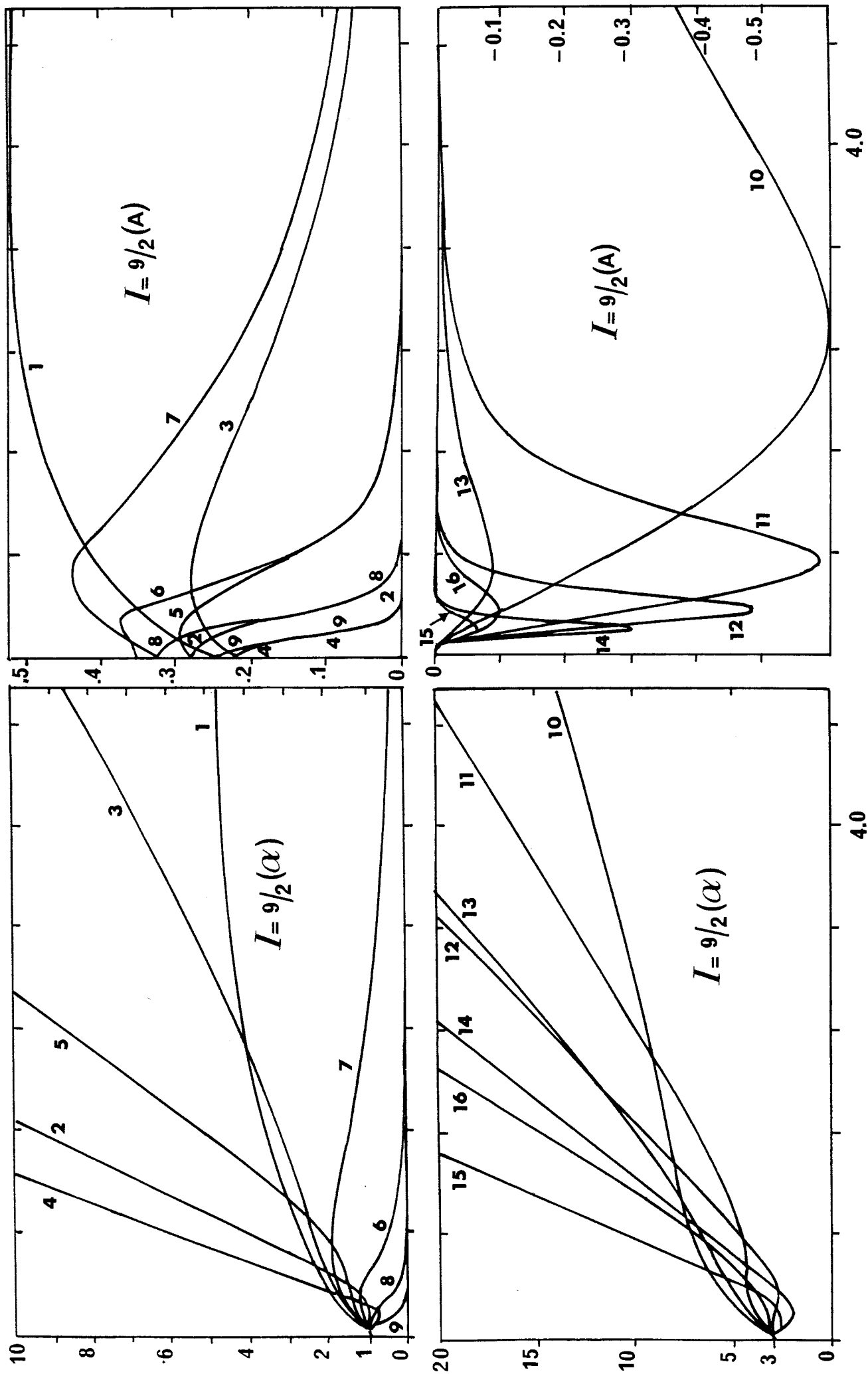
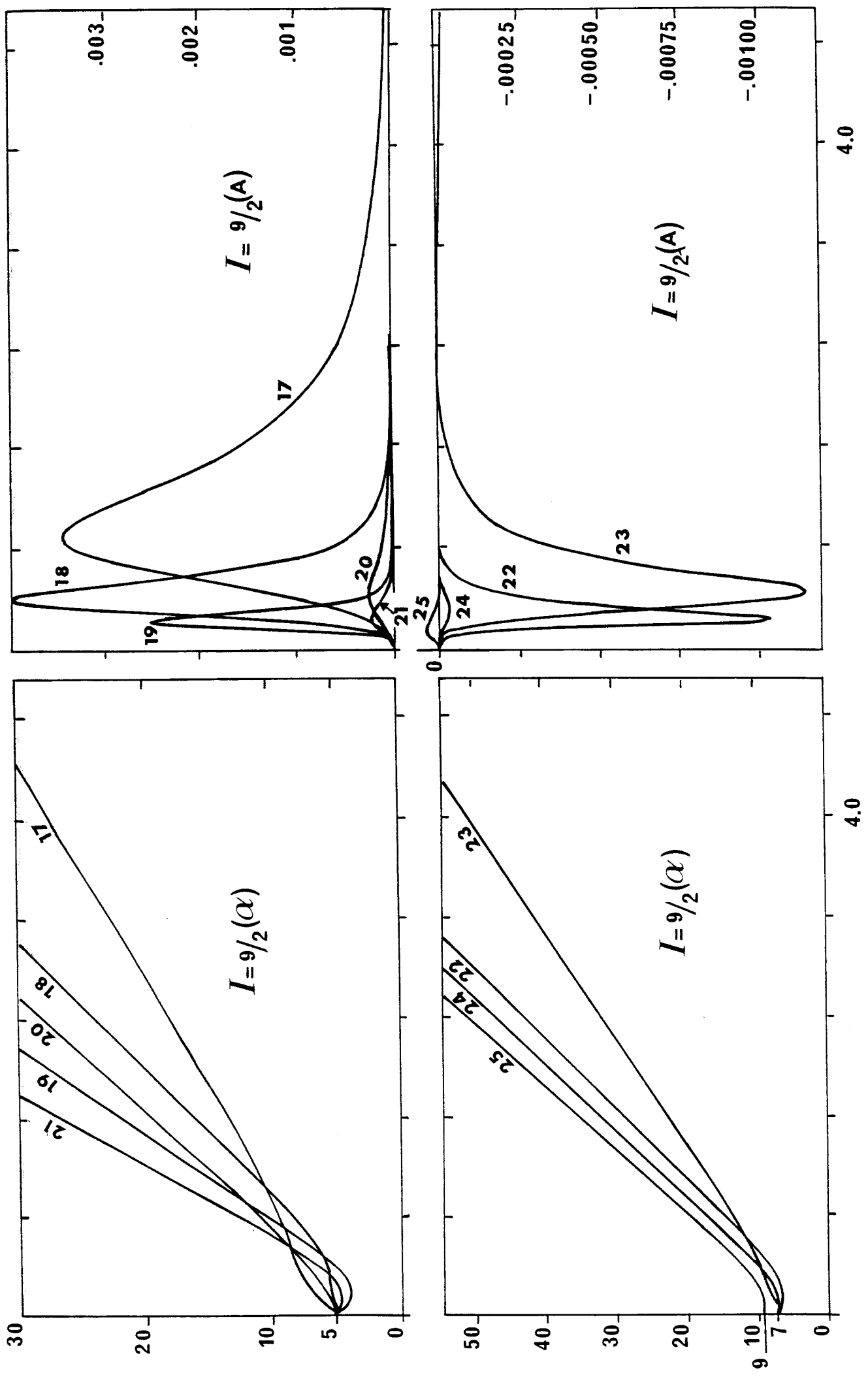


Figure III-9-d

Figure III-9-e



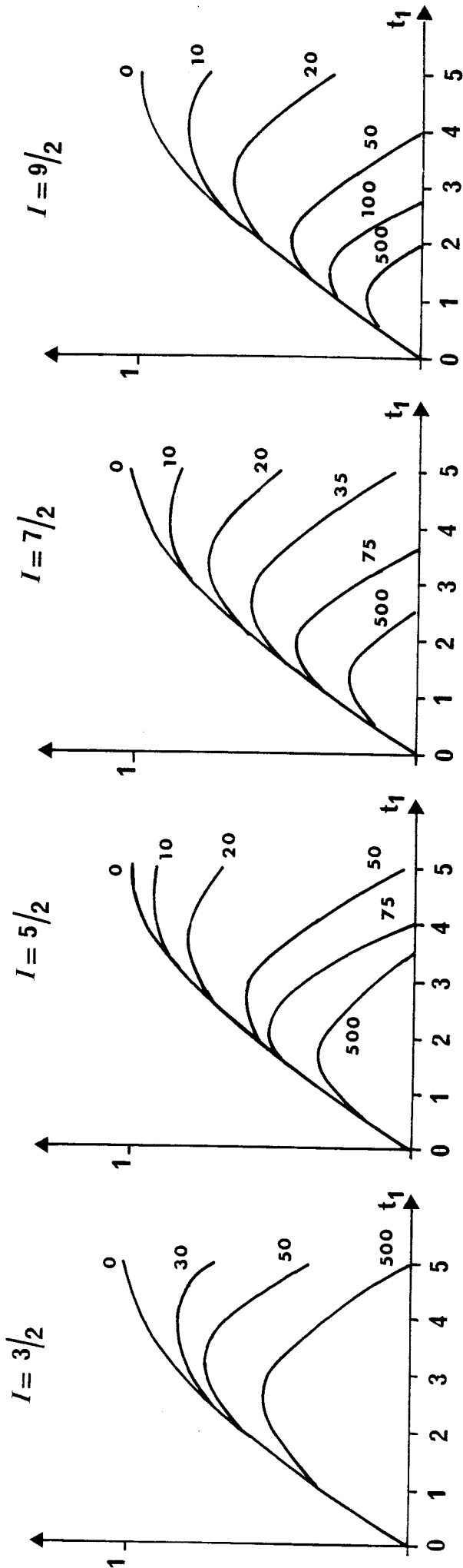


Figure III-10

Intensité d'une raie de la transition centrale d'un spin semi-entier en fonction de la durée $t_1(\mu\text{s})$ de l'impulsion RF.

La valeur ν_1 du champ magnétique RF est égale à 50 kHz. $\bar{\nu}_Q$ est le paramètre de calcul.

Ce cas intermédiaire ainsi que ceux extrêmes précédents sont représentés sur les Figures III-10 [29] pour une amplitude du champ RF usuelle sur un spectromètre moderne ($\nu_1 = 50$ kHz).

Sur ces figures, l'amplitude maximum observée à l'état liquide ($\bar{\nu}_Q \ll \nu_1$) est unitaire :

$$\forall \frac{\bar{\nu}_Q}{\nu_1} \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} A_i \alpha_i = 1 \quad (\text{III-VI-4})$$

Lorsque dans l'échantillon monocristallin analysé plusieurs types de noyaux similaires coexistent, on a donc plusieurs valeurs de ν_Q , de β_R et de α_R et donc de $\bar{\nu}_Q$. Lorsque dans l'échantillon de poudre analysé, un seul type de noyau existe, cela correspond à une seule valeur de ν_Q , mais suivant l'orientation des cristallites à une infinité de valeurs de $\bar{\nu}_Q$ comprises entre $\nu_Q/2$ ($\beta=0$) et $-(1+\eta)\nu_Q/4$ ($\alpha=\beta=\pi/2$). Si l'on ne veut pas déformer le spectre, il faut que les amplitudes correspondant à tous les cristallites soient identiques. L'expérience doit donc correspondre à la zone linéaire des courbes de la Figure III-10 où l'amplitude est indépendante de $\bar{\nu}_Q$. Cette zone linéaire correspond approximativement aux $2/3$ de $t_{1,\max}^S$. La caractérisation des noyaux quadrupolaires sur un spectromètre moderne nécessite donc des impulsions RF très courtes :

$$t_1 \leq \frac{2\pi}{3(2I+1)\gamma B_1} \quad (\text{III-VI-5})$$

C'est ainsi que pour $\nu_1 = 100$ kHz et un spin $9/2$, la durée maximum de l'impulsion RF doit être de $0.35 \mu s$. Ceci alors que le temps de montée de l'impulsion est de l'ordre de $0.3 \mu s$. Même si ce temps de montée peut être pris en compte partiellement dans la bande passante à l'émission, on se rend compte facilement que la relation (III-VI-5) est une limitation expérimentale importante dans la caractérisation des noyaux quadrupolaires de spin $7/2$ ou $9/2$ par RMN à 1 dimension. A l'opposé, ce temps d'impulsion non nul peut être utilisé avantageusement pour la caractérisation des noyaux quadrupolaires par RMN à 2 dimensions. Cette nouvelle technique très prometteuse fera l'objet d'une future thèse.

Figure III-11-a

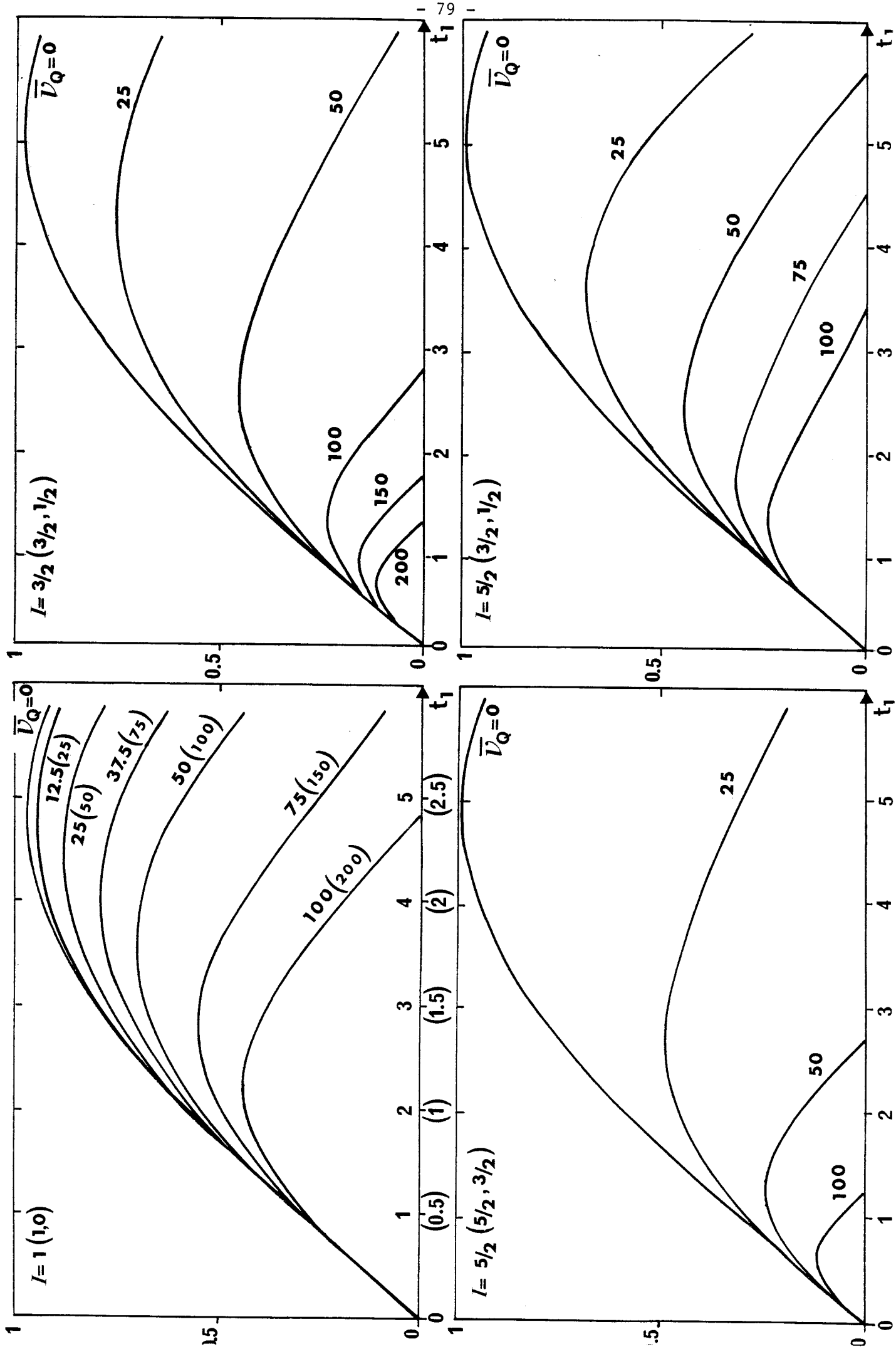
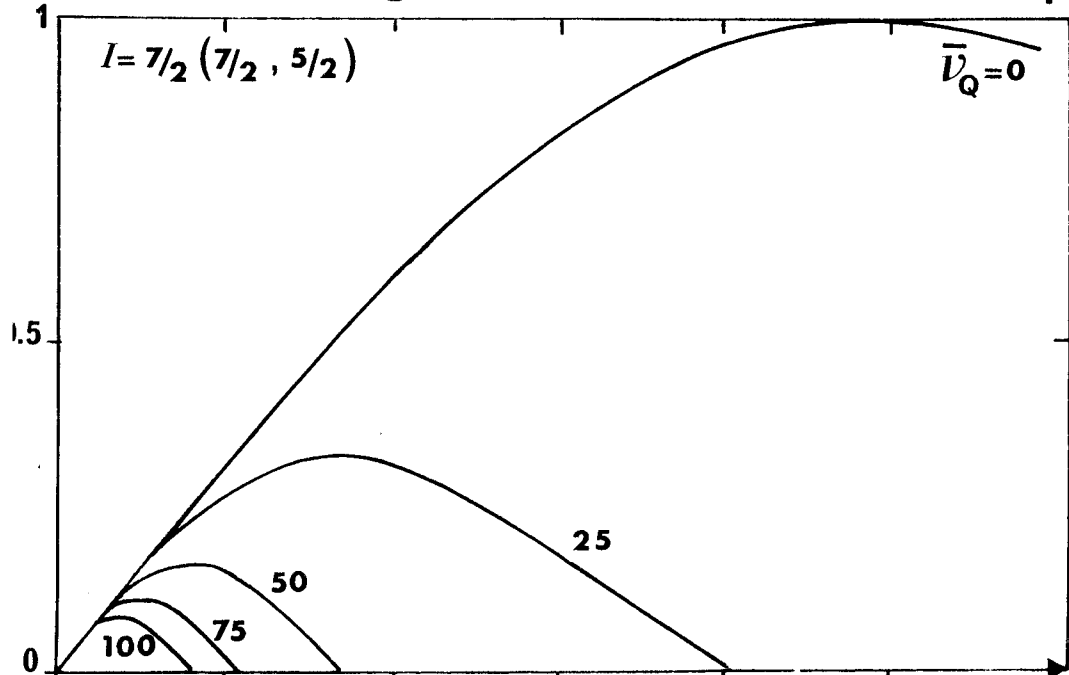
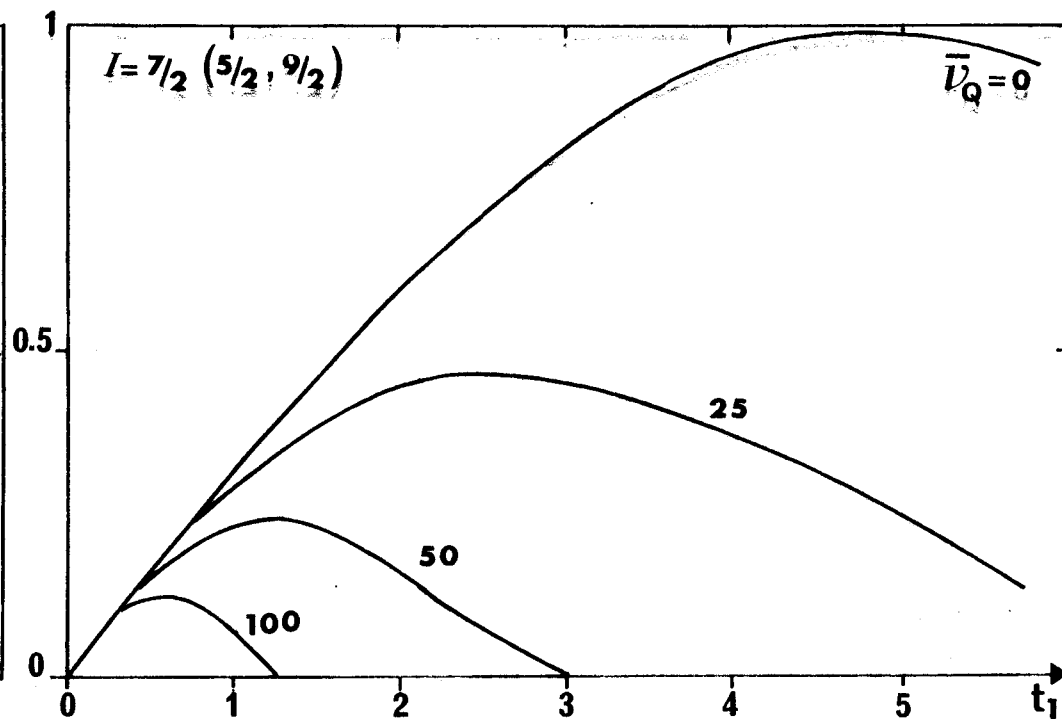
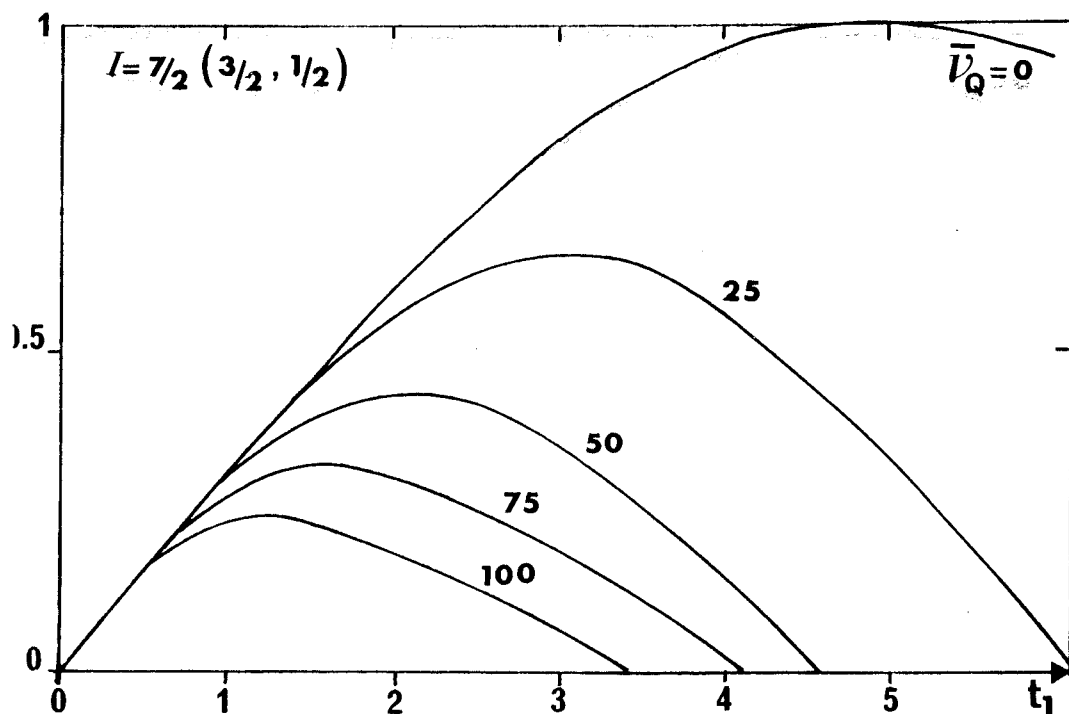


Figure III-11-b



Figures III-11

Intensité d'une raie de transition non centrale pour les spins $I = 1, 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$ en fonction de la durée t_1 (μs) de l'impulsion. La valeur du champ magnétique RF est égale à 50 kHz. $\bar{\nu}_Q$ est le paramètre de calcul et l'irradiation est effectuée au déplacement chimique.

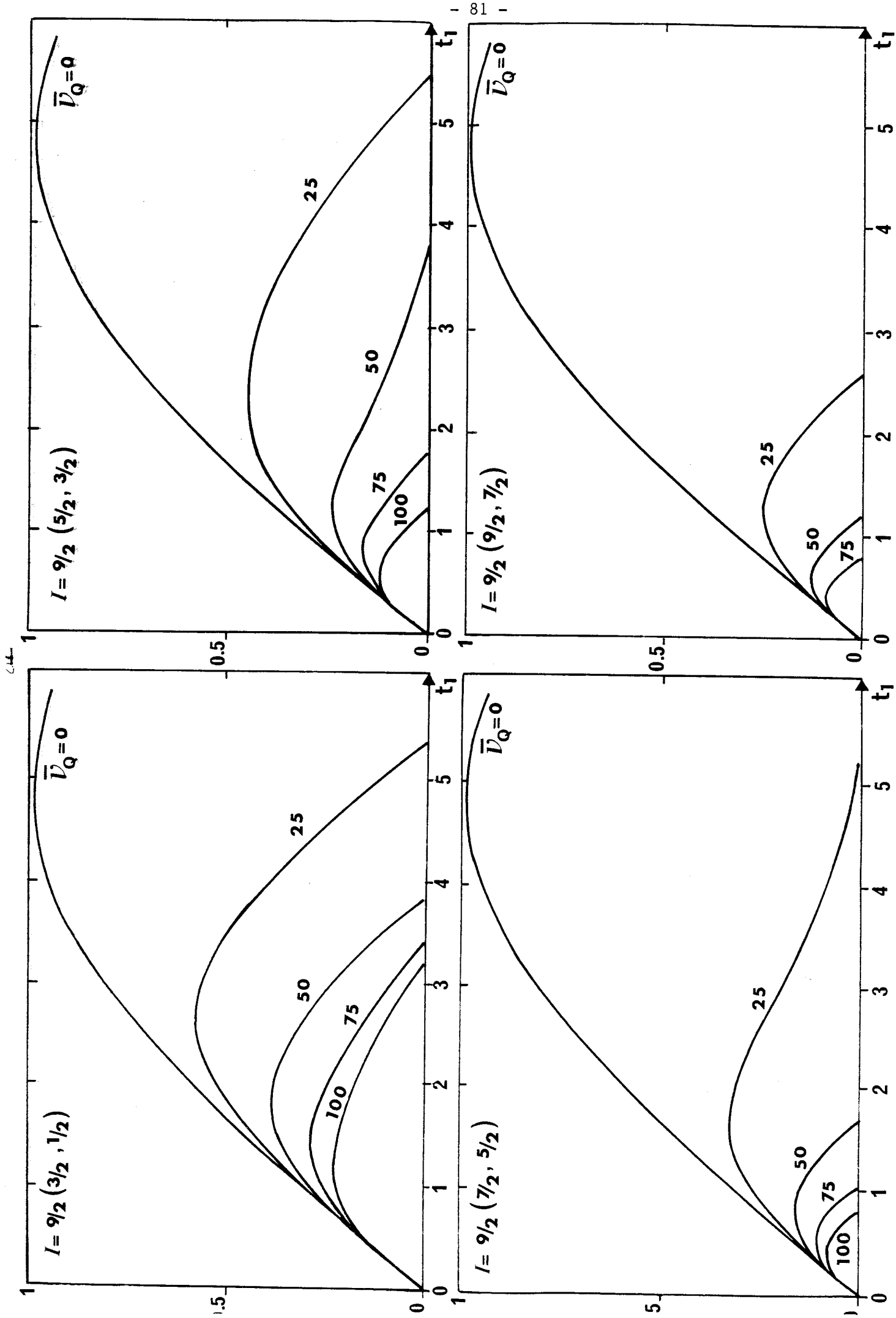


Figure III-11-c

CHAPITRE IV

ANALYSE PAR LA TECHNIQUE V.A.S.
DE LA FORME DE RAIE
DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES

I - GENERALITES SUR LA TECHNIQUE V.A.S.

II - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UNE POUDRE EN ROTATION DE VITESSE "INFINIE" A ANGLE VARIABLE (C.S.A. = 0)

1) Transition non centrale ($m \neq 1/2$)

1) Transition centrale

a) $\theta = 43,5^\circ$

b) $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$

III - TRANSITIONS NON CENTRALES, ROTATION DE VITESSE FINIE A L'ANGLE MAGIQUE : M.A.S.

1) Généralités

2) $\theta \neq \theta_m$

3) $\theta \equiv \theta_m$

IV - TRANSITION CENTRALE DES SPINS SEMI-ENTIERES, ROTATION DE VITESSE FINIE A ANGLE VARIABLE : V.A.S. (C.S.A. = 0)

1) Monocristal

2) Poudre

a) *Intensité intégrée des sidebands*

b) *Spectres normalisés de la transition centrale*

I - GENERALITES SUR LA TECHNIQUE V.A.S.

Les échantillons utilisés en RMN sont presque toujours des poudres. Le spectre expérimental est donc la somme des raies d'absorption correspondant aux orientations des divers cristallites et la description de ces spectres n'est pas analytiquement possible. Néanmoins, il est possible d'en donner quelques caractéristiques comme son centre de gravité [40] :

$$\nu_{m,m-1}^G = \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} d\alpha \nu_{m,m-1}(\beta, \alpha) \quad (\text{IV-I-1})$$

$$\nu_{m,m-1}^G = \nu_0 - \frac{\nu_Q^2}{30\nu_0} [I(I+1)-3m(m-1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)$$

Rappelons que dans cette thèse, ν_0 incorpore le déplacement chimique du noyau considéré. La variation du centre de gravité par rapport à sa valeur en solution (déplacement quadrupolaire induit) n'intervient qu'au second ordre et sa valeur est indépendante de l'existence ou non du spinner et de son orientation θ . Les interactions quadrupolaires ou de C.S.A. au premier ordre ou celles dipolaires ne changent pas le centre de gravité. On constate d'après la formule (IV-I-1) que sur un échantillon de poudre, les transitions $(m,m-1)$ et $(1-m,-m)$ ont le même centre de gravité et doivent donc toujours être considérées globalement, puisque non séparables.

L'expression précédente du centre de gravité se simplifie pour la transition centrale d'un spin semi-entier :

$$\nu_{\pm 1/2}^G = \nu_0 - \frac{a}{30} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (\text{IV-I-2})$$

Les spectres de poudre présentent souvent des formes compliquées liées aux différents élargissements qui l'affectent en plus de ceux quadrupolaires. Ces élargissements peuvent être (en partie ou totalement) éliminés en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle θ par rapport au champ magnétique $\vec{B}_0$.

Lorsque les interactions dipolaires, de C.S.A. ou quadrupolaires au premier ordre (pour un spin entier) dominent le spectre, il est nécessaire de tourner

l'échantillon à l'angle magique θ_m . On parle alors de technique : M.A.S. (Magic Angle Spinning).

La transition centrale ($\pm 1/2$) d'un spin semi-entier n'est élargie qu'au second ordre et l'élargissement résultant ne peut jamais être annulé quelque soit l'angle θ de rotation de l'échantillon. Lorsque celui-ci est différent de θ_m , on parle de technique V.A.S. (Variable Angle Spinning) qui a été introduite expérimentalement par Ganapathy et al. en 1982 [30]. Récemment, dans le but de déterminer les angles θ optima, Lefebvre, Amoureux et Fernandez [21] ont théoriquement décrit pour un échantillon de poudre l'évolution des largeurs de raies de toutes les transitions lorsque la vitesse de rotation du spinner est "infinie" dans le cadre d'interaction quadrupolaire exclusivement. Toutefois, il est souvent difficile, sinon impossible, d'atteindre une vitesse de rotation qui permette d'éviter l'apparition des sidebands. Il y a peu, un calcul simple de l'intensité et de la forme des sidebands n'existait pas dans le cas d'interactions quadrupolaires. Ce calcul a été réalisé par Amoureux et Fernandez et son optimisation a été telle que le calcul d'un spectre ne dure maintenant que quelques secondes sur un micro-ordinateur.

II - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UNE POUDRE EN ROTATION DE VITESSE "INFINIE" A L'ANGLE VARIABLE (C.S.A. = 0)

1 - Transition non centrale ($m \neq 1/2$)

Pour une transition de ce type, quelque soit l'angle θ du spinner, la forme de raie au premier ordre de l'interaction quadrupolaire reste invariante mais sa largeur est multipliée par le facteur $(3\cos^2\theta-1)/2$.

A chaque transition $m-1 \leftrightarrow m$ correspondent 3 singularités :

$$v'_1 - v_0 = \frac{v_Q}{4} (1-2m) (3\cos^2\theta-1) \quad (\text{IV-II-1})$$

$$v'_2 - v_0 = -\frac{v_Q}{8} (1-2m) (3\cos^2\theta-1) (1-\eta) \quad (\text{IV-II-2})$$

$$v'_3 - v_0 = -\frac{v_Q}{8} (1-2m) (3\cos^2\theta-1) (1+\eta) \quad (\text{IV-II-3})$$

La Figure (IV-1) montre la forme de raie correspondant à la paire de transition $(m,m-1)$ et $(1-m,-m)$. La largeur de raie totale $\Delta v'_{TR}$ varie en fonction de $(3\cos^2\theta-1)$:

$$\Delta v'_{TR} = \frac{v_Q}{2} |(1-2m) (3\cos^2\theta-1)| \quad (IV-II-4)$$

Lorsque $\theta=0$, on retrouve le cas similaire à un échantillon statique ($v_R = 0$) alors que pour $\theta = \theta_m$, cette largeur au premier ordre de l'interaction quadrupolaire est nulle. Ceci doit permettre un réglage très précis de l'angle magique. Cependant, l'hypothèse faite d'une rotation très rapide ($v_R > v_Q$) est rarement réalisable sauf dans le cas des cristaux de symétrie cubique dans lesquels v_Q n'est lié qu'aux défauts et contraintes.

2 - Transition centrale ($m = 1/2$)

Pour les spins demi-entiers, la transition centrale n'est élargie qu'au second ordre. Pour un monocristal, la fréquence $v_{\pm 1/2}$ est une combinaison linéaire de 3 fonctions f_1, f_2, f_3 (Annexe I) dont la moyenne de poudre est nulle :

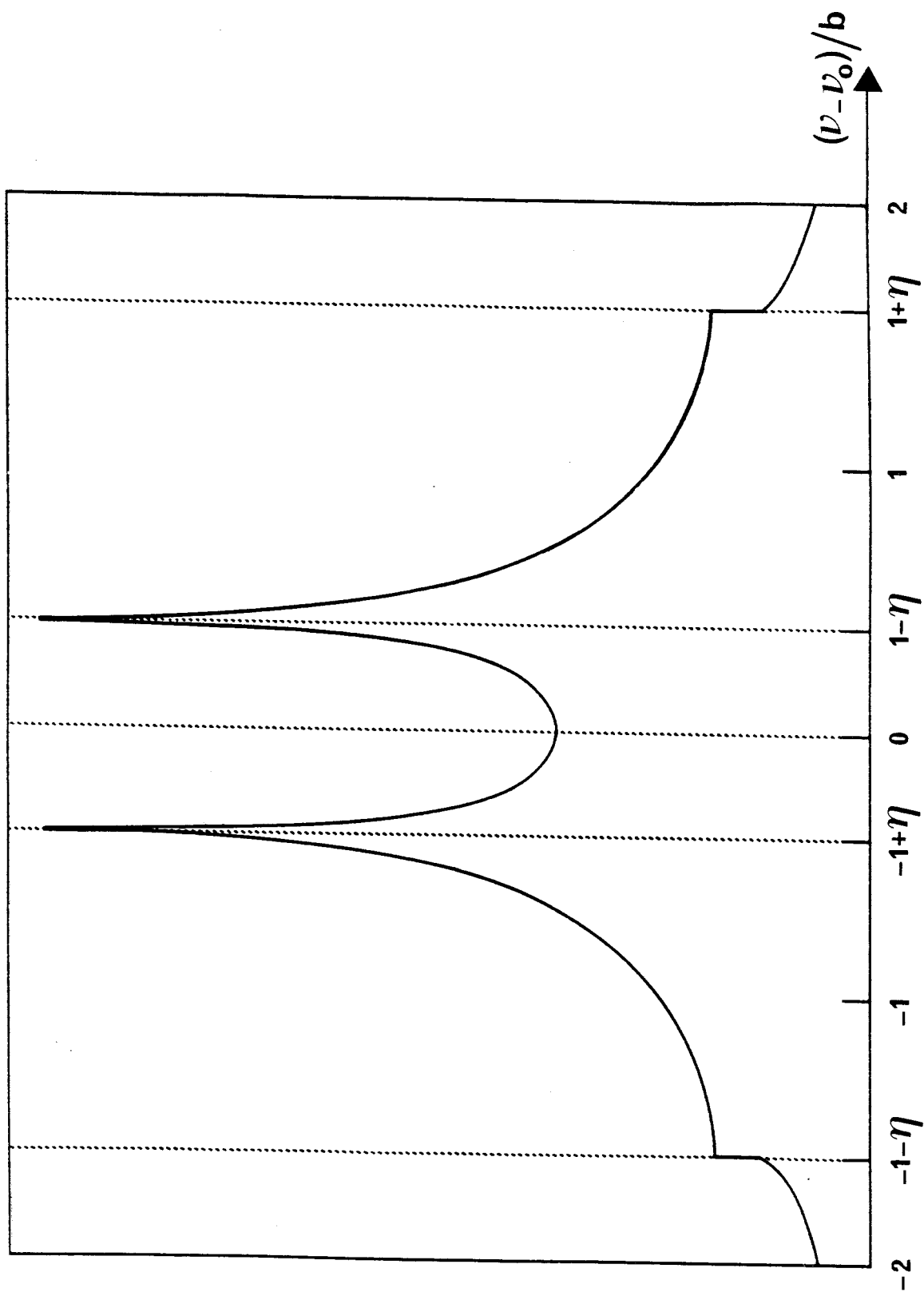
$$v_{\pm 1/2} = v_{\pm 1/2}^G + \frac{a}{36} [f_2 - f_3 - (f_1 + 2f_2) \sin^2\theta + \frac{9}{8} f_1 \sin^4\theta] \quad (IV-II-5)$$

Les positions des 6 différentes singularités observées sur un spectre de poudre sont reportées en fonction de leur domaine d'existence dans les Tableaux IV-1 et IV-2. La largeur totale du spectre $\Delta v''_{TR}$ pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie η est représentée sur la Figure IV-2 en fonction de θ .

Nous avons déjà vu que si les interactions dipolaires et/ou de C.S.A. sont importantes, ou si le spin est entier, il est obligatoire d'effectuer la rotation à l'angle magique pour éliminer les termes dépendant de $(3\cos^2\theta-1)$. Pour les spins semi-entiers dans la plupart des cas, seule la transition centrale est observée : les autres transitions étant beaucoup trop larges.

Les angles de rotation les plus intéressants sont alors : $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ où le rétrécissement est maximum et $\theta = 43.5^\circ$ pour lequel la largeur totale $\Delta v''_{TR}$ est indépendante de η .

Figure IV-1
 Forme de raie au premier ordre d'une paire de transitions symétriques $m, m-1$ et $l-m, m$
 d'un échantillon de poudre : $b = v_Q(1-2m) (3\cos^2\theta-1)/8$



β_R	α_R	fréquence	domaine d'existence
$0^\circ, 180^\circ$		$\frac{4v_1''}{a} = \frac{\eta^2}{9} - (2 + \frac{\eta^2}{3})X + \frac{18+\eta^2}{8}X^2$	
	$0^\circ, 180^\circ$	$\frac{144v_2''}{a} = (3+\eta)^2 - 3(15-6\eta+7\eta^2)X + \frac{9}{8}(27-30\eta+19\eta^2)X^2$	
$\pm 90^\circ$	$\pm 90^\circ$	v_3'' : fréquence déduite à partir de v_2'' en remplaçant η par $(-\eta)$	
	$\neq$ $0^\circ, \pm 90^\circ$ 180°	$\frac{72v_4''}{a} = -(2-3X)^2\eta^2 + \frac{(32-384X+1188X^2-1260X^3+405X^4)}{G}$	$\eta \geq \left \frac{8+24X-45X^2}{3G} \right $
$\neq 0^\circ, \pm 90^\circ$ 180°	$0^\circ, 180^\circ$	$v_5'' = v_1'' - \frac{2a}{G} \left[\frac{2-\eta}{3} - (4-\eta)X + \frac{5}{8}(6-\eta)X^2 \right]^2$	$0 \leq X \leq X_5^-$ $Y_5^- \leq X \leq X_5^+$ $Y_5^+ \leq X \leq 1$
	$\pm 90^\circ$	v_6'' : Fréquence et domaine d'existence déduits à partir de ceux de v_5'' en remplaçant η par $-\eta$	

$$X = \sin^2\theta$$

$$G = 8-40X+35X^2$$

$$X_5^\pm = \frac{4}{5} \frac{4-\eta \pm \sqrt{(\eta^2-8\eta+36)/6}}{6-\eta}$$

$$Y_5^\pm = \frac{4}{5} \frac{7-3\eta \pm \sqrt{(29\eta^2-82\eta+69)/6}}{9-5\eta}$$

Tableau IV-1

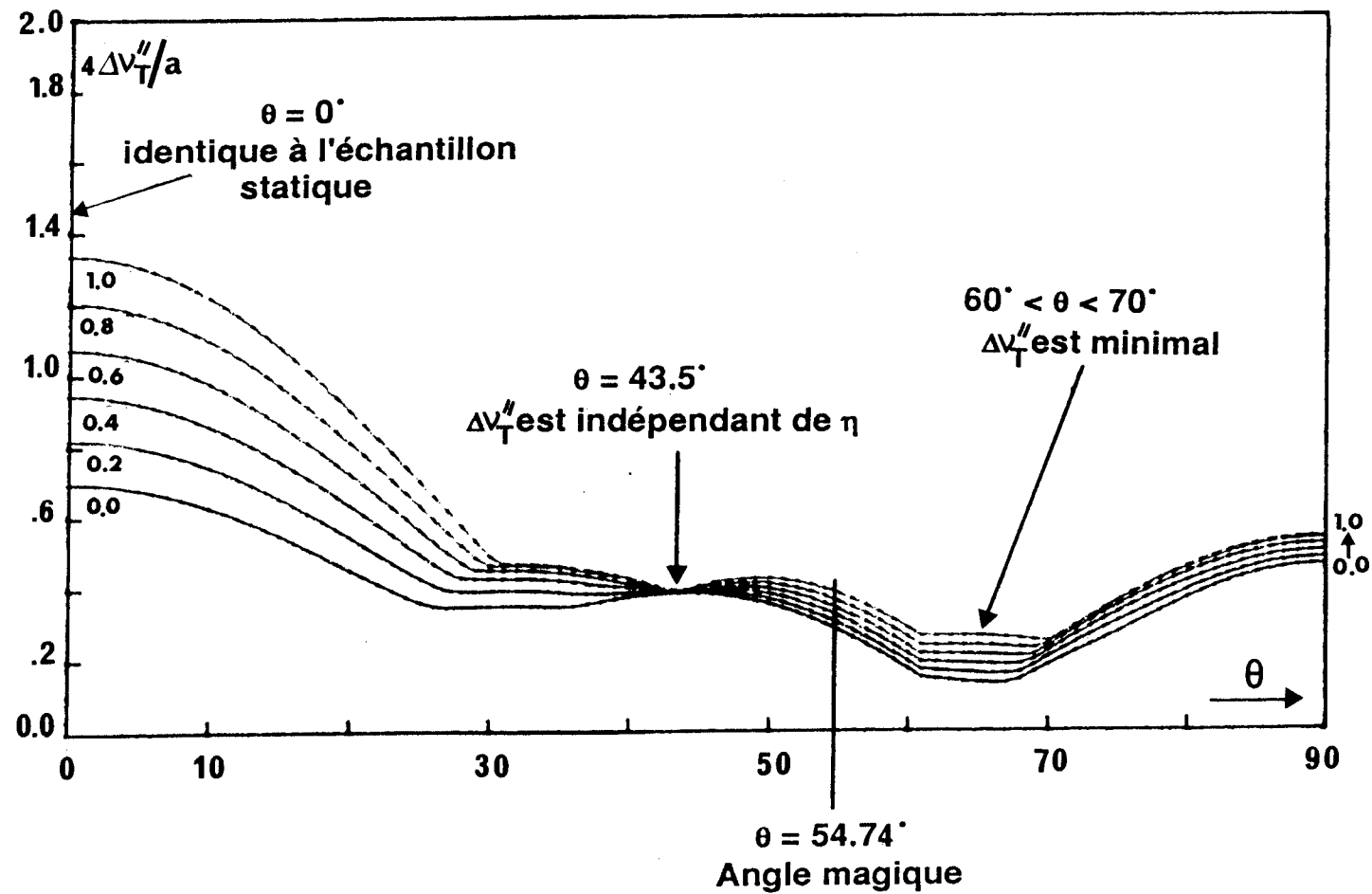
Positions et domaines d'existence des six singularités d'un spectre de poudre
de la transitions centrale ($\pm 1/2$)

$0^\circ \leq \theta \leq 61.0^\circ$	$v_1'' \leq v_3'' \leq v_2''$	$\sin^2(27.0^\circ) = \frac{2}{15} (4 - \sqrt{6})$
$61.0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$	$v_2'' \leq v_3'' \leq v_1''$	
$0^\circ \leq \theta \leq 27.0^\circ$	$v_6'' \leq v_5'' \leq v_1''$	$\sin^2(30.6^\circ) = \frac{4}{7} (1 - \sqrt{3/10})$
$27.0^\circ \leq \theta \leq 30.6^\circ$	$v_5'' \leq v_6'' \leq v_1''$	$\sin^2(43.5^\circ) = \frac{4}{15} (3 - \sqrt{3/2})$
$30.6^\circ \leq \theta \leq 43.5^\circ$	$v_1'' \leq v_6'' \leq v_5''$	$\sin^2(61.0^\circ) = \frac{4}{15} (1 + \sqrt{7/2})$
$43.5^\circ \leq \theta \leq 68.0^\circ$	$v_1'' \leq v_5'' \leq v_6''$	
$68.0^\circ \leq \theta \leq 70.1^\circ$	$v_1'' \leq v_6'' \leq v_5''$	$\sin^2(68.0^\circ) = \frac{2}{15} (4 + \sqrt{6})$
$70.1^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$	$v_5'' \leq v_6'' \leq v_1''$	$\sin^2(70.1^\circ) = \frac{4}{7} (1 + \sqrt{3/10})$

Tableau IV-2 : Positions relatives des singularités
d'un spectre indépendant de η

Figure IV-2

Largeur théorique du spectre en fonction de l'angle θ pour différentes valeurs de η



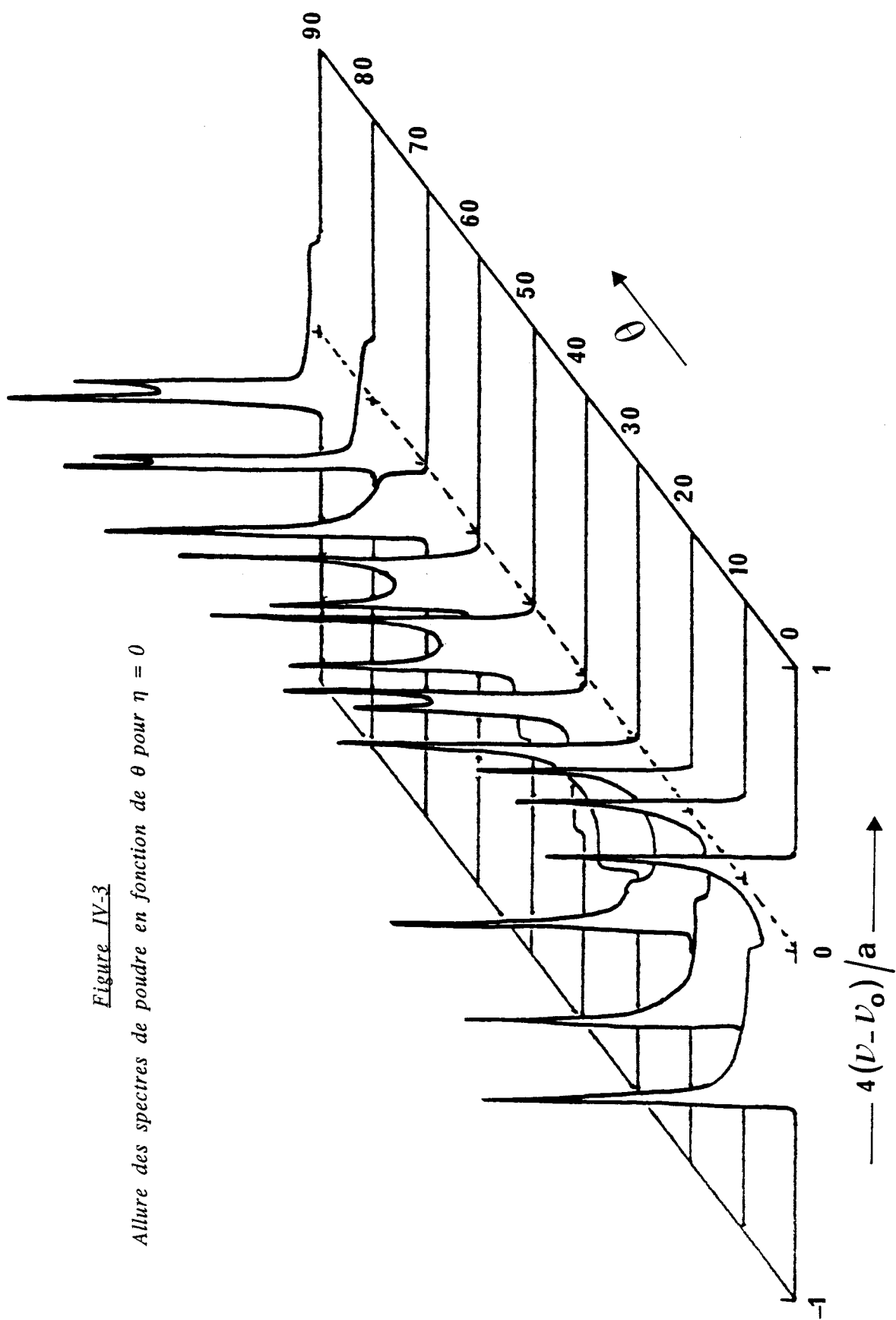


Figure IV-3

Allure des spectres de poudre en fonction de θ pour $\eta = 0$

a) $\theta = 43.5^\circ$

Dans ce cas, la fréquence correspondant à un monocristal est :

$$v_{\pm 1/2} = v_{\pm 1/2}^G + \frac{a}{60} (1 - \sqrt{6}) \left\{ [(3 - \eta \cos 2\alpha_R) \sin^2 \beta_R - 2]^2 - \frac{4}{5} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right\} \quad (\text{IV-II-6})$$

Pour un échantillon de poudre, il n'existe alors que 4 singularités dont la dépendance en η est montrée sur la Figure (IV-4) :

$$v''_5 = v''_6 = v_{\pm 1/2}^G + \frac{a}{75} (\sqrt{6} - 1) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (\text{IV-II-7})$$

$$v''_1 = v''_5 + \frac{a}{15} (1 - \sqrt{6}) \quad (\text{IV-II-8})$$

$$v''_2 = v''_4 (\eta=1) = v''_5 + \frac{a}{60} (1 - \sqrt{6}) (1 - \eta)^2 \quad (\text{IV-II-9})$$

$$v''_3 = v''_5 + \frac{a}{60} (1 - \sqrt{6}) (1 + \eta)^2 \quad (\text{IV-II-10})$$

(v''_4 est définie seulement pour $\eta=1$).

Dans ce cas la largeur totale de la raie est indépendante de η comme on peut le constater sur les Figures IV-2 et IV-5.

$$\Delta v''_{TR} (43.5^\circ) = \frac{a}{15} (\sqrt{6} - 1) \quad (\text{IV-II-11})$$

L'utilisation de cet angle avec la technique V.A.S. permettrait une détermination simple de v_Q et η_Q . En effet, la largeur totale de la raie fixerait v_Q tandis que sa forme ne dépendrait que de η_Q (Figure IV-5).

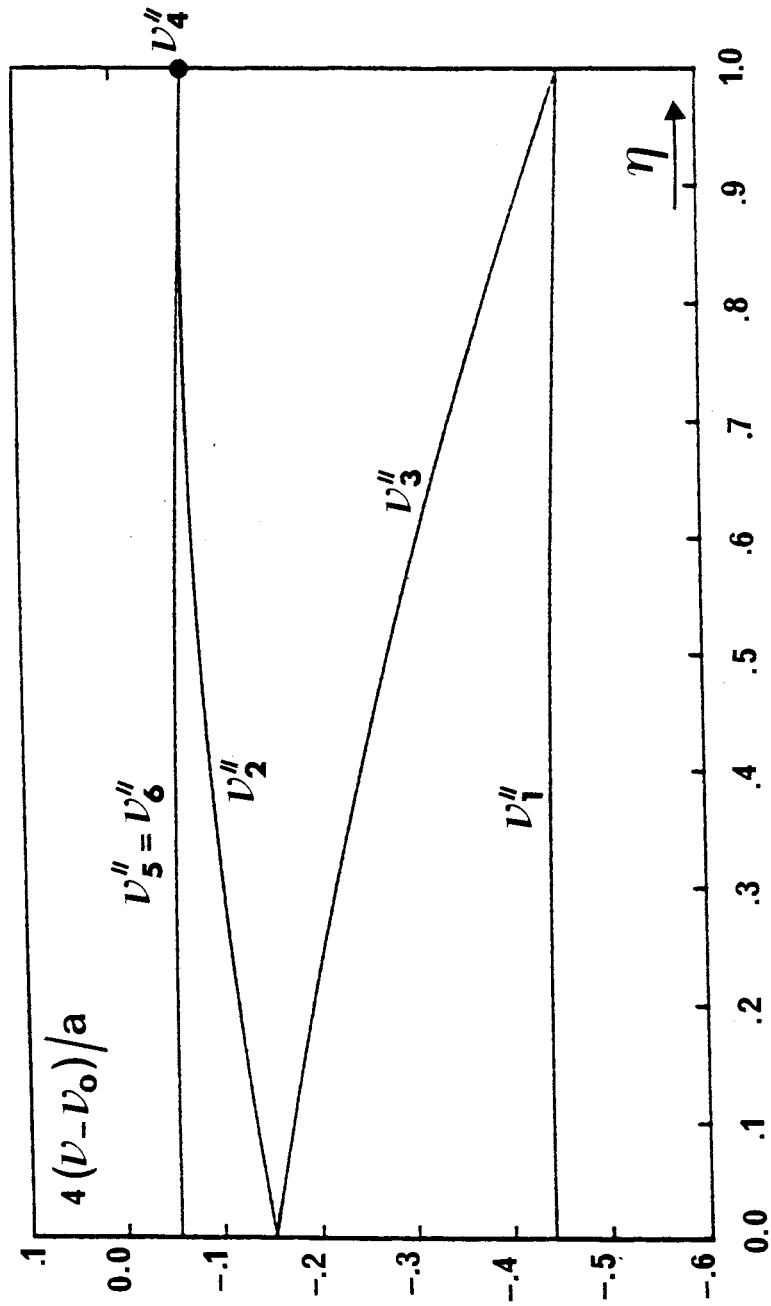
b) $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$

Dans ce cas, la largeur spectrale totale $\Delta v''_{TR}$ est environ 2 fois plus faible que celle observée à l'angle magique et quasi-indépendante de θ (Figure IV-2). Le réglage de cet angle ne nécessite donc pas une grande précision si une faible valeur de $\Delta v''_{TR}$ est uniquement recherchée.

Une séparation optimale des différentes espèces chimiques est alors obtenue (Figure IV-6) avec un temps d'accumulation divisé par 4 (par rapport à

Figure IV-4

Cas $\theta = 43.5^\circ$: Position des singularités du spectre de poudre en fonction de η



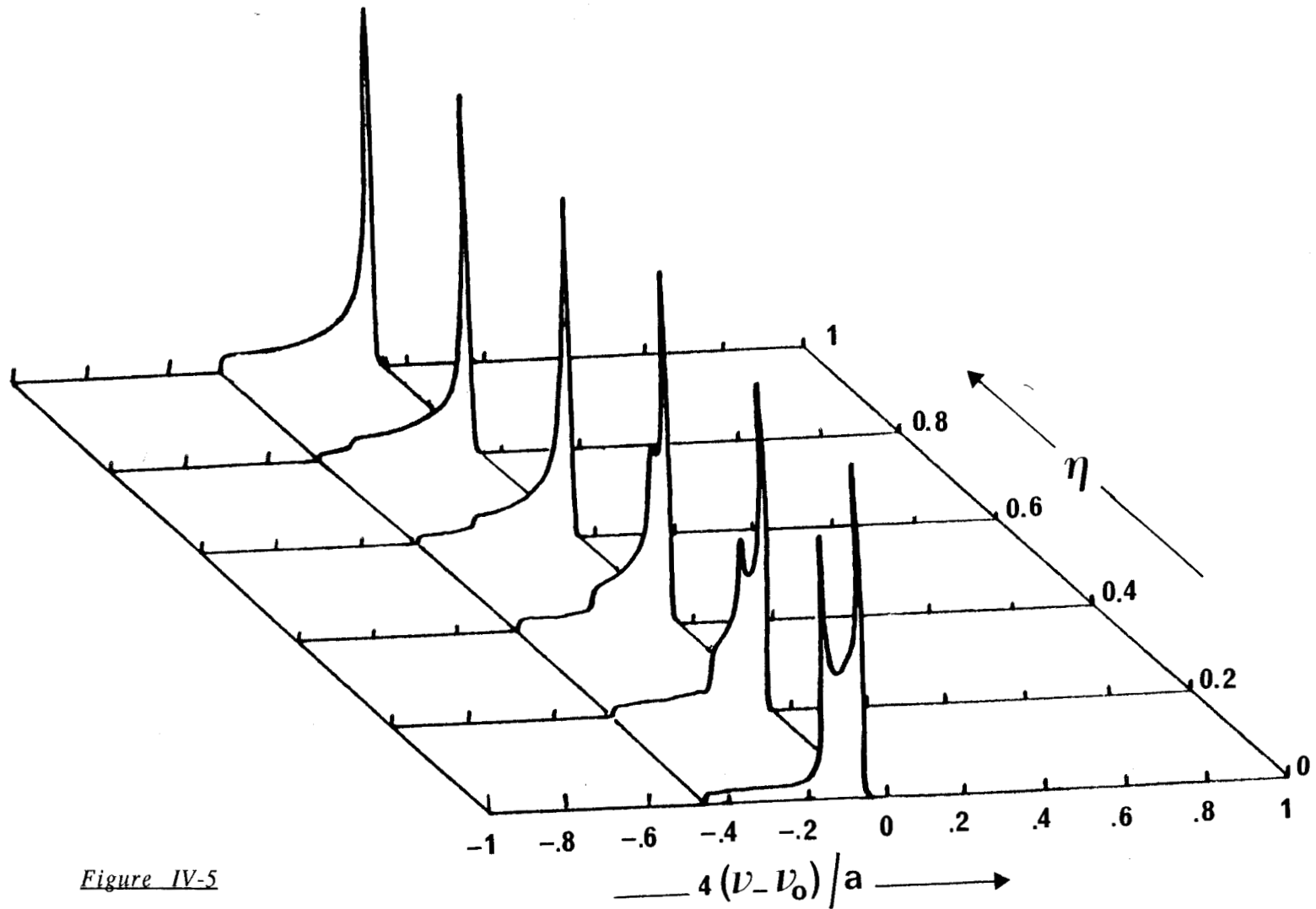


Figure IV-5

Cas $\theta = 43.5^\circ$: allure des spectres de poudre en fonction de η

La largeur du spectre dépend uniquement de ν_Q

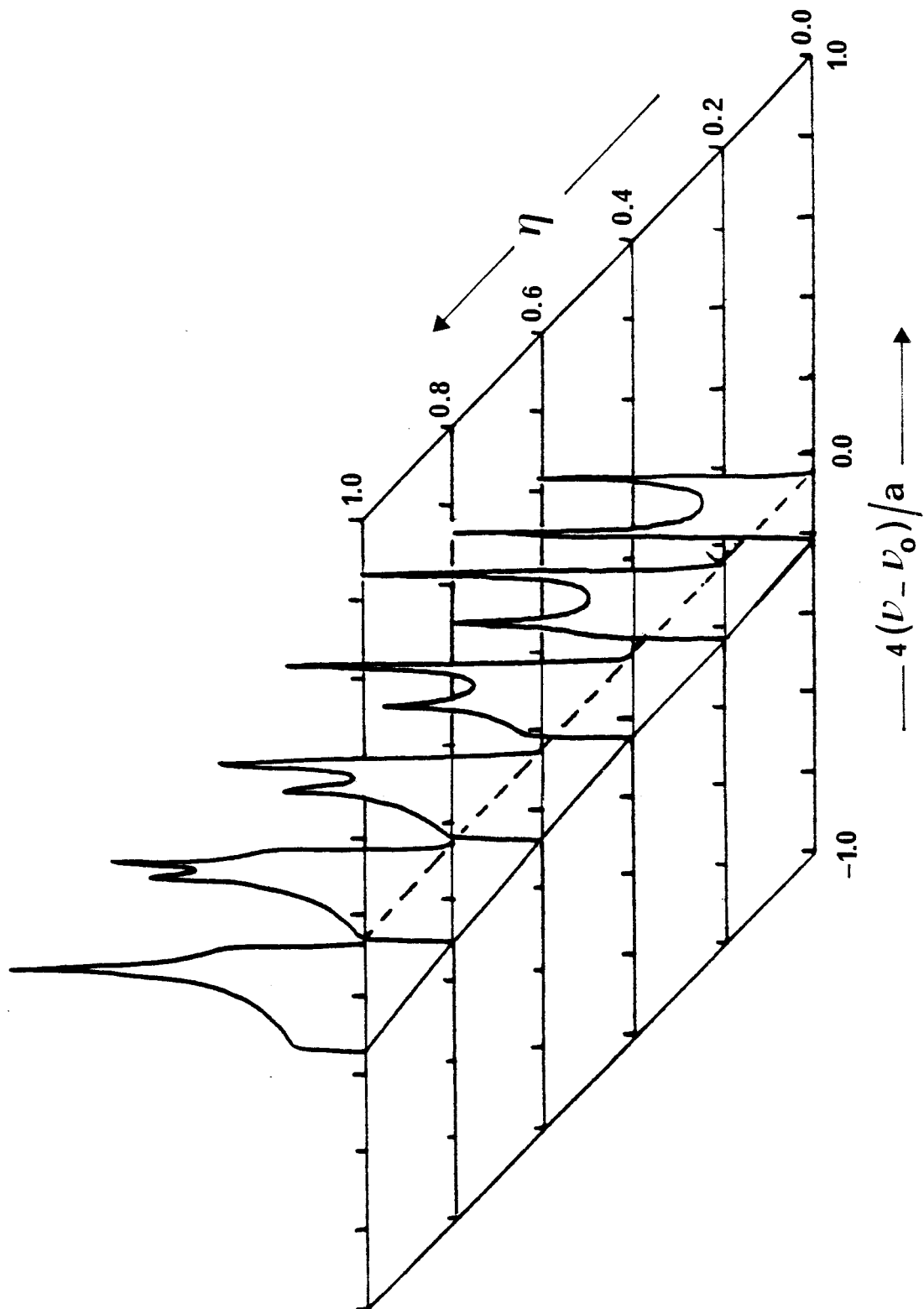
La forme de la raie dépend uniquement de η

Le réglage de l'angle θ doit être très précis

Figure IV-6

Spectres de poudre pour $\theta = 68^\circ$ en fonction de η .

Largeur de raie minimale





θ_m) pour un même rapport signal/bruit. Les formes de raie varient cependant notablement quand θ et η croissent respectivement de 60° à 70° (Figure IV-7) et de 0 à 1 (Figure IV-6). Tous ces résultats sont en accord avec ceux de Ganapathy et al. [30]. Ceux-ci ont de plus proposé les angles θ de 36° et 75° pour optimiser la résolution lorsque $\eta = 0$. Cependant, dans ces 2 cas, le spectre n'est pas composé uniquement d'une raie fine, mais aussi d'une raie très large difficilement observable et la largeur totale ($\Delta\nu_{TR}$) est plus importante que pour θ_m .

Pour une analyse qualitative, les mesures à cet angle permettraient l'observation de plusieurs raies minces si $\eta = 0$. Toutefois, si $\eta \neq 0$, les spectres s'élargissent (Figure IV-8) et ces 2 angles perdent alors tout intérêt même pour une analyse qualitative.

III - TRANSITIONS NON CENTRALES, ROTATION DE VITESSE FINIE A L'ANGLE MAGIQUE : M.A.S.

1 - Généralités

Pour une transition non centrale ($m \neq 1/2$), on peut se limiter au premier ordre dans le calcul de l'intensité des sidebands ($\bar{A}_{n_1}, \bar{B}_{n_1}$). Pour un monocristal, la fréquence instantanée se simplifie donc à partir de l'expression générale (III-II-9) :

$$\nu_{m,m-1}(t) = \nu_{m,m-1} + \nu_R \sum_{\lambda}^{Q,\sigma} \sum_{n=1}^2 n \left[\bar{A}_{n_1}^{\lambda} \cos n(2\pi\nu_R t + \gamma_R^{\lambda}) + \bar{B}_{n_1}^{\lambda} \sin n(2\pi\nu_R t + \gamma_R^{\lambda}) \right] \quad (IV-III-1)$$

Lorsque le C.S.A. est très petit devant l'interaction quadrupolaire ($\nu_Q \Delta\sigma \ll \nu_Q$), on obtient :

$$F_{+N}(m,m-1) = F_{-N}^*(1-m,-m) \quad (IV-III-2)$$

Cette égalité montre que sur un échantillon de poudre, l'intensité intégrée des sidebands observées à $\pm N\nu_R$ correspondant aux 2 transitions non séparables ($m,m-1$) et ($1-m,-m$) est toujours identique si on ne considère que l'interaction quadrupolaire au premier ordre :

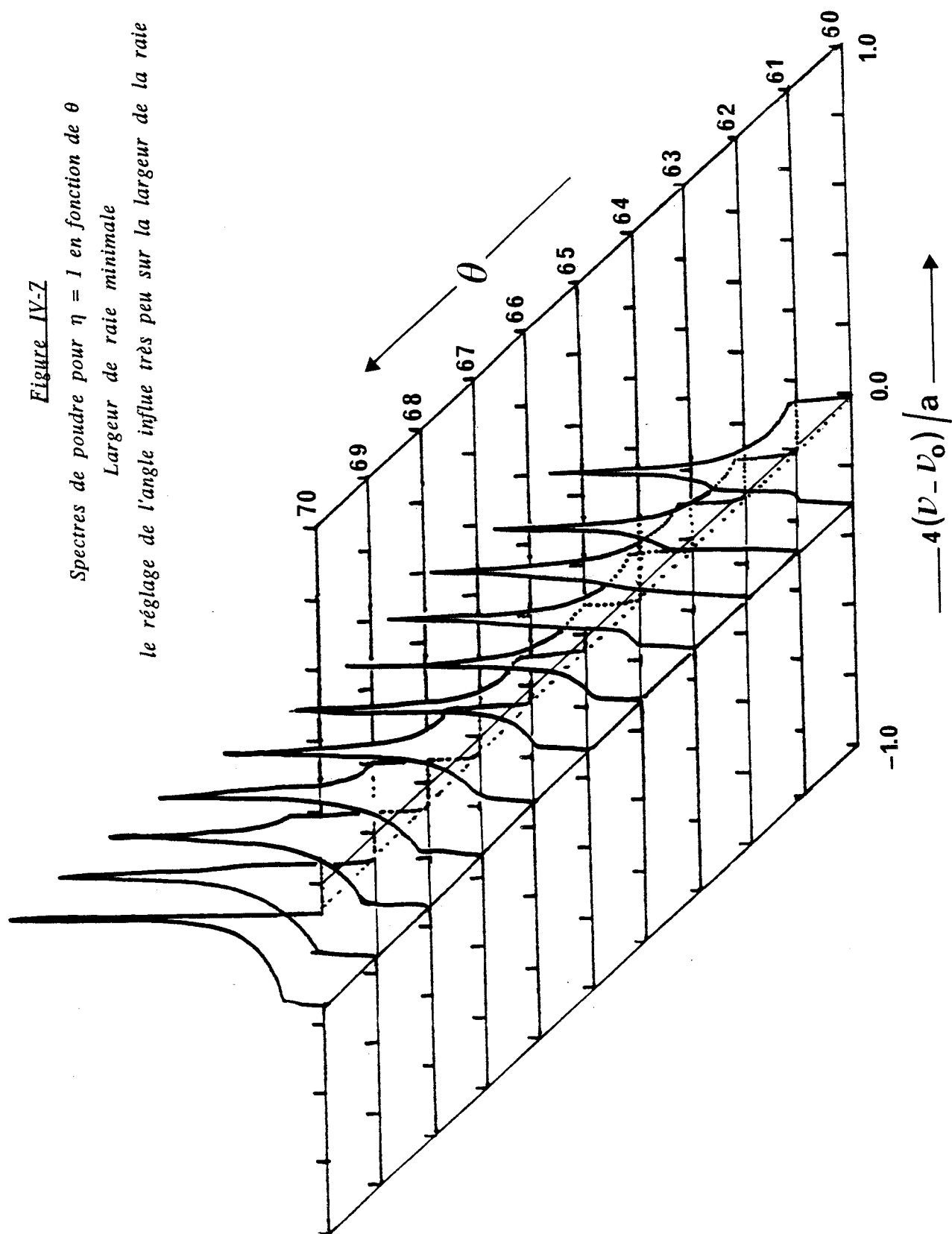
$$H_N^m / K_m = |F_N(m,m-1)|^2 + |F_N(1-m,-m)|^2 = H_{-N}^m / K_m \quad (IV-III-3)$$

Figure IV-7

Spectres de poudre pour $\eta = 1$ en fonction de θ

Largeur de raie minimale

le réglage de l'angle influe très peu sur la largeur de la raie



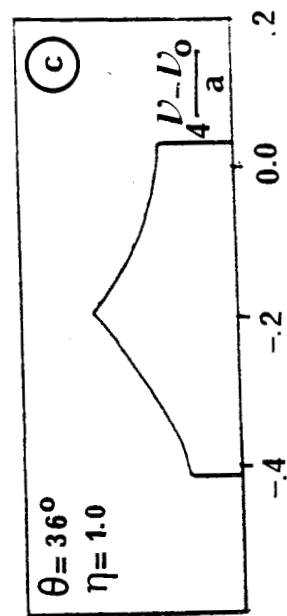
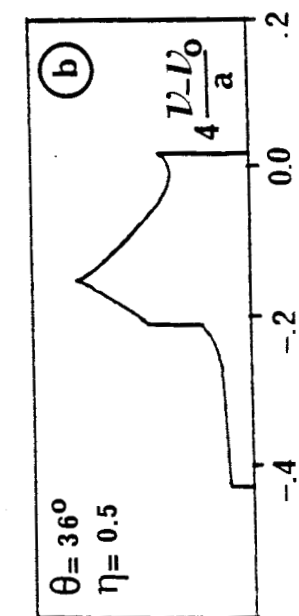
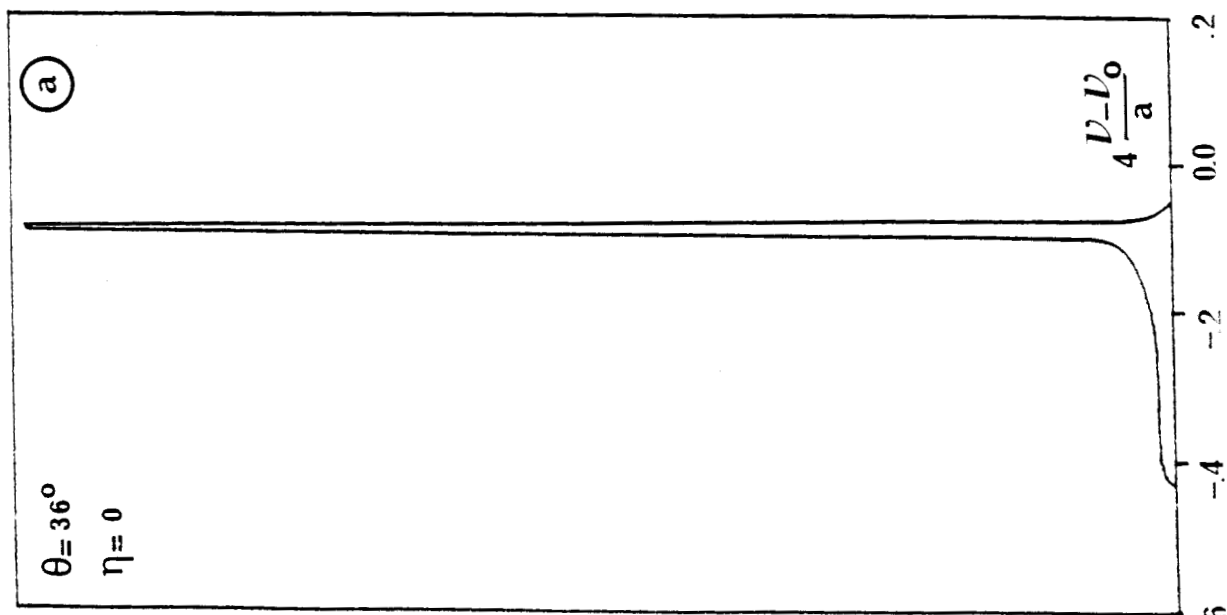


Figure IV-8
Cas $\theta = 36^\circ$, angle préconisé par Ganapathy et al.
Cet angle est très intéressant qualitativement si $\eta = 0$

Toutefois, l'observation ou non de telles sidebands bien isolées dépend très fortement de l'angle θ du spinner. En effet, suivant l'orientation (α_R, β_R) de chacun des cristallites de l'échantillon par rapport au spinner, $\nu_{m,m-1}$ varie beaucoup. Sur un échantillon de poudre, si $\theta \neq \theta_m$, les sidebands ont toutes une largeur de l'ordre de ν_Q . Elles ne peuvent donc être isolées expérimentalement et sont de plus très difficilement observables car noyées dans le bruit de fond. Leur observation nécessite donc de se placer dans les conditions du M.A.S. (θ_m) afin d'annuler les variations fréquentielles au premier ordre. Cependant, expérimentalement, l'axe du spinner n'est pas forcément parfaitement réglé à θ_m et il peut effectuer de plus une nutation lente appelée "Wobbling" autour de sa position d'équilibre :

$$\theta(t) = \theta_m + \delta(t) \quad (\text{IV-III-4})$$

Les variations fréquentielles au premier ordre ne sont donc plus forcément annulées. En effectuant un développement limité au voisinage de θ_m du facteur $(3\cos^2\theta-1)$, l'expression de $\nu_{m,m-1}$ devient :

$$\nu_{m,m-1} = \nu_{m,m-1}^G - \left[\frac{1}{4} (1-2m) \nu_Q f_4^Q + \nu_0 \Delta\sigma f_4^\sigma \right] \sqrt{2} \delta(t) - \frac{M_2+4M_1}{6480} \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} f_1 \quad (\text{IV-III-5})$$

$$\text{avec :} \quad f_4^\lambda = 3\cos^2\beta_R^\lambda - 1 + \eta_\lambda \cos 2\alpha_R^\lambda \sin^2\beta_R^\lambda \quad (\text{IV-III-6})$$

$$M_2 + 4M_1 = 3 [6I(I+1) - 13 - 34m(m-1)] \quad (\text{IV-III-7})$$

$$2 - \theta \neq \theta_m$$

Lorsque le spinner est parfaitement réglé à l'angle magique, tous les termes au premier ordre de l'interaction quadrupolaire, du dipolaire et du C.S.A. s'annulent dans le calcul de la fréquence $\nu_{m,m-1}$. Quelque soit le spin, toutes les transitions (centrales ou non) sont alors observables. Au second ordre, les 2 transitions symétriques $(m,m-1)$ et $(1-m,-m)$ ont alors même fréquence :

$$\nu_{m,m-1} = \nu_{1-m,-m} = \nu_m^G - \frac{M_2 + 4M_1}{6480} f_1 \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \quad (\text{IV-III-8})$$

Les équations (IV-III-2) et (IV-III-8) montrent que sur un échantillon de poudre, les sidebands très étroites correspondant aux 2 transitions symétriques $(m,m-1)$ et $(1-m,-m)$ sont alors identiques. Les spectres correspondant à toutes les transitions possèdent approximativement la même forme déterminée par la

variation orientationnelle de la fonction f_1 . Toutefois, leur largeur relative est proportionnelle à $M_2 + 4M_1$ (Figure IV-9).

Les nombreuses bandes de rotation observées pour ces transitions non centrales peuvent donner directement dans certains cas une excellente estimation du déplacement chimique véritable : le déplacement quadrupolaire induit étant alors négligeable.

Dans le Tableau (IV-3), nous avons représenté le déplacement quadrupolaire induit, la largeur et l'amplitude maximale des bandes de rotation correspondant à ces transitions ; le tout relativement à leur équivalent pour la transition centrale ($\pm 1/2$).

Le déplacement quadrupolaire induit relatif (1ères lignes du tableau) est obtenu à partir de la formule (IV-I-1) :

$$v_{m,m-1}^G / v_{\pm 1/2}^G = \frac{I(I+1)-3-9m(m-1)}{I(I+1)-3/4} \quad (\text{IV-III-9})$$

La largeur relative des bandes de rotation (2èmes lignes du tableau) correspond au terme M_2+4M_1 (un signe négatif signifie une forme de bande inversée) :

$$\frac{(M_2+4M_1)(m,m-1)}{(M_2+4M_1)(\pm 1/2)} = \frac{6I(I+1)-13-34m(m-1)}{6I(I+1)-9/2} \quad (\text{IV-III-10})$$

L'intensité intégrée des bandes de rotation des transitions non centrales, divisée par l'intensité intégrée de la raie $\pm 1/2$ est un produit de 2 termes :

$$2 \frac{I(I+1)-m(m-1)}{I(I+1)+1/4} \times \frac{v_R A(\eta_Q)}{|1-2m| v_Q} \quad (\text{IV-III-11})$$

Le premier terme correspond aux intensités totales des transitions considérées

$$\frac{K(m,m-1)+K(1-m,-m)}{K(\pm 1/2)} \quad (\text{IV-III-12})$$

Le second donné par Samoson [31] est une bonne estimation de la proportion de l'intensité de la transition $(m,m-1)$ diffusée dans les bandes de

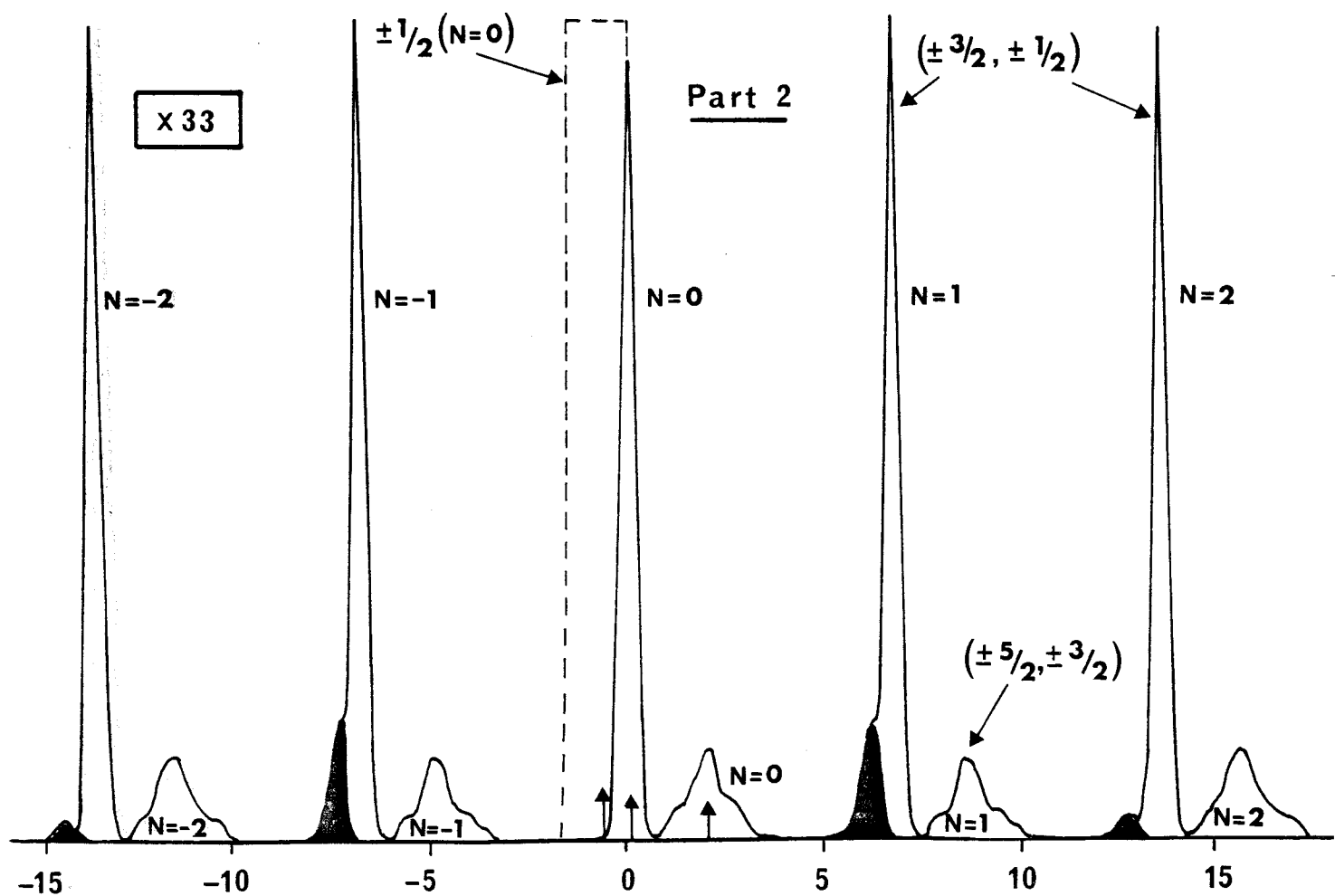
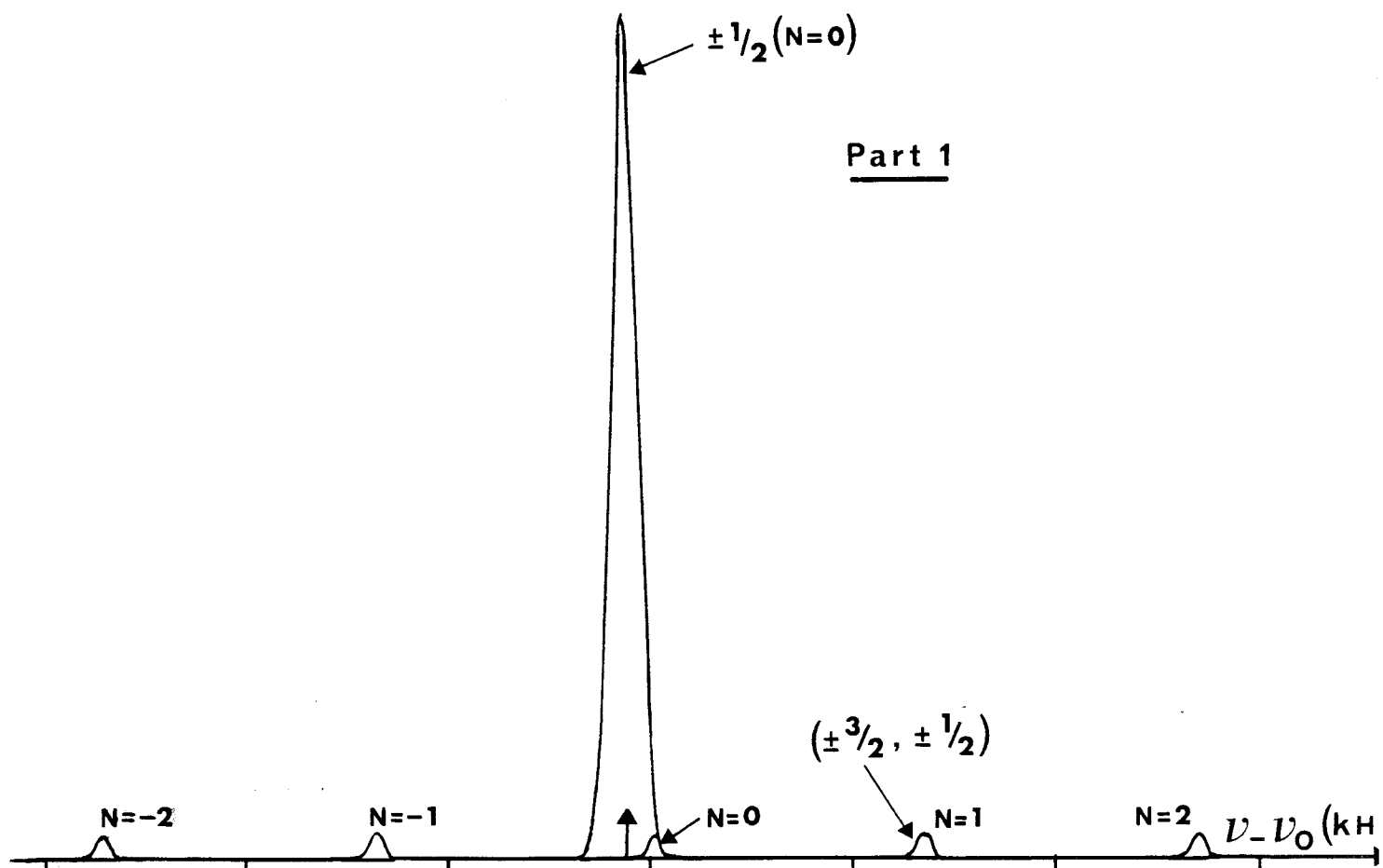


Figure IV-9

Simulation d'un spectre de poudre d' ^{27}Al d'une albite minérale : $I=5/2$, $\nu_0 = 130.3$ MHz, $\nu_Q = 500$ kHz, $\eta_Q = 0.63$, $\theta = \theta_m$, $\nu_R = 72$ kHz, largeur spectrale # 35 kHz, par d'élargissement dipolaire. Sur le spectre total (1ère partie), seule la transition centrale ($N=0, \pm 1/2$) et les sidebands des transitions ($\pm 3/2, \pm 1/2$) sont visibles. Sur la 2ème partie (part 2), qui est un grandissement (par un facteur 33) de la 1ère partie, les sidebands de la transition centrale ($\pm 1/2$) sont soit tronquées ($N=0$), soit en noir ($N = \pm 1, \pm 2$). Les centres de gravité des 3 transitions ($\pm 1/2$), ($\pm 3/2, \pm 1/2$) et ($\pm 5/2, \pm 3/2$), marquées par une flèche pour $N=0$, sont séparés de ν_0 par -592, 74 et 2073 Hz (équation IV-I-1). Les largeurs de ces transitions sont dans le rapport 24, 7 et 44 respectivement (équation IV-III-7). Les sidebands des transitions ($\pm 3/2, \pm 1/2$) approximativement centrées à $\nu_0 + N\nu_R$ sont très étroites et de grande intensité. Elles procurent donc une bonne précision sur la détermination de ν_0 [31]. Ces spectres simulés correspondent parfaitement à ceux expérimentaux déterminés par Samoson [31].

rotation centrales. Cette estimation est valable lorsque plus de 20 bandes de rotation sont observables : $\Delta v'_{TS} / v_R \geq 20$. A varie de 1.1 ($\eta=0$) à 2.0 ($\eta=1$).

L'amplitude maximale relative des bandes de rotation est obtenue en divisant l'équation des intensités (équation IV-III-11) par celle des largeurs (équation IV-III-10). Celle indiquée dans les 3èmes lignes du Tableau correspond à $\eta_Q = 0$ et $v_Q = 30v_R$.

L'analyse du Tableau IV-3 montre que le déplacement chimique réel peut être facilement approximé à partir des bandes de rotation centrales de $I = 5/2$: transition (3/2, 1/2) et $I = 9/2$: transition (5/2, 3/2) (Figure IV-9). Les bandes de rotation correspondantes sont en effet alors fines et intenses et leur déplacement quadrupolaire induit négligeable (Figure IV-9)

$\begin{matrix} m,m-1 \\ I \end{matrix}$	3/2, 1/2	5/2, 3/2	7/2, 5/2	9/2, 7/2
3/2	-2.0000 -0.8889 0.0310			
5/2	-0.1250 0.2917 0.1117	-3.5000 -1.8333 0.0056		
7/2	0.4000 0.6222 0.0552	-1.4000 -0.5111 0.0269	-4.4000 -2.4000 0.0022	
9/2	0.6250 0.7639 0.0461	-0.5000 0.0556 0.2770	-2.3750 -1.1250 0.0070	-5.0000 -2.7778 0.0012

Tableau IV-3

$$3 - \theta \equiv \theta_m$$

Lorsque le spinner est mal réglé à l'angle magique, les variations fréquentielles au premier ordre sont prépondérantes dans l'équation IV-III-5. Si on suppose que $v_0 \Delta \sigma \ll v_Q$, sur un monocristal, on observe des raies de résonance symétriques par rapport à v_m^G :

$$\nu_{m,m-1} - \nu_m^G = \nu_m^G - \nu_{1-m,-m} = \frac{\sqrt{2}}{4} (2m-1) \nu_Q f_Q^4 \delta \quad (\text{IV-III-13})$$

Pour un échantillon de poudre, le spectre correspondant à ces 2 transitions est donc symétrique par rapport à ν_m^G (équations IV-III-2 et IV-III-13) (Figure IV-10).

Les largeurs des sidebands sont toutes égales à celle observée sans rotation multipliée par $\sqrt{2} \delta$. Si l'on désire observer des raies individuelles, il est nécessaire que la largeur des sidebands soit inférieure à la fréquence de rotation du spinner :

$$\sqrt{2} (2m-1) \nu_Q \delta \leq \nu_R \quad (\text{IV-III-14})$$

Cependant, il est très important de noter que la forme des sidebands correspondant à ν_R fini est très différente de celle classique observée à $\nu_R = 0$ ou $\nu_R = \infty$ (Figure IV-11). Cette forme de raie (ν_R fini) varie avec l'amplitude du Wobling, avec le nombre de points du spectre, avec le temps mort (électronique + moitié du pulse) mais son intensité intégrée reste constante. Cette technique d'observation des transitions non centrales avec rotation à l'angle magique sera plus développée dans le Chapitre V sur le deutérium.

IV - TRANSITION CENTRALE DES SPINS SEMI-ENTIERS, ROTATION DE VITESSE FINIE A ANGLE VARIABLE : V.A.S. (C.S.A. = 0)

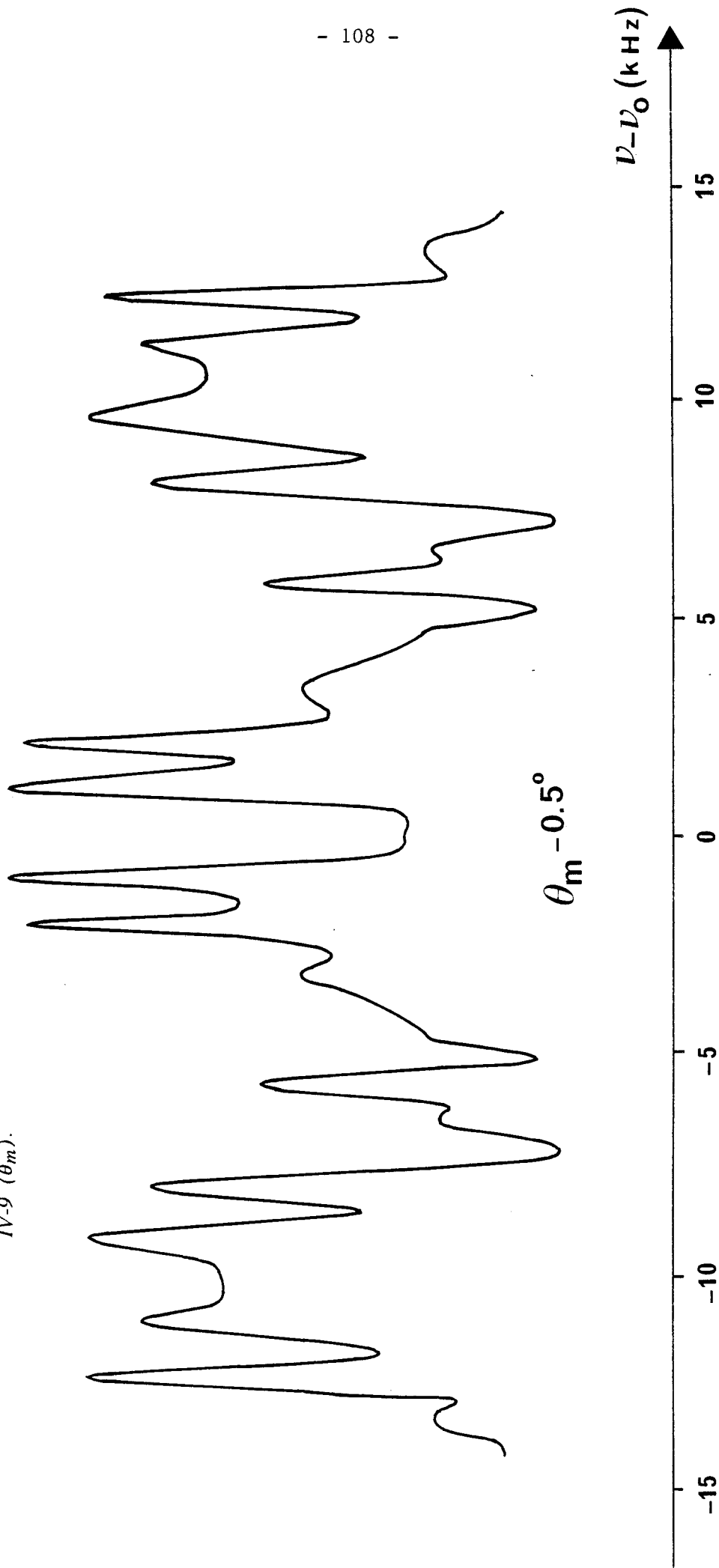
1 - Monocristal

La transition centrale ($\pm 1/2$) des noyaux de spin semi-entier a un comportement très différent de celui décrit précédemment. Pour ces noyaux, dès que le spinner n'est pas bien réglé à l'angle magique θ_m , seule cette transition centrale est observée. Les autres transitions donnent un signal très large ($\cong \nu_Q$) confondu avec le bruit de fond du spectromètre.

Considérons un monocristal comportant un seul type d'atome de spin semi-entier soumis uniquement à des interactions quadrupolaires : $(\theta, \nu_Q, \eta_Q, \alpha_R^Q, \beta_R^Q)$ fixés. La fréquence instantanée de la transition centrale s'obtient à partir de l'équation (IV-II-5) :

Figure IV-10

Simulation d'un spectre de poudre d' ^{27}Al d'une albite minérale :
 $I = 5/2$, $\nu_0 = 130.3 \text{ MHz}$, $\nu_Q = 500 \text{ kHz}$, $\eta_Q = 0.63$, $\theta = \theta_m - 0.5$, $\nu_R = 7.2 \text{ kHz}$. Seule la transition
 $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ est dessinée. Les raies sont tellement élargies qu'elles se chevauchent. La
 hauteur maximum pour cette transition est 12 fois plus faible que dans la figure
 IV-9 (θ_m).



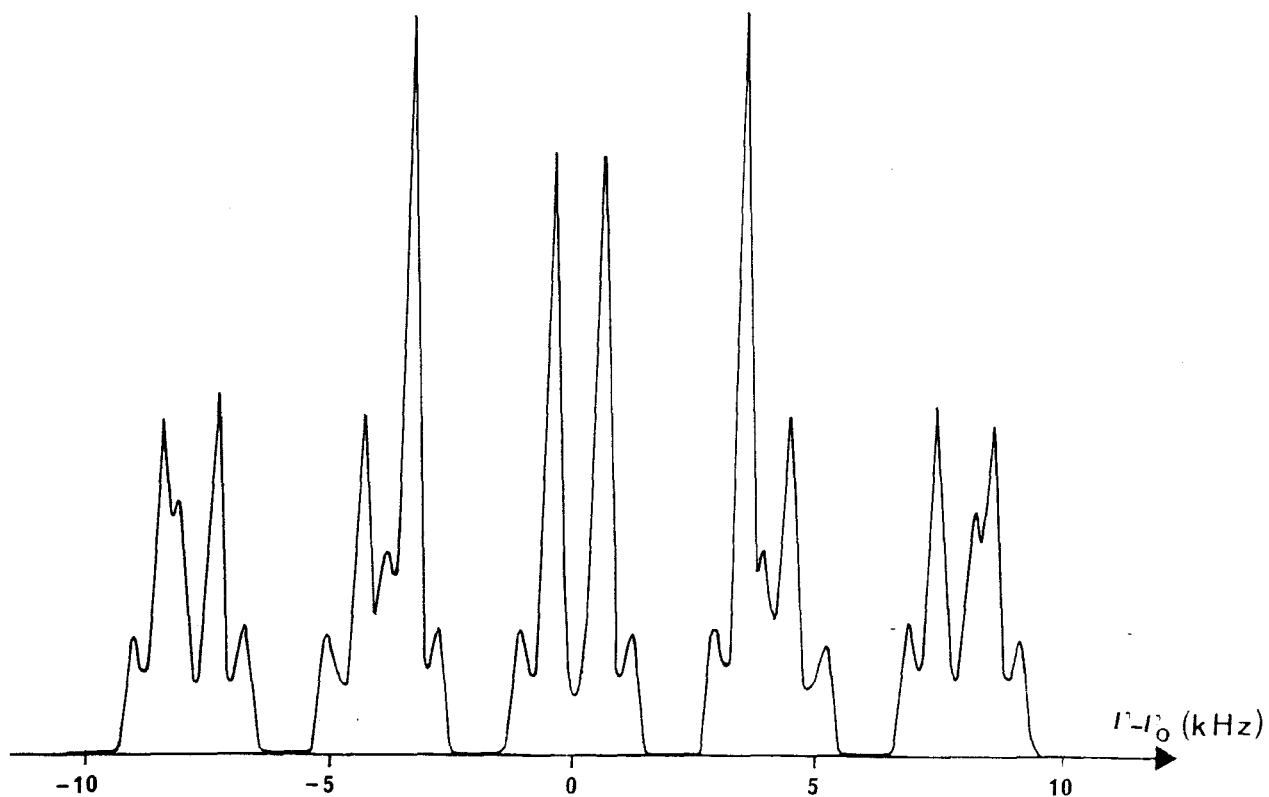


Figure IV-11

Simulation d'un spectre de poudre en deuterium en rotation à l'angle magique : $I=1$, $\nu_0 = 15.35$ MHz, $\nu_Q = 200$ kHz, $\eta_Q = 0$, $\theta = \theta_m - 0.5^\circ$, $\nu_R = 4$ kHz, largeur spectrale ≈ 220 kHz, pas d'élargissement dipolaire. Les centres de gravité sidebands sont localisés approximativement à $\nu_0 + N \nu_R$

$$\nu_G - \nu_0 = \frac{3\nu_Q^2}{10\nu_0} = 87 \text{ Hz}$$

$$v_{\pm 1/2}(t) = v_{\pm 1/2} + v_R \sum_{n=1}^4 n [\bar{A}_{n2}^Q \cos(2\pi n v_R t) + \bar{B}_{n2}^Q \sin(2\pi n v_R t)] \quad (\text{IV-IV-1})$$

Lorsque l'échantillon tourne à l'angle magique θ_m , l'expression (IV-II-5) se simplifie :

$$v_{\pm 1/2} = v_{\pm 1/2}^G - \frac{a}{360} f_1(\eta_Q, \alpha_R^Q, \beta_R^Q) \quad (\text{IV-IV-2})$$

La fréquence de la raie centrale ($N=0$) est proportionnelle à a et les sidebands sont localisées à $\pm N v_R$ à partir de cette raie centrale.

Leur intensité (normalisée à 1 pour l'ensemble des transitions) s'écrit :

$$H_N(\pm 1/2) = K_{1/2} |F_N|^2 \quad (\text{IV-IV-3})$$

avec :

$$F_N = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} du \exp \left\{ i [-Nu + \sum_{n=1}^4 (\bar{A}_{n2}^Q \sin(nu) + \bar{B}_{n2}^Q \cos(nu))] \right\} \quad (\text{IV-IV-4})$$

Pour des spins I égaux à $3/2$, $5/2$, $7/2$ et $9/2$, la proportion $K_{1/2}$ de la transition centrale est équivalente à $2/5$, $9/35$, $4/21$ et $5/33$ respectivement. Il peut être démontré que quelque soient les valeurs de I , v_0 , v_Q , v_R , η_Q , α_R^Q et β_R^Q , les spectres expérimentaux représentés en unités réduites (intensité et fréquence divisées par $K_{1/2}$ et a respectivement) ne dépendent que de θ , η_Q , a/v_R , α_R^Q et β_R^Q .

Lorsque $\theta = 90^\circ$, on a : $\bar{A}_{n2}^Q = \bar{B}_{n2}^Q = 0$ ($n=1,3$). On n'observe donc que des raies de rotation espacées tous les $2v_R$:

$$H_{2N+1}(\theta = 90^\circ) = 0 \quad (\text{IV-IV-5})$$

2 - Poudre

Lorsque la vitesse de rotation du spinner est "infinie", nous avons vu que 3 angles sont recommandés pour l'analyse de la transition centrale :

* $\theta \neq \theta_m$ si les interactions dipolaires et de C.S.A. sont dominantes ou lorsque le spin est entier. Si ce n'est pas le cas, d'autres angles sont recommandés pour lesquels seule la transition centrale est observée :

* $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ si la plus haute résolution possible est désirée pour distinguer différents types de noyaux similaires.

* $\theta = 43.5^\circ$ à partir duquel les paramètres ν_Q et η_Q peuvent être directement déterminés, si on a un seul type d'atome, ou des spectres d'absorption non imbriqués.

Quand ν_R est fini, toutes les sidebands d'ordre impair disparaissent pour $\theta = 90^\circ$ (équation IV-IV-5).

Dans la suite, nous allons donc analyser les 4 angles θ suivants : 43.5° , θ_m , 65° et 90° .

a) Intensité intégrée des sidebands

Sur un échantillon de poudre, l'intensité intégrée de la sideband N (indiquée par le symbole $\langle \rangle$ sur le Tableau IV-4 et les Figures IV-12) peut être calculée par 2 méthodes différentes :

- soit par une intégration numérique de l'équation IV-IV-4,
- soit par un développement en série du terme exponentiel de cette équation par rapport à $\bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_{n2}^Q$. Cette 2ème méthode permet une intégration analytique de la formule (IV-IV-4) mais n'est valable que lorsque les termes $\bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_{n2}^Q$ sont petits ce qui est souvent le cas pour la transition centrale. Quand le développement est limité à l'ordre 4, seules 17 sidebands existent :

$$H_0/K_{1/2} = 1 - 1/2 \sum_{n=1}^4 (\bar{A}_{n2}^2 + \bar{B}_{n2}^2) + H_{04} + \dots$$

$$H_{\pm N}/K_{1/2} \quad (1 \leq N \leq 4) = (\bar{A}_{n2}^2 + \bar{B}_{n2}^2) / 4 \pm H_{N3} + H_{N4} + \dots \quad (\text{IV-IV-6})$$

$$H_{\pm N}/K_{1/2} \quad (5 \leq N \leq 8) = H_{N4} + \dots$$

Les H_{NP} sont les termes d'ordre P en $\bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_{n2}^Q$ de la side-bande N.

La conservation de l'intensité totale de la transition centrale (équation III-IV-5) est évidente à l'ordre 3 sur les équations (IV-IV-6).

Pour un échantillon de poudre, l'intensité intégrée correspondant au développement précédent limité au second ordre est obtenue par une moyenne orientationnelle des termes $\bar{A}_{n2}^2$ et $\bar{B}_{n2}^2$. A cet ordre, l'intensité intégrée relative

de la sideband N dépend seulement de N , θ et $X = (1+\eta^2/3) a/4\nu_R$ (Table IV-4). Sur les Figures (IV-12), on vérifie que la dépendance par rapport à η de l'intensité intégrée des sidebands est très bien représentée par le paramètre X . On peut aussi vérifier que le développement limité à l'ordre 4 donne une bonne description de la raie centrale tant que $X < 5$. Ce calcul par développement limité est beaucoup plus rapide que celui correspondant à la formule exacte (équation IV-IV-4). Cette augmentation de la vitesse de calcul est un avantage important pour la quantification des noyaux quadrupolaires qui nécessite l'ajustement du spectre expérimental avec celui théorique incluant les sidebands. Pour vérifier les calculs précédents ainsi que les programmes d'ordinateurs y afférant, nous avons simulé les spectres observés par Ganapathy et al. [30] en sodium avec la technique V.A.S. Ces spectres correspondant à $\text{Na}_2\text{M}_0\text{O}_4$ ($\eta=0$) et Na_2SO_4 ($\eta=0.6$) (Figure IV-13) ($X = 2.71$ et 3.04 respectivement) sont parfaitement identiques à ceux expérimentaux (Figure IV-14). La disparition des sidebands pour $\text{Na}_2\text{M}_0\text{O}_4$ à $\theta=75^\circ$ est reliée à la finesse de la raie centrale, au lissage des sidebands à $N = \pm 1$ et à leur faible intensité ($|F_0|^2 = 87 \%$).

b) Spectres normalisés de la transition centrale

Consécutivement à ce que nous avons vu pour un monocristal, le spectre normalisé d'un échantillon de poudre (amplitude et fréquence divisées par $K_{1/2}$ et a respectivement) dépend uniquement de θ , η_Q et a/ν_R . Sur les Figures IV-15 et IV-16, a/ν_R est infini (échantillon statique), nul ($\nu_R = \infty$) ou égal à 5.47 ($\eta_Q = 0$) ou 4.11 ($\eta_Q = 1$). Dans les 2 derniers cas, le paramètre X est égal à 5.47, ce qui correspond pour un angle de rotation donné à une intensité intégrée de la raie centrale ($N=0$) à peu près identique quelque soit la valeur du paramètre η_Q (Figure IV-12).

Considérons le cas de l'aluminium dans une zéolithe usuelle bien cristallisée : $\nu_Q = 450$ kHz. Les spectres des Figures IV-15 et IV-16 pourraient être observés avec $\nu_R = 2840$ ou 3786 Hz ($\eta_Q = 0$ ou 1) si $\nu_0 = 26.1$ MHz. Dans ce cas, leur interprétation nécessite une simulation détaillée surtout quand 2 types d'aluminium (tétraédrique et octaédrique) doivent être quantifiés et que leurs spectres se chevauchent. La façon la plus facile pour simplifier cette quantification est d'accroître le terme $\nu_0\nu_R$. Cela signifie soit l'utilisation de champ magnétique statique très élevé, (ce qui de plus, accroît le signal détectable et rétrécit les raies (Figure IV-17)), soit l'augmentation de la vitesse de rotation ν_R , (ce qui est difficile actuellement). Si ces solutions ne sont pas possibles et si X reste supérieur à 4, un autre moyen est de tourner l'échantillon à $\theta = 90^\circ$, ce qui

correspond à un maximum de l'intensité intégrée de la raie centrale (N=0) (Figure IV-12). Toutefois, cet angle θ n'est pas toujours utilisable car il nécessite des interactions dipolaires et de C.S.A. faibles.

$$\langle H_0 \rangle / K_{1/2} = 1 - \frac{\sin^2 \theta}{26880} X^2 \cdot \sum_{n=1}^4 T_n(\theta)$$

$$\langle H_{\pm N} \rangle / K_{1/2} = \frac{\sin^2 \theta \cdot T_N(\theta)}{53760} \cdot X^2$$

$$\text{Avec } X = \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right) \frac{a}{4\nu_R} = \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \frac{\nu_Q^2}{4\nu_R \nu_0} \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right)$$

	V.A.S. : $z = \cos^2 \theta$	$\theta=43.5^\circ$	θ_m :MAS	$\theta=65^\circ$	$\theta=90^\circ$
T_1	$128 z(53-162z + 189z^2)$	1355	853	688	0
T_2	$16(1-z)(13-54z+189z^2)$	280	171	123	208
T_3	$384z(1-z)^2$	45	57	46	0
T_4	$27(1-z)^3$	3	8	15	27
$\sum_{n=1}^4 T_n$	$5(47+1203z-3507z^2+4305z^3)$	1683	1089	872	235

Tableau IV-4 :

Intensité intégrée relative d'un échantillon de poudre
correspondant à un développement limité au second ordre

Figure IV-12-1

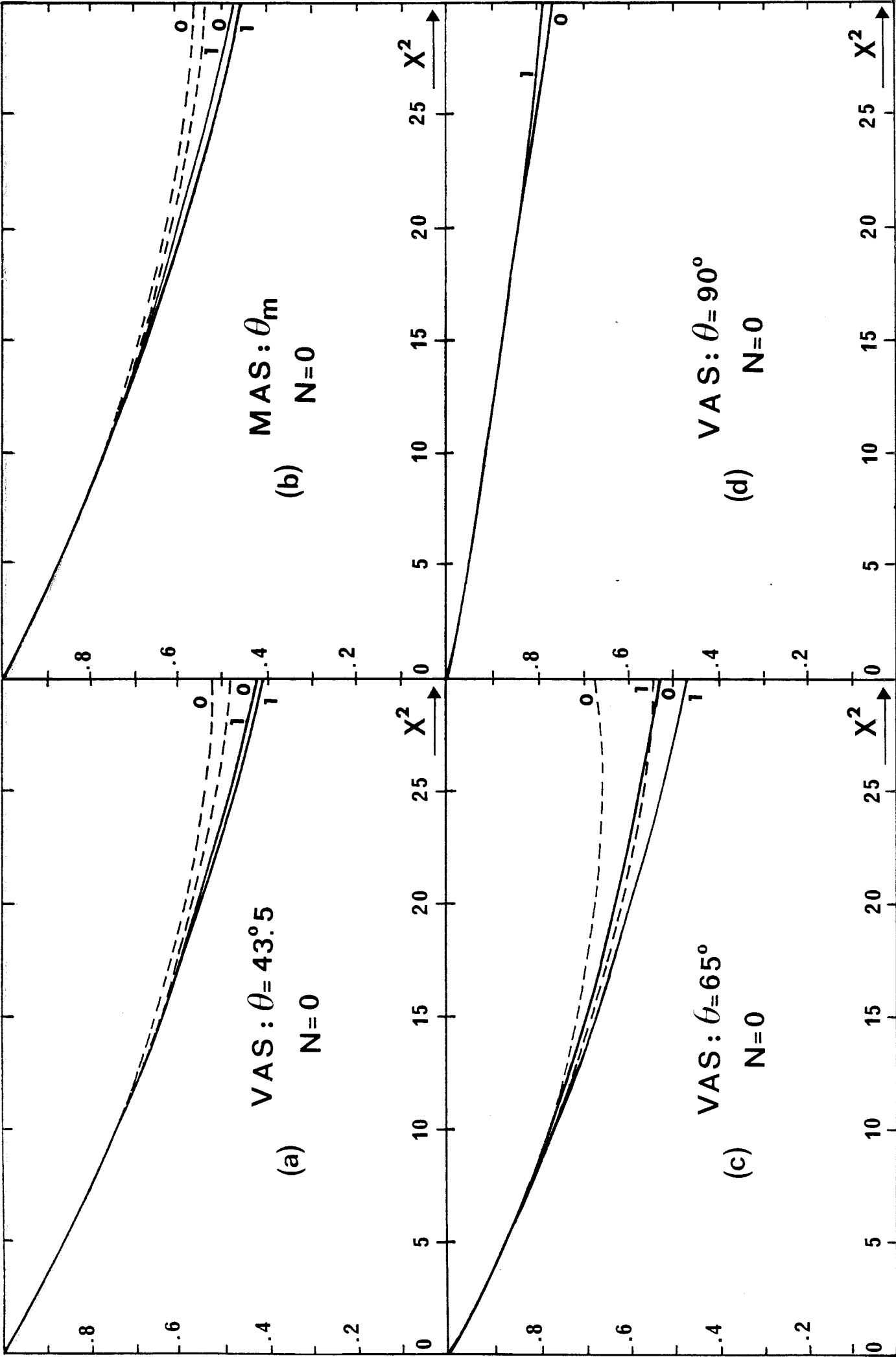


Figure IV-12-1

Intensités relatives de la bande centrale ($N=0$) de la transition centrale ($\pm 1/2$) ($\langle H_0 \rangle / K_{1/2}$) en fonction de X^2 pour les angles $\theta = 43.5^\circ$, θ_m , 65° et 90° : fig. IV-12-1 : a,b,c et d : les courbes correspondant à la formule exacte (équation III-V-2) (traits continus) ou au développement limité à l'ordre 4 (pointillés) ont été représentées pour $\eta_Q = 0$ et 1 (nombre situé à côté des courbes). Pour $\theta = 90^\circ$, la courbe correspondant au développement à l'ordre se confondant approximativement avec celle correspondant à la formule exacte, n'a pas été représentée sur la figure IV-12-1-d

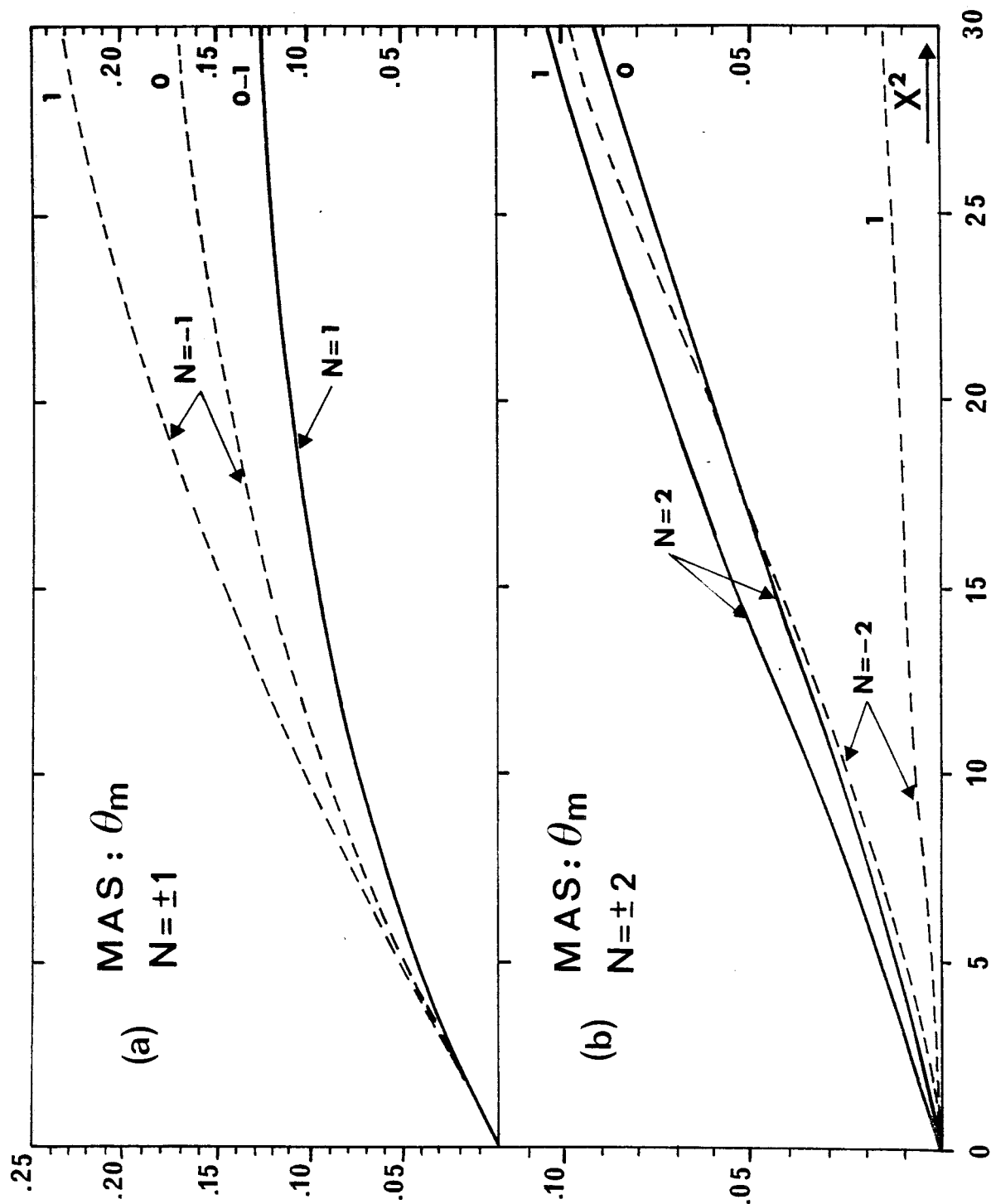
$$X = \frac{a}{4v_R} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) = \frac{v_O^2}{4v_O v_R} [I(I+1)-3/4] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)$$

Figure IV-12-2

Intensités intégrées relatives de la transition centrale ($\pm 1/2$) ($\langle H_N \rangle / K_{1/2}$) en fonction de X^2 à l'angle magique (θ_m) pour $N = \pm 1$ et ± 2 ; fig. IV-12-2-a,b. Les courbes correspondant à la formule exacte (III-V-2) (traits continus) ou au développement limite à l'ordre 4 (pointillés) ont été représentées pour $\eta_Q = 0$ et 1 (nombres situés à côté des courbes).

$$X = \frac{a}{4v_R} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) = \frac{v_O^2}{4v_O v_R} [I(I+1)-3/4] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)$$

Figure IV-12-2



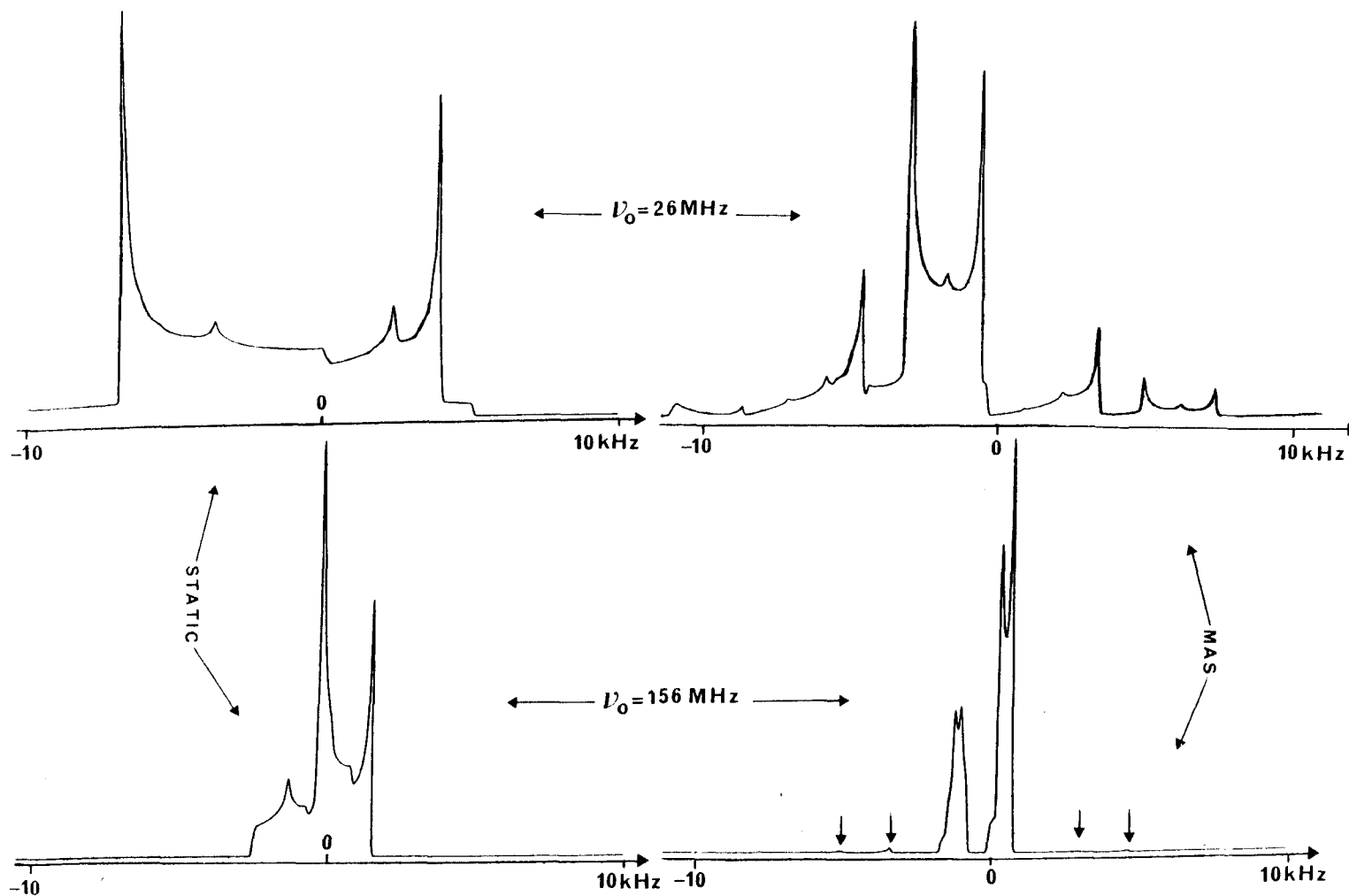


Figure IV-17

Spectre d'aluminium dans une zéolithe non distribuée à $\nu_0 = 26$ MHz et 156 MHz.

Nous avons supposé que deux types de noyaux de même ν_Q (450 kHz) coexistent dans l'échantillon : 2/3 ($\eta=0$, déplacement chimique = 5 ppm) et 1/3 ($\eta=0.5$, déplacement chimique = -5 ppm). Avec cette fenêtre spectrale (SW = 20 kHz), seules les transitions centrales ($\pm 1/2$) sont observables.

La caractérisation et quantification de ces 2 types de noyaux ne devient facile qu'à très haut champ et si la vitesse de rotation est suffisante (ici $\nu_R = 4$ kHz)

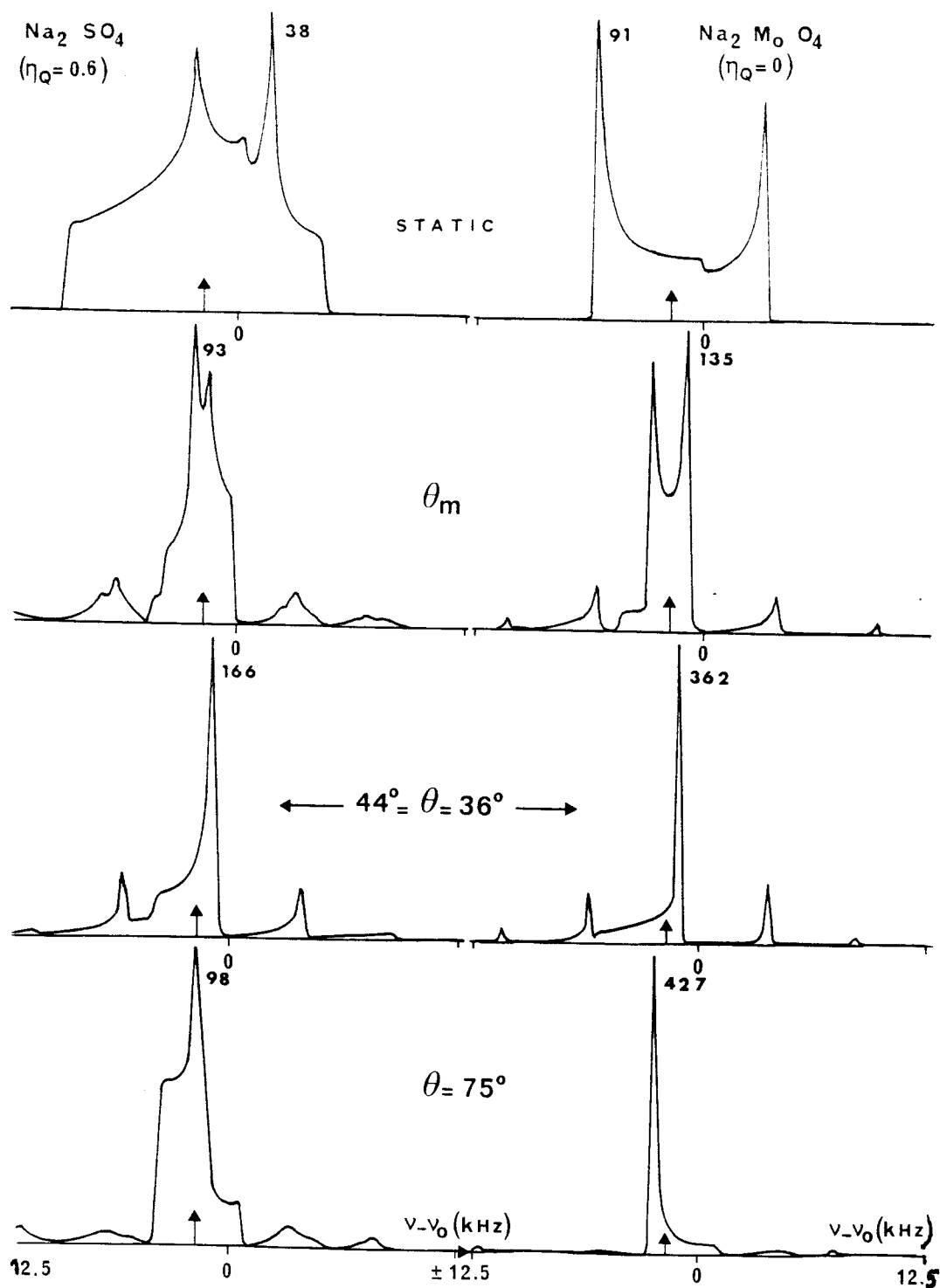


Figure IV-13

Simulation d'un spectre de la transition centrale d'un sodium ($I = 3/2$), $\nu_0 = 95.2$ MHz, $\nu_Q = 433$ kHz, $\nu_R = 4.9$ kHz, $\eta_Q = 0$ (Na_2MoO_4) ou 0.6 (Na_2SO_4) (côté droit ou gauche de la figure). Le nombre indiqué sur chaque figure correspond à l'amplitude maximale de chaque spectre (en unité arbitraire). Les centres de gravité ν_G sont représentés par une flèche :

$$\nu_0 - \nu_G = 1.77 \text{ (M}_0\text{)} \text{ et } 1.98 \text{ (S)} \text{ kHz.}$$

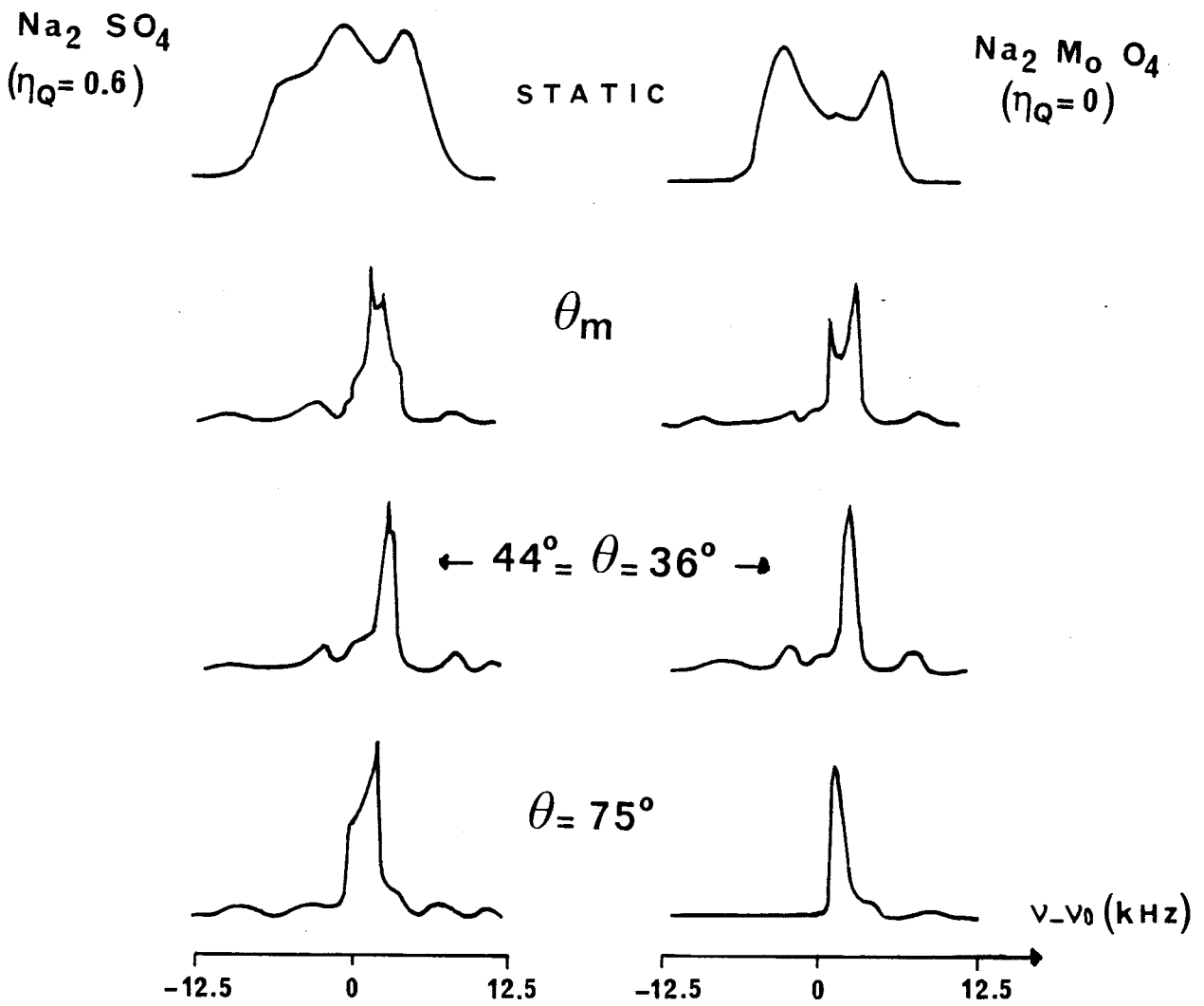


Figure IV-14

Spectres expérimentaux, correspondant à ceux de la figure IV-13, observés par Ganapathy et al [30]. Ces spectres expérimentaux incorporent les élargissements dipolaires résiduels et sont donc identiques à ceux simulés qui n'en tiennent pas compte.

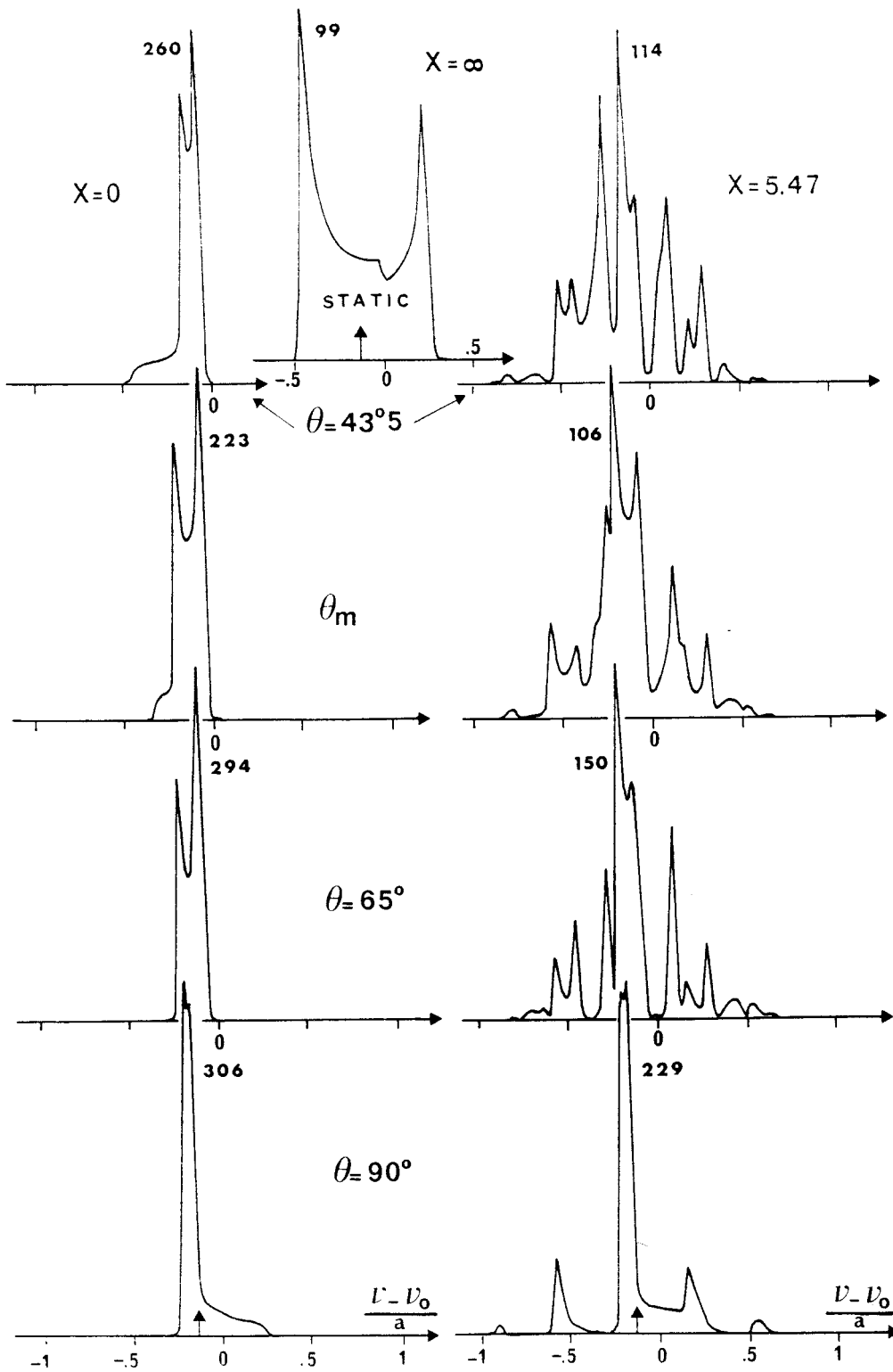
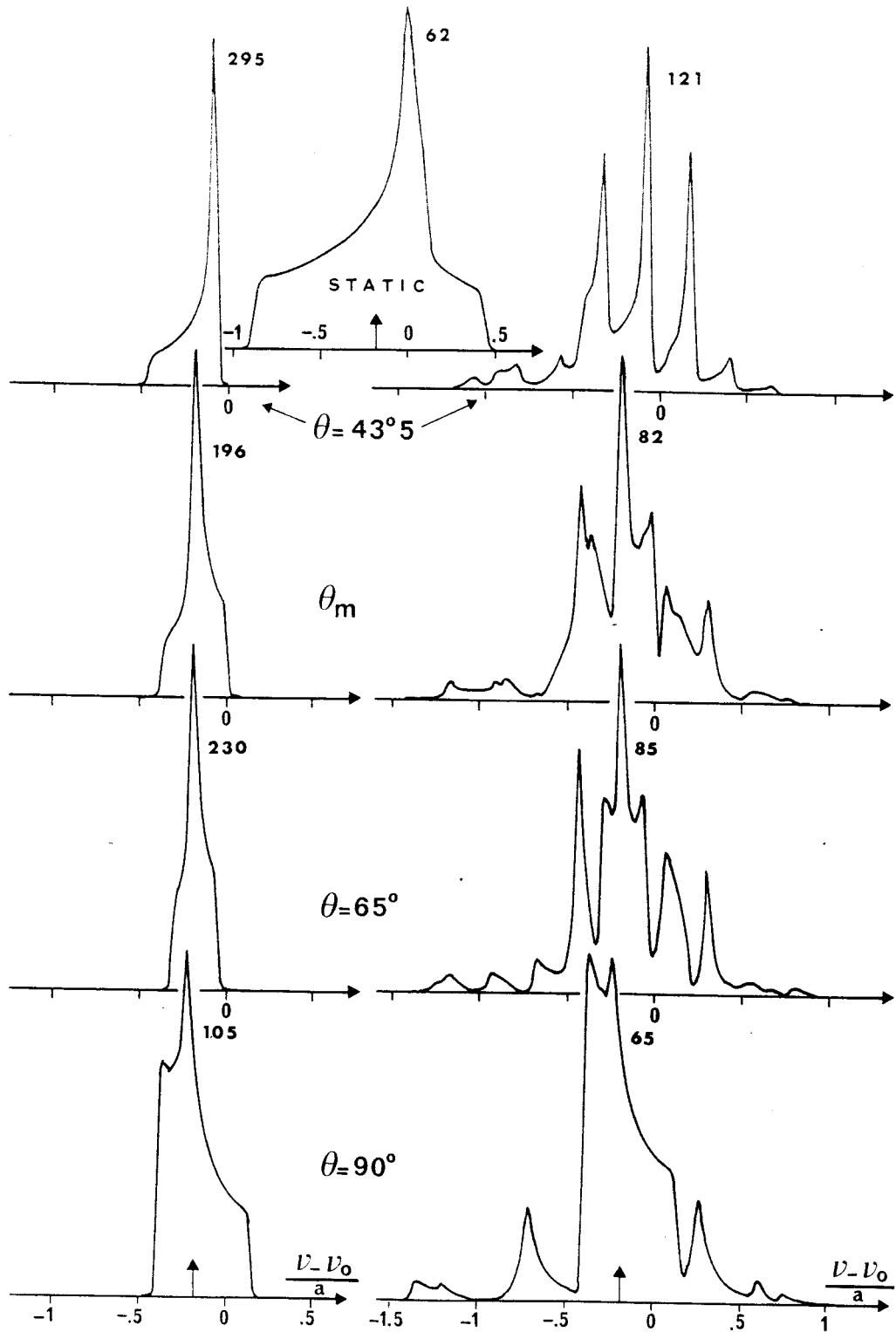


Figure IV-15 et IV-16

Spectres normalisés de la transition centrale dans le cas de $\eta_Q = 0$ et 1 (fig. IV-15 et IV-16). Les fissures au centre correspondent à un échantillon statique, les 4 à droite ou à gauche à une rotation de vitesse finie ou infinie. Le nombre indiqué sur chaque figure correspond à l'amplitude maximale de chaque spectre (en unité arbitraire). Sur



un spectromètre, le nombre de scans nécessaire pour obtenir le même rapport signal/bruit est inversement proportionnel à la racine de ce nombre. Les centres de gravité ν_G , représentés par une flèche sont indépendants de θ et identiques que l'échantillon soit en statique ou en rotation.

CHAPITRE V

LE DEUTERIUM : UN NOYAU QUADRUPOLAIRE DE SPIN ENTIER : $I = 1$

I - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN ECHANTILLON STATIQUE

- 1) Spectromètre à balayage continu : groupes tertibuthyls-C'-(CD₃)₃
- 2) Spectromètre à impulsion

II - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN ECHANTILLON STATIQUE PAR LA METHODE DES ECHOS QUADRUPOLAIRES

- 1) Principe de la méthode
- 2) Echo quadrupolaire d'une molécule se réorientant
 - a) *Calcul de la forme de raie*
 - b) *Exemple : un groupe méthyl (-CD₃) dans un monocristal*
 - b.1) *Rotation lente des méthyls ($1/\tau_{m3} \ll 100$ kHz)*
 - b.2) *Rotation très rapide des méthyls ($1/\tau_{m3} \gg 100$ kHz)*
 - b.3) *Rotation à une fréquence intermédiaire*
- 3) Limitations de la méthode des échos quadrupolaires

III - TECHNIQUE M.A.S. D'UN ECHANTILLON DEUTERE SANS REORIENTATIONS MOLECULAIRES

- 1) Principe de la méthode
- 2) Spectres expérimentalement observés
- 3) Avantage de la méthode

I - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN ECHANTILLON STATIQUE

1 - Spectromètre à balayage continu : groupe tertibuthyl -C'-(CD₃)₃

Les molécules contenant des groupes t-buthyls (formule X-C'-(CH₃)₃ avec X = F, Cl, Br, CN, COOH,...) peuvent exister à l'état solide dans un état ordonné, semi-ordonné ou plastique.

Dans une phase ordonnée, ces molécules effectuent 2 types de rotations d'ordre 3 :

- * celle des méthyls (notée C₃) suivant leurs 3 axes C'-C, caractérisée par un temps de résidence τ_{m3} ;
- * celle du groupe t-buthyl (notée C'₃) suivant l'axe X-C', caractérisée par le temps de résidence τ'_{m3} ;

Dans leur phase semi-ordonnée (lorsqu'elle existe), ces rotations deviennent d'ordre 6 ou 12.

Dans leur phase plastique cubique, les molécules effectuent en plus des rotations précédentes des basculements endosphériques de l'axe principal X-C'.

A haute température, près de la fusion, des mouvements de self-diffusion de site cristallin en site cristallin apparaissent.

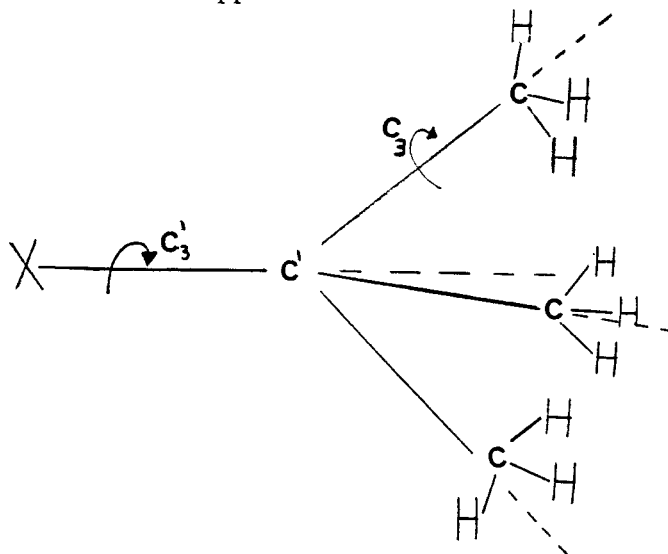


Diagramme indiquant la nature des mouvements C₃ et C'₃.

La dynamique de ces composés a été analysée de façon exhaustive grâce aux protons: en RMN (second moment et temps de relaxation) [32,33] et en diffusion quasiélastique incohérente des neutrons [34,35,48]. Cependant, ces différentes

techniques n'ont jamais pu obtenir de façon certaine les valeurs de τ_{m3} et τ'_{m3} . Cette incertitude provient du fait que les fonctions de corrélation dynamiques correspondantes [36] ne dépendent en proton que de l'unique paramètre $1/\tau_{m3} + 1/\tau'_{m3}$. Cette symétrie par rapport à τ_{m3} et τ'_{m3} provient des angles particuliers des liaisons C'-C-H et X-C-C'. Deux hypothèses opposées ont été formulées : la première [37] basée sur le rapport des moments d'inertie des groupes en rotation ($\tau_{m3} \ll \tau'_{m3}$) et la seconde [38] sur des considérations d'encombrement stérique intermoléculaires ($\tau_{m3} \gg \tau'_{m3}$).

Lorsque ces deux rotations sont suffisamment rapides ($1/\tau_{m3}, 1/\tau'_{m3} \geq 1$ MHz) l'analyse du temps de relaxation Zeeman (T_{1Z}) des 2 types de carbones doit permettre d'obtenir séparément τ_{m3} et τ'_{m3} . Celui correspondant au carbone C' dépend en effet fortement de τ'_{m3} alors que celui correspondant au carbone C dépend de τ_{m3} et τ'_{m3} . Lorsque à basse température, les 2 rotations deviennent lentes ($1/\tau_{m3}, 1/\tau'_{m3} < 1$ MHz) une analyse similaire du temps de relaxation dans le référentiel tournant devrait permettre, à priori, de résoudre aussi ce problème. Ceci est hélas impossible, car on sait qu'en carbone 13 une relaxation supplémentaire indépendante des mouvements moléculaires intervient sur le $T_{1\rho}$ par le réservoir dipolaire. C'est pourquoi plusieurs chercheurs ont proposé de remplacer cette dernière technique ($T_{1\rho} - ^{13}\text{C}$) par celle de l'analyse de la forme de raie en deutérium de l'échantillon X-C'-(CD₃)₃.

Au niveau du deutérium, le tenseur du gradient de champ électrique est en effet uniaxial et aligné avec la liaison C-D. La forme de raie en deutérium ne dépend donc que de la dynamique de la liaison C-D comme cela était déjà le cas pour les temps de relaxation des carbones 13. Comme toujours, les réorientations n'affectent la forme d'une raie que si leur fréquence n'est pas faible par rapport à la largeur de cette raie sans réorientation. Cette technique qui permet donc de détecter des réorientations de fréquence supérieure à quelques kHz remplace donc avantageusement le $T_{1\rho}$ en carbone 13.

Une situation particulièrement simple existe lorsque par suite d'une augmentation de température, un mouvement bloqué ($\nu \ll 1$ kHz) devient très rapide ($\nu \gg 1$ MHz) par rapport à la largeur de la raie sans mouvement ($\cong 200$ kHz). Dans ce cas d'échange très rapide, le mouvement conduit à une interaction quadrupolaire partiellement moyennée et le type de mouvement incriminé peut être déduit de l'analyse de la forme de raie [49]. La fréquence RMN est alors donnée au 1er ordre ($\nu_Q = \frac{3}{2h} e^2 q Q$) par :

$$\nu_{0,\pm 1} = \nu_0 \mp \frac{3e^2qQ}{8h} [3\cos^2\beta - 1 + \eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha] \quad (\text{V-I-1})$$

q et η_Q décrivent la plus grande composante et l'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique. β, α spécifient $\vec{B}_0$ par rapport à ce tenseur. Celui-ci est à prendre en compte statique ou moyenné par le mouvement suivant le fait que les mouvements sont bloqués ou très rapides. Il est important de réaliser que lorsque la valeur de η_Q statique est nulle, celle moyennée par les mouvements peut ne pas l'être. Cela n'est pas le cas si le mouvement considéré est une rotation uniaxiale d'ordre supérieur à 2. Dans ce cas, la raie d'un échantillon de poudre n'est pas déformée par le mouvement, mais sa largeur est simplement diminuée dans le rapport $R = (3\cos^2\Delta\beta - 1)/2$ [39]. $\Delta\beta$ est alors l'angle entre l'axe de rotation et l'axe principal CD. Dans le groupe t-buthyl, lorsque seul C_3 existe et est très rapide, l'angle $\hat{C'CD} = \Delta\beta \cong 71^\circ$ est le même pour toutes les liaisons C-D. Le spectre est alors simplement réduit en largeur par le facteur $R = (3\cos^2 71^\circ - 1)/2 \cong 1/3$.

L'angle $\Delta\beta$ (XC', CD) correspondant à la rotation C'_3 est de 71° ($R = 1/3$) pour 6 deutériums et nul ($R = 1$) pour les 3 autres. Lorsque seul C'_3 existe et est très rapide, le spectre sera donc composé pour un tiers de celui sans rotation ($R = 1$) et pour deux tiers de celui réduit par 3 en largeur.

Dans la phase plastique, les réorientations sont endosphériques et la raie devient très fine : $R \neq 0$.

Les cas intermédiaires lorsque $1/\tau_{m3}$ et/ou $1/\tau'_{m3}$ sont compris entre 10^4 et 10^7 Hz nécessitent des calculs plus compliqués exposés en V-II-2.

2 - Spectromètre à impulsion

Expérimentalement, le spectre est obtenu après une impulsion RF mettant le système hors d'équilibre. Le signal expérimental (FID) enregistré lors du retour à l'équilibre de l'aimantation donne l'absorption après transformée de Fourier. Sur les Figures (V-2) sont représentés les FID et les absorptions correspondant à une liaison C-D fixe dans un échantillon de poudre, pour les 2 valeurs extrêmes du paramètre d'asymétrie ($\eta = 0$ et 1). On constate que la décroissance à mi-hauteur du FID s'effectue en quelques μs , ce qui correspond à la grande largeur de la raie ($\cong 200$ kHz).

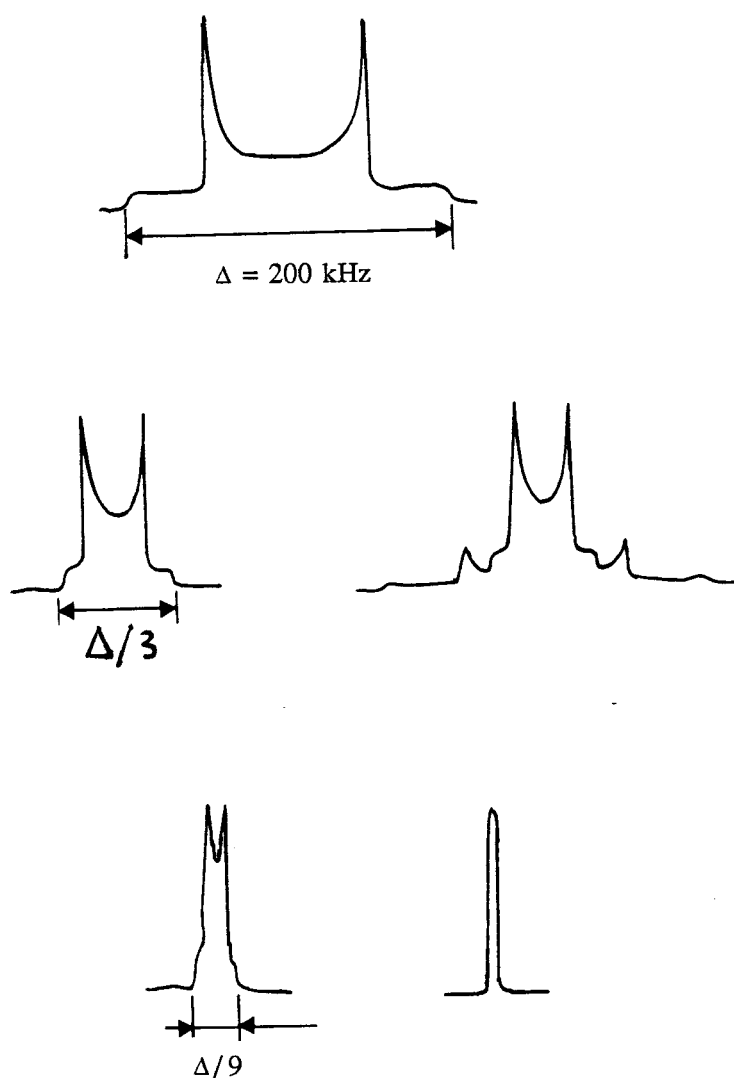


Figure V-1

Spectre de poudre en deutérium ($\nu_Q = 200 \text{ kHz}$, $\eta_Q = 0$) d'un groupe tri-méthyl suivant que $1/\tau_{m3}$ et/ou $1/\tau'_{m3}$ est très petit ou très grand devant $\Delta \approx 200 \text{ kHz}$ (largeur de raie statique)

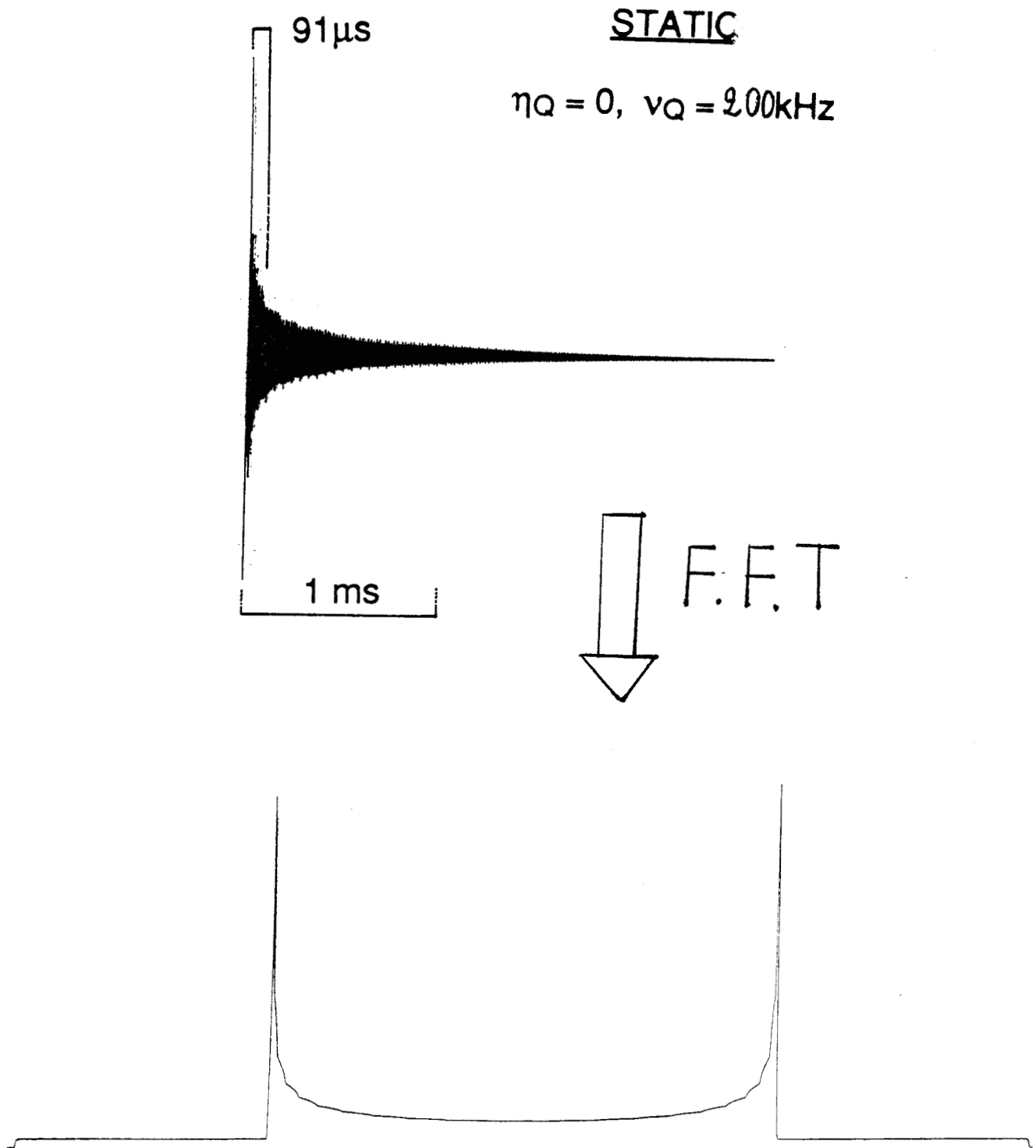


Figure V-2-1

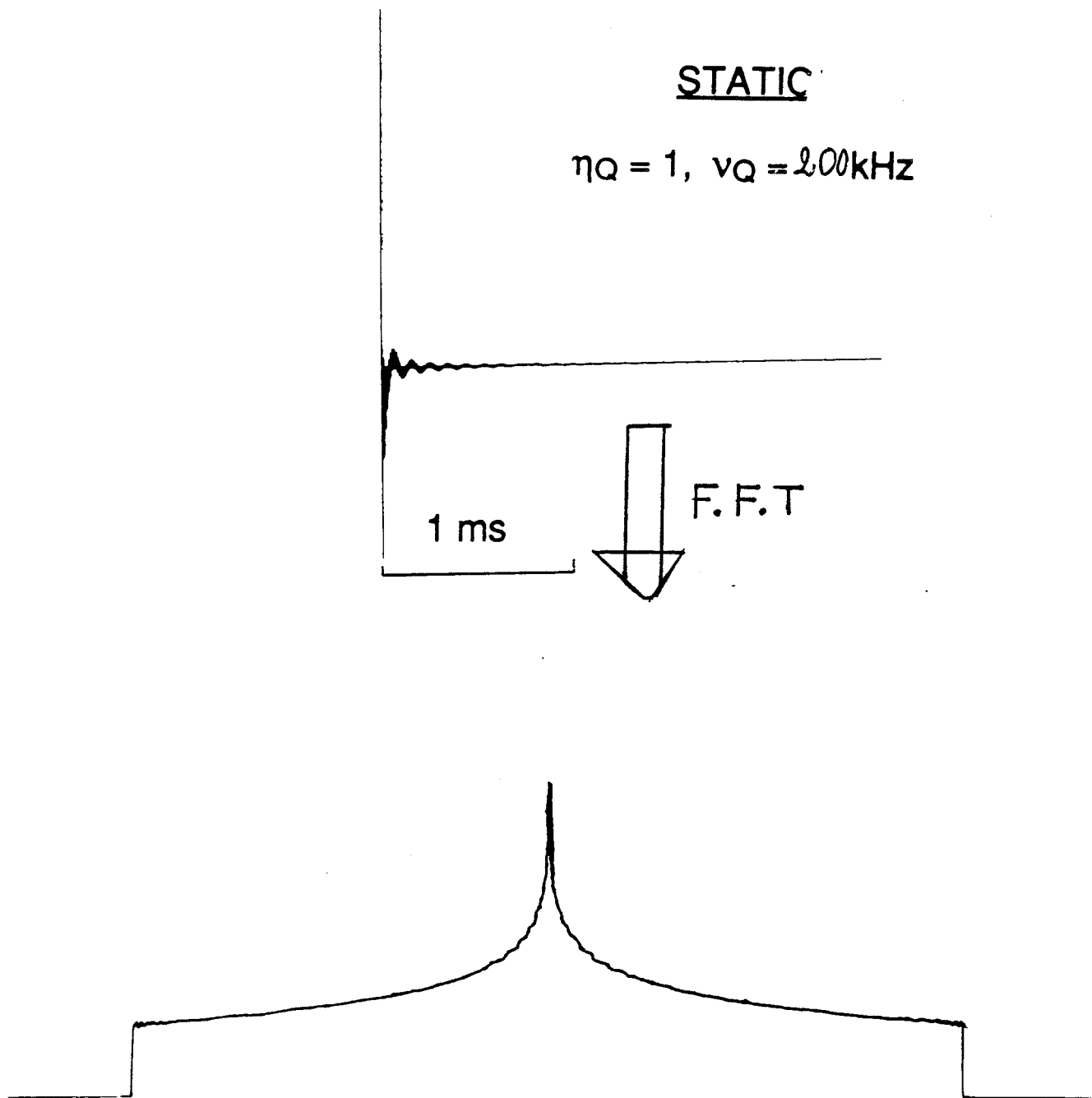


Figure V-2-2

En réalité, les spectromètres présentent toujours un "temps mort" (ΔT) qui est de l'ordre de 30 μs pour un spectromètre optimisé en deutérium avec une très forte puissance RF de 2 kW. Dans les spectromètres usuels, il est de l'ordre d'une centaine de μs . Si on examine l'absorption, on constate que l'existence de ce temps mort la déforme complètement. On peut minimiser cette déformation en introduisant une correction de phase, c'est-à-dire un mélange des 2 FID en quadrature de phase (équation II-III-1), mais cette correction est loin d'être suffisante (Figure V-3).

Il est donc impossible d'envisager, comme précédemment avec un spectromètre à balayage continu, une analyse des formes de raies pour discerner les rotations C_3 et C'_3 des groupes tertibuthyls. Pour remédier à cet inconvénient du temps mort, une méthode utilisant les échos quadrupolaires est actuellement utilisée.

II - FORME DE RAIE OBSERVEE SUR UN ECHANTILLON STATIQUE PAR LA METHODE DES ECHOS QUADRUPOLAIRES

1 - Principe de la méthode

Cette méthode est constituée de la séquence de 2 impulsions ci-dessous :

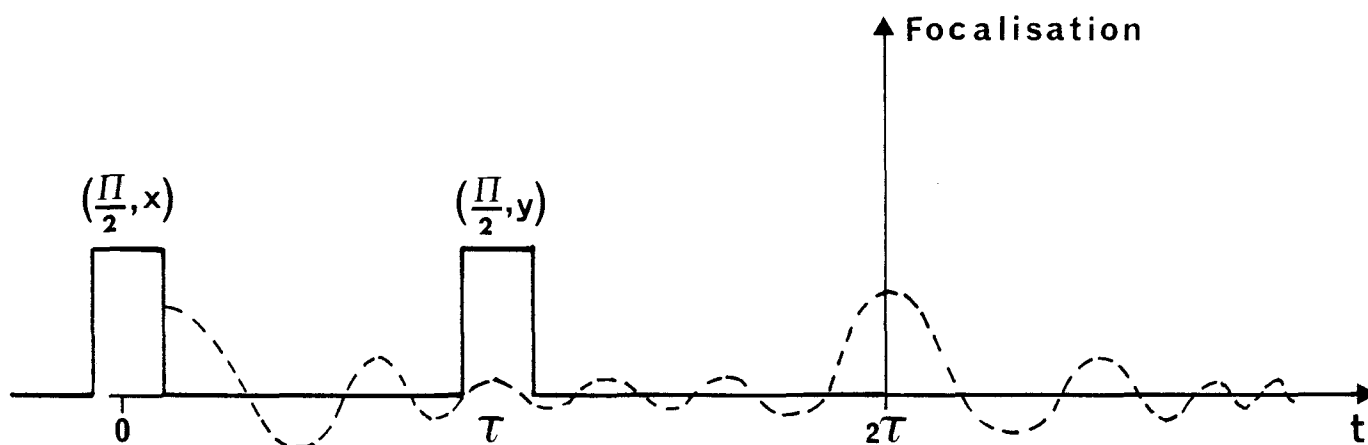


Figure V-4

Après la première impulsion $(\pi/2, x)$, les spins évoluent sous l'action de l'interaction quadrupolaire. A l'instant τ (quelques dizaines de μs), on envoie une seconde impulsion identique à la première mais déphasée de 90° . Les spins

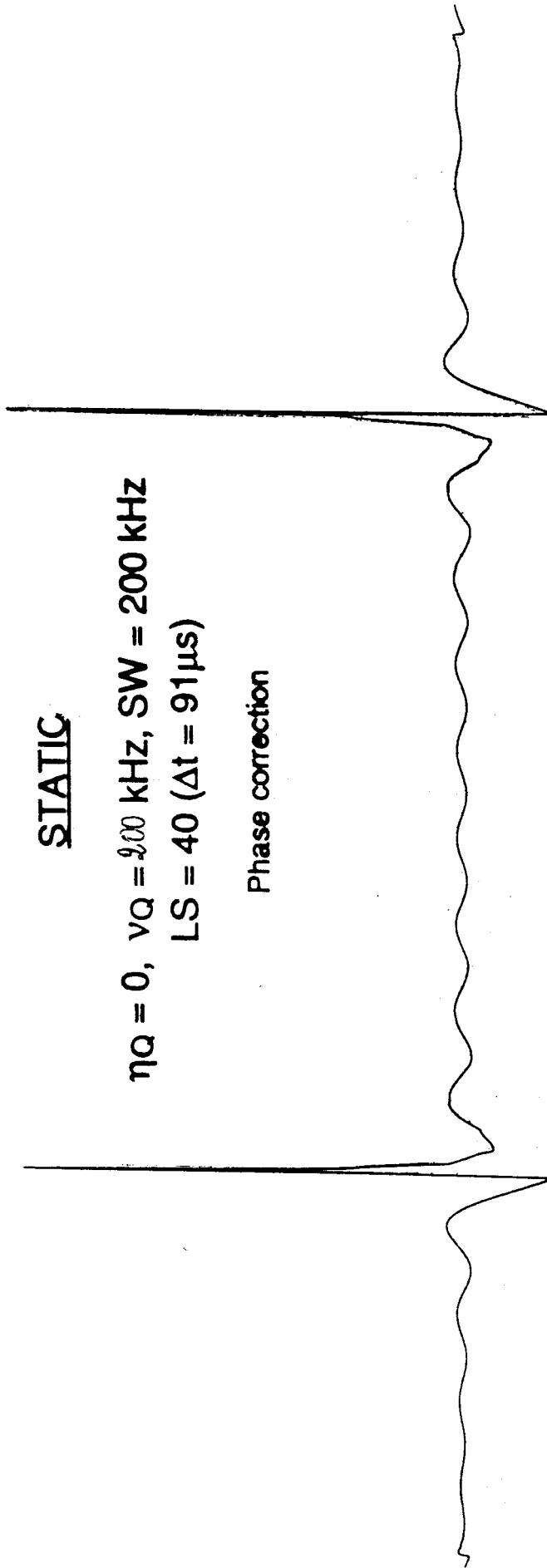


Figure V-3

refocalisent ensuite à l'instant 2τ et le FID est enregistré aux instants ultérieurs à 2τ . Les temps morts expérimentaux à $t = 0$ et τ sont donc évités.

Lorsque les réorientations moléculaires sont, soit très lentes (< 1 kHz), soit très rapides (> 10 MHz), le spectre d'absorption obtenu par transformée de Fourier de FID ($t - 2\tau$) est alors identique à celui observé sur un spectromètre à balayage continu.

Dans le cas intermédiaire, lorsque les fréquences des réorientations sont comprises entre 1 kHz et 10 MHz, les atomes bougent pendant le temps d'attente 2τ et les orientations des deutériums au moment de l'écho quadrupolaire sont différentes de celles initiales. Les spectres obtenus sont alors déformés, on parle de "distorsion dynamique".

2 - Echo quadrupolaire d'une molécule se réorientant

a) Calcul de la forme de raie

La théorie mathématique permettant de calculer la forme de la raie d'absorption observée en deutérium avec un écho quadrupolaire, en tenant compte des réorientations moléculaires, existe depuis longtemps pour un échantillon statique. Elle a été réécrite de façon très élégante il y a 2 ans par Vega et Luz, dont nous rappellerons succinctement le formalisme [40]. La matrice densité est tout d'abord exprimée dans une base orthonormée de neuf matrices (3×3). Ces matrices, hermitiques afin d'assurer une signification physique aux états de spin, sont choisies afin d'obtenir des relations simples de commutations avec les opérateurs de l'Hamiltonien quadrupolaire, d'impulsion RF et de déplacement chimique.

Pour chaque deutérium i , on définit une aimantation complexe $G_i(t)$ dont la partie réelle est l'aimantation usuelle et celle imaginaire une grandeur de cohérence inobservable en RMN.

Sous l'action de l'Hamiltonien quadrupolaire et des réorientations moléculaires, cette aimantation complexe obéit à une équation de Block :

$$\frac{\partial G_i}{\partial t} = - \left[2\pi j \bar{\nu}_{Q_i} + \frac{1}{T_2} + \sum_{l \neq i} k_{il} \right] G_i + \sum_{l \neq i} k_{li} G_l \quad (\text{V-II-1})$$

k_{li} représente la vitesse de saut du site l vers le site i , T_2 prend en compte les interactions dipolaires et l'inhomogénéité du champ magnétique et $\bar{v}_Q = \frac{v_Q}{4} [3\cos^2\beta - 1 + \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha]$ varie (selon α et β) d'une position d'équilibre à une autre dans un même cristallite et d'un cristallite à un autre dans un échantillon de poudre. Cette équation peut se réécrire sous la forme matricielle suivante :

$$\frac{\partial \vec{G}}{\partial t} = - \bar{R} \cdot \vec{G} \quad (V-II-2)$$

où la matrice $\bar{R}$ possède les éléments suivants :

$$\begin{aligned} R_{ii} &= 2\pi j \bar{v}_{Q_i} + \sum_{l \neq i} k_{il} + 1/T_2 \\ R_{il} &= -k_{li}, \quad i \neq l \end{aligned} \quad (V-II-3)$$

Les r composantes du vecteur $\vec{G}$ représentent les r positions atteintes dans le temps par un deutérium : CD_3 ($r=3$) ou $X-C'-(CD_3)_3$ ($r=9$). On appelle $\bar{\Lambda}$ la matrice diagonale des r valeurs propres complexes ($\lambda_i = a_i + j b_i$) de $\bar{R}$, et $\bar{S}$ celle des vecteurs propres correspondants :

$$\bar{\Lambda} = \bar{S}^{-1} \bar{R} \bar{S} \quad (V-II-4)$$

$1/T_2$ n'existe que sur la diagonale de $\bar{R}$ et n'intervient donc pas dans la matrice $\bar{S}$ des vecteurs propres. Par la suite $1/T_2$ sera omis, et il suffira de multiplier le FID par $\exp(-t/T_2)$ pour en tenir compte. Les calculs numériques (ex : CD_3) montrent que, quelque soit la nature de la dynamique moléculaire, les spins refocalisent bien à l'instant 2τ . Ceci signifie que la formule ci-dessous donnant FID (2τ) est bien réelle.

$$\begin{aligned} \text{FID}(2\tau) &= \vec{1} \cdot \vec{G}(2\tau) = \vec{1} \cdot e^{-\bar{R}\tau} e^{-\bar{R}^*\tau} \vec{P} \\ &= \vec{1} \bar{S} e^{-\bar{\Lambda}\tau} \bar{S}^{-1} \bar{S}^* e^{-\bar{\Lambda}^*\tau} \bar{S}^{*-1} \vec{P} \end{aligned} \quad (V-II-5)$$

Les r composantes des vecteurs $\vec{1}$ et $\vec{P}$ sont égales respectivement à 1 et à la fraction d'occupation du site i (en général $1/r$).

Le signal d'induction libre de l'écho (FID) aux instants ultérieurs à 2τ , ainsi que l'absorption correspondante $I(\nu)$ sont alors :

$$\begin{aligned}
 \text{FID}(2\tau+t) &= \mathbf{R}_e [\vec{1} \vec{G} (2\tau+t)] = \mathbf{R}_e [\vec{1} \cdot e^{-\vec{R}t} \vec{G} (2\tau)] \\
 &= \mathbf{R}_e [\vec{1} \vec{S} e^{-\vec{\Lambda}t} \vec{S}^{-1} \vec{G} (2\tau)] \\
 &= \mathbf{R}_e \left[\sum_{k,i,l=1}^r S_{ki} e^{-\lambda_i t} S_{il}^{-1} G_l(2\tau) \right] \quad (\text{V-II-6})
 \end{aligned}$$

$$I(v) = \mathbf{R}_e \left[\sum_{k,i,l=1}^r \frac{S_{ki} S_{il}^{-1} \lambda_i}{4\pi^2 v^2 + \lambda_i^2} G_l(2\tau) \right] \quad (\text{V-II-7})$$

b) Exemple : un groupe méthyl ($-CD_3$) dans un monocristal

Le calcul des valeurs et vecteurs propres a été effectué à l'aide d'un programme basé sur la réduction des matrices complexes à leur forme de Hessenberg [41] la plus haute. $\vec{R}$ étant symétrique, les procédures de calcul donnent des vecteurs propres orthogonaux dont la norme peut différer d'un programme à un autre :

$\vec{S}_i \vec{S}_j^* = \delta_{ij}$ ($\vec{S}^{-1} = \vec{S}^t$) ou $\vec{S}_i \vec{S}_j = \delta_{ij}$ ($\vec{S}^{-1} = \vec{S}^t$). Nous avons utilisé cette seconde définition.

Les 3 deutériums du groupe méthyl n'ont pas à priori la même position par rapport au champ $\vec{B}_0$ et correspondent donc à des valeurs de $\bar{v}_Q$ différentes :

$$\vec{R} = \begin{vmatrix} 2\pi j \bar{v}_{Q1} + \frac{1}{\tau_{m3}} & \frac{-1}{2\tau_{m3}} & \frac{-1}{2\tau_{m3}} \\ \frac{-1}{2\tau_{m3}} & 2\pi j \bar{v}_{Q2} + \frac{1}{\tau_{m3}} & \frac{-1}{2\tau_{m3}} \\ \frac{-1}{2\tau_{m3}} & \frac{-1}{2\tau_{m3}} & 2\pi j \bar{v}_{Q3} + \frac{1}{\tau_{m3}} \end{vmatrix} \quad (\text{V-II-8})$$

$2\tau_{m3}$ est le temps moyen correspondant à une rotation précise de $+120^\circ$ ou -120° . τ_{m3} est donc le temps de résidence : temps que le méthyl attend avant de bouger (rotation de $\pm 120^\circ$).

Avec ce modèle dynamique, les 3 sites sont équivalents, ce qui correspond à $\vec{P} = \vec{1}/3$.

b.1) *Rotation lente des méthyls ($1/\tau_{m3} << 100$ kHz)*

$$\lambda_i = \frac{1}{\tau_{m3}} + 2\pi j \bar{\nu}_{Q_i} \text{ et } \bar{S} \# \text{ matrice diagonale unité} \quad (\text{V-II-9})$$

$\vec{G}(2\tau) \# \vec{P}$ quelque soit le modèle dynamique utilisé. On observe donc 3 lorentziennes étroites centrées aux fréquences $\bar{\nu}_{Q_i}$:

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^3 \frac{1/\tau_{m3}}{4\pi^2(\nu - \bar{\nu}_{Q_i})^2 + 1/\tau_{m3}^2} \quad (\text{V-II-10})$$

En tenant compte du terme T_2 , l'élargissement total à mi-hauteur de chacune des 3 raies devient donc :

$$\text{FWHM}(\nu) = \left(\frac{1}{\tau_{m3}} + \frac{1}{T_2} \right) / \pi \quad (\text{V-II-11})$$

b.2) *Rotation très rapide des méthyls ($1/\tau_{m3} >> 100$ kHz)*

On obtient les 3 valeurs propres suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\rightarrow 2\pi j (\bar{\nu}_{Q_1} + \bar{\nu}_{Q_2} + \bar{\nu}_{Q_3}) / 3 \\ \lambda_i &\rightarrow \frac{3}{2\tau_{m3}} + j b_i \quad (i = 2, 3) \end{aligned} \quad (\text{V-II-12})$$

$$\text{Avec } \sum_{i=1}^3 (2\pi \bar{\nu}_{Q_i} - b_i) = 0, \quad b_2 + b_3 = -2j \lambda_1 \quad (\text{V-II-13})$$

$$\bar{S} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{vmatrix} 1 & C & 1+C \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1-C & -C \end{vmatrix} \quad C = -\frac{1+\sqrt{3}}{2} \quad (\text{V-II-14})$$

$$\vec{G}(2\tau) \rightarrow \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad \vec{P} = \vec{1}/3 \quad (\text{V-II-15})$$

On n'observe donc qu'une Lorentzienne très étroite ($\text{FWHM} = \frac{1}{\pi T_2}$) située au centre de gravité des 3 raies observées sans rotation. Les 2 autres Lorentziennes très larges disparaissent dans le bruit de fond.

b.3) Rotation à une fréquence intermédiaire

Les calculs ont été effectués pour un temps d'attente usuel : $\tau = 30 \mu\text{s}$, pour $2\pi \bar{\nu}_{Q_i} = 100, 200, 300 \text{ kHz}$ ($i = 1,2,3$) et pour $1/\tau_{m3} = 100 \text{ kHz}$. Les valeurs et vecteurs propres ainsi que toutes les matrices sont alors complexes et l'on obtient :

$$\vec{G}(2\tau) = \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 0.115 + 0.108 j \\ 0.2 \\ 0.115 - 0.108 j \end{vmatrix}$$

Contrairement à ce qu'affirment Vega et Luz, $\vec{G}(2\tau)$ n'est donc pas réel alors que l'intensité de l'écho à 2τ l'est :

$$\text{FID}(2\tau) = \vec{1} \cdot \vec{G}(2\tau) = 0.143 .$$

On constate que l'intensité initiale de l'écho est toujours réelle, mais que sa valeur est environ 7 fois plus faible que celle observée lors d'une rotation très lente ou très rapide des méthyls.

3 - Limitations de la méthode des échos quadrupolaires

Cette méthode présente plusieurs inconvénients majeurs limitant son développement :

* Lorsque la molécule effectue des réorientations de fréquence comprise entre 10^3 et 10^7 Hz , la raie observée sur un échantillon de poudre est fortement distordue. La simulation de la raie peut être effectuée à l'aide des calculs précédents mais ceux-ci supposent l'utilisation d'amplificateurs très puissants (plusieurs kW) fournissant un " $\pi/2$ " très court afin d'irradier complètement de façon homogène toute la raie

(figure III-11). La raie deutérium d'une liaison C-D statique est large d'environ 200 kHz. Les 2 épaules correspondent à $\bar{\nu}_Q = \pm 100$ kHz et les 2 pics à $\bar{\nu}_Q = \pm 50$ kHz. Si l'on irradie la raie avec un " $\pi/2$ " fourni par un spectromètre usuel ($\nu_1 = 50$ kHz, $t_{1\max}^{NS} = 5 \mu s$), les pics sont multipliés par 0.62 et les épaules disparaissent (figure V-5).

Lorsque l'on irradie la raie avec un " $\pi/2$ " fourni par un spectromètre optimisé pour le deutérium ($\nu_1 = 100$ kHz, $t_{1\max}^{NS} = 2.5 \mu s$), les pics sont multipliés par 0.89 et les épaules par 0.62.

Le doublement de ν_1 équivaut simplement à diviser t_1 par 2 et à multiplier $\bar{\nu}_Q$ par 2 sur la figure (III-11).

Lorsque l'on utilise la méthode des échos quadrupolaires, on irradie 2 fois la raie avec un " $\pi/2$ ". Même si l'on utilise un spectromètre optimisé en deutérium, la raie correspondant à cette liaison C-D statique est déformée : les pics sont multipliés par 0.8 et les 2 épaules par 0.37. Ceci indépendamment de la bande passante du système électronique à l'émission et à la réception qui atténue encore les fréquences non centrales.

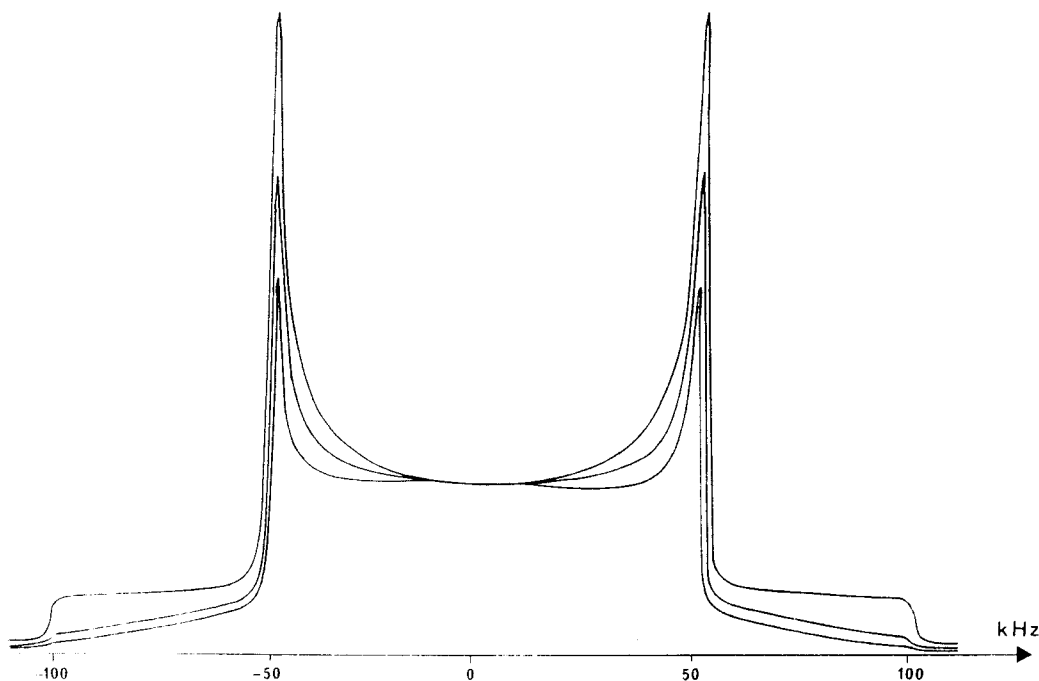


Figure V-5
Statique. Méthode
des échos quadrupolaires

* Ces calculs valables pour un monocristal ($\bar{\nu}_{Q_i}$) doivent être effectués pour toutes les orientations de l'espace pour simuler un échantillon de poudre (Figure V-6) [40]. Ceci suppose un temps de calcul important sur un gros ordinateur.

* Cette méthode ne permet pas, de plus, la caractérisation de plusieurs types de deutériums. Les raies individuelles déjà très larges de part l'interaction quadrupolaire sont encore élargies par l'interaction dipolaire et se recouvrent donc les unes les autres, ce qui les rend indiscernables. Sur la figure V-7 on observe le spectre correspondant à 2 types différents de deutérium, sans élargissement dipolaire. On constate qu'il est identique à celui correspondant à 1 seul deutérium. Pour éviter ces problèmes, nous proposons d'utiliser en deutérium la rotation de l'échantillon à l'angle magique.

III - TECHNIQUE M.A.S. D'UN ECHANTILLON DEUTERE SANS REORIENTATIONS MOLECULAIRES

1 - Principe de la méthode

Lorsque la vitesse de rotation du spinner est "infinie" ($\nu_R \gg \nu_Q$), la fréquence de résonance d'un deutérium ($I=1$) en rotation autour d'un axe proche de l'angle magique ($\theta = \theta_m + \delta$), se simplifie à partir de l'équation (IV-III-5)

$$\nu_{0,\pm 1} = \nu_0 \pm f_Q^Q \nu_Q \frac{\delta}{2\sqrt{2}} + \left[3 + \eta_Q^2 + \frac{f_1}{24} \right] \frac{\nu_Q^2}{90\nu_0} + \dots \quad (V-III-1)$$

$$\nu_Q = 3e^2qQ/2h.$$

Pour une liaison carbone-deutérium, les valeurs usuelles sont $\nu_Q \cong 200$ kHz et $\eta_Q = 0$. Les élargissements des raies en deutérium liés au 1er et 2ème ordres de l'interaction quadrupolaire sont égaux pour $\delta = 0.013^\circ$ si $\nu_0 = 60$ MHz (MSL 400). Même sur un spectromètre moderne, le spinner n'est jamais parfaitement réglé à l'angle magique ($\delta \gg 0.013^\circ$) et le spectre dépend uniquement de l'interaction quadrupolaire au 1er ordre.

Lorsque la vitesse de rotation du spinner n'est plus "infinie", la fréquence instantanée de résonance d'un deutérium peut donc s'écrire :

$$\nu_{0,\pm 1}(t) \neq \nu_0 \pm f_Q^Q \nu_Q \frac{\delta}{2\sqrt{2}} + \nu_R \sum_{n=1}^2 n \left[\bar{A}_{n1}^Q \cos 2\pi n \nu_R t + \bar{B}_{n1}^Q \sin 2\pi n \nu_R t \right] \quad (V-III-2)$$

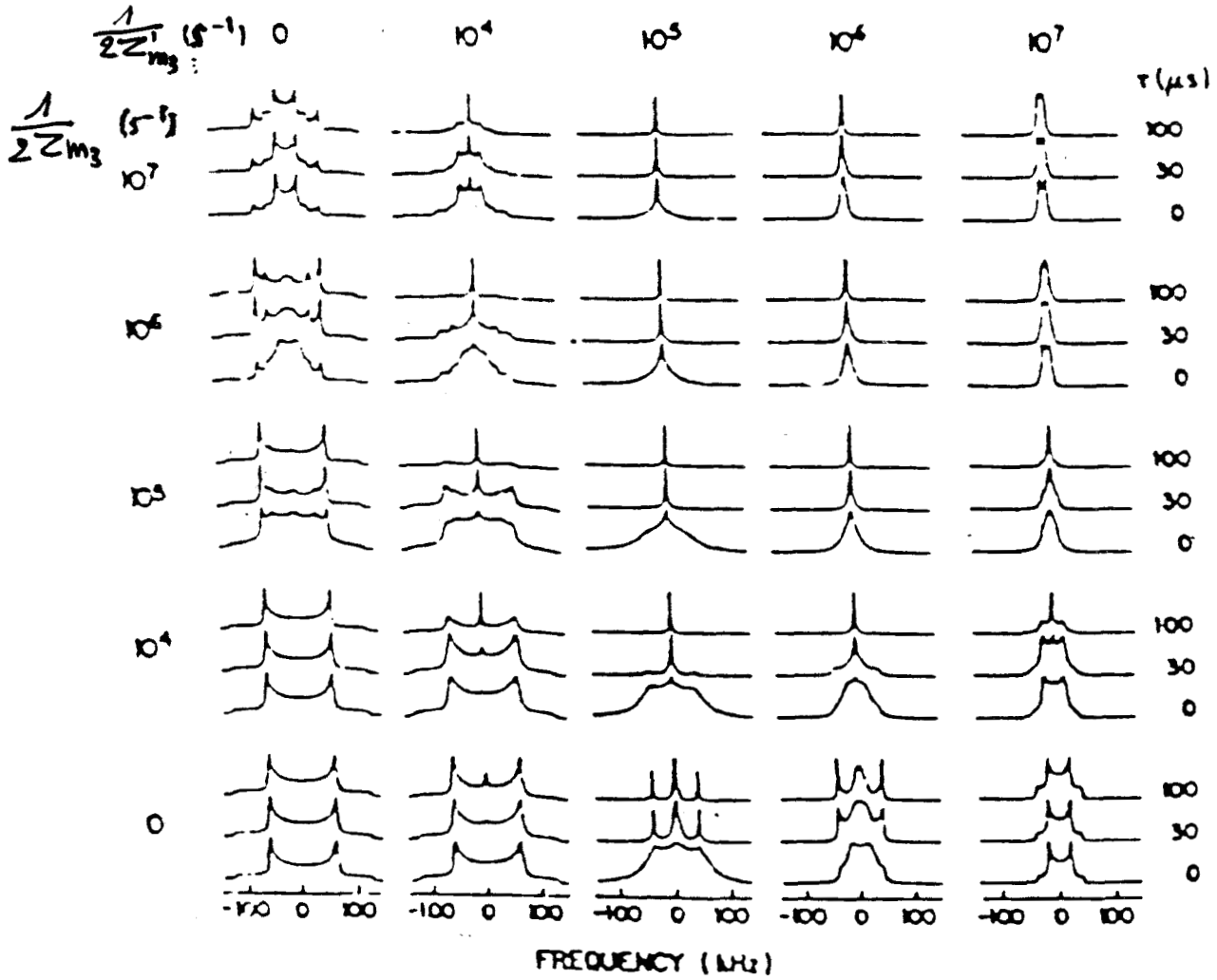


Figure V-6

Spectres de VEGA et Luz simulés en deutérium pour différentes valeurs
des temps de résidence τ_{m3} et τ'_{m3} correspondant à des temps
d'attente τ de 0,30 et 100 μs

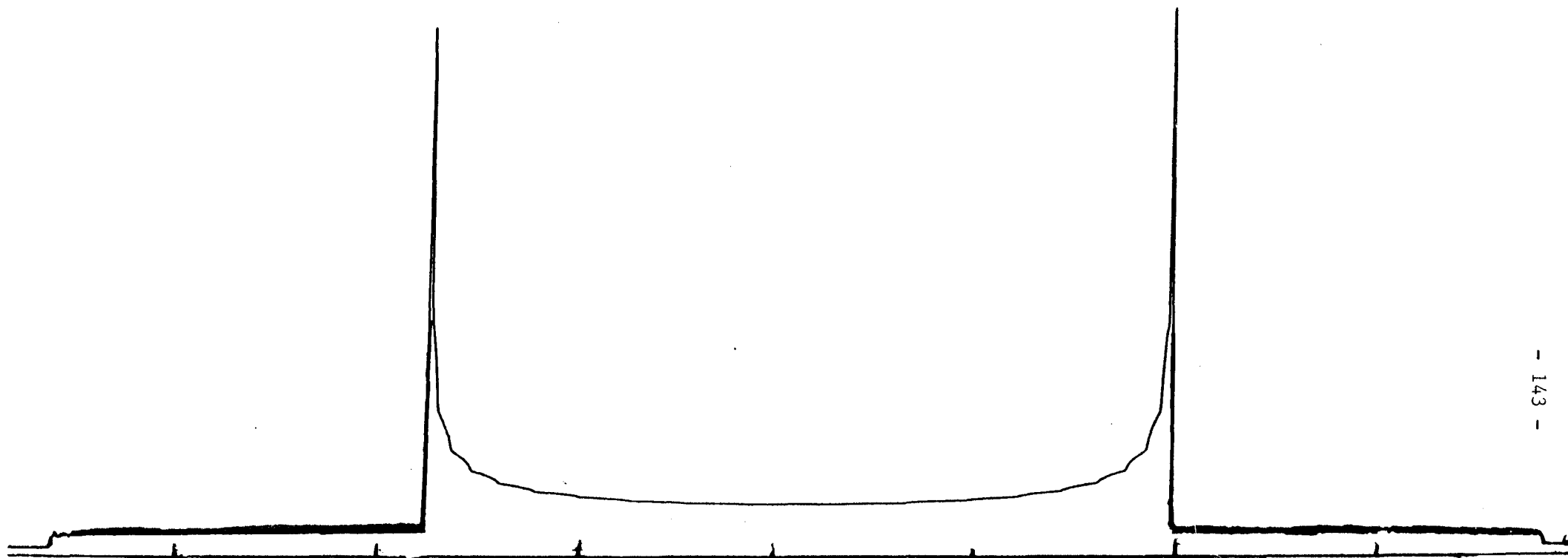


Figure V-7

Spectre d'un échantillon statique contenant 2 types différents de deutérium en supposant un élargissement dipolaire nul. Ce spectre ne présente aucune différence avec le spectre d'un seul deutérium

Si l'on désire observer des raies individuelles, il est nécessaire que la largeur des bandes de rotation soit inférieure à la fréquence du spinner (équation IV-III-14)

$$\delta < \frac{\nu_R}{\sqrt{2} \nu_Q} . \quad (\text{V-III-3})$$

Pour une liaison C-D sans réorientations moléculaires, on observe donc des bandes de rotation dès que $\delta < 1.0^\circ$ si $\nu_R = 5$ kHz. Ceci est facilement accessible expérimentalement avec un spinner à double palier qui donne une précision de 0.1° sur θ . Lorsque des réorientations moléculaires rapides moyennent l'Hamiltonien quadrupolaire, cette condition est encore plus facile à remplir expérimentalement. Par exemple, pour un groupe méthyl (CD_3) en rotation rapide ($\nu_Q(\text{rot}) \neq \nu_Q/3$) on obtient $\delta < 3.0^\circ$ si $\nu_R = 5$ kHz.

Lorsque la condition de haute résolution (V-III-3) est remplie, le FID est composé de pics étroits (quelques μs) espacés tous les $1/\nu_R$. Sur la figure V-8, on constate que le FID est fortement allongé par la rotation à l'angle magique : on a formé des échos de rotation.

2 - Spectres expérimentalement observés

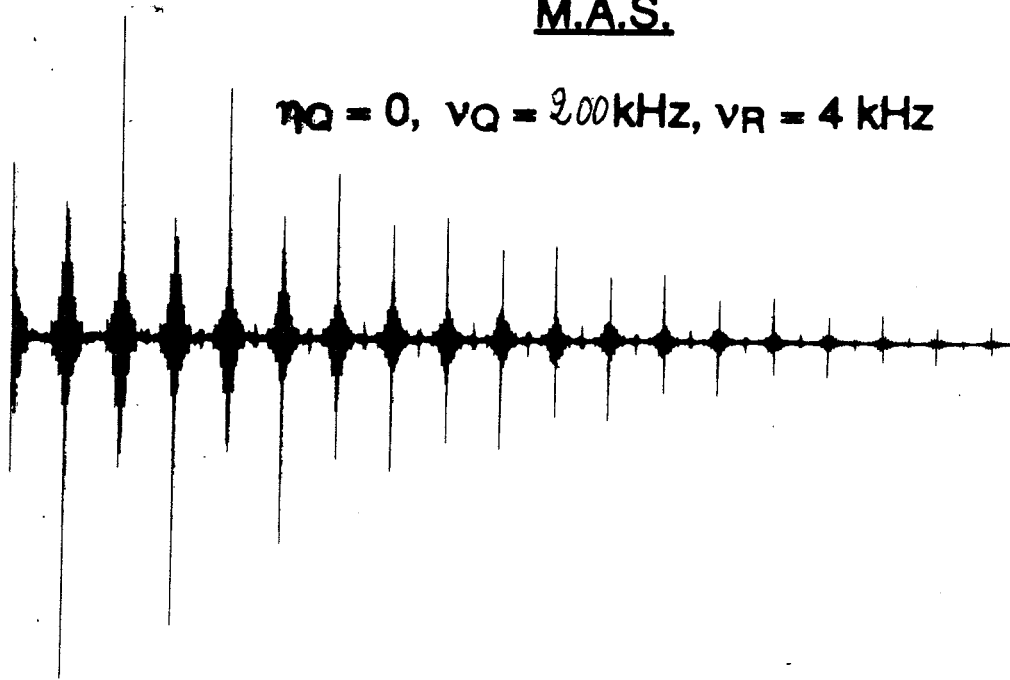
En plus de sa rotation rapide à ν_R , le rotor effectue une lente nutation de son axe autour de sa position moyenne. Ce mouvement lent appelé "Wobbling" est de l'ordre de 0.1° avec un spinner à double palier. Sur un monocristal, la fréquence de chacune des raies de rotation varie avec ce mouvement de Wobbling qui fait fluctuer lentement l'angle δ . Ceci correspond donc à un léger élargissement (quelques centaines de Hz) des spectres expérimentaux.

Nous avons vu que le FID est fortement allongé par la rotation à l'angle magique. Ceci le rend beaucoup moins sensible que son homologue d'un échantillon statique, au temps mort expérimental non négligeable observé sur un spectromètre pulsé ($\Delta T \in [30, 100] \mu\text{s}$). Si on examine la forme des bandes de rotation observées sur un échantillon de poudre (figure V-9), celle-ci varie avec le nombre de points du spectre, avec les élargissements (dipolaire et C.S.A. résiduels et Wobbling) avec le temps mort expérimental (ΔT) ainsi qu'avec l'erreur de réglage de l'angle du rotor (δ).

Cependant, on constate que l'intensité intégrée de chacune des bandes de rotation est insensible aux conditions expérimentales précédentes, en particulier

M.A.S.

$$\eta_Q = 0, \nu_Q = 200 \text{ kHz}, \nu_R = 4 \text{ kHz}$$



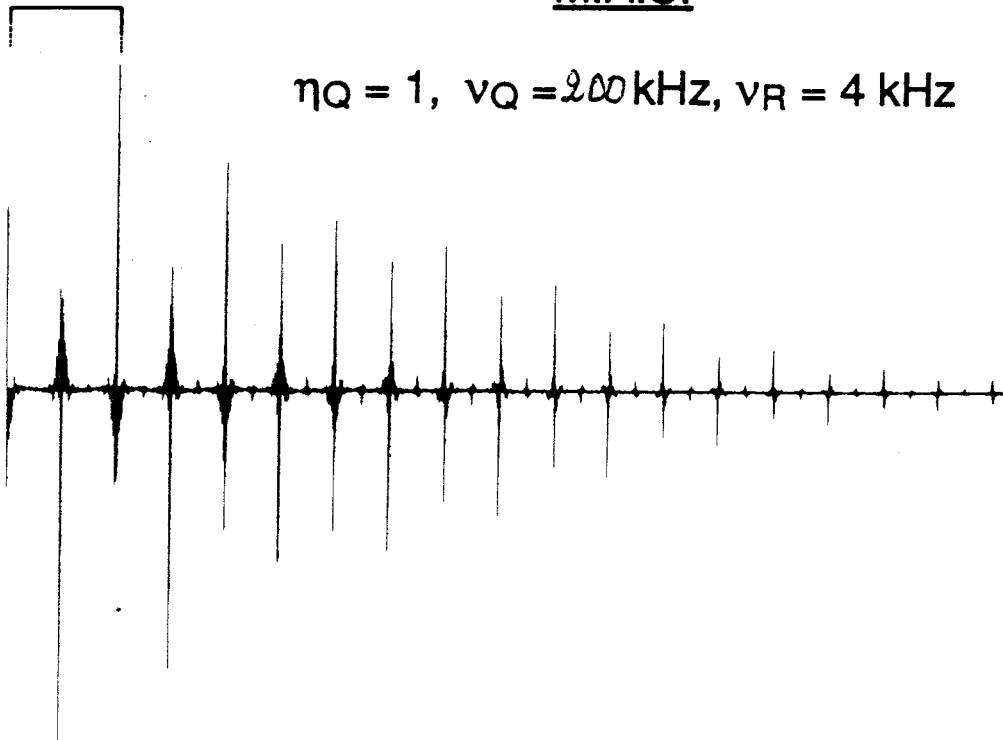
$\square$ $1/\nu_R = 250 \mu\text{s}$

Figure V-8

$$2/\nu_R = 500 \mu\text{s}$$

M.A.S.

$$\eta_Q = 1, \nu_Q = 200 \text{ kHz}, \nu_R = 4 \text{ kHz}$$



au temps mort tant que $\Delta T < 2/3\nu_R$. Cette méthode ($^2\text{D-M.A.S.}$) permet donc d'éviter celle des échos quadrupolaires, ce qui simplifie considérablement le problème de l'irradiation complète de la raie sur 200 kHz.

3 - Avantage de la méthode

La mesure des intensités intégrées des sidebands avec la technique $^2\text{D-M.A.S.}$ présente de nombreux avantages :

* Insensibilité :

- à la position exacte du spinner
- à son Wobbling
- au temps mort usuel du spectromètre.

* ne dépend que de 4 paramètres physiques au maximum ν_Q et η_Q (quadrupolaire) et $\Delta\sigma$ et η_σ (C.S.A.) alors que plusieurs dizaines de bandes de rotation sont observées.

* la rotation à l'angle magique élimine l'interaction dipolaire et le C.S.A. s'ils sont inférieurs à ν_R .

* possibilité de caractériser plusieurs types de deutérium (figure V-10).

* possibilité d'utiliser une impulsion RF courte ($\ll \pi/2$), ce qui permet d'irradier toute la raie avec un ampli RF usuel (figure III-11).

* élargissement de la bande passante à l'émission : toutes les fréquences se retrouvent focalisées dans chacune des bandes de rotation dont l'intensité intégrée est donc atténuée à l'émission (figure V-11) de façon identique pour toutes les sidebands.

Le seul inconvénient de cette méthode est que le calcul de l'intensité intégrée des bandes de rotation n'est pas immédiat.

Les calculs théoriques sont finis et les programmes d'ordinateurs (simulation et affinement) disponibles lorsque les molécules sont fixes ou en réorientation très rapide. Tout est à faire lorsque les réorientations moléculaires interviennent à une fréquence comprise entre 10^3 et 10^7 Hz.

M.A.S.

$\eta_Q = 0$, $\nu_Q = 200 \text{ kHz}$, $\nu_R = 4 \text{ kHz}$, $\text{SW} = 200 \text{ kHz}$

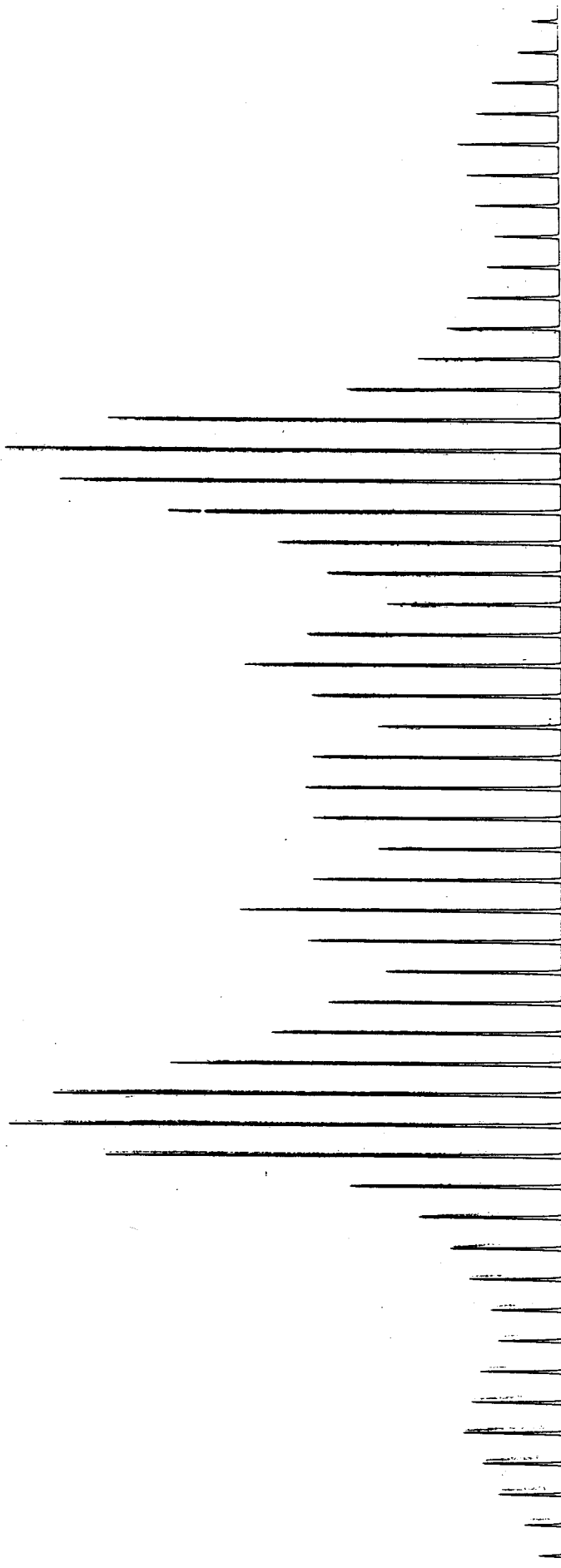


Figure V-9-1

M.A.S.

$\eta_Q = 0$, $\nu_Q = 200$ kHz, $\nu_R = 4$ kHz, $SW = 200$ kHz
 $LS = 80$ ($\Delta t = 180 \mu s$), $LB = 400$ Hz

Phase and baseline corrections

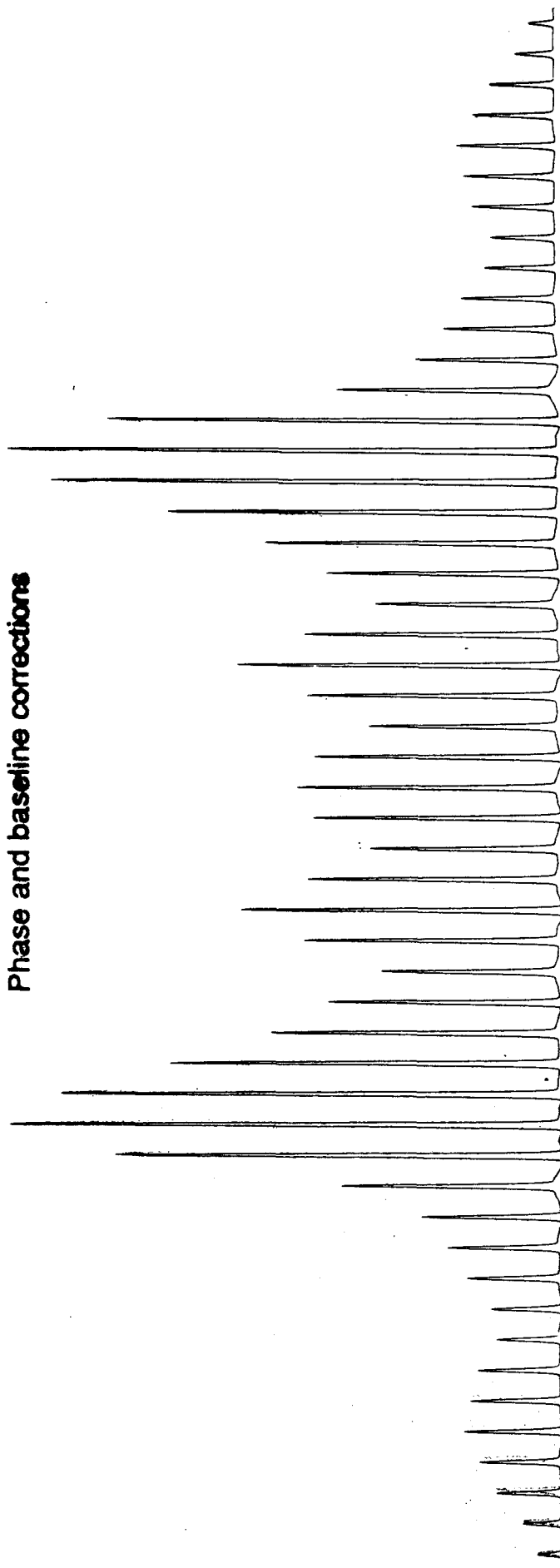


Figure V-9-2

M.A.S.: Characterization of two identical deuteriums
($\Delta\sigma = 15$ ppm)

$\eta_Q = 0$, $\nu_Q = 200$ kHz, $\nu_R = 4$ kHz, $SW = 200$ kHz

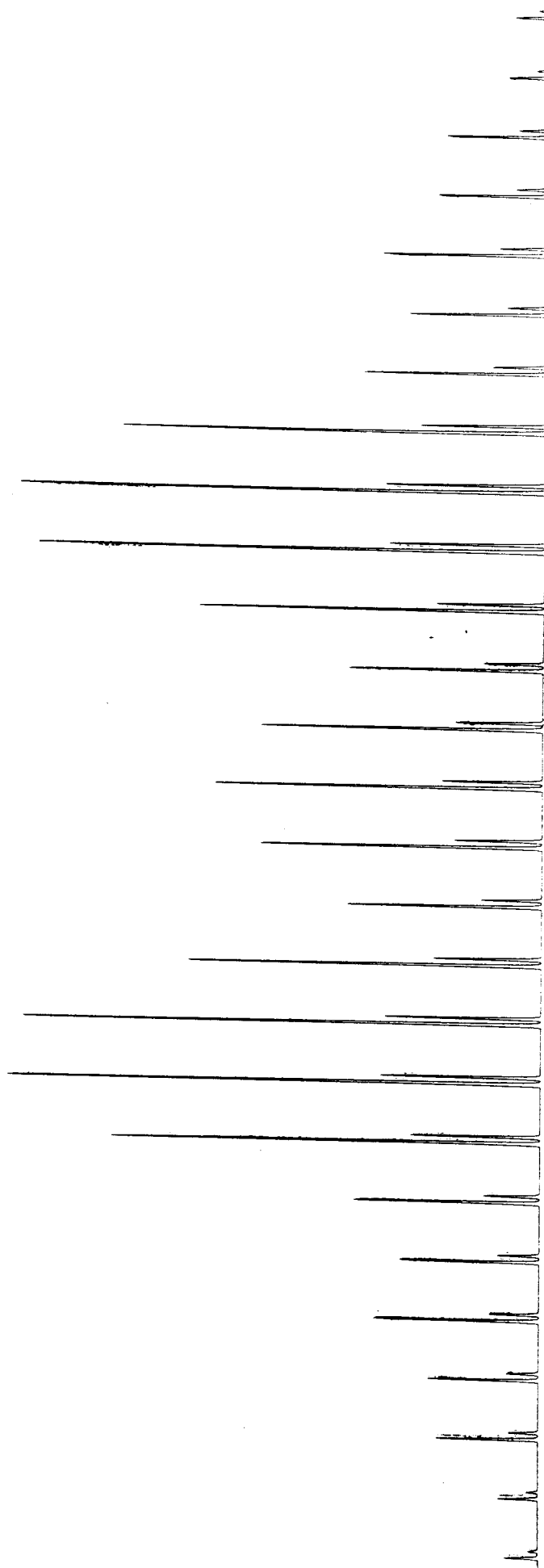


Figure V-10

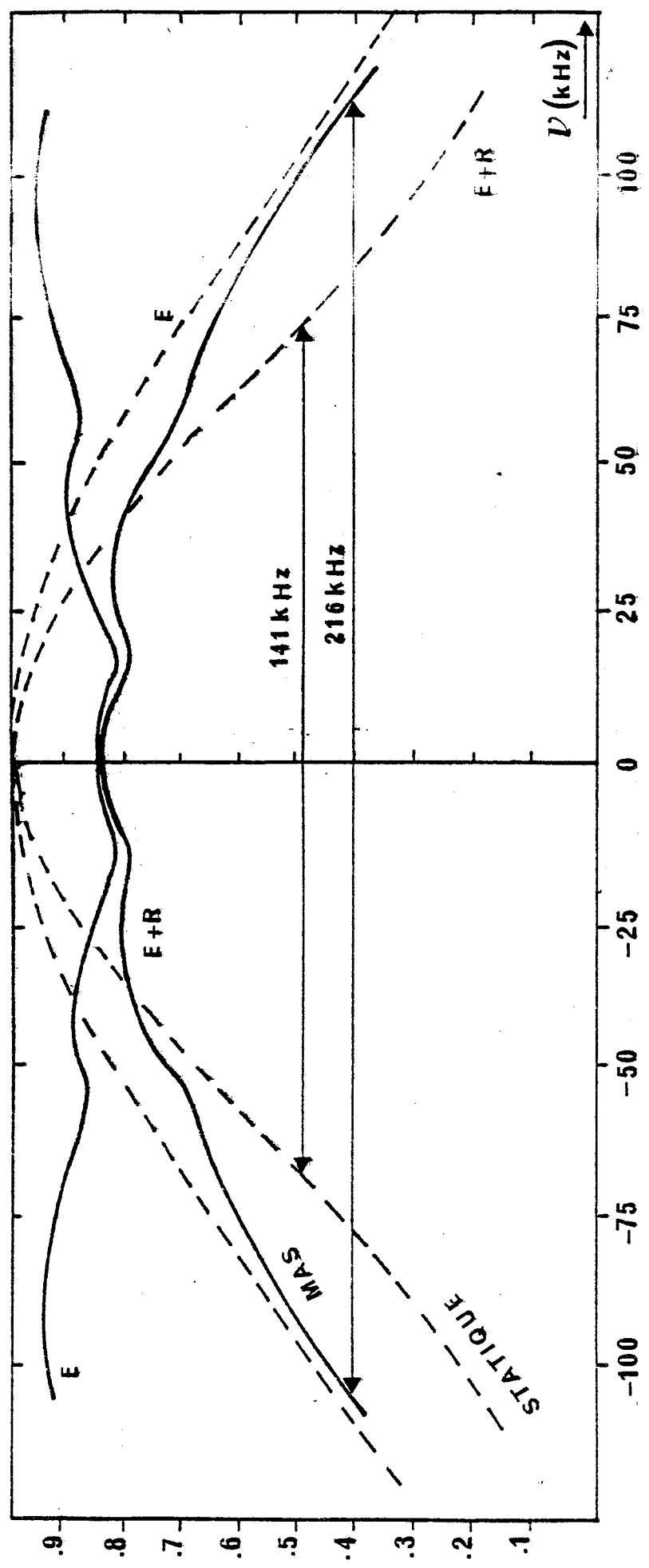


Figure V-11
Les bandes passantes à l'émission et à la réception liées à la sonde
sont supposées des gaussiennes de largeur à mi-hauteur $FWHM = 200 \text{ kHz}$

CHAPITRE VI
CONCLUSION

Le but de notre travail concernait la caractérisation à l'état solide, par RMN, des noyaux quadrupolaires (spin $I > 1/2$: 77 % des éléments).

L'interprétation des spectres expérimentaux correspondant n'étant pas disponible initialement, ce problème nécessitait une étude complète : formalismes, logiciels et procédures expérimentales.

Les formes de raie observées lorsque l'échantillon est statique, ou en rotation à l'angle magique (MAS : $\theta_m = 54.7$) sont connues depuis quelques années, mais dans ce dernier cas, elles supposent une vitesse de rotation ν_R "infinie". Ceci n'est pas toujours le cas et une partie du signal à ν_0 est redistribuée aux fréquences $\nu_0 + N\nu_R$. Ce transfert d'intensité complique beaucoup les spectres, ce qui empêche la quantification des noyaux quadrupolaires. Ce problème est maintenant résolu théoriquement et les programmes informatiques permettant de simuler et d'affiner tous les spectres expérimentaux mis au point. Ceci, quels que soient l'angle θ et la vitesse ν_R de rotation de l'échantillon, en prenant en compte l'interaction quadrupolaire et celle de C.S.A. De plus, toutes les imperfections expérimentales sont introduites dans ces programmes : bandes passantes (émission et réception), puissance R.F. finie, taux de répétition des accumulations, incertitude statistique, points décalés (LS)...

1 - Transition non centrale

Ces transitions ne sont observables que lorsque le spinner tourne près de l'angle magique. Nous avons montré que ces conditions (MAS) appliquées au deutérium ($I=1$, $\nu_Q \cong 200$ kHz) offraient une alternative très avantageuse à la méthode des échos quadrupolaires : caractérisation simultanée de plusieurs types de deutérium et irradiation complète de leurs raies avec un ampli RF de puissance moyenne.

2 - Transition centrale des spins semi-entiers

La transitions centrale ($\pm 1/2$) des spins semi-entiers est observable quelque soit l'angle de rotation du spinner (V.A.S.) et par conséquent très souvent la seule observée.

Nous avons vu que pour les spins semi-entiers ne subissant qu'une interaction quadrupolaire, trois angles de rotation θ sont plus intéressants que l'angle magique θ_m [21] :

- * $60^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ qui permet d'améliorer la résolution d'un facteur 2
- * $\theta = 43.5^\circ$ qui permet de déterminer les paramètres de l'interaction quadrupolaire uniquement par l'observation de la forme du spectre
- * $\theta = 90^\circ$ car l'intensité perdue dans les bandes de rotation y est alors minimale.

Nous avons montré que l'intensité intégrée de la $N^{\text{ième}}$ bande de rotation d'un échantillon de poudre dépend en première approximation uniquement de 3 paramètres:

$$N, \theta \text{ et } X = [I(I+1) - \frac{3}{4}] \frac{v_O^2}{4v_O v_R} (1 + \eta_Q^2/3).$$

Nous avons quantifié l'intensité intégrée de la bande centrale ($N=0$) pour les 4 angles les plus importants : 43.5 , θ_m , 65° et 90° et celle à $N = \pm 1$ et ± 2 à l'angle magique. Nous avons donné une approximation de calcul très rapide pour cette transition centrale valable si $X \leq 5$. Nous avons vérifié pour plusieurs angles θ , que le spectre simulé et expérimental [30] de $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_4$ et Na_2SO_4 sont toujours en parfait accord.

Nous avons simulé plusieurs spectres de poudre en technique V.A.S. de cette transition centrale, correspondant aux valeurs usuelles de l'aluminium dans les zéolithes et nous avons montré que leur interprétation nécessite souvent un programme de simulation, spécialement quand 2 types différents de noyaux (Al tétrahédrique et octaédrique) doivent être quantifiés.

Dans l'avenir nous comptons tout d'abord effectuer la vérification expérimentale des formalismes précédents concernant la RMN "usuelle" à une dimension des noyaux quadrupolaires en rotation. Nous aborderons ensuite la RMN à 2 dimensions de ces noyaux quadrupolaires et l'analyse de la dynamique des groupements tertibuthyls.

3 - RMN à deux dimensions (nutaton)

Le développement actuel des techniques RMN tend de plus en plus vers l'introduction de nouvelles méthodes à deux dimensions au point que certains laboratoires les utilisent déjà en routine pour l'analyse structurale de composés en

solution. Les techniques RMN à deux dimensions à l'état solide n'en sont pas encore au même stade de développement, mais l'évolution actuelle des spectromètres et des moyens de calcul rendront ces techniques utilisables en routine pour l'étude des solides.

Le point commun de toutes ces méthodes est la détection du signal RMN en fonction de deux variables temporelles t_1 et t_2 . Deux transformées de Fourier suivant ces deux variables conduisent à un spectre en deux dimensions permettant la corrélation de deux domaines de fréquence.

Compte-tenu de l'expérience acquise en RMN des noyaux quadripolaires, nous sommes naturellement intéressés par les techniques en deux dimensions applicables à ces noyaux et en particulier par les expériences dites de "nutation".

Dans cette méthode, la variable t_1 correspond à la durée de l'impulsion, alors que la variable t_2 est le temps d'acquisition du signal.

L'intérêt essentiel de cette méthode est qu'elle permet de séparer aisément les informations relatives à l'interaction quadripolaire de celles concernant le déplacement chimique, ce qui facilite la séparation d'espèces chimiques différentes. Le problème est que l'interprétation de tels spectres passe inévitablement par une simulation numérique.

a) Echantillon statique

Seuls les groupes de Lippmaa en URSS et de Veeman en Hollande ont développé un formalisme permettant de calculer les spectres de nutation, moyennant un lourd investissement en temps de calcul sur de puissants ordinateurs. En outre, leurs calculs ne s'appliquent qu'à la transition centrale d'échantillon statique sans anisotropie de déplacement chimique (CSA).

Nous avons donc l'intention puisque nous possédons déjà les outils mathématiques et informatiques nécessaires, d'améliorer les programmes actuels en généralisant le formalisme au cas des interactions combinées : quadripolaire et CSA, ainsi qu'à toutes les transitions. Un premier programme réalisé dans ce sens montre qu'il est possible également d'augmenter la rapidité du calcul de plusieurs ordres de grandeur en utilisant en particulier toutes les symétries du problème physique. Il sera ainsi possible de réaliser des affinements de spectres

expérimentaux sur un micro-ordinateur, ou in-situ sur les spectromètres, et par conséquent cette technique très puissante deviendra utilisable par tous les physico-chimistes du solide.

b) Echantillon en rotation

Dans le but d'améliorer encore les possibilités de la RMN à deux dimensions de nutation il est possible de combiner les avantages respectifs de cette méthode et de la rotation à l'angle magique (ou variable) de l'échantillon. L'étape suivante du travail devra donc consister à développer le formalisme (aujourd'hui inexistant) et les programmes pour la simulation de tels spectres. Le formalisme, dans ce cas est beaucoup plus complexe : l'hamiltonien quadrupolaire est à prendre en compte en cours de rotation de l'échantillon, pour la raie centrale ainsi que pour les bandes de rotation.

En conclusion, un certain nombre d'outils mathématiques et informatiques pourront ainsi être mis à la disposition de la communauté scientifique afin d'accélérer le développement de la RMN dans les solides.

4 - Dynamique des groupements tertibuthyls

En plus du problème décrit précédemment de caractérisation en RMN à une ou deux dimensions, nous désirons aborder un autre aspect plus physique de la caractérisation : celui de la dynamique. On sait en effet qu'en RMN les temps de relaxations sont étroitement liés aux réorientations moléculaires. La dynamique accessible varie, suivant le temps de relaxation observée de 1 à 10^4 MHz pour le T_{1z} et de 1 à 10^4 kHz pour le $T_{1\rho}$.

Nous comptons analyser en premier lieu les réorientations des groupements tertibuthyls $-C'-(CH_3)_3$ sur un composé étalon dont toutes les autres caractéristiques physico-chimiques sont déterminées : l'acide pivalique $(CH_3)_3CCOOH$.

Les temps de relaxation T_{1z} des 2 types de carbones doivent nous permettre d'accéder facilement aux deux fréquences de rotation : celle des méthyls (f) et celle du groupe triméthyl (f'). En effet, le temps de relaxation correspondant à C' (groupement triméthyl) dépend fortement de f' et celui correspondant à C (groupements méthyls) dépend surtout de f .

Ce composé peut être de plus deutéré sélectivement. Ceci nous permettra de vérifier les formalismes que nous avons mis au point sur la RMN du deutérium correspondant à un échantillon statique ou en rotation, avec ou sans réorientations moléculaires.

ANNEXE I [28]

EXPRESSION des $\bar{A}_n^\lambda, \bar{B}_n^\lambda$ et $v_{m,m-1}$

I - EXPRESSION GENERALE

$n?$

Dans un monocristal en rotation (ν_R), la fréquence instantanée correspondant à la résonance entre les transitions m et $m-1$ s'écrit [27] :

$$\nu_{m,m-1}(t) = \nu_{m,m-1} + \nu_R \sum_{\lambda}^{Q,\sigma} \sum_{n=1}^4 n \left[\bar{A}_n^{\lambda} \cos n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\lambda}) + \bar{B}_n^{\lambda} \sin n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\lambda}) \right] \quad (\text{AI-1})$$

Les termes $\bar{A}_n^{\lambda}$ et $\bar{B}_n^{\lambda}$ sont obtenus, soit au 1er ordre pour le C.S.A. ($\bar{A}_{n1}^{\sigma}$ et $\bar{B}_{n1}^{\sigma}$), soit au second ordre pour l'interaction quadrupolaire ($\bar{A}_{n1}^Q + \bar{A}_{n2}^Q$) et ($\bar{B}_{n1}^Q + \bar{B}_{n2}^Q$). Les termes correspondant à $n=3$ et 4 n'existent qu'au second ordre, donc pour l'interaction quadrupolaire :

$$\bar{A}_{31}^Q = \bar{A}_{41}^Q = \bar{B}_{31}^Q = \bar{B}_{41}^Q = 0 \quad (\text{AI-2})$$

L'expression (AI-1) peut donc être développée :

$$\nu_{m,m-1}(t) = \nu_{m,m-1} + \nu_R \sum_{n=1}^2 n \left[\bar{A}_{n1}^{\sigma} \cos n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\sigma}) + \bar{B}_{n1}^{\sigma} \sin n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^{\sigma}) \right] \quad (\text{AI-3})$$

$$+ \nu_R \sum_{n=1}^4 n \left[(\bar{A}_{n1}^Q + \bar{A}_{n2}^Q) \cos n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^Q) + (\bar{B}_{n1}^Q + \bar{B}_{n2}^Q) \sin n (2\pi \nu_R t + \gamma_R^Q) \right]$$

Par la suite, les angles polaires β_R^{λ} et α_R^{λ} expriment l'orientation de l'axe du spinner dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique ($\lambda \equiv Q$) ou de C.S.A. ($\lambda \equiv \sigma$).

$PAS(\lambda) \xrightarrow{\alpha_R^{\lambda}, \beta_R^{\lambda}, \gamma_R^{\lambda}} RAS$
 au principal $\rightarrow$ axes de rotation
 de λ

On posera :

$$T^{\sigma} = \nu_0 \Delta\sigma/2 \quad \text{et} \quad T^Q = \nu_Q (1-2m)/8 \quad (\text{AI-4})$$

II - EXPRESSION DE $v_{m,m-1}$

1 - Cas général

$$v_{m,m-1} = v_{m,m-1}(t) \ (v_R = \infty) = v_0 + v'^\sigma + v'^Q_{m,m-1} + v''^Q_{m,m-1} + \dots \quad (AI-5)$$

Avec $v'^\lambda = T^\lambda f_4^\lambda (3 \cos^2 \theta - 1)$

$$v''^Q_{m,m-1} = \frac{v_Q^2}{144v_0} \left\{ M_2 \left[\frac{\sin^4 \theta}{4} f_1 + 2 \cos^2 \theta f_2 + 2 f_3 \right] - M_1 \left[\sin^2 \theta \cos^2 \theta f_1 + \sin^2 \theta f_2 + 2 f_3 \right] \right. \\ \left. - 1.6 (3 + \eta_Q^2) [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] \right\} \quad (AI-6)$$

θ est l'angle entre l'axe du spinner et $\vec{B}_0$ et $v_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h}$

Avec $M_1 = 4I(I+1) - 9 - 24m(m-1)$

$M_2 = 2I(I+1) - 3 - 6m(m-1)$ (AI-7)

Les fonctions orientationnelles f_i ont une moyenne de poudre nulle :

$$f_1 = \frac{35}{4} Z^2 \sin^4 \beta_R - 5(18 + \eta^2 - 9Y) \sin^2 \beta_R + 18 + \eta^2 \quad (AI-8)$$

$$f_2 = \frac{5}{4} Z^2 \sin^4 \beta_R - 9(1-Y) \sin^2 \beta_R + \eta^2 \cos 2\beta_R \quad (AI-9)$$

$$f_3 = \sin^2 \beta_R (Z^2 \cos^2 \beta_R + \eta^2 - Y^2) - 0.4 (3 + \eta^2) \quad (AI-10)$$

$$f_4^\lambda = 3 \cos^2 \beta_R^\lambda - 1 + Y^\lambda \sin^2 \beta_R^\lambda \quad (AI-11)$$

Avec $Y^\lambda = \eta^\lambda \cos 2\alpha_R^\lambda$ et $Z^\lambda = 3 - Y^\lambda$

L'indice Q a été omis pour les fonctions f_1 , f_2 et f_3 qui ont entre eux la relation :

$$f_1 + 5f_2 + 15f_3 = 0 \quad (AI-12)$$

$$v^G_{m,m-1} = v_0 - \frac{(3 + \eta_Q^2)}{90} \frac{v_Q^2}{v_0} [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] \quad (AI-13)$$

Le déplacement quadrupolaire induit n'intervient qu'au second ordre et sa valeur est indépendante de l'existence ou non du spinner et de son orientation θ . Les interactions quadrupolaires ou de C.S.A. au premier ordre ou celles dipolaires ne changent pas le centre de gravité.

2 - Transition centrale $\pm 1/2$

Si $m = 1/2$, on obtient :

$$M_1 = 2M_2 = 4 [I(I+1) - 3/4]$$

$$V'_Q = T^Q f_4^Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{AI-14})$$

$$T^Q = \frac{V_Q (1-2m)}{8} = 0 \quad V'_Q = 0$$

$$v_{\pm 1/2} = v_0 + v'^\sigma + \frac{v_Q^2}{36v_0} [I(I+1) - \frac{3}{4}] [f_2 - f_3 - (f_1 + 2f_2) \sin^2 \theta + \frac{9}{8} f_1 \sin^4 \theta - 0.4 (3 + \eta_Q^2)]$$

3 - M.A.S.

Si $\theta = \theta_m = 54.736^\circ$, on réobtient la formule (IV-IV-2) pour $m = 1/2$:

$$v_{m,m-1} = v_{m,m-1}^G - \frac{M_2 + 4M_1}{6480} f_1 \frac{v_Q^2}{v_0} \quad (\text{AI-15})$$

$$= v_0 - \frac{v_Q^2}{360v_0} [I(I+1) - 3/4] [f_1 + 4(3 + \eta_Q^2)] \quad \text{si } m = 1/2 \quad (\text{AI-16})$$

$$= v_0 + \frac{v_Q^2}{2160v_0} [f_1 + 24(3 + \eta_Q^2)] \quad \text{si } I = 1 \quad (\text{AI-17})$$

4 - Echantillon statique

Si $\theta = 0$, on retrouve la formule (III-III-2) pour $m = 1/2$:

$$v_{m,m-1} = v_{m,m-1}^G + 2 (T^\sigma f_4^\sigma + T^Q f_4^Q) + [(f_2 + f_3)M_2 - f_3M_1] \frac{v_Q^2}{72v_0} \quad (\text{AI-18})$$

$$= v_{\pm 1/2}^G + 2 T^\sigma f_4^\sigma + \frac{v_Q^2}{36v_0} [I(I+1) - 3/4] (f_2 - f_3) \quad \text{si } m = 1/2$$

III - DEVELOPPEMENT AU 1er ORDRE : $\bar{A}_{n1}^\lambda$ et $\bar{B}_{n1}^\lambda$ ($n = 1$ ou 2)

$$\bar{A}_{n1}^\lambda = \sin^2 \theta T^\lambda C_{n1}^\lambda / n v_R \quad \text{et} \quad \bar{B}_{n1}^\lambda = -2 \sin^2 \theta T^\lambda \sin 2 \alpha_R^\lambda \eta^\lambda D_{n1}^\lambda / n v_R \quad (\text{AI-19})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec} \quad D_{11}^\lambda &= 2 \cot \theta \sin \beta_R^\lambda & D_{21}^\lambda &= \cos \beta_R^\lambda \\ C_{11}^\lambda &= -2 Z^\lambda \cot \theta \sin 2 \beta_R^\lambda & C_{21}^\lambda &= 2 Y^\lambda + Z^\lambda \sin^2 \beta_R^\lambda \end{aligned} \quad (\text{AI-20})$$

IV - DEVELOPPEMENT AU 2ème ORDRE : $\bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_{n2}^Q$ ($n = 1$ à 4)

Le développement étant effectué au 2ème ordre uniquement pour l'interaction quadrupolaire, nous omettrons l'indice Q ci-dessous dans les formules donnant les C_{n2}^Q et D_{n2}^Q ($\beta \equiv \beta_R^Q$).

$$\bar{A}_{n2}^Q = \frac{v_Q^2 \sin^2 \theta}{1152 n v_o v_R} C_{n2}^Q \quad \bar{B}_{n2}^Q = - \frac{v_Q^2 \sin^2 \theta \sin 2 \alpha_R^Q}{576 n v_o v_R} \eta_Q D_{n2}^Q \quad (\text{AI-21})$$

$$C_{12}^Q = \sin 2 \beta [(Z^2 \sin^2 \beta + 6Y - 2\eta^2) \cdot \text{FA} - 6(Z^2 \sin^2 \beta + 2Y - 6) \text{FB}]$$

$$C_{22}^Q = (\eta^2 - Y^2 - Z^2 \cos^2 \beta) \sin^2 \beta \text{FC} + [4Y + 2(3 - 4Y + Y^2) \sin^2 \beta - Z^2 \sin^4 \beta] \text{FD}$$

$$C_{32}^Q = \sin 2 \beta (4Y^2 - 2\eta^2 - 6Y - Z^2 \sin^2 \beta) \text{FE}$$

$$C_{42}^Q = [Z^2 \sin^4 \beta + 4(2Y^2 - \eta^2) \cos^2 \beta + 12 Y \sin^2 \beta] \text{FF}$$

$$D_{12}^Q = \sin \beta [(6 - Z \sin^2 \beta) \text{FA} + 6(Z \sin^2 \beta - 2) \text{FB}] \quad (\text{AI-22})$$

$$D_{22}^Q = \cos \beta [Z \sin^2 \beta \text{FC} - (Z \sin^2 \beta - 2) \text{FD}]$$

$$D_{32}^Q = \sin \beta (3Z \sin^2 \beta + 4Y - 6) \text{FE}$$

$$D_{42}^Q = 2 \cos \beta (Z \sin^2 \beta + 2Y) \text{FF}$$

La dépendance des C_{n2}^Q et D_{n2}^Q par rapport à θ , I et m est regroupée dans les fonctions FA à FF :

$$\begin{aligned}\text{Avec } FA &= 2 \cotg\theta [4M_1 \cos^2\theta + M_2 (3+\cos^2\theta)] \\ FB &= 2 \cotg\theta [2M_1(1-2\cos^2\theta) + M_2 \sin^2\theta] \\ FC &= 8 [M_1 (4\sin^2\theta-3) + M_2 \sin^2\theta] \\ FD &= 6 [4M_1 \cos^2\theta + M_2 (1+\cos^2\theta)] \\ FE &= (4M_1 + M_2) \sin 2\theta \\ FF &= (4M_1 + M_2) \frac{\sin^2\theta}{2}\end{aligned}\tag{AI-23}$$

Lorsque l'on analyse seulement la transition centrale ($\pm 1/2$) d'un spin semi-entier (technique V.A.S.), ces fonctions se simplifient :

$$\begin{aligned}FA / [I(I+1) - 3/4] &= 12 \cotg\theta(1 + 3\cos^2\theta) \\ FB / [I(I+1) - 3/4] &= 4 \cotg\theta(5 - 9\cos^2\theta) \\ FC / [I(I+1) - 3/4] &= 48(1 - 3\cos^2\theta) \\ FD / [I(I+1) - 3/4] &= 12(1 + 9\cos^2\theta) \\ FE / [I(I+1) - 3/4] &= 18 \sin 2\theta \\ FF / [I(I+1) - 3/4] &= 9 \sin^2\theta\end{aligned}\tag{AI-24}$$

Lorsque, de plus, l'expérience est effectuée en M.A.S., on obtient :

$$[I(I+1) - 3/4] = \frac{FA}{12\sqrt{2}} = \frac{FB}{4\sqrt{2}} = \frac{FD}{48} = \frac{FE}{12\sqrt{2}} = \frac{FF}{6}$$
$$FC = 0\tag{AI-25}$$

ANNEXE II

SPECTRES DE POUDRE

I - GENERALITES

Un spectre de poudre est obtenu en sommant les spectres correspondant à des monocristaux orientés au hasard. La technique de sommation consiste à produire un histogramme obtenu en divisant de façon uniforme la largeur spectrale du spectre de poudre en un grand nombre de cases correspondant chacune à un petit intervalle de fréquence. Pour chacune des nombreuses orientations du monocristal, la fréquence et l'intensité de chacune des raies sont calculées. L'intensité de chaque raie est alors ajoutée à la case contenant la fréquence de cette raie. Quand toutes les orientations sont prises en compte, l'histogramme résultant est une approximation du spectre de poudre. Cette approximation est d'autant meilleure que l'intervalle en fréquence est petit et que beaucoup d'orientations sont utilisées.

En RMN, le fait de considérer le problème à partir du référentiel du laboratoire nécessite de sommer sur les 3 angles d'Euler (α, β, γ) définissant les monocristaux dans ce référentiel. Cependant, si on considère le problème dans un référentiel attaché à un monocristal, il suffit de sommer sur les angles polaires (β, α) définissant $\vec{B}_0$ dans ce référentiel. Les interactions magnétiques étant identiques pour $\vec{B}_0$ et $-\vec{B}_0$, il suffit donc de faire varier $\vec{B}_0$ sur une demi-sphère : $\beta \in [0, \pi/2]$ et $\alpha \in [0, 2\pi]$. Si les interactions magnétiques considérées sont encore plus symétriques, le balayage de β et α est encore restreint.

Il n'existe pas de façon simple de partager une sphère en un grand nombre de polygones d'angles solides identiques. Il est donc nécessaire de choisir un ensemble de directions de $\vec{B}_0$ en les pondérant par les angles solides Ω correspondant de telle façon à obtenir des contributions égales par unité d'angle solide.

Actuellement, les spectres de poudre sont souvent calculés en faisant varier β et α par pas de 1° au maximum et la pondération d'angle solide est alors $\Omega = \sin(\beta)$. Le problème est que celle-ci varie entre 0 et 1 et qu'un grand nombre d'orientations de $\vec{B}_0$ (β faible) contribuent très peu au résultat final.

Un schéma simple de balayage de $\vec{B}_0$ dans lequel la pondération d'angle solide varie de façon très limitée a été proposé récemment par Alderman et al. [42]. Ce schéma augmente la précision des résultats en diminuant fortement le nombre de $\vec{B}_0$ différents introduits et donc de calculs à effectuer.

Les résultats sont de plus encore améliorés par l'introduction dans cette méthode d'une procédure d'interpolation. En effet, dans la procédure classique, on ajoute dans une seule case l'intensité calculée correspondant à chaque valeur de $\vec{B}_0$; Alors que dans cette nouvelle méthode, on ajoute de l'intensité dans toutes les cases situées entre celles contenant les fréquences correspondant à 2 ou 3 orientations premières voisines de $\vec{B}_0$.

II - PROCEDURE D'INTERPOLATION A UNE DIMENSION

Dans le but d'expliquer la procédure d'interpolation, nous allons considérer la situation simple dans laquelle un seul angle β décrit l'orientation du cristal. Pour simplifier, nous supposons que le spectre d'un monocristal consiste en une raie d'intensité constante, quelque soit β . Ce cas correspond aux interactions quadrupolaire ou de C.S.A., lorsque $\eta = 0$, si l'échantillon est statique ou en rotation de vitesse "infinie". La figure AII-1 montre une hypothétique relation $v = f(\beta)$ et la figure AII-2 les valeurs de v obtenues par un échantillonnage de pas constant en β .

La façon la plus simple de calculer le spectre de poudre est de diviser l'axe des fréquences en intervalles égaux et de compter le nombre de points situés dans chaque intervalle de fréquence (figure AII-2). L'histogramme que l'on obtient (figure AII-3) est une mauvaise approximation du spectre surtout dans la région où v varie rapidement avec β .

La procédure d'interpolation d'Alderman et al. ne s'intéresse pas aux points comme précédemment, mais aux intervalles entre ces points. Considérons 2 points adjacents sur la courbe (AII-2) : β_1-v_1 et β_2-v_2 . Si entre ces 2 points, la courbe $v = f(\beta)$ est approximée par une droite, la contribution au spectre de poudre provenant de cet intervalle d'orientation est un rectangle de surface unité s'étendant entre v_1 et v_2 .

L'ensemble des rectangles correspondant à tous les intervalles d'orientations est alors une bonne approximation du spectre (Figure AII-4).

Un échantillonnage du spectre à pas constant en v étant désiré, les aires des rectangles s'étendant dans chaque case de fréquence sont additionnées (figure AII-5), ce qui permet d'obtenir l'histogramme de la figure AII-6.

Quand l'intensité de la raie du cristallite dépend aussi de β , l'aire de chaque rectangle n'est plus 1 mais la moyenne des 2 intensités correspondant aux

extrémités des intervalles en orientation (β_1 - β_2). Ce cas correspond aux interactions quadrupolaires ou de C.S.A., lorsque $\eta = 0$, si l'échantillon est en rotation de vitesse finie.

III - PROCEDURE D'INTERPOLATION A DEUX DIMENSIONS

La procédure précédente d'interpolation peut se généraliser à 2 dimensions (β, α). L'intervalle β_1 - β_2 se transforme alors dans le plan (β, α) en une aire délimitée par les 3 sommets d'un triangle (1-2-3 $\equiv v_1$ - v_2 - v_3) (figure AII-7). Dans ce triangle d'orientation la surface $v = f(\beta, \alpha)$ peut être approximée par le plan passant par les 3 sommets. La contribution au spectre, correspondant à l'ensemble des orientations incluses dans le triangle précédent, est représentée par la tente de surface unité de la figure AII-8. Le spectre de poudre total est alors obtenu de façon similaire à la figure AII-4, en sommant toutes les tentes correspondant à tous les triangles décrivant l'espace (β - α). Ce cas correspond aux interactions quadrupolaires ou de C.S.A., lorsque $\eta \neq 0$, si l'échantillon est statique ou en rotation de vitesse "infinie".

Quand l'intensité de la raie du cristallite dépend de β, α , l'aire de chaque tente est la moyenne des 3 intensités correspondant aux sommets du triangle. Ce cas correspond aux interactions quadrupolaires ou de C.S.A., lorsque $\eta \neq 0$, si l'échantillon est en rotation de vitesse finie.

IV - GENERATION DES TRIANGLES D'ORIENTATION

Dans le but d'obtenir une grille ordonnée de triangles dans la moitié de l'espace (β, α) ($\vec{B}_0 \rightarrow -\vec{B}_0$), considérons la pyramide dont les 4 faces ont pour équation : $z \pm y \pm x = 1$ (figure AII-9). En divisant en N segments identiques les 8 arêtes de la pyramide, on délimite N^2 petits triangles équilatéraux identiques sur chacune des 4 faces de la pyramide (figure AII-10). Deux entier seulement (i et j) suffisent alors à définir tous les sommets des petits triangles. C'est ainsi que les sommets de la figure AII-10 sont définis par :

$$x = i/N, y = j/N \text{ et } z = (N-i-j)/N \quad (\text{AII-1})$$

Avec $i, j \geq 0$ et $i+j \leq N$.

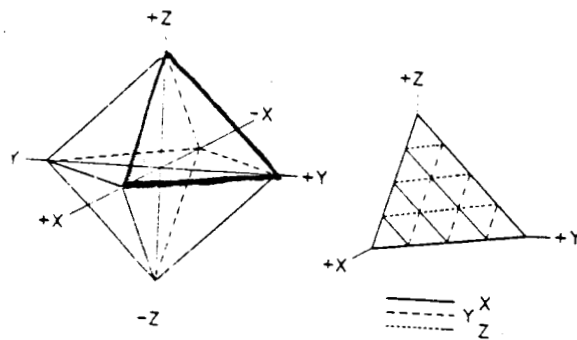
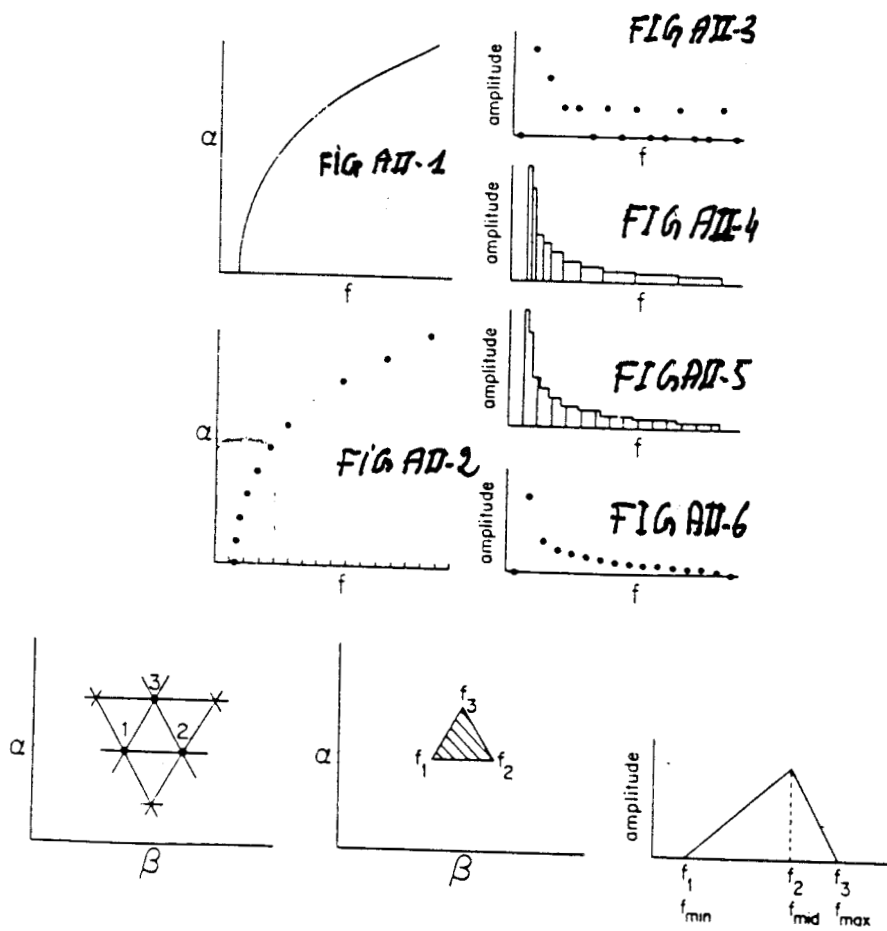
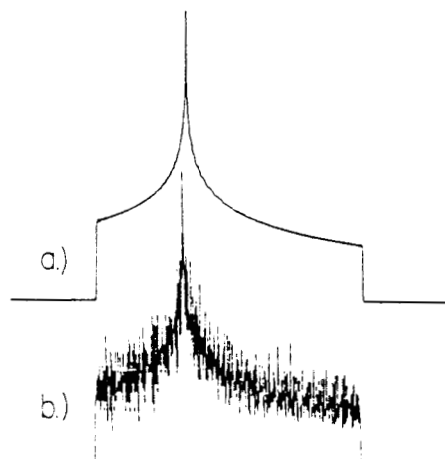


Figure AII-11



Quoique tous les petits triangles aient la même surface, ils ne correspondent pas exactement aux mêmes angles solides. Ceux-ci sont cependant comparables, ce qui améliore l'efficacité du balayage en (β, α) . L'expression exacte de l'angle solide d'un triangle est très compliquée mais une excellente approximation de celui-ci, incluant de plus la variation orientationnelle des intensités, peut être obtenue par la relation :

$$\Omega(\text{int}) = I_1/R_1^3 + I_2/R_2^3 + I_3/R_3^3 \quad (\text{AII-2})$$

I_p et R_p ($p=1,2,3$) représentent l'intensité associée au sommet p ainsi que sa distance à l'origine (figure AII-10) :

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2 = [i^2 + j^2 + (N-i-j)^2]/N^2 \quad (\text{AII-3})$$

V - PROGRAMME DE CALCUL DES SPECTRES DE POUDRE

On se fixe initialement une valeur de N , usuellement entre 8 et 32 suivant la précision désirée.

1 - Balayage de (β, α) sur 1/2 sphère

La fréquence et l'intensité de la raie sont calculées pour une orientation du monocristal correspondant à un sommet d'un petit triangle (i et j fixés). Cette fréquence et cette intensité divisée par R^3 (angle solide) sont stockées dans 2 tableaux aux indices (i,j) . Ce processus est répété pour tous les $2N^2+2N+1$ sommets de la pyramide, mais $2N$ valeurs étant égales dans le plan $oz=0$ à leurs opposés ($\vec{B}_0 \rightarrow -\vec{B}_0$), $2N^2+1$ valeurs seulement sont à calculer. On génère ensuite tous les $4N^2$ petits triangles par des ensembles de 3 sommets premiers voisins : $i_1.j_1; i_2.j_2; i_3.j_3$.

Pour chacun des $4N^2$ triangles, la procédure d'interpolation est alors effectuée.

2 - Balayage de (β, α) sur 1/8 de sphère

Nous avons montré (équations III-V-9 et 10) que les interactions quadrupolaires et de C.S.A. ne nécessitaient qu'un balayage restreint sur 1/8 de sphère : β et $\alpha \in [0, 90^\circ]$: $0 \leq x, y, z \leq 1$ (figure AII-10). Seules $(N+1)(N+2)/2$ valeurs

aux sommets sont à calculer et l'interpolation est ensuite effectuée avec N^2 triangles.

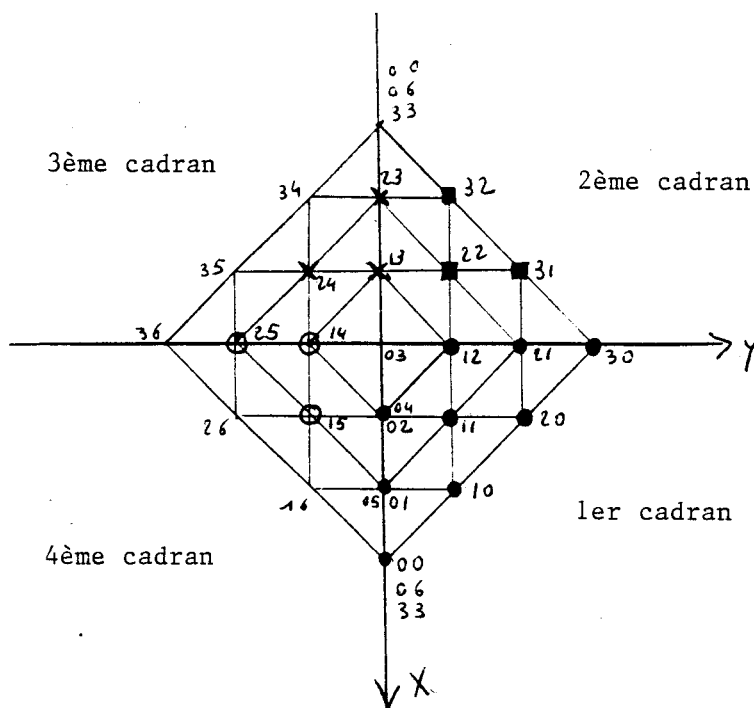
3 - Comparaison des 2 méthodes

La figure AII-11 montre les spectres de poudre simulés pour une interaction de C.S.A. asymétrique ($\eta \neq 0$) sur $1/8$ de sphère.

La figure AII-11a a été obtenue par la méthode classique avec un balayage de β et α tous les 0.5° et 1° respectivement, ce qui correspond à 16200 calculs.

La figure AII-11b a été obtenue par la méthode de Alderman et col avec $N = 16$, ce qui correspond à 153 calculs. La précision est très nettement supérieure avec un temps de calcul divisé par 106.

VI - UN EXEMPLE DE PROGRAMMATION : $N = 3$



La pyramide est vue par dessus.

1 - Quadrillage de tous les sommets dans le cas de 1/2 sphère

```

D0  30  J=0,N-1
D0  10  I=0,N-J
X = N-I-J
Y = I
10  Z = J      ] sommets ● (1er cadran)
D0  20  I=N-J+1,N
X = N-I-J
Y = N-J
20  Z = N - I  ] sommets ■ (2ème cadran)
30  continue
D0  60  J=N,2N-1
D0  40  I=J-N+1,N-1
X = -N-I+J
Y = N-J
40  Z = N-I    ] sommets X (3ème cadran)
D0  50  I=1,J-N
X = -N-I+J
Y = -I
50  Z = 2N-J   ] sommets ○ (4ème cadran)
60  continue
I = 0, J = N : X=Y=0, Z=N point sur l'axe oz (03)
D0  70  J=0,N-1 ] double appellation des sommets 00,01 et 02
70  (0,2N-J) ≡ (0,J) ] servant dans le quadrillage des triangles.
D0  80  I=0,N
80  (N,N+I) ≡ (I,0) ]
D0  90  J=1,N-1 ] sommets équivalents dans le plan oz = 0
90  (N-J,2N) ≡ (N,J) ]

```

2 - Génération de tous les triangles dans le cas de 1/2 sphère

```

D0 120 I=0,N-1
D0 100 J=0,N-1
call Tent (I+1,J;I,J+1;I,J)
100 call Tent (I+1,J;I,J+1;I+1,J+1)
D0 110 J=N,2N-1
call tent (I,J;I+1,J+1;I+1,J)
110 call tent (I,J;I+1,J+1;I,J+1)
120 continue

```

I=0	1° Tent :	(10,01,00)	;	(11,02,01)	;	(12,03,02)
	2° tent :	(10,01,11)	;	(11,02,12)	;	(12,03,13)
	3° tent :	(03,14,13)	;	(04,15,14)	;	(05,16,15)
	4° tent :	(03,14,04)	;	(04,15,05)	;	(05,16,06)
I=1	1° tent :	(20,11,10)	;	(21,12,11)	;	(22,13,12)
	2° tent :	(20,11,21)	;	(21,12,22)	;	(22,13,23)
	3° tent :	(13,24,23)	;	(14,25,24)	;	(15,26,25)
	4° tent :	(13,24,14)	;	(14,25,15)	;	(15,26,16)
I=2	1° tent :	(30,21,20)	;	(31,22,21)	;	(32,23,22)
	2° tent :	(30,21,31)	;	(31,22,32)	;	(32,23,33)
	3° tent :	(23,34,33)	;	(24,35,34)	;	(25,36,35)
	4° tent :	(23,34,24)	;	(24,35,25)	;	(25,36,26)

On génère bien les $4N^2$ triangles.

3 - Quadrillage de tous les sommets dans le cas de 1/8 de sphère

```

D0 10 J=0,N
D0 10 I=0,N-J
X = N-I-J
Y = I
10 Z = J

```

$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{ 1er cadran}$

Tous les sommets du 1er cadran sont générés, y compris le point $(0,0,1) \equiv (0,N)$.

4 - Génération de tous les triangle dans le cas de 1/8 de sphère

```
D0 20 I=0,N-2
D0 20 J=0,N-2-I
call tent (I+1.J;I.J+1;I.J)
20 call tent (I+1.J;I.J+1;I+1.J+1)
D0 30 I=0,N-1
30 call tent (I+1.N-1-I;I.N-I;I.N-1-I)
```

```
I=0  1° tent : (10,01,00) ; (11,02,01)
      2° tent : (10,01,11) ; (11,02,12)
      3° tent : (12,03,02)
I=1  1° tent : (20,11,10)
      2° tent : (20,11,21)
      3° tent : (21,12,11)
I=2  3° tent : (30,21,20)
```

On génère bien les N^2 triangles du 1er cadran.

ANNEXE III

COMPARAISON DES SPECTRES EXPERIMENTAUX ET SIMULES

I - INTRODUCTION

1 - Spectres expérimentaux

Lorsque l'on effectue une expérience de RMN sur un spectromètre pulsé, on met initialement le système de spins hors d'équilibre par une impulsion RF. On enregistre ensuite après le temps mort Δt de l'électronique, le signal correspondant au retour à l'équilibre de l'aimantation transversale. Sur un spectromètre pulsé moderne, ce signal RF est ensuite transformé en deux FID basse fréquence à l'aide de 2 détections synchrones (sur ν_0) en quadrature de phase.

Chaque FID analogique est ensuite échantillonné en N valeurs numériques temporelles puis transformé de Fourier en N valeurs numériques fréquentielles à l'aide d'un programme de FFT (Fast Fourier Transform) (ce qui nécessite $N = 2^n$). Les signaux expérimentaux fréquentiels d'absorption et de dispersion (de N valeurs chacun) sont ensuite obtenus par combinaison linéaire des 2 signaux fréquentiels précédents (de N valeurs chacun).

2 - Spectres simulés

Les calculs théoriques que nous avons présentés dans cette thèse permettent d'obtenir le signal d'absorption correspondant aux interactions monoatomiques : quadrupolaires et de C.S.A. Cependant, ces calculs ne prennent en compte ni le temps mort Δt de l'électronique, ni les bandes passantes à l'émission et à la réception, ni l'élargissement des raies de résonance consécutif aux interactions dipolaires et à l'inhomogénéité de $\vec{B}_0$. Ces calculs supposent de plus l'utilisation d'impulsions idéales de durée nulle obtenues grâce à des amplis RF de puissance infinie. La déformation des raies, consécutive à l'utilisation d'amplis réels ainsi qu'à des temps d'attente (DO) entre 2 scans inférieurs à $5T_{1Z}$, fera l'objet de l'annexe VI.

Toutes ces contingences expérimentales (élargissements, temps mort, bandes passantes, rapport DO/T_{1Z} , durée d'impulsion) sont prises en compte dans les programmes de simulation et d'affinement que nous avons mis au point. Ces programmes offrent de plus la possibilité d'effectuer des corrections de phase et de ligne de base, ainsi que cela est le cas expérimentalement.

II - OBTENTION DU FID ET DE LA DISPERSION A PARTIR DE L'ABSORPTION

La fenêtre spectrale de la dispersion $U(\nu)$ et de l'absorption $V(\nu)$ est appelée SW (Spectral Width en Hz). Les équations décrites dans cette thèse permettent de calculer $N+1$ valeurs de $V(\nu)$ qui est donc échantillonné tous les $\Delta\nu = \frac{SW}{N}$.

On crée ensuite un spectre d'absorption $V_s(\nu)$ de $2N$ valeurs, obtenu en symétrisant $V(\nu)$ par rapport à $V(N+1)$:

$$\begin{aligned} V_s(I) &= V(I) \quad \text{si } 1 \leq I \leq N+1 \\ V_s(I) &= V(2N+2-I) \quad \text{si } N+1 \leq I \leq 2N. \end{aligned} \quad (\text{AIII-1})$$

On effectue ensuite une FFT des $2N$ valeurs de $V_s(\nu)$; ce qui permet d'obtenir un spectre temporel réel symétrique (% $N+1$) : FID_s . Les $N+1$ premières valeurs de ce spectre temporel représentent le FID expérimental dont le pas est donc $\frac{1}{2 \cdot SW}$.

On dissymétrise (FID_{NS}) alors les $2N$ valeurs du spectre temporel précédent : on annule ses $N-1$ derniers échantillons et on divise par 2 les échantillons n° 1 et $N+1$. Ces 2 échantillons sont en effet communs aux 2 parties : annulée ou non.

On effectue ensuite une FFT des $2N$ valeurs de FID_{NS} ; ce qui permet d'obtenir un spectre fréquentiel réel symétrique (% $N+1$) et un spectre fréquentiel imaginaire antisymétrique (% $N+1$).

Les $N+1$ premières valeurs du spectre imaginaire correspondent à $U(\nu)$ et les $N+1$ premières valeurs du spectre réel redonnent $V(\nu)$.

III - ELARGISSEMENTS

Nous avons introduit 2 types d'élargissements des spectres fréquentiels : un Lorentzien et l'autre Gaussien pouvant être effectués seuls ou simultanément. Dans les 2 cas il suffit de multiplier $FID_{NS}(I)$ par une exponentielle décroissante : $EXP(I)$. Ceci permet d'obtenir un élargissement (FWHM) égal à LB ou GB (en Hz).

$$\text{Lorentzien : } \text{EXP(I)} = \exp \left\{ - \frac{\pi(I-1).LB}{2.SW} \right\} \quad (\text{AIII-2})$$

$$\text{Gaussien : } \text{EXP(I)} = \exp \left\{ - \left[\frac{\pi(I-1).LG}{4.SW} \right]^2 / \ln 2 \right\} \quad (\text{AIII-3})$$

IV - TEMPS MORT Δt DU SPECTROMETRE

Si on appelle LS (Left Shifted) le nombre total d'échantillons éliminés des 2 FID en quadrature de phase, on a la relation :

$$\Delta t = \frac{LS}{4 SW} \quad (\text{AIII-4})$$

On peut alors simuler l'effet du temps mort sur les raies d'absorption en éliminant les LS/2 premiers échantillons de EXP(I).FID_{NS}(I).

V - BANDES PASSANTES

1 - Origine des bandes passantes

L'électronique des spectromètres RMN possède 2 bandes passantes, à priori différentes, celle à l'émission et celle à la réception.

La bande passante à l'émission est limitée par l'émetteur RF et par la sonde.

La bande passante à la réception est limitée par la sonde, le préampli de réception et le filtre antialiasing placé avant le convertisseur analogique-digital.

La compréhension de la déformation des spectres, par ces 2 bandes passantes, nécessite de raisonner sur 1 type d'atome (β_R, α_R) d'un échantillon monocristallin en rotation.

2 - Emission

La durée t_1 de l'impulsion étant très brève devant $1/\nu_R$, l'échantillon peut être supposé immobile pendant l'irradiation. La fréquence à utiliser pour calculer l'affaiblissement à l'émission est donc celle de l'échantillon statique :

$$\text{AFFE} \left[\nu(\beta_R, \alpha_R, \theta=0) \right] \quad (\text{AIII-5})$$

3 - Réception

Pendant l'acquisition du signal, l'échantillon est en rotation et l'on a formation des échos de rotation. La fréquence à utiliser pour calculer l'affaiblissement à la réception est donc celle des raies de rotation (N) réellement observées :

$$AFF_R [v(N, \beta_R, \alpha_R, \theta)] \quad (AIII-6)$$

4 - Affaiblissement total

Les impulsions réelles sont de durée finie t_1 et ont un temps de montée (0.1 à 0.9) égal à τ . Ce temps de montée correspond à la fréquence de coupure haute de l'émetteur ($0.35/\tau$) et est donc pris en compte dans la bande passante à l'émission, tant que $\tau \ll t_1$. L'affaiblissement total de la raie de rotation N correspondant à l'orientation (β_R, α_R) se décompose donc en un produit de 3 termes :

$$AFF_t [N, \beta_R, \alpha_R] = AFRF \cdot AFF_E [v(\beta_R, \alpha_R, \theta=0)] \cdot AFF_R [v(N, \beta_R, \alpha_R, \theta)] \quad (AIII-7)$$

Le premier terme prend en compte la durée t_1 de l'impulsion. Il dépend de $|\bar{v}_Q|/v_1$, de $v_1 t_1$ et de D_0/T_{1z} (Annexe VI).

ANNEXE IV [28]

CALCUL DES BANDES DE ROTATION

I - EXPRESSION GENERALE

Le calcul de la Nième raie de rotation d'un monocristal a été donné pour le C.S.A. par Herzfield et Berger [27] et généralisé au C.S.A. + quadrupolaire par Amoureux et Fernandez [22].

L'intensité de la Nième raie de rotation normée à 1 pour l'ensemble des transitions peut s'écrire :

$$H_N(I, m, \theta, \nu_R, \nu_0, \nu_Q, \Delta\sigma, \alpha_R^\lambda, \beta_R^\lambda, \gamma_R^\lambda, \eta^\lambda) = K(m, m-1) |F_N|^2 \quad (\text{AIV-1})$$

avec

$$F_N(m, m-1) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} du \exp i \left[-Nu + \sum_{\lambda} \sum_{n=1}^4 [\bar{A}_n^\lambda \sin n(u+\gamma_R^\lambda) + \bar{B}_n^\lambda \cos n(u+\gamma_R^\lambda)] \right]. \quad (\text{AIV-2})$$

K est l'intensité de la transition considérée. Elle est identique pour les 2 transitions symétriques :

$$K(m, m-1) = K(1-m, -m) = 1.5 \frac{I(I+1)-m(m-1)}{I(I+1)(2I+1)}. \quad (\text{AIV-3})$$

II - DEVELOPPEMENT LIMITE A L'ORDRE 4

Lorsque les axes principaux des 2 tenseurs d'interactions sont identiques (même γ_R^λ), on peut éliminer la somme sur λ dans l'équation (AIV-2) en remplaçant $\bar{A}_n^\lambda$ par $\bar{A}_n = \bar{A}_{n1}^\sigma + \bar{A}_{n1}^Q + \bar{A}_{n2}^Q$ et $\bar{B}_n^\lambda$ par $\bar{B}_n = \bar{B}_{n1}^\sigma + \bar{B}_{n1}^Q + \bar{B}_{n2}^Q$. (AIV-4)

Lorsque ces termes $\bar{A}_n$ et $\bar{B}_n$ sont petits, on peut développer en série l'exponentielle de l'équation (AIV-2) :

$$F_N = \delta_{N,0} + \sum_{j=1}^{\infty} F_{Nj} = \delta_{N,0} + \sum_{j=1}^{\infty} [R_{Nj} + i J_{Nj}] \quad (\text{AIV-5})$$

$$F_{Nj} = \frac{i^j}{2\pi j!} \int_{-\pi}^{\pi} du \exp (-i N u) \left[\sum_{n=1}^4 (\bar{A}_n \sin nu + \bar{B}_n \cos nu) \right]^j \quad (\text{AIV-6})$$

A l'ordre 4 du développement, 17 raies de rotation ($-8 \leq N \leq 8$) possèdent une intensité non nulle :

$$|F_0|^2 = 1 - 2 S_t + S_t^2 + 2 R_{04} + \varepsilon^6$$

$$|F_{\pm N}|^2 = S_N \pm (\bar{A}_N R_{N2} + \bar{B}_N J_{N2}) + \bar{A}_N R_{N3} + \bar{B}_N J_{N3} + R_{N2}^2 + J_{N2}^2 + \varepsilon^5 \quad (\text{AIV-7})$$

$$|F_{\pm N}|^2 = R_{N2}^2 + J_{N2}^2 + \varepsilon^5 \quad \text{si } 5 \leq N \leq 8$$

Avec :

$$S_N = (\bar{A}_N^2 + \bar{B}_N^2) / 4 \quad \text{et} \quad S_t = \sum_{N=1}^4 S_N \quad (\text{AIV-8})$$

$$R_{12} = - (\bar{A}_1 \bar{A}_2 + \bar{A}_2 \bar{A}_3 + \bar{A}_3 \bar{A}_4 + \bar{B}_1 \bar{B}_2 + \bar{B}_2 \bar{B}_3 + \bar{B}_3 \bar{B}_4) / 4$$

$$J_{12} = (\bar{A}_2 \bar{B}_1 + \bar{A}_3 \bar{B}_2 + \bar{A}_4 \bar{B}_3 - \bar{A}_1 \bar{B}_2 - \bar{A}_2 \bar{B}_3 - \bar{A}_3 \bar{B}_4) / 4$$

$$R_{22} = \{ \bar{A}_1^2 - \bar{B}_1^2 - 2(\bar{A}_1 \bar{A}_3 + \bar{A}_2 \bar{A}_4 + \bar{B}_1 \bar{B}_3 + \bar{B}_2 \bar{B}_4) \} / 8$$

$$J_{22} = (\bar{A}_1 \bar{B}_1 + \bar{A}_3 \bar{B}_1 + \bar{A}_4 \bar{B}_2 - \bar{A}_1 \bar{B}_3 - \bar{A}_2 \bar{B}_4) / 4$$

$$R_{32} = (\bar{A}_1 \bar{A}_2 - \bar{A}_1 \bar{A}_4 - \bar{B}_1 \bar{B}_4 - \bar{B}_1 \bar{B}_2) / 4$$

$$J_{32} = (\bar{A}_1 \bar{B}_2 - \bar{A}_1 \bar{B}_4 + \bar{A}_2 \bar{B}_1 + \bar{A}_4 \bar{B}_1) / 4$$

$$R_{42} = [\bar{A}_2^2 - \bar{B}_2^2 + 2(\bar{A}_1 \bar{A}_3 - \bar{B}_1 \bar{B}_3)] / 8 \quad (\text{AIV-9})$$

$$J_{42} = (\bar{A}_2 \bar{B}_2 + \bar{A}_1 \bar{B}_3 + \bar{A}_3 \bar{B}_1) / 4$$

$$R_{52} = (\bar{A}_1 \bar{A}_4 + \bar{A}_2 \bar{A}_3 - \bar{B}_1 \bar{B}_4 - \bar{B}_2 \bar{B}_3) / 4$$

$$J_{52} = (\bar{A}_1 \bar{B}_4 + \bar{A}_4 \bar{B}_1 + \bar{A}_2 \bar{B}_3 + \bar{A}_3 \bar{B}_2) / 4$$

$$R_{62} = (\bar{A}_3^2 - \bar{B}_3^2 + 2 \bar{A}_2 \bar{A}_4 - 2 \bar{B}_2 \bar{B}_4) / 8$$

$$J_{62} = (\bar{A}_2 \bar{B}_4 + \bar{A}_3 \bar{B}_3 + \bar{A}_4 \bar{B}_2) / 4$$

$$R_{72} = (\bar{A}_3 \bar{A}_4 - \bar{B}_3 \bar{B}_4) / 4$$

$$J_{72} = (\bar{A}_3 \bar{B}_4 + \bar{A}_4 \bar{B}_3) / 4$$

$$R_{82} = (\bar{A}_4^2 - \bar{B}_4^2) / 8$$

$$J_{82} = (\bar{A}_4 \bar{B}_4) / 4$$

$$\begin{aligned}
 64 R_{04} = & 4 [(\bar{A}_2^2 + \bar{A}_3^2 + \bar{A}_4^2 - \bar{A}_2 \bar{A}_4) \bar{A}_1^2 + (\bar{A}_3^2 + \bar{A}_4^2 + \bar{A}_1 \bar{A}_3) \bar{A}_2^2 + (\bar{A}_2 + \bar{A}_4) \bar{A}_3^2 \bar{A}_4] \quad (\text{AIV-10}) \\
 & + 8 \bar{A}_1 \bar{A}_2 \bar{A}_3 \bar{A}_4 + \bar{A}_1^4 + \bar{A}_2^4 + \bar{A}_3^4 + \bar{A}_4^4 - \frac{4}{3} \bar{A}_1^3 \bar{A}_3 + \bar{B}_1^4 + \bar{B}_2^4 + \bar{B}_3^4 + \bar{B}_4^4 + \frac{4}{3} \bar{B}_1^3 \bar{B}_3 \\
 & + 4 [(\bar{A}_1^2 + \bar{A}_2^2 + \bar{A}_3^2 + \bar{A}_4^2) (\bar{B}_1^2 + \bar{B}_2^2 + \bar{B}_3^2 + \bar{B}_4^2) + \bar{B}_1^2 (\bar{B}_2^2 + \bar{B}_3^2 + \bar{B}_4^2) + \bar{B}_2^2 (\bar{B}_3^2 + \bar{B}_4^2) + \bar{B}_3^2 \bar{B}_4^2] \\
 & - 2 [\bar{A}_1^2 \bar{B}_1^2 + \bar{A}_2^2 \bar{B}_2^2 + \bar{A}_3^2 \bar{B}_3^2 + \bar{A}_4^2 \bar{B}_4^2] + 4 [-\bar{A}_1^2 (\bar{B}_2 \bar{B}_4 + \bar{B}_1 \bar{B}_3) - \bar{A}_2^2 \bar{B}_1 \bar{B}_3 - \bar{A}_3^2 \bar{B}_2 \bar{B}_4 \\
 & + \bar{B}_1^2 (\bar{A}_1 \bar{A}_3 + \bar{A}_2 \bar{A}_4 + \bar{B}_2 \bar{B}_4) + \bar{B}_2^2 (\bar{B}_1 \bar{B}_3 - \bar{A}_1 \bar{A}_3) + \bar{B}_3^2 (\bar{B}_2 \bar{B}_4 - \bar{A}_2 \bar{A}_4)] \\
 & + 8 [\bar{B}_1 \bar{B}_2 \bar{B}_3 \bar{B}_4 - \bar{A}_1 \bar{A}_2 \bar{B}_1 \bar{B}_4 + \bar{A}_1 \bar{A}_2 \bar{B}_2 \bar{B}_3 + \bar{A}_1 \bar{A}_2 \bar{B}_3 \bar{B}_4 + \bar{A}_1 \bar{A}_3 \bar{B}_2 \bar{B}_4 + \bar{A}_1 \bar{A}_4 \bar{B}_1 \bar{B}_2 \\
 & - \bar{A}_1 \bar{A}_4 \bar{B}_2 \bar{B}_3 + \bar{A}_2 \bar{A}_3 \bar{B}_1 \bar{B}_2 - \bar{A}_2 \bar{A}_3 \bar{B}_1 \bar{B}_4 + \bar{A}_2 \bar{A}_3 \bar{B}_3 \bar{B}_4 + \bar{A}_2 \bar{A}_4 \bar{B}_1 \bar{B}_3 + \bar{A}_3 \bar{A}_4 \bar{B}_1 \bar{B}_2 + \bar{A}_3 \bar{A}_4 \bar{B}_2 \bar{B}_3]
 \end{aligned}$$

Les formules pour $1 \leq N \leq 4$ peuvent être réécrites

$$\begin{aligned}
 |F_{\pm N}|^2 = & S_N (1 - 2 S_t) + S_N^2 + G_N \pm (\bar{A}_N R_{N2} + \bar{B}_N J_{N2}) \quad (\text{AIV-11}) \\
 & + \bar{A}_N R'_{N3} + \bar{B}_N J'_{N3} + R_{N2}^2 + J_{N2}^2 + \varepsilon^5
 \end{aligned}$$

En posant :

$$G_1 = G_3 = [\bar{A}_1 \bar{A}_3 (\bar{A}_1^2 - \bar{A}_2^2 - \bar{B}_1^2 + \bar{B}_2^2) + \bar{B}_1 \bar{B}_3 (\bar{A}_1^2 + \bar{A}_2^2 - \bar{B}_1^2 - \bar{B}_2^2)] / 16 \quad (\text{AIV-12})$$

$$G_2 = G_4 = [\bar{A}_2 \bar{A}_4 (\bar{A}_1^2 - \bar{A}_3^2 - \bar{B}_1^2 + \bar{B}_3^2) + \bar{B}_2 \bar{B}_4 (\bar{A}_1^2 + \bar{A}_3^2 - \bar{B}_1^2 - \bar{B}_3^2)] / 16$$

$$8R'_{13} = (\bar{A}_1 - \bar{A}_3) (\bar{A}_2 \bar{A}_4 + \bar{B}_2 \bar{B}_4) + (\bar{B}_1 - \bar{B}_3) (\bar{A}_2 \bar{B}_4 - \bar{A}_4 \bar{B}_2) + \bar{B}_3 (\bar{A}_1 \bar{B}_1 - \bar{A}_2 \bar{B}_2) \quad (\text{AIV-13})$$

$$8J'_{13} = (\bar{A}_1 + \bar{A}_3) (\bar{A}_2 \bar{B}_4 - \bar{A}_4 \bar{B}_2) - (\bar{B}_1 + \bar{B}_3) (\bar{A}_2 \bar{A}_4 + \bar{B}_2 \bar{B}_4) - \bar{A}_3 (\bar{A}_1 \bar{B}_1 + \bar{A}_2 \bar{B}_2)$$

$$8R'_{23} = -\bar{A}_1 \bar{A}_3 (\bar{A}_2 + \bar{A}_4) + \bar{A}_2 \bar{B}_1 \bar{B}_3 + \bar{A}_1 (\bar{B}_1 \bar{B}_4 - \bar{B}_2 \bar{B}_3 - \bar{B}_3 \bar{B}_4) + \bar{A}_3 (\bar{B}_1 \bar{B}_4 - \bar{B}_1 \bar{B}_2 - \bar{B}_3 \bar{B}_4) - \bar{A}_4 \bar{B}_1 \bar{B}_3$$

$$8J'_{23} = \bar{B}_2 (\bar{A}_1 \bar{A}_3 - \bar{B}_1 \bar{B}_3) - \bar{B}_1 (\bar{A}_1 \bar{A}_4 + \bar{A}_2 \bar{A}_3 + \bar{A}_3 \bar{A}_4 + \bar{B}_3 \bar{B}_4) + \bar{B}_3 (\bar{A}_1 \bar{A}_4 - \bar{A}_1 \bar{A}_2 - \bar{A}_3 \bar{A}_4) - \bar{B}_4 \bar{A}_1 \bar{A}_3$$

$$8R'_{33} = -\bar{A}_2\bar{A}_4(\bar{A}_1+\bar{A}_3) + (\bar{A}_3-\bar{A}_1)\bar{B}_2\bar{B}_4 + \bar{A}_2(\bar{B}_1\bar{B}_4-\bar{B}_1\bar{B}_2-\bar{B}_3\bar{B}_4) - \bar{A}_4\bar{B}_2(\bar{B}_1+\bar{B}_3) - \bar{A}_1^3/3$$

$$8J'_{33} = \bar{A}_2\bar{A}_4(\bar{B}_3-\bar{B}_1) - (\bar{B}_3+\bar{B}_1)\bar{B}_2\bar{B}_4 + \bar{B}_2(\bar{A}_1\bar{A}_4-\bar{A}_1\bar{A}_2-\bar{A}_3\bar{A}_4) - \bar{B}_4\bar{A}_2(\bar{A}_1+\bar{A}_3) + \bar{B}_1^3/3$$

$$8R'_{43} = -\bar{A}_2(\bar{A}_1\bar{A}_3+\bar{B}_1\bar{B}_3) + \bar{A}_1\bar{B}_2(\bar{B}_3-\bar{B}_1) - \bar{A}_3\bar{B}_2(\bar{B}_1+\bar{B}_3)$$

$$8J'_{43} = -\bar{B}_2(\bar{A}_1\bar{A}_3+\bar{B}_1\bar{B}_3) + \bar{B}_1\bar{A}_2(\bar{A}_1+\bar{A}_3) - \bar{B}_3\bar{A}_2(\bar{A}_1+\bar{A}_3)$$

Si ces calculs sont exacts, on doit toujours vérifier que $\sum_N |F_N|^2 = 1$, quelque soit l'ordre utilisé du développement. Si la vérification de cette relation est évidente à l'ordre 3 (eq. AIV-7), elle ne l'est pas à l'ordre 4 et nous avons dû utiliser un programme informatique dans ce but.

III - INTENSITES INTEGREES DE LA TRANSITION CENTRALE D'UN ECHANTILLON DE POUDRE (ordre 3, C.S.A. = 0)

Sur un échantillon de poudre, l'intensité intégrée (indiquée par des chevrons) de la $N^{ième}$ bande de rotation est obtenue par une moyenne orientationnelle (β_R, α_R) de $|F_N|^2$. Si l'on suppose que les tenseurs quadrupolaires et de C.S.A. ont des axes principaux identiques, les expressions de l'annexe I conduisent aux égalités suivantes :

$$v_{m,m-1}(\eta_Q, \eta_\sigma, \alpha) = v_{m,m-1}(-\eta_Q, -\eta_\sigma, \frac{\pi}{2} + \alpha) = v_{m,m-1}(-\eta_Q, -\eta_\sigma, \frac{\pi}{2} - \alpha) \quad (AIV-14)$$

$$F_N(\eta_Q, \eta_\sigma, \alpha) = F_N(-\eta_Q, -\eta_\sigma, \frac{\pi}{2} + \alpha) = F_N^*(-\eta_Q, -\eta_\sigma, \frac{\pi}{2} - \alpha)$$

Ceci montre l'invariance des intensités intégrées par rapport aux signes de η_Q et η_σ , quelque soit la transition considérée :

$$\langle |F_N(\eta_Q, \eta_\sigma)|^2 \rangle = \langle |F_N(-\eta_Q, -\eta_\sigma)|^2 \rangle \quad (AIV-15)$$

La moyenne orientationnelle peut être effectuée soit numériquement à partir de l'équation (AIV-2), soit analytiquement à partir de celles (AIV-7).

Cette intégration analytique a été effectuée pour la transition centrale ($\pm 1/2$) d'un spin semi-entier en interaction quadrupolaire ($\bar{A}_{n_2}^Q$ et $\bar{B}_{n_2}^Q$: C.S.A. = 0).

Nous avons utilisé le développement limité au 3ème ordre, pour lequel seules 9 sidebandes existent ($-4 \leq N \leq +4$) :

$$\langle |F_{\pm N}|^2 \rangle = \frac{\sin^2 N\theta}{256.15015} \{ 143.X^2 F_{N2} \pm X^3 F_{N3} \} + \epsilon^4 \quad (\text{AIV-16})$$

$$\langle |F_0|^2 \rangle = 1 - \frac{\sin^2 \theta}{5376} X^2 \{ 47 + 1203 z - 3507 z^2 + 4305 z^3 \} + \epsilon^4$$

$$\text{avec : } X = \frac{a}{4v_R} \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right) = \frac{v_Q^2}{4v_0 v_R} [I(I+1)-3/4] \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right)$$

$$z = \cos^2 \theta \quad \text{et} \quad v_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}$$

$$\begin{aligned} F_{12} &= 64 z (53 - 162 z + 189 z^2) & ; & \quad F_{32} = 192 z \\ F_{22} &= 8(13 - 54 z + 189 z^2) & ; & \quad F_{42} = 27/2 \\ F_{13} &= 16 z (1-z) (6495 - 46633 z + 90261 z^2 - 48843 z^3) & (\text{AIV-17}) \\ F_{23} &= -2 (465 + 32400 z - 222514 z^2 + 421488 z^3 - 226719 z^4) \\ F_{33} &= 16 z (575 - 1962 z + 2187 z^2) \\ F_{43} &= 3 (155 + 150 z - 1701 z^2) \end{aligned}$$

θ $\langle F_N ^2 \rangle$	43.475°	θ_m : MAS	65° 54.736°	90°
0	$1 - .02964X^2$	$1 - \frac{35X^2}{1296}$	$1 - .02666X^2$	$1 - \frac{47X^2}{5376}$
± 1	$.01193X^2 \mp .000081X^3$	$\frac{2X^2}{189} \mp \frac{622X^3}{243 \times 5005}$	$.01051X^2 \pm .000341X^3$	0
± 2	$.00247X^2 \pm .000014X^3$	$\frac{2X^2}{945} \pm \frac{2X^3}{13365}$	$.00188X^2 \mp .000474X^3$	$\frac{13X^2}{3360} \mp \frac{31X^3}{128 \times 1001}$
± 3	$.00039X^2 \pm .000035X^3$	$\frac{2X^2}{2835} \pm \frac{82X^3}{243 \times 5005}$	$.00070X^2 \pm .000123X^3$	0
± 4	$.00003X^2 \pm .000009X^3$	$\frac{X^2}{10080} \pm \frac{X^3}{81 \times 5005}$	$.00023X^2 \pm .000047X^3$	$\frac{9X^2}{17920} \pm \frac{31X^3}{256 \times 1001}$

IV - INTENSITES INTEGREES DES TRANSITIONS NON CENTRALES D'UN ECHANTILLON DE POUDRE EN M.A.S. (à l'ordre 4)

A l'exception de la transition $\pm 1/2$ en interaction quadrupolaire exclusivement, toutes les autres interactions et transitions nécessitent la technique M.A.S. Que le spinner soit ou non parfaitement réglé à l'angle magique ne change rien à l'intensité intégrée des sidebands et l'on peut donc fixer $\theta = \theta_m$ pour simplifier les expressions.

Si l'on suppose que les tenseurs quadrupolaires et de C.S.A. ont des axes principaux et des asymétries identiques et si l'on ne considère pas la transition centrale ($\pm 1/2$), à θ_m , on peut écrire au premier ordre (équation AV-1) :

$$v_{m,m-1}(t) = v_0 + \frac{2}{3} T_{m,m-1} \sum_{n=1}^2 [C_{n1} \cos 2\pi n v_R t - 2\eta \sin 2\alpha_R D_{n1} \sin 2\pi n v_R t] \quad (\text{AIV-18})$$

v_0 incorpore le déplacement chimique isotrope du noyau considéré.

$$\text{Avec } T_{m,m-1} = T^{\sigma} + T^Q = \frac{1}{2} [v_0 \Delta\sigma + (1-2m) \frac{v_Q}{4}] \quad (\text{AIV-19})$$

A l'ordre 4 du développement limité (AIV-7 et 11) seules 9 sidebands existent ($-4 \leq N \leq 4$):

$$|F_0|^2 = 1 - 2 S_t + S_t^2 + 2 R_{04} + \epsilon^6 \quad (\text{AIV-20})$$

$$|F_{\pm N}|^2 = S_N(1-2 S_t) + S_N^2 \pm (\bar{A}_N R_{N2} + \bar{B}_N J_{N2}) + R_{N2}^2 + J_{N2}^2 + \epsilon^5 \quad (N = 1 \text{ et } 2)$$

$$|F_{\pm 3}|^2 = (\bar{A}_1^2 + \bar{B}_1^2) (\bar{A}_2^2 + \bar{B}_2^2) / 16 \quad |F_{\pm 4}|^2 = (\bar{A}_2^2 + \bar{B}_2^2)^2 / 64$$

$$\text{Avec } S_1 = (\bar{A}_1^2 + \bar{B}_1^2) / 4 ; S_2 = (\bar{A}_2^2 + \bar{B}_2^2) / 4 ; S_t = S_1 + S_2$$

$$64R_{04} = \bar{A}_1^4 + \bar{A}_2^4 + \bar{B}_1^4 + \bar{B}_2^4 + 4\bar{A}_1^2 \bar{A}_2^2 + 4\bar{B}_1^2 \bar{B}_2^2 + 4(\bar{A}_1^2 + \bar{A}_2^2) (\bar{B}_1^2 + \bar{B}_2^2) - 2\bar{A}_1^2 \bar{B}_1^2 - 2\bar{A}_2^2 \bar{B}_2^2$$

$$R_{12} = - (\bar{A}_1 \bar{A}_2 + \bar{B}_1 \bar{B}_2) / 4$$

$$J_{12} = (\bar{A}_2 \bar{B}_1 - \bar{A}_1 \bar{B}_2) / 4 \quad (\text{AIV-21})$$

$$R_{22} = (\bar{A}_2^2 - \bar{B}_2^2) / 8$$

$$J_{22} = \bar{A}_1 \bar{B}_1 / 4$$

Nous avons obtenu au 4ème ordre du développement limité :

$$\langle |F_0|^2 \rangle = 1 - E_0 T_{m,m-1}^2 + G_0 T_{m,m-1}^4 \quad (\text{AIV-22})$$

$$\langle |F_{\pm 1}|^2 \rangle = E_1 T_{m,m-1}^2 \pm F_1 T_{m,m-1}^3 + G_1 T_{m,m-1}^4$$

$$\langle |F_{\pm 2}|^2 \rangle = E_2 T_{m,m-1}^2 \pm F_2 T_{m,m-1}^3 + G_2 T_{m,m-1}^4$$

$$\langle |F_{\pm 3}|^2 \rangle = G_3 T_{m,m-1}^4 \quad \langle |F_{\pm 4}|^2 \rangle = G_4 T_{m,m-1}^4$$

Ces formules sont en bon accord avec celles de Herzfeld et Berger sur le C.S.A., tant que $\frac{v_0 \Delta \sigma}{v_R} \leq ?$. Elles permettent donc d'obtenir directement les valeurs du C.S.A. ($\Delta \sigma$ et η_σ) lorsque sur le spectre apparaissent peu de bandes de rotation.

ANNEXE V [28]

MOMENTS DES
COURBES D'ABSORPTION
D'UN ECHANTILLON DE POUDRE

I - INTRODUCTION

Nous avons présenté dans ce travail des méthodes de simulation des spectres de poudre dans le cadre d'interactions quadrupolaires et (ou) de C.S.A. Ces simulations sont intéressantes lorsque l'échantillon analysé correspond soit à plusieurs noyaux similaires dont les raies se recouvrent partiellement, soit à un seul type de noyaux dont la raie est bien "sculptée" : avec des pics et des épaulements. Ceci n'est pas toujours le cas et il arrive de plus en plus avec les spectromètres à très haut champ que les raies correspondant à la transition centrale ($\pm 1/2$) de différents types de noyaux soient séparées les unes des autres et en forme de cloche (figure AV-1).

Dans ce cas, l'affinement des raies avec un programme de simulation est une méthode un peu lourde et il peut être préférable d'analyser les raies par leurs moments d'ordre n .

$$M_n = \frac{\int (v-v_G)^n V(v) dv}{\int V(v) dv}$$

Le centre de gravité v_G ainsi que les divers moments de chaque raie sont alors déterminés expérimentalement aisément à partir de $V(v)$.

La comparaison de ces moments expérimentaux avec ceux théoriques permet à priori de déterminer les 4 paramètres $\Delta\sigma$, $\eta\sigma$, v_Q et η_Q .

II - INTERACTIONS AU 1er ORDRE

Si l'on suppose que les tenseurs quadrupolaires et de C.S.A. ont des axes principaux et des asymétries identiques et si l'on ne considère pas la transition centrale ($\pm 1/2$), on peut écrire au premier ordre (Annexe I) :

$$v_{m,m-1}(t) = v_0 + T_{m,m-1} \left\{ (3 \cos^2\theta - 1) f_4(\eta, \alpha_R, \beta_R) + \sin^2\theta \sum_{n=1}^2 [C_{n1} \cos 2\pi n v_R t - 2\eta \sin 2\alpha_R D_{n1} \sin 2\pi n v_R t] \right\} \quad (AV-1)$$

$$\text{Avec} \quad T_{m,m-1} = T^\sigma + T^Q = \frac{1}{2} [v_0 \Delta\sigma + (1-2m) \frac{v_Q}{4}]$$

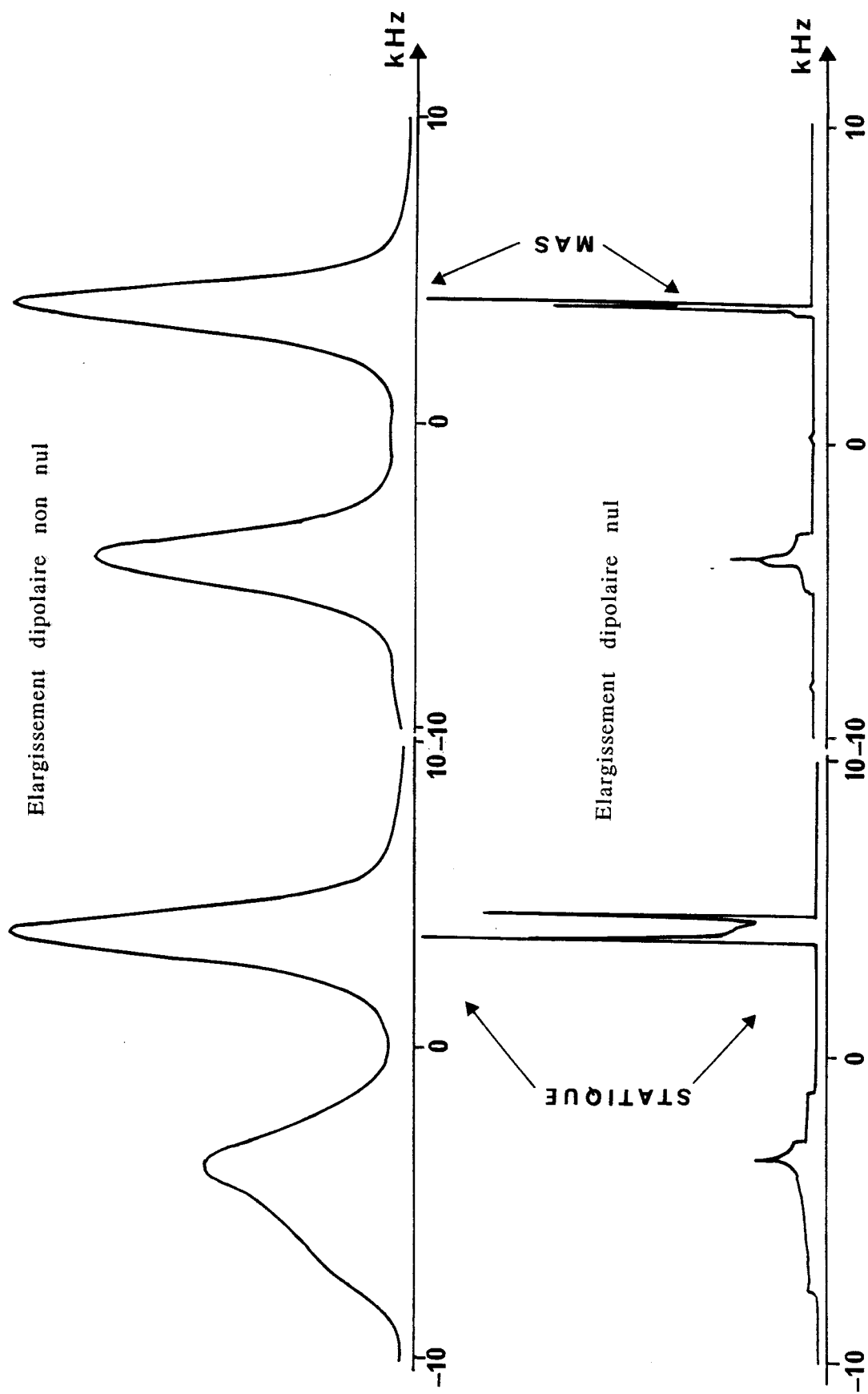


Figure AV-1

Spectres ^{27}Al ($I = 5/2$) de la transition centrale dans une zéolithe à $\nu_0 = 156 \text{ MHz}$: statique + M.A.S. ($\nu_R = 4 \text{ kHz}$)

Nous avons supposé que 2 noyaux d'alumine différent coexistent avec la même proportion :

$\nu_Q = 300 \text{ kHz}$, $\eta_Q = 0$

déplacement chimique : + 25 ppm

Alumina chimique : 25 ppm



Maricq et Waugh [43] ont calculé les moments correspondant au C.S.A. ou au quadrupolaire dans le cas où la rotation est beaucoup plus lente que la largeur de la raie statique ; c'est-à-dire lorsque de nombreuses bandes de rotation apparaissent. Leurs résultats sont facilement généralisables, dans le cadre des hypothèses précédentes, au cas d'une transition (m,m-1) subissant des interactions quadrupolaires et de C.S.A. :

$$M_0 = 1 \quad M_1 = 0$$

$$M_2 = \frac{16}{15} (3+\eta^2) T_{m,m-1}^2$$

$$M_3 = \frac{128}{35} (1-\eta^2) T_{m,m-1}^3$$

$$M_4 = \left[\frac{15}{7} M_2 + 2 v_R^2 \right] M_2 \quad (AV-2)$$

$$M_5 = \left[\frac{50}{11} M_2 + 5 v_R^2 \right] M_3$$

$$M_6 = \frac{5625}{1001} M_2^3 + \frac{350}{143} M_3^2 + \frac{150}{7} v_R^2 M_2^2 + 6 v_R^4 M_2$$

$$M_7 = \left[\frac{2625}{143} M_2^2 + \frac{875}{11} v_R^2 M_2 + 21 v_R^4 \right] M_3$$

Le cas d'un échantillon statique est obtenu en annulant v_R dans ces formules. On peut vérifier le fait que les spectres sont invariants par rapport au signe de v_R et que M_2 et M_3 ne dépendent pas de v_R tant que celle-ci est très petite devant $T_{m,m-1}$; dans le cas opposé, tous les moments (sauf M_0) s'annulent.

En réalité, ces formules ne sont valables en rotation que dans le cas "quasi-statique", c'est-à-dire lorsque plus de 40 bandes de rotation apparaissent sur le spectre. L'application des formules (AV-2) concerne donc surtout les échantillons statiques ($v_R = 0$).

Lorsque l'interaction quadrupolaire est nulle, les valeurs expérimentales de M_2 et M_3 sont suffisantes pour calculer $\Delta\sigma$ et η_σ . On obtient alors une équation du 3ème degré dont les 3 solutions correspondent aux 3 valeurs propres du tenseur de C.S.A..

Lorsque $I > 1/2$, les transitions symétriques $m, m-1$ et $1-m, -m$ sont indiscernables (mêmes intensité et centre de gravité) et leurs moments totaux sont la moyenne des valeurs obtenues avec $T_{m, m-1}$ et $T_{1-m, -m}$. C'est ainsi que dans le cas d'un échantillon statique, subissant exclusivement une interaction quadrupolaire au 1er ordre, les moments totaux impairs s'annulent :

$$\begin{aligned}\sqrt{M_2^t} &= v_Q \cdot |1-2m| \sqrt{\frac{3+\eta^2}{60}} \\ \sqrt{M_4^t} &= v_Q \cdot |1-2m| \sqrt{\frac{(3+\eta^2)^2}{1680}} \\ \sqrt{M_6^t} &= v_Q \cdot |1-2m| \sqrt{\frac{5(3+\eta^2)^3 + 24(1-\eta^2)^2}{192 \cdot 192}}\end{aligned}\quad (AV-3)$$

Ces équations montrent, que v_Q et η_Q peuvent être déduits, à priori, des valeurs expérimentales M_2^t et M_6^t ; M_4^t n'apportant en effet pas d'informations supplémentaires par rapport à M_2^t .

On peut directement déduire v_Q (à 7 % près) en utilisant la formule :

$$v_Q \cong 4.17 \sqrt{M_2^t} / |1-2m| \quad (AV-4)$$

III - INTERACTION QUADRUPOLAIRE AU 2ème ORDRE : TRANSITION CENTRALE $\pm 1/2$

Nous avons vu en annexe I (équation AI-14), que si le C.S.A. est nul, on peut écrire :

$$v_{\pm 1/2} - v_{\pm 1/2}^G = \frac{v_Q^2}{36v_0} [I(I+1)-3/4] [f_2 - f_3 - (f_1 + 2f_2) \sin^2\theta + \frac{9}{8} f_1 \sin^4\theta] \quad (AV-5)$$

Avec cette formule, il est possible de calculer les moments de la transition centrale lorsqu'il n'existe pas de bande de rotation ($v_R = \infty$ ou $0(\theta=0)$) :

$$\sqrt{M_2(\theta)} = \frac{v_Q^2}{v_0} [I(I+1)-3/4] \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right) f(\theta) \quad (AV-6)$$

$$\sqrt{M_3(\theta)} = \frac{v_Q^2}{v_0} [I(I+1)-3/4] f'(\theta, \eta_Q)$$

Avec
$$f(\theta) = \frac{1}{10} \sqrt{\frac{23}{63} + A_2 \sin^2 \theta + A_4 \sin^4 \theta + A_6 \sin^6 \theta + A_8 \sin^8 \theta}.$$
 (AV-7)

$$A_2 = -2.37569, A_4 = 6.58473, A_6 = -8.00514, A_8 = 3.50242 \quad (\text{AV-8})$$

On retrouve bien [50]

$$f(0) = \frac{1}{30} \sqrt{\frac{23}{7}} \text{ et } f(\theta_m) = 1/60. \quad (\text{AV-9})$$

Quelque soit l'angle θ , on peut déterminer le déplacement chimique vrai par la relation :

$$v_0 = v_{\pm 1/2}^G + \frac{\sqrt{M_2(\theta)}}{30f(\theta)} \quad (\text{AV-10})$$

Si l'on approxime la largeur de la raie à $\sqrt{M_2}$, on obtient un rétrécissement de la raie par la rotation égal à $f(0)/f(\theta)$.

Ce rétrécissement, qui est égal à 3.63 à θ_m , croît à 5.07 pour $\theta = 65^\circ$ (fig. AV-2).

Il n'est pas possible de séparer les termes en η_Q de ceux en θ dans M_3 et une formule générale est difficile à obtenir.

Sur la figure AV-3, nous avons représenté $f'(\theta, \eta_Q=0)$.

Sur celle AV-4, représentant $f'(\eta_Q) / f'(\eta_Q=0)$, on constate que cette fonction est quasiment constante à l'angle magique ($f'(\theta_m, \eta_Q=0) = -0.131$), mais qu'elle varie beaucoup si l'échantillon est statique :

$$f'(\theta=0) = .03756 \sqrt{1 - 6.641 \eta_Q^2 + 1.952 \eta_Q^4} \quad (\text{AV-11})$$

Il est donc possible, à partir des valeurs expérimentales M_2 et M_3 de la transition centrale de déterminer directement v_Q et η_Q , sans affinement, lorsque l'échantillon est statique.

Dans ce cas (θ et C.S.A. = 0, $\pm 1/2$), η_Q et v_Q sont donnés par les équations :

$$\eta_Q^6 + 9 \eta_Q^4 (1 - 5.856 D) + 27 \eta_Q^2 (1 + 6.641 D) + 27 (1 - D) = 0$$

$$v_Q^2 = \frac{30 v_0 \sqrt{7 M_2 / 23}}{(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}) [I(I+1) - \frac{3}{4}]} \quad (\text{AV-12})$$

Avec
$$D = 0.240213 \frac{M_2^{1.5}}{M_3}$$

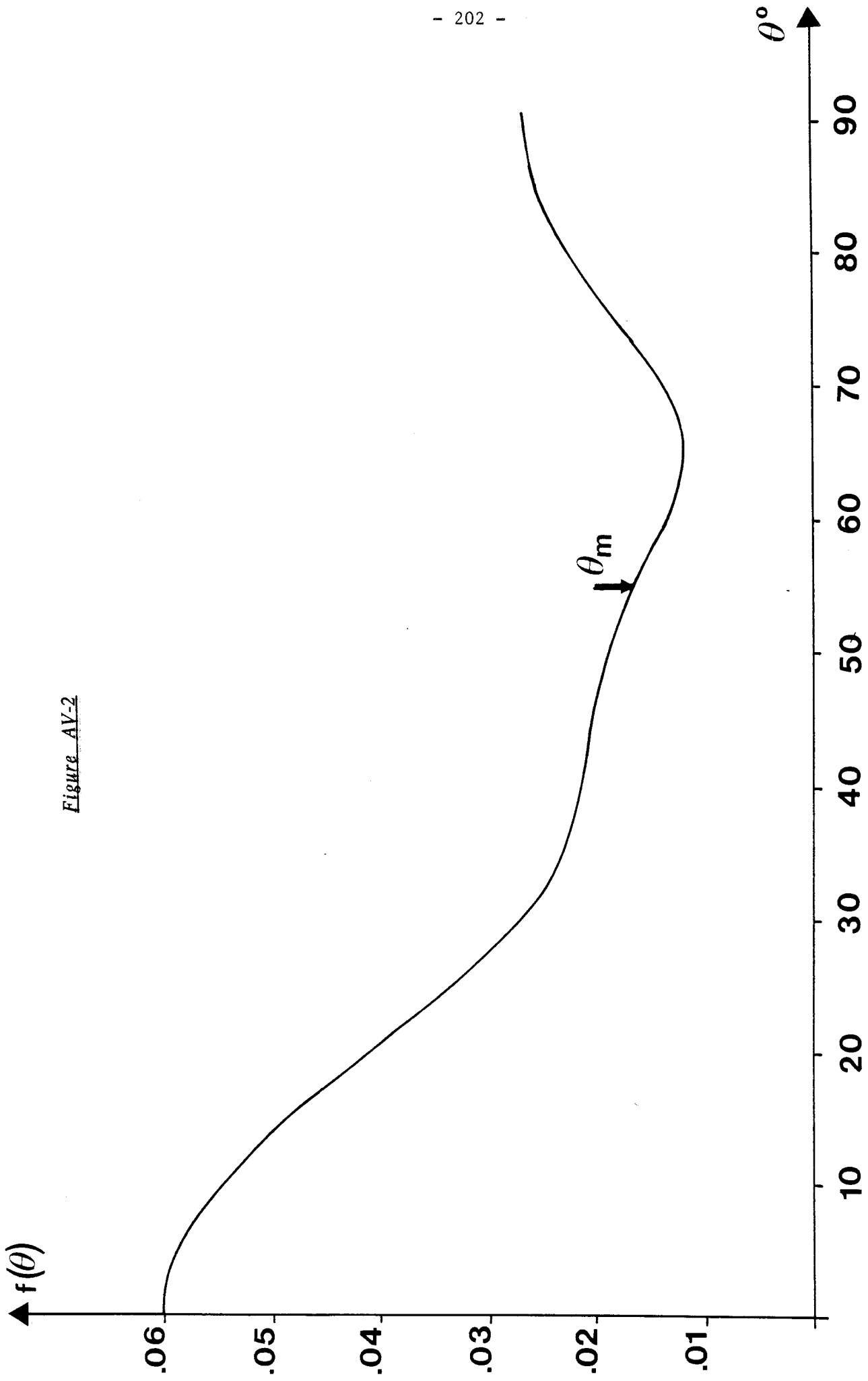


Figure AV-2

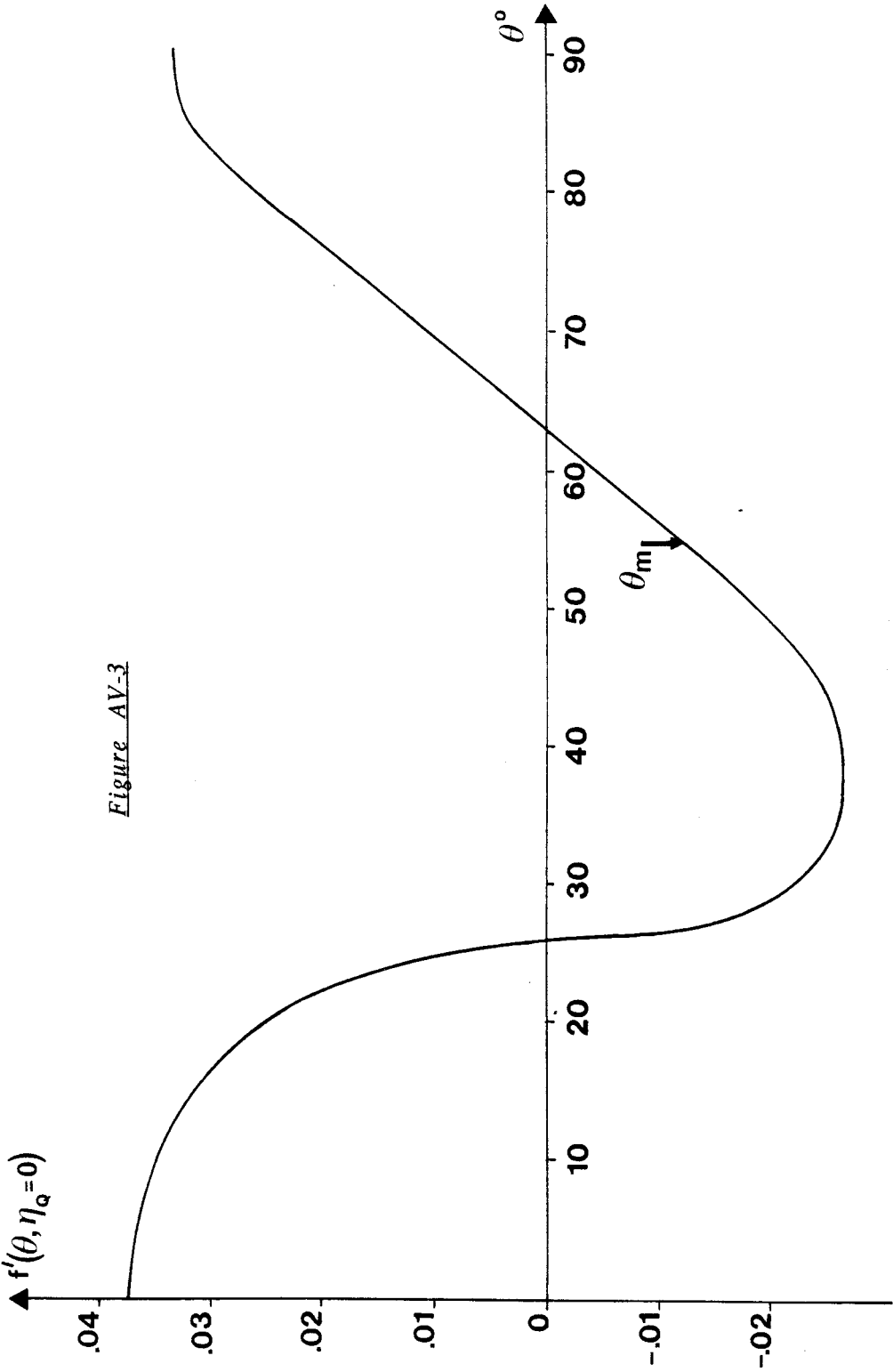


Figure AV-3

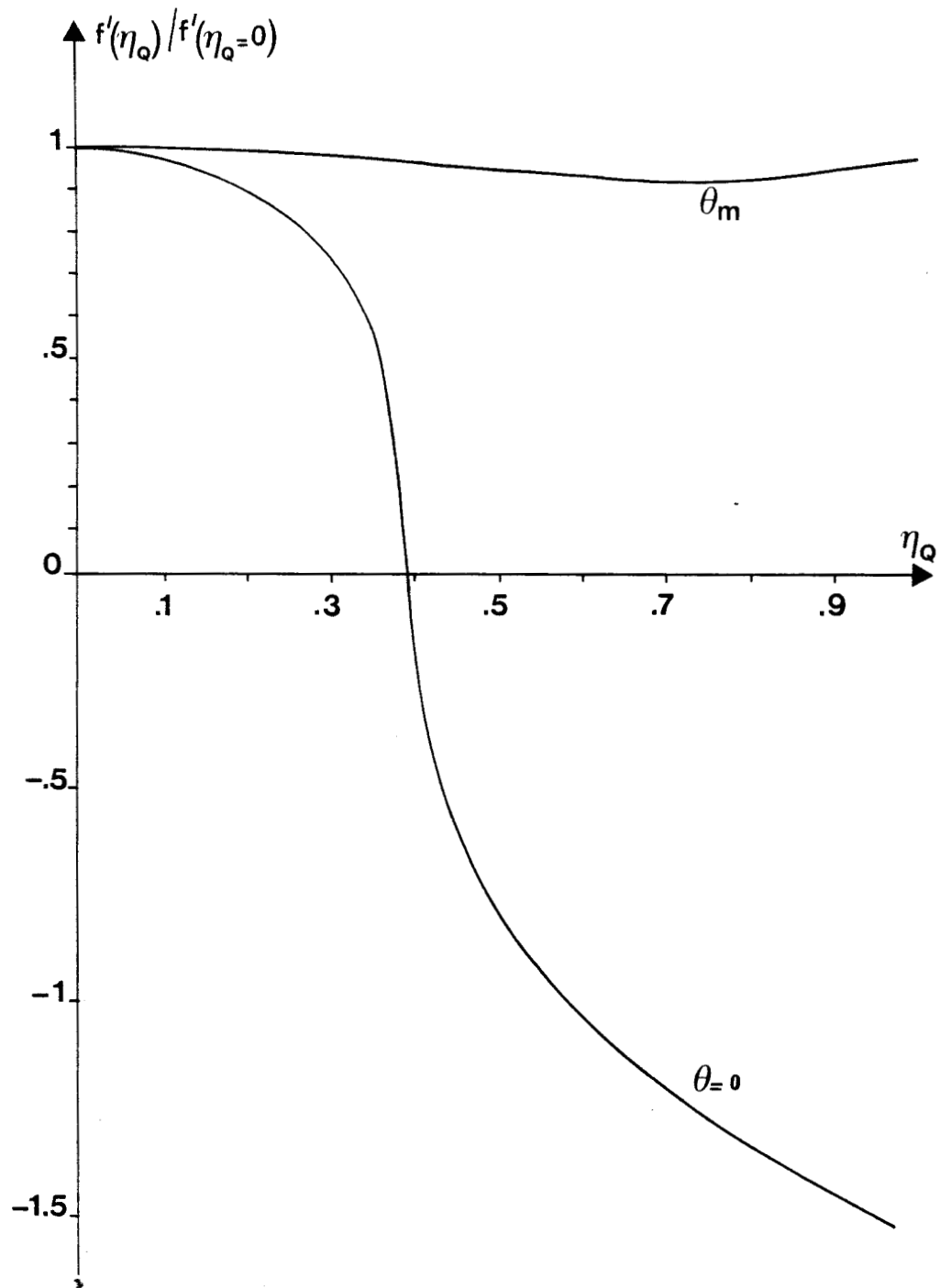


Figure AV-4

ANNEXE VI [28]

CARACTERISATION RAPIDE
DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES
DE SPIN SEMI-ENTIER

I - INTRODUCTION

Nous allons donner dans cette annexe, quelques "recettes" simples permettant une détermination aisée du déplacement chimique réel (ν_i), de ν_Q et η_Q à partir du spectre de la transition centrale des spins semi-entiers. Ces recettes peuvent être utilisées individuellement ou conjointement.

Ces "recettes" ne s'appliquent que dans le cas où les spectres correspondant aux différents types d'atomes contenus dans l'échantillon ne se recouvrent pas. Ceci correspond au fait que les formules ci-dessous sont données pour un seul type d'atome.

L'échantillon sera supposé soit statique, soit en rotation de vitesse "infinie" à l'angle magique.

Nous supposons de plus que les interactions dipolaires et de C.S.A. sont négligeables ; ce qui est entre autre souvent le cas lors de la rotation à l'angle magique. Si toutes les hypothèses précédentes ne sont pas remplies, il est obligatoire d'utiliser un programme d'affinement et les formules ci-dessous sont inadéquates.

II - DETERMINATION DE ν_i , ν_Q et η_Q

1 - Spectre bien "sculpté"

Quand l'échantillon est complètement cristallisé, un spectre bien "sculpté" (avec 2 pics et des épaulements) peut être observé. Dans ce cas, la comparaison du rapport expérimental $\Delta\nu_P''/\Delta\nu_T''$ avec sa valeur théorique (Fig. III-7) permet une détermination directe de η_Q .

Cette valeur de η_Q introduite dans les formules $\Delta\nu_P''$ ou $\Delta\nu_T''$ (eq. III-IV-3) permet d'accéder à la valeur de ν_Q .

Le déplacement chimique réel ν_i est alors obtenu à partir de la valeur expérimentale de ν_G avec l'équation (IV-I-2).

2 - Avec les moments

Le spectre peut être mal sculpté : en forme de "cloche".

Dans ce cas, la "recette" précédente ne s'applique pas et l'on doit utiliser les moments expérimentaux : ν_G , M_2 et M_3 .

* Si l'expérience a été effectuée dans les conditions du M.A.S., le déplacement chimique est déduit par l'équation (AV-10) :

$$v_i = v_G + 2 \sqrt{M_2(\theta_m)} \quad (\text{AVI-1})$$

$M_3(\theta_m)$ est quasi indépendant de η_Q et ne peut servir à le déterminer.

v_Q doit alors être approximé (7 %) par la relation :

$$v_Q^2 = 52 \frac{v_0 \sqrt{M_2(\theta_m)}}{I(I+1)-3/4} \quad (\text{AVI-2})$$

* Si l'expérience a été effectuée sur un échantillon statique, M_3 n'est plus constant et peut donc servir à déterminer η_Q .

v_Q et η_Q sont alors calculés avec les équations (AV-12).

Le déplacement chimique est aussi déduit de l'équation (AV-10) :

$$v_i = v_G + \sqrt{\frac{7}{23}} \sqrt{M_2(0)} \quad (\text{AVI-3})$$

3 - Avec deux déplacements quadrupolaires induits

La mesure du centre de gravité dans 2 conditions expérimentales différentes permet aussi la détermination de v_i et v_Q .

Cette méthode étant basée sur v_G est indépendante de l'existence ou non des interactions dipolaires et de C.S.A.

* Si le composé peut être dissout, deux spectres peuvent être enregistrés sur le même spectromètre : le premier à l'état solide et le second en solution. En solution le tenseur quadrupolaire est annulé par les mouvements et une raie mince est observée à v_i . La mesure de v_G à l'état solide, donne directement le déplacement quadrupolaire induit (eq. IV-I-2), ce qui permet une estimation (7 %) de v_Q :

$$v_Q^2 = \frac{26}{I(I+1)-3/4} (v_i - v_G) v_0 \quad (\text{AVI-4})$$

* Si le composé ne peut être dissout, deux spectres à l'état solide doivent être enregistrés à deux champs magnétiques B_0 différents (v_0 et v'_0) ; ce qui correspond à deux centres de gravité (v_G et v'_G).

Le déplacement chimique réel est alors :

$$v_i = (v_G v_0 - v'_G v'_0) / (v_0 - v'_0) \quad (\text{AVI-5})$$

et v_Q peut être approximé (7 %) par la relation :

$$v_Q^2 = \frac{26}{I(I+1)-3/4} \frac{v'_G - v_G}{\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v'_0}} \quad (\text{AVI-6})$$

III - ACCUMULATION DE SPECTRES SUR UN SPECTROMETRE REEL

1 - Ampli R.F. réel

Toutes les "recettes" que nous venons de donner concernent exclusivement les formes de raies intrinsèques : celles observées sur un spectromètre en balayage continu. Avec un spectromètre moderne, nous avons vu (chapitre III-VI-2) que pendant l'impulsion R.F., les raies des divers cristallites d'un spectre de poudre peuvent tourner à des vitesses différentes et les spectres être distordus par rapport à ceux intrinsèques. Pour éviter cette distorsion, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser des impulsions très brèves (eq. III-VI-2 et 5) :

$$t_1 \leq \frac{2}{3} t_{1,\max}^S = \frac{2\pi}{3(2I+1) \gamma B_1} \quad (\text{AVI-7})$$

2 - Accumulation de spectres

Très souvent, le signal est très faible (surtout si l'on ne veut pas distordre le spectre (eq. AVI-7)) et il disparaît dans le bruit.

Un grand nombre de spectres doivent alors être accumulés pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant.

Dans ce cas se pose le problème du temps de recouvrement (D_0) entre 2 spectres consécutifs.

On peut montrer que l'intensité de la raie d'un cristallite ne dépend que de $z = D_0/T_{1z}$, $v_1 t_1$ et $|\bar{v}_Q| / v_1$:

$$H(D_0, T_{1z}, \bar{v}_Q, v_1, t_1) = (1 - e^{-z}) \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} \frac{A_i \sin(\alpha_i 2\pi v_1 t_1)}{1 - e^{-z} \cos(\alpha_i 2\pi v_1 t_1)} \quad (\text{AVI-8})$$

T_{1z} est le temps de relaxation longitudinal de la raie.

Sur les Figures III-9, on peut observer que pour chaque valeur de spin, 2I amplitudes (A_i) sont beaucoup plus importantes que les autres : celles correspondant à $\alpha_i(0) = 1$. Ces 2I magnétisations majeures peuvent être associées à des cohérences à 1 quanta [44] dans le repère tournant avec $\vec{B}_1$, tilté de 90° autour de oy' .

Les $(I-1/2)^2$ magnétisations mineures restant représentent des cohérences à plusieurs quanta dans ce repère tilté et c'est pourquoi elles restent toujours faibles quelque soit $|\bar{\nu}_Q| / \nu_1$.

Les 2I magnétisations majeures sont prépondérantes, mais elles ne décrivent pas complètement les effets des impulsions RF sur la transition centrale. Sur la Figure (AVI-1), nous montrons, pour une impulsion très brève (eq. AVI-7), l'intensité de la raie (divisée par $2\pi \nu_1 t_1$) calculée avec ces 2I magnétisations majeures seulement. On constate que cette intensité normalisée diffère notablement de sa valeur théorique de 1 (eq. III-VI-4).

Lorsque l'impulsion RF est non sélective ($\nu_1 \gg \bar{\nu}_Q$), on retrouve la loi de Freeman et Hill [45] valable pour les spins $I = 1/2$ ou les noyaux quadrupolaires en solution :

$$H_1 = (1-e^{-z}) \frac{\sin(2\pi \nu_1 t_1)}{1 - e^{-z} \cos(2\pi \nu_1 t_1)} \quad (\text{AVI-9})$$

Si l'on veut ne pas déformer le spectre, il faut que la relation (AVI-8) devienne quasi-indépendante de $\bar{\nu}_Q$ et donc quasi-égale à celle (AVI-9).

En analysant en détail $H(\bar{\nu}_Q)$, on constate que sa valeur diffère d'autant plus de H_1 que $\bar{\nu}_Q$ est important.

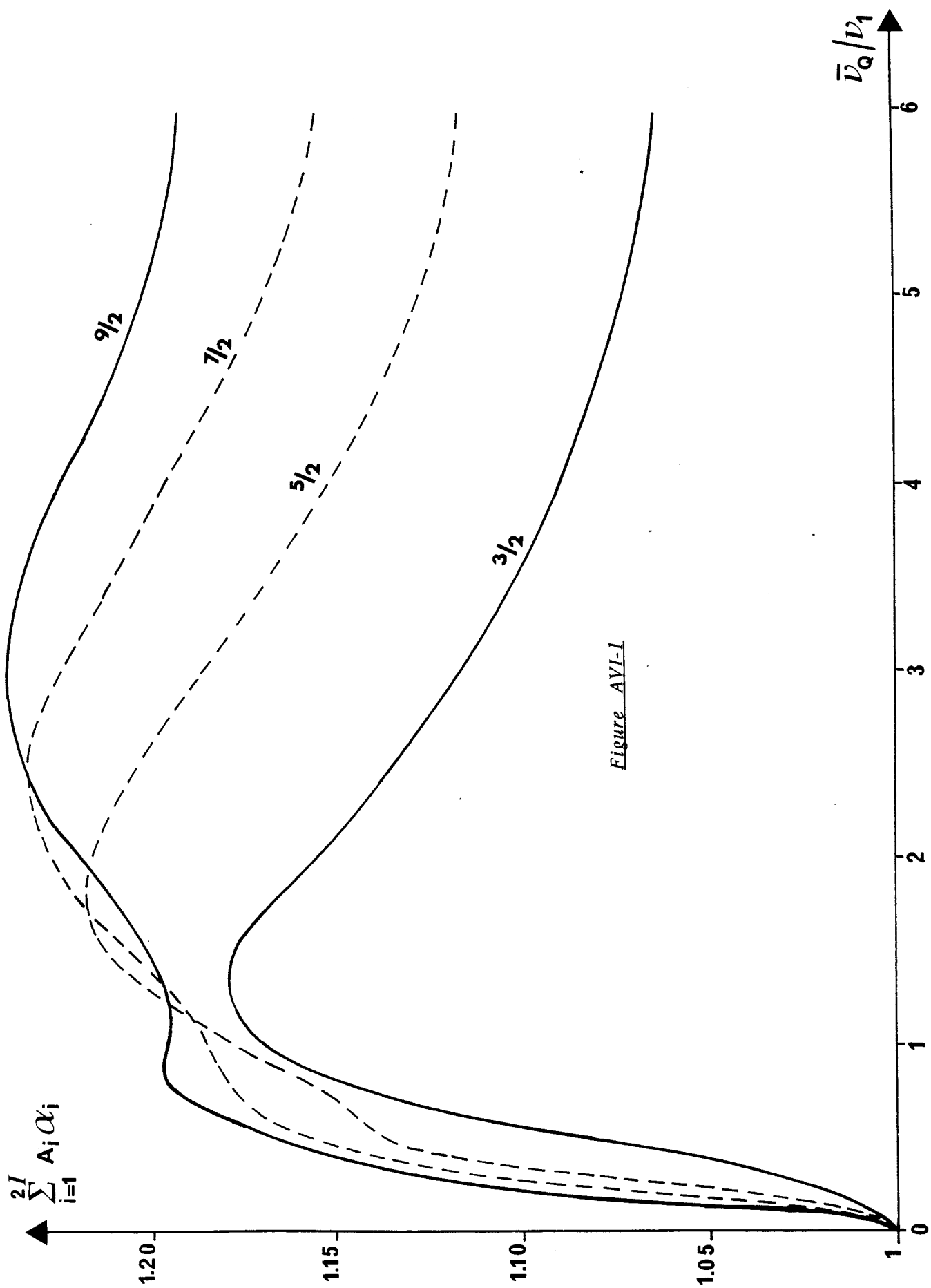
Comme expérimentalement on a presque toujours $\nu_1 \ll \nu_Q$, pour ne pas déformer il faut que $H(\bar{\nu}_Q = \infty)$ soit quasi-identique à H_1 .

Loi de Rabi : $\bar{\nu}_Q = \infty \rightarrow \alpha_1 = \frac{1}{A_1} = k = I + 1/2$.

Lorsque $D_0 \gg T_{1z}$, nous avons admis que l'on pouvait utiliser la relation (AVI-7). Ceci correspond à :

$$H(z = \bar{\nu}_Q = \infty, \frac{2}{3} t_{1,\max}^S) / H_1(z = \infty, \frac{2}{3} t_{1,\max}^S) = \frac{\sin(\pi/3)}{k \sin(\frac{\pi}{3k})} \quad (\text{AVI-10})$$

c'est-à-dire, que certaines raies du spectre de poudre seront déformées (atténuées) par rapport aux autres de 15 % au maximum.



Cette déformation négligeable ne concerne que quelques orientations des cristallites et est invisible sur un spectre de poudre. Ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise une impulsion suivant la loi de Rabi (Figure AVI-3-a).

Lorsque $D0 \gg T_{1z}$, si nous acceptons la même déformation des raies que précédemment, ceci correspond à l'équation :

$$\frac{\sin(k 2\pi \nu_1 t_1)}{k \sin(2\pi \nu_1 t_1)} \frac{1 - e^{-z} \cos(2\pi \nu_1 t_1)}{1 - e^{-z} \cos(k 2\pi \nu_1 t_1)} = \frac{\sqrt{3}}{2k \sin(\frac{\pi}{3k})} \quad (\text{AVI-11})$$

Cette équation implicite qui ne dépend que de $2\pi k \nu_1 t_1$ a été résolue numériquement, et nous constatons (Figure AVI-2) qu'une excellente approximation peut en être donnée :

$$t_1 \leq \frac{2}{3} t_{1,\max}^S (1 - .9 e^{-D0/T1}) = \frac{2\pi/2}{3(I+1/2)} (1 - .9 e^{-D0/T1}) \quad (\text{AVI-12})$$

La dernière question que nous nous sommes posée est celle de savoir quel est le taux de répétition ($D0/T1$) idéal permettant d'optimiser le rapport signal/bruit.

Pour ce faire, nous avons supposé que quelle que soit la valeur de $D0$, la durée de l'impulsion était optimale (eq. AVI-12).

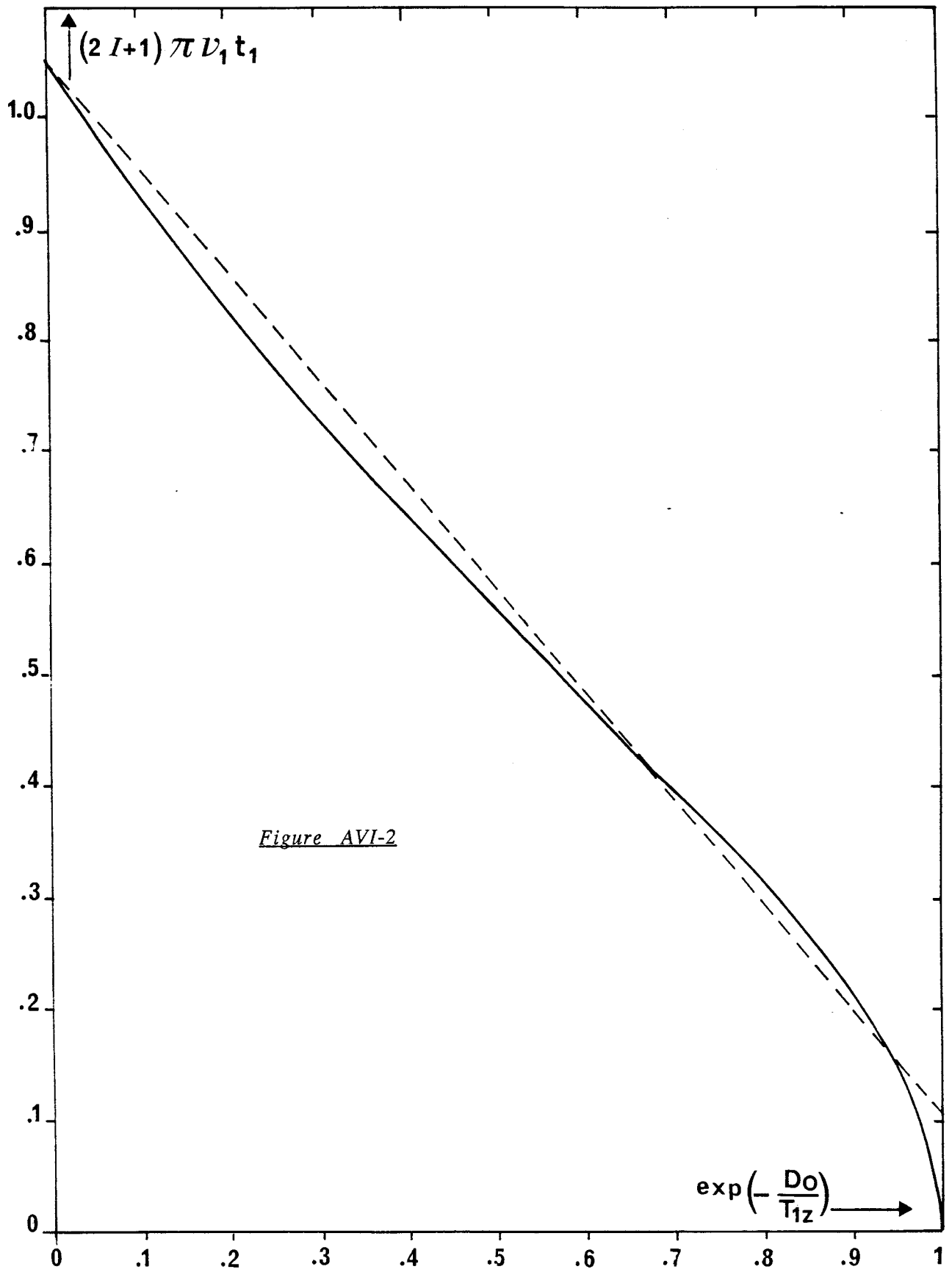
Dans ce cas, on obtient :

$$S/B \propto (1 - .9 e^{-z}) / \sqrt{z} \quad (\text{AVI-13})$$

Nous avons fait varier z de 0 à l'infini et trouvé que le rapport S/B est quasiment constant. Il n'y a donc pas à priori de taux de répétition optimum.

Il ne faut cependant pas oublier que cette relation ne permet que de caractériser les différents types d'atomes séparément : obtention de ν_i , ν_Q et η_Q pour chacun d'entre eux. Elle ne permet pas à priori de les quantifier les uns par rapport aux autres puisque l'intensité intégrée de chacun de ces noyaux varie alors comme la loi de Freeman et Hill (équation AVI-9) et dépend donc des divers T_{1z} .

Cependant, les impulsions RF doivent toujours être très brèves pour ne pas déformer les raies même lorsque $D0 \gg T_{1z}$; elles correspondent alors à des angles de 30°, 20°, 15° et 12° pour $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$ respectivement. En tenant compte de T_{1z} , ces angles doivent encore être diminués (Figure AVI-2). Pour cette raison, il est facile de vérifier que l'intensité est toujours quasi-égale à $\sin(2\pi \nu_1 t_1)$ à partir du moment où l'on respecte la condition (AVI-12). Une quantification et caractérisation simultanée de plusieurs types d'atomes nécessite donc simplement d'utiliser la relation (AVI-12) avec la plus grande valeur des T_{1z} .



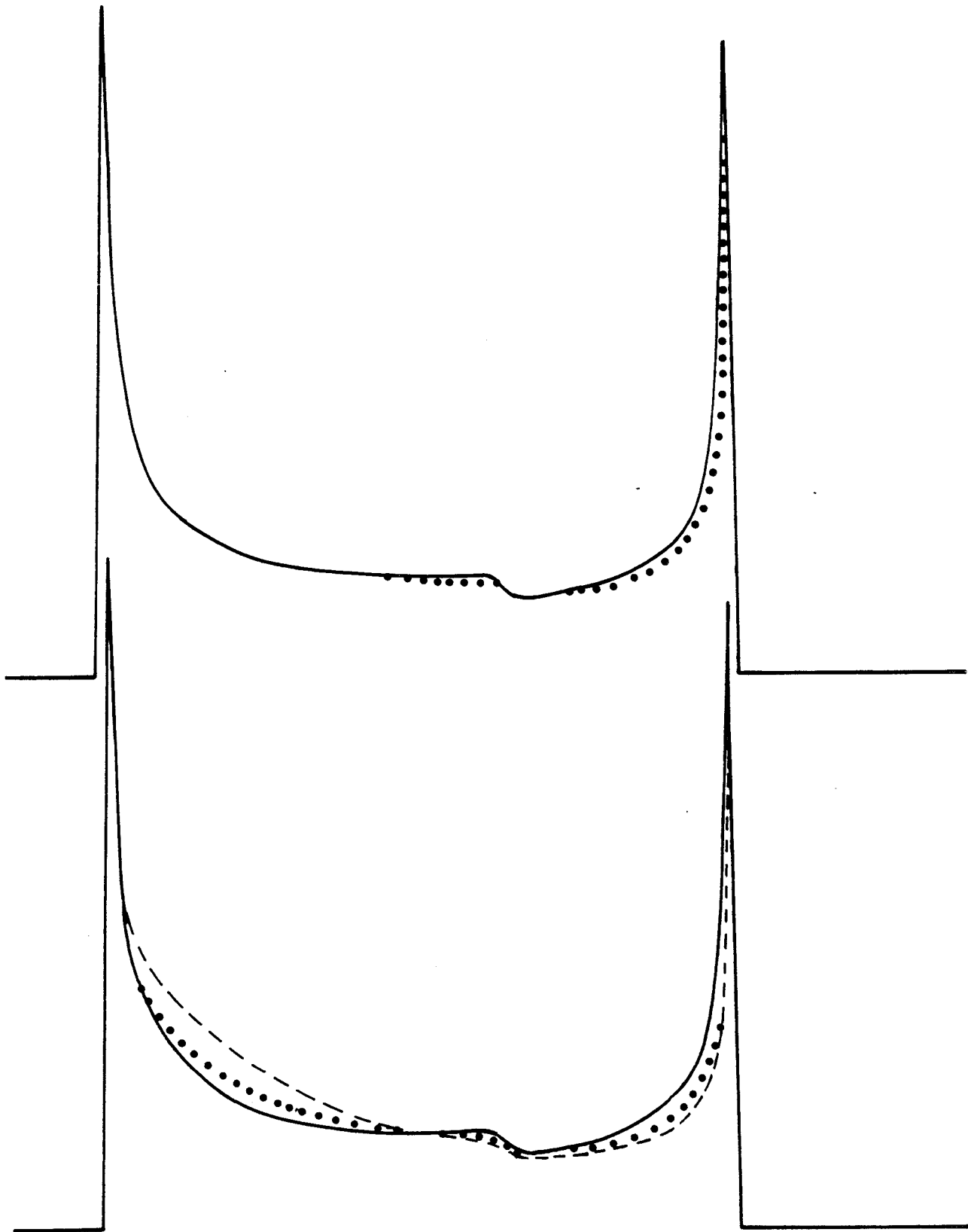


Figure AVI-3

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1946).
- [2] A. Abragam, "The principles of nuclear magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961).
- [3] S. Meiboom & D. Gill, Rev. Sci. Instrum., 29, 688 (1958).
- [4] M.L. Martin, J.J. Delpuech & G.J. Martin, "Practical NMR Spectroscopy", Heyden - London (1980).
- [5] N. Bloembergen, E.M. Purcell & R.V. Pound, J. Chem. Phys., 73, 679 (1948).
- [6] W.S. Veeman, Progr. NMR Spectr., 16, 19 (1948).
- [7] M. Mehring "High resolution NMR spectroscopy in solids", NMR : basic principles and progress, vol. 11, Springer Verlag (1976).
- [8] M. Goldman "Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids", Oxford (1970).
- [9] M. Sahour, Thèse de 3ème cycle, Lille I (1986).
- [10] E.R. Andrew, Int. Rev. Phys. Chem. 1, 195 (1981).
- [11] L. Quiroga, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI (1982).
- [12] Ryan, Taylor, Paff, Gerstein, J. Chem. Phys. 72 (1), 508-515 (1980).
- [13] D.P. Burum and W.K. Rhin, J. Chem. Phys., 71, 944 (1979).
- [14] R. Decressin, Thèse de l'Université, Lille I (1986).
- [15] J.H. Noggle & R.E. Schirmer, "The nuclear overhauser effect", Academic Press, New-York (1971).

- [16] K. Harris Robin, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy" (1983).
- [17] I. Solomon, Phys. Rev., 99, 559 (1955).
- [18] D.E. O'Reilly, Mc Peterson & Tsang Tung, Phys. Rev. 160, 333(1967).
- [19] K. Akaseka, S. Ganapathy, Mc Dowell & A. Naits, J. Chem. Phys., 78, 356 (1983).
- [20] C.P. Slichter, Principles of magnetic resonance (2nd edition), Springer Verlag.
- [21] F. Lefebvre, J.P. Amoureux, C. Fernandez and E.G. Derouane, J. Chem. Phys. 86, n° 11, 6070-6076 (1987).
- [22] J.P. Amoureux, C. Fernandez, F. Lefebvre, "Magnetic resonance in Chemistry", (1989), en cours de publication.
- [23] G.H. Stauss, J. Chem. Phys. 40, 1988 (1964)
NMR determination of some microscopic parameters of $\text{Li Al}_5 \text{O}_8$.
- [24] J.F. Baugher, P.C. Taylor, T. Oja et P.J. Bray, J. Chem. Phys. 50, 4914 (1969)
NMR powder in the presence of completely asymmetric quadrupole and chemical shift effects : application to metavanadates.
- [25] V.D. Muller, Annalen der Physik, 39, 451 (1982)
Zur Bestimmung chemischer Verschiebungen der NMR Frequenzen bei quadrupolkernen aus den MAS NMR Spektren.
- [26] F. Wolf, D. Kline & H.S. Story, J. Chem. Phys. 53, 3538 (1970).
- [27] J. Herzfeld and A.E. Berger, J. Chem. Phys. 73, n° 12, 6021-6030 (1980).
- [28] J.P. Amoureux, communication privée.
- [29] Ping Man, Thèse, Université Paris VI (1986).
- [30] S. Ganapathy, S. Schramm and E. Oldfield, J. Chem. Phys. 77, n° 9, 4360-4 (1982).

- [31] A. Samoson, Chem. Phys. Lett., 119, n° 1, 29-32 (1985).
- [32] J.G. Powels and H.S. Gutowsky, Phys. 21, 1704 (1953).
- [33] S. Albert, H.S. Gutowsky and J.A. Ripmeester, J. Chem. Phys. 64, 3277 (1976).
- [34] J.C. Frost, A.J. Leadbetter and R.M. Richardson, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B 290, 567 (1980).
- [35] J.C. Frost, A.J. Leadbetter and R.M. Richardson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 278, 2139 (1982).
- [36] J.P. Amoureux & M. Castelain, to be published.
- [37] J.G. Powles and H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 1953, 21 (1965).
- [38] I. Christopher Ratcliffe and A. John Ripmeester, Can. J. Chem. 64, 1348 (1968).
- [39] R.G. Barnes, Adv. Nucl. Quad. Reson. 1, 335 (1974).
- [40] A.J. Vega, Z. Luz, J. Chem. Phys. 86 (4), (1986).
- [41] Numerical Recipes. The art of scientific computing W. Press, B.P. Flannery, S. Teukolsky and W.T. Vetterling.
- [42] D.W. Alderman, S. Mark Solum and D.M. Grant, J. Chem. Phys. 84 (7), (1986).
- [43] M. Maricq & J.S. Waugh, J. Chem. Phys., Vol 70, n° 7, 3300-3316 (1979).
- [44] A. Samoson and E. Lippmaa, J. Magn. Reson., 79, 255-268 (1988).
- [45] R. Freeman and H. Hill, J. Magn. Reson., 4, 366 (1971).
- [46] J. Frenkel, Acta Physico-chemica, USSR, 3, 23 (1935).
- [47] A. Abragam, "The principles of nuclear magnetism" Clarendon press, p. 225 (1961).

636 107 274

- [48] M. Bee, W. Longueville, J.P. Amoureux and R. Fouret, J. Physique 47, 305-320 (1986).
- [49] B. Blumich and H.W. Spess, Angew. Chem. int. ed. Engl. 27, 1655-1672 (1988).
- [50]



RESUME

Les noyaux atomiques possèdent un spin nucléaire multiple de $1/2$. 71 % des éléments naturels ont un spin supérieur à $1/2$ et possèdent donc un moment quadrupolaire électrique interagissant avec les gradients de champ électrique.

La caractérisation de ces noyaux quadrupolaires à l'état solide par R.M.N. est d'une importance industrielle capitale, notamment dans les catalyseurs hétérogènes. Les raies de résonance associées à ces spins sont très élargies par les interactions quadrupolaires souvent prépondérantes devant les autres interactions (dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique). Une nouvelle technique d'affinement des raies de résonance est maintenant utilisée : la rotation rapide de l'échantillon. Nous avons mis au point les formalismes permettant de calculer la forme, la position et l'intensité de ces raies, quel que soit l'angle θ et la vitesse de rotation de l'échantillon. Ce calcul a été effectué en supposant que les interactions quadrupolaires sont faibles devant celle Zeeman.

Un problème important dans la caractérisation de ces noyaux est celui des bandes de rotation qui compliquent beaucoup certains spectres et empêchent la quantification des noyaux quadrupolaires. Ce problème est maintenant résolu théoriquement et les programmes informatiques permettant de simuler et d'affiner les spectres expérimentaux en un temps très court (quelques secondes sur un micro-ordinateur moderne) sont mis au point.

En relation avec les calculs précédents, nous avons mis au point une approche originale de la R.M.N. du deutérium. Celle-ci effectuée en rotation à l'"angle magique" ($\theta_m = 54.7^\circ$) élimine le problème du temps mort tout en évitant la méthode des échos quadrupolaires qui nécessite l'utilisation d'amplificateurs très puissants pour irradier toute la raie.

Mots clés

Résonance magnétique nucléaire
Caractérisation
Noyaux quadrupolaires
Logiciels d'exploitation
Rotation de l'échantillon