

N° d'ordre : 662

50376
1990
329

50376
1990
329

THESE

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

Laurent CARPENTIER



**CARACTERISATION STATIQUE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES :
LA DIFFUSION NEUTRONIQUE INCOHERENTE
LES ECHOS QUADRUPOLAIRES EN RMN**

Soutenu le 21 Décembre 1990 devant la Commission d'Examen

Président : R. FOURET
Rapporteurs : Y. B'NAGY
B. MEURER
Examineurs : J.N. DECARPIGNY
P. GLORIEUX
J.P. AMOUREUX

Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois
Professeur, F.N.D.P. Namur, (Belgique)
Professeur, Université de Strasbourg
Professeur, I.S.E.N. Lille
Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois
Professeur, U.S.T.L. Flandres Artois

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - <u>ANALYSE DYNAMIQUE DU PALMITATE DE CUIVRE PAR DIFFUSION NEUTRONIQUE INCOHERENTE</u>	6
I - Introduction	8
II - La fonction de diffusion $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$	10
III - Le spectromètre à temps de vol 1N6	14
IV - Description des produits	17
V - Etude préliminaire des E.I.S.F.	19
VI - Etude préliminaire des largeurs	21
VII - Le modèle de diffusion dans une sphère	22
VIII - Loi de variation des rayons	25
IX - Conclusion	32
II - <u>INTRODUCTION A LA RMN</u>	34
I - Généralités	36
II - Les interactions en RMN	44
III - <u>LA METHODE DES ECHOS EN RMN</u>	53
I - "Echos de spin" ou "Echos liquides"	55
II - "Echos quadrupolaires" ou "Echos solides"	58
IV - <u>OUTILS MATHÉMATIQUES EN RMN</u>	60
I - Introduction	62
II - L'opérateur densité : $\rho(t)$	62
III - Relation entre $\rho(t)$ et l'expérience	73

V -	<u>DYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE SPIN I = 1 DANS L'HYPOTHESE D'UN AMPLI PARFAIT</u>	77
I -	Evolution de l'opérateur densité en l'absence de mouvement	79
II -	Dynamique d'un système de spins I = 1	83
III -	Exemple d'application groupement méthyl (- CD ₃) dans un monocristal	85
IV -	Conclusion	87
VI -	<u>DISTORSION SPECTRALE LIEE A LA LONGEUR DES IMPULSIONS : LE DEUTERIUM I = 1</u>	88
I -	Introduction	90
II -	Hamiltonien dans le référentiel tournant	91
III -	Evolution du système lors d'une seule impulsion	92
IV -	Evolution du système lors d'une séquence d'échos	97
V -	Signaux temporels expérimentaux (FIDs) : S _x et S _y	103
VI -	Spectre fréquentiel d'écho observé sur un échantillon de poudre	110
VII -	Effets des champs RF sur tous les opérateurs	112
VIII -	Effets du temps de relaxation T _{1Z} lors d'une expérience classique à une impulsion	116
IX -	Effets du T _{1Z} lors d'une expérience d'échos quadrupolaire	119
VII -	<u>CONTRIBUTION DES AUTRES INTERACTIONS AUX ECHOS SOLIDES</u>	121
I -	Introduction	123
II -	Interactions dipolaires et scalaires entre spin I = $\frac{1}{2}$	123
III -	Déplacement chimique s'exerçant sur un spin $\frac{1}{2}$	130
IV -	Interactions dipolaires hétéronucléaires entre noyaux de spin 1	135
V -	Interactions dipolaires homonucléaires entre deux deutériums	139
VI -	Conclusions	141

VIII -	<u>RMN DU DEUTERIUM L'ACIDE PIVALIQUE</u>	145
I -	L'acide pivalique	147
II -	Décroissance du FID	149
III -	Temps de relaxation T_{1Z}	152
IV -	Déformation des spectres en basse température	157
V -	Signaux observés avec un ampli parfait par la méthode des échos solides	157
VI -	Signaux observés avec un ampli réel par la méthode des échos solides	165
VII -	Conclusion	176
IX -	<u>COMPORTEMENT D'UN NOYAU DE SPIN 3/2 LORS D'UNE EXPERIENCE D'ECHOS QUADRUPOLAIRES</u>	177
I -	Introduction	179
II -	Evolution du système lors d'une seule impulsion	182
III -	Evolution du système lors d'une séquence d'échos	192
IV -	Influence du T_{1Z} lors d'une accumulation classique de FIDs	197
V -	Conclusions	200
X -	<u>DYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE SPIN $I = 1$ DANS LE CAS D'UN AMPLI REEL</u>	202
I -	Introduction	204
II -	L'espace de Liouville	205
III -	Détermination des éléments de l'espace de Liouville	208
IV -	Phénomènes de relaxation et d'échanges chimiques	210
V -	Application à l'évolution de $\hat{\rho}$ durant une séquence d'écho quadrupolaire	212
VI -	Conclusions	214
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	217

INTRODUCTION

De nombreuses spectrométries sont actuellement mises à la disposition des chercheurs désirant analyser de façon approfondie les propriétés physico-chimiques d'un échantillon solide. Le choix de ces spectrométries dépend très fortement du type de renseignements que l'on désire obtenir sur le matériau analysé.

Nous nous intéresserons à deux de ces méthodes dont le champ d'investigation est particulièrement bien adapté à l'étude de la dynamique et de la structure moléculaire :

- La diffusion quasiélastique incohérente des neutrons
- La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.).

* La diffusion des neutrons constitue le premier chapitre de ce rapport. Nous en présenterons une application à l'étude du mouvement de chaînes alkyles de longueurs variables présentes dans une série d'alkanoates. A cette occasion, un modèle de diffusion dans des sphères sera élaboré afin de décrire de tels mouvements.

Tous les autres chapitres seront quant à eux consacrés à la détermination des spectres obtenus en R.M.N. sur des noyaux de spin atomique $I = 1$ et $3/2$. Pendant environ 30 ans (1950-80), en raison des faibles champs magnétiques disponibles, la R.M.N. de l'état solide n'a pu s'appliquer qu'aux 2 noyaux les plus sensibles : l'hydrogène et le fluor. Ces deux noyaux, naturellement très abondants, avaient les rapports gyromagnétiques les plus élevés et un spin $1/2$. Pendant cette période, les études théoriques destinées à décrire l'évolution de ces systèmes lors des expériences de R.M.N. eurent donc pour objectif la compréhension des phénomènes attachés au spin $1/2$; c'est dans cette optique que furent développées les équations de Bloch.

Depuis 1980, avec l'utilisation des aimants supraconducteurs, les champs magnétiques disponibles ont environ décuplé, ce qui permet actuellement l'observation de tous les noyaux, quels que soient leur spin et leur abondance isotopique. Les $3/4$ des noyaux ont un spin supérieur à $1/2$ et sont communément appelés "noyaux quadrupolaires". Le comportement de ces noyaux en R.M.N. est très différent de celui des noyaux de spin $1/2$ car ils leur sont associés plus d'une transition.

Le but de la seconde partie de ce rapport est donc d'aborder les différents problèmes pouvant apparaître au cours d'une expérience de R.M.N. sur un échantillon solide contenant des noyaux quadrupolaires (principalement de spin $I = 1$ et $3/2$). Nous essayerons donc de quantifier toutes les différentes causes de déformation des raies afin de pouvoir ensuite mettre à la disposition de la communauté scientifique les logiciels correspondants tenant compte de toutes les contingences expérimentales.

* Dans le second chapitre nous donnerons de brefs rappels sur les fondements de la R.M.N. ainsi qu'une revue des différentes interactions pouvant intervenir lors de l'évolution des systèmes de spins.

* Dans le troisième chapitre nous décrirons très succinctement, dans l'hypothèse d'amplis parfaits, les deux méthodes d'échos les plus couramment utilisées en R.M.N. : celle des "échos de spin" utilisée dans les liquides et celle des "échos quadrupolaires" utilisée dans les solides. La première méthode a été inventée pour annuler la contribution à la largeur des raies de résonance provenant de l'inhomogénéité du champ magnétique statique B_0 . La seconde a pour but d'annuler la déformation spectrale liée au temps mort des spectromètres en R.M.N. pulsée.

* Nous décrirons ensuite (Chapitre IV) les différents outils mathématiques nécessaires, en R.M.N. pulsée à la détermination de la matrice densité et des différents signaux temporels.

* Dans le cas du deutérium ($I = 1$) et d'un ampli parfait, nous reprendrons (chapitre V) la méthode des échos quadrupolaires en cherchant alors à définir l'influence des mouvements de réorientation.

Cette influence est en effet primordiale, puisque le spectre de poudre correspondant à un deutérium fixe a une largeur de 200 kHz, alors qu'à l'état liquide cette largeur tombe au niveau du Hertz.

* Si l'on tient compte de la puissance limitée des amplis Radio Fréquence (RF) le système de spins n'effectue plus une simple rotation pendant l'application des impulsions RF. Il évolue alors sous l'influence conjuguée de l'interaction quadrupolaire électrique et du champ magnétique RF. La prise en compte de ces phénomènes, dans le cas particulier de noyaux de spin $I=1$ (deutérium), pendant une expérience d'échos quadrupolaires fera l'objet du chapitre VI.

* Pour clore l'étude relative à de tels noyaux ($I = 1$), nous examinerons au chapitre VII le rôle des autres interactions (dipolaires, scalaire, C.S.A) sur l'évolution des systèmes de spins et sur la forme des raies de résonance.

* les résultats théoriques précédents seront ensuite (chapitre VIII) confrontés avec ceux observés sur un composé test : l'acide pivalique deutéré partiellement : $(CD_3)_3 CCOOH$.

Le groupement tertibuthyl de ce composé présente dans sa phase basse température deux types de rotations uniaxiales d'ordre 3 rapides. En tenant compte de ces réorientations, la fréquence quadrupolaire associée à ces 9 deutériums est divisée par 9 environ par rapport à sa valeur sans mouvement, soit $\nu_Q \cong 24$ kHz. Avec la puissance du champ RF dont nous disposons ($\nu_1 \leq 80$ kHz), il est possible d'envisager les deux cas de figure abordés lors des 2 chapitres précédents :

l'ampli parfait : $\nu_1 \gg \nu_Q$

l'ampli réel : $\nu_1 < \nu_Q$

* Il convient de faire une distinction entre spin semi-entiers et spins entiers, en ce sens que ces derniers ne présentent pas de transition centrale $1/2, - 1/2$. Or, la forme des raies associées aux transitions latérales diffère fondamentalement de celle associée à la transition centrale. De plus nous ignorons complètement le comportement de toutes ces transitions lors d'une séquence d'échos quadrupolaires. Pour combler cette lacune, nous mènerons une étude similaire à celle effectuée précédemment pour le spin $I = 1$ qui conduira à la détermination de la forme d'un signal d'échos quadrupolaires pour les noyaux de spin $I = 3/2$.

* Le chapitre X sera consacré à l'introduction des processus dynamiques (réorientations) dans le cas général (ampli réel). La prise en compte de tels phénomènes nécessite l'utilisation de nouveaux "outils mathématiques" : les super-opérateurs.

La résolution analytique de tels problèmes mathématiques s'avère irréalisable et les bases développées au cours de ce chapitre n'auront donc pour but que de présenter les équations en vue de leur résolution numérique. Alternativement nous présenterons une solution simple qui, si elle n'est pas particulièrement rigoureuse, a l'avantage d'éviter le formalisme des super-opérateurs.

* Le dernier chapitre servira de conclusion et de prospective.

CHAPITRE I

ANALYSE DYNAMIQUE DU PALMITATE DE CUIVRE PAR DIFFUSION NEUTRONIQUE INCOHERENTE

I - INTRODUCTION

II - LA FONCTION DE DIFFUSION $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$

III - LE SPECTROMETRE A TEMPS DE VOL IN6

IV - DESCRIPTION DES PRODUITS

V - ETUDE PRELIMINAIRE DES E.I.S.F.

VI - ETUDE PRELIMINAIRE DES LARGEURS

VII - LE MODELE DE DIFFUSION DANS UNE SPHERE

VIII - LOI DE VARIATION DES RAYONS

IX - CONCLUSION

I - INTRODUCTION

En raison de leurs propriétés, les neutrons constituent un outil particulièrement bien adapté à l'étude des propriétés structurales et dynamiques des matériaux. Ainsi, leur longueur d'onde, de l'ordre de l'Angström, est comparable aux dimensions moléculaires et leur énergie du même ordre de grandeur que les énergies intermoléculaires.

Lors de son passage à proximité d'un noyau, le neutron est soit absorbé soit diffusé ; la diffusion se caractérisant par un changement de sa direction et de son énergie.

Si on considère un échantillon où tous les atomes sont identiques, la probabilité pour qu'un neutron, d'énergie incidente E_0 , quitte l'échantillon dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ autour de la direction Ω avec une énergie d'échange comprise entre $\hbar\omega = E - E_0$ et $\hbar(\omega + d\omega)$, est donnée par la section efficace différentielle (1).

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} [\sigma_{\text{coh}} S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)] \quad (\text{I-1})$$

où σ_{coh} et σ_{inc} sont respectivement les sections efficaces cohérente et incohérente. La section efficace totale associée s'écrivant :

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}$$

\vec{k} et \vec{k}_0 sont les vecteurs d'ondes incident et diffusé et \vec{Q} représente le vecteur de diffusion, défini par la relation suivante :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

$S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ et $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ sont appelées fonctions de diffusion cohérente et incohérente.

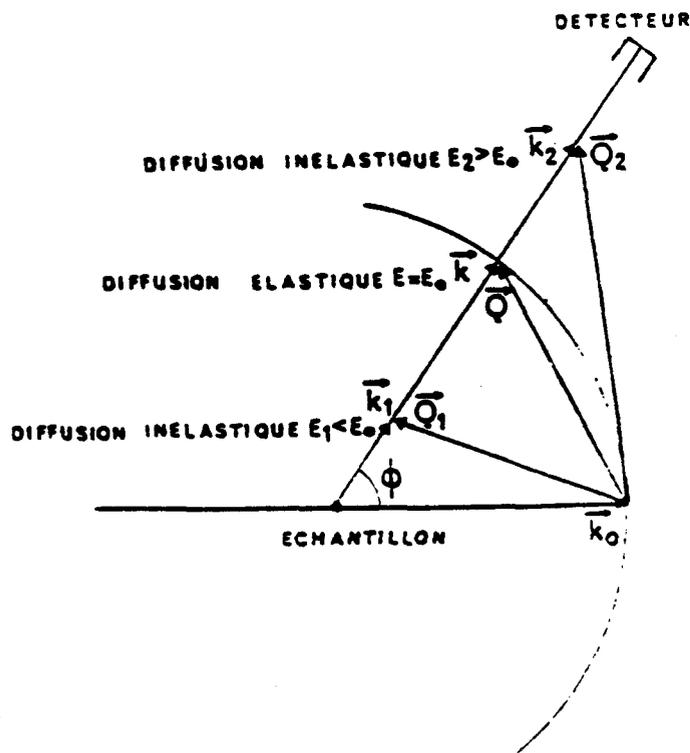


Figure I-1

Les sections efficaces cohérentes et incohérentes sont exprimées en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Pour l'hydrogène et le deutérium, on trouve les valeurs suivantes :

$\sigma_{\text{coh}} (\text{H}) = 1,8 \text{ barns}$	$\sigma_{\text{coh}} (\text{D}) = 5,6 \text{ barns}$
$\sigma_{\text{inc}} (\text{H}) = 79,9 \text{ barns}$	$\sigma_{\text{inc}} (\text{D}) = 2,0 \text{ barns}$

Comparée aux valeurs de tous les autres noyaux, la section efficace incohérente de l'hydrogène est de loin la plus élevée. Cette constatation permet de tirer deux conclusions très importantes quant aux expériences de diffusion des neutrons :

- Si le nombre d'atomes d'hydrogène est suffisamment élevé, la diffusion des neutrons sera essentiellement incohérente et ne concernera que les hydrogènes.

- La technique de deutération partielle permettra d'écarter de l'étude toute une partie des hydrogènes de la molécule et donc de cibler les pôles d'intérêts.

Toutefois, ce qui présente un avantage peut devenir un problème si on s'intéresse à la partie cohérente de la diffusion des neutrons pour l'étude de composés organiques. Dans de telles situations, il sera en effet indispensable de procéder à une deutération totale de la molécule.

Outre l'hydrogène et le deutérium, deux autres noyaux présentent des caractéristiques rendant leur utilisation particulièrement attractive en diffusion des neutrons. Ces noyaux sont d'une part, l'aluminium qui absorbe très peu le faisceau de neutrons et qui est donc, de ce fait, utilisé pour la construction des fenêtres de cryostat, et d'autre part le Vanadium dont la section efficace a pour valeur :

$\sigma_{\text{coh}} (\text{V}) = 0,03 \text{ barns}$ $\sigma_{\text{inc}} (\text{V}) = 5,1 \text{ barns}$

Le Vanadium est un diffuseur presque purement incohérent. Pour cela, il est utilisé comme instrument standard pour la calibration des résolutions expérimentales.

II - LA FONCTION DE DIFFUSION $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ [2]

Nous laisserons de côté ce qui concerne la diffusion cohérente pour ne nous intéresser qu'à la diffusion incohérente des neutrons ; celle-ci constituant un puissant moyen d'étude des mouvements d'un proton individuel et donc de la molécule elle-même.

La fonction de diffusion incohérente, définie dans l'espace des fréquences se présente comme la transformée de Fourier de la fonction de diffusion intermédiaire $I_{\text{inc}}(\vec{Q}, t)$ qui est la moyenne thermique de $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r})$. C'est ainsi que pour un proton on obtient :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{I-2})$$

avec :

$$I_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(t)} \cdot e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}(0)} \rangle \quad (\text{I-3})$$

$\vec{r}(t)$ et $\vec{r}(0)$ correspondent aux positions du proton aux instants t et 0 .

Remarque : La relation précédente peut se généraliser à N_α noyaux de type α pour donner :

$$I_{\text{inc}}^\alpha(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha(0)} \rangle \quad (\text{I-4})$$

On se limitera toutefois, dans un souci de simplicité, à la diffusion d'un proton.

Il est possible de décomposer le vecteur position $\vec{r}(t)$ du noyau diffusant suivant deux composantes de natures différentes :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_e(t) + \vec{u}(t)$$

$\vec{u}(t)$ représente le déplacement du noyau de sa position d'équilibre dans la molécule lié aux vibrations internes. $\vec{r}_e(t)$, qui indique la position instantanée d'équilibre, peut aussi s'exprimer comme la somme de deux contributions : une de translation $\vec{r}_T(t)$ et une de rotation $\vec{r}_R(t)$.

Si on suppose que les mouvements de translation, de rotation et de vibration sont totalement découplés, il est alors possible de décomposer la fonction de diffusion intermédiaire suivant ces trois composantes :

$$I_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = I_{\text{inc}}^T(\vec{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^R(\vec{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^V(\vec{Q}, t)$$

Avec :

$$I_{\text{inc}}^T(\vec{Q}, t) = \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_T(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_T(0)} \rangle$$

$$I_{\text{inc}}^R(\vec{Q}, t) = \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_R(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_R(0)} \rangle \quad (\text{I-5})$$

$$I_{\text{inc}}^V(\vec{Q}, t) = \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{u}(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}(0)} \rangle$$

La fonction de diffusion incohérente s'exprime alors comme le produit de convolution des transformées de Fourier de ces trois contributions :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{inc}}^{\text{T}}(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{R}}(\vec{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{V}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{I-6})$$

que l'on peut approximer sous la forme :

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \exp(-2W(Q)) \left[S_{\text{inc}}^{\text{Q}}(\vec{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}^{\text{I}}(\vec{Q}, \omega) \right] \quad (\text{I-7})$$

où $2W(Q)$ est le facteur de Debye Waller, tenant compte des vibrations moléculaires et du réseau.

$S_{\text{inc}}^{\text{I}}(\vec{Q}, \omega)$ est un terme de diffusion inélastique dont la contribution dans la région quasiélastique est de ce fait très faible.

$S_{\text{inc}}^{\text{Q}}(\vec{Q}, \omega)$ est un terme quasiélastique provenant des mouvements moléculaires lents et de grandes amplitudes. Ce terme qui correspond aux réorientations et à la self diffusion sera donc étudié en priorité par la suite pour l'analyse des mouvements monomoléculaires.

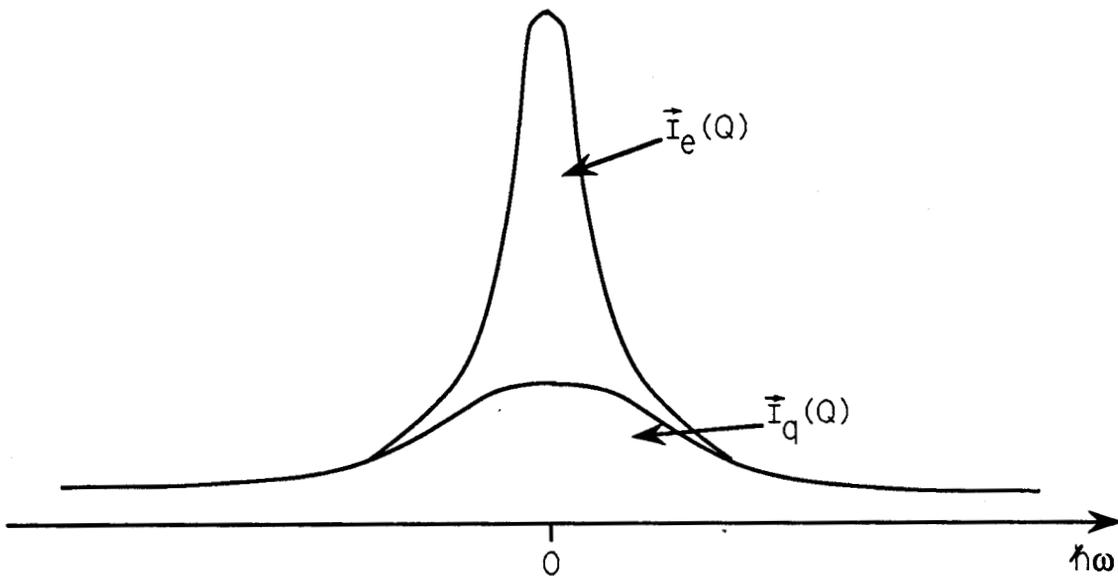


Figure I-2

Lorsque la self diffusion est négligeable, la fonction de diffusion quasiélastique devient purement rotationnelle et peut se scinder en deux parties :

- un pic élastique $A_0(\vec{Q}) \delta(\omega)$
- une somme de p Lorentziennes $L_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2}$

$$S_{\text{inc}}^Q(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{i=1}^P A_i(\vec{Q}) L_1(\omega) \quad (\text{I-8})$$

Le coefficient $A_0(\vec{Q})$ est appelé facteur de structure élastique incohérent ou EISF (**E**lastic **I**ncoherent **S**tructure **F**actor).

Les facteurs de structure élastique (A_0) ou non ($A_i, i \neq 0$) vérifient la relation :

$$\sum_{i=0}^P A_i(\vec{Q}) = 1 \quad \forall \vec{Q} \quad (\text{I-9})$$

Le EISF est une grandeur fondamentale en diffusion quasiélastique incohérente des neutrons. Il fournit des informations sur la géométrie des mouvements de réorientation moléculaire, car son évolution en fonction de \vec{Q} dépend des positions atteintes dans le temps par un noyau et donc du type de mouvement étudié.

Expérimentalement, le pic élastique élargi par la résolution instrumentale est superposé à une composante quasiélastique beaucoup plus large correspondant aux Lorentziennes convoluées par la résolution.

Il est possible de séparer expérimentalement l'intensité diffusée élastiquement (I_e) de celle totale ($I_e + I_q$). La convolution par la résolution instrumentale ne changeant pas les intensités diffusées, le EISF s'obtient alors en faisant le rapport de ces intensités (eq I - 8 et 9) :

$$A_0(\vec{Q}) = \frac{I_e(\vec{Q})}{I_e(\vec{Q}) + I_q(\vec{Q})} \quad (\text{I-10})$$

En revanche, il est impossible d'accéder expérimentalement directement à la valeur des facteurs de structure quasiélastiques $A_i(\vec{Q})$.

L'étape indispensable à la détermination de $S_{inc}^Q(\vec{Q}, \omega)$ consiste ensuite à élaborer un modèle dynamique capable de prendre en compte le EISF déterminé précédemment ainsi que les données acquises sur le composé par d'autres techniques.

III - LE SPECTROMETRE A TEMPS DE VOL IN6

Les expériences qui seront décrites en détail par la suite ont été menées sur le spectromètre à temps de vol IN6 de l'institut Laue-Langevin (I.L.L.) de Grenoble.

Les neutrons, issus du réacteur nucléaire, sont dirigés vers les différents appareils de mesure à l'aide de guides d'ondes.

Ces neutrons, en fonction du type d'expériences effectuées, doivent posséder certaines caractéristiques initiales et finales :

- Les neutrons incidents doivent posséder des énergies comprises entre E_i et $E_i + dE_i$ dans un petit angle solide autour de la direction \vec{k}_0 : monochromatisme et collimation.

- L'énergie finale E_f des neutrons diffusés doit pouvoir être déterminée afin d'avoir accès au changement d'énergie $\hbar\omega = E_f - E_i$.

- L'angle de diffusion, en tenant compte du faisceau incident et de l'orientation de l'échantillon doit pouvoir être mesuré de façon à déterminer le moment de transfert $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Les neutrons monochromatisés (λ) ont une vitesse v_i et une énergie incidente E_i :

$$v_i = \frac{h}{m\lambda} \quad \text{et} \quad E_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{I-11})$$

Si τ est le temps qu'un neutron met pour parcourir la distance L séparant l'échantillon du détecteur, les vitesses et énergies finales seront :

$$v_f = \frac{L}{\tau} \quad \text{et} \quad E_f = \frac{1}{2} m v_f^2 = \frac{mL^2}{2\tau^2} \quad (\text{I-12})$$

En comptant les neutrons diffusés à l'aide de toute une série de détecteurs on a accès à l'intensité diffusée et à la direction de diffusion et donc au vecteur de diffusion \vec{Q} .

Pour pouvoir différencier les neutrons arrivant dans les détecteurs, il est nécessaire d'utiliser des paquets de neutrons incidents. Ceux-ci sont créés par des choppers placés entre le monochromateur et l'échantillon.

En ce qui concerne IN6, le faisceau de neutrons issu du guide est dirigé à l'aide d'un ensemble de 3 monochromateurs (3,4).

L'orientation possible de ces monochromateurs par rapport au faisceau de neutrons permet de sélectionner 4 longueurs d'ondes possibles :

$$\lambda = 4,1 ; 4,6 ; 5,1 \text{ ou } 5,9 \text{ \AA}$$

Enfin, leur disposition spatiale ainsi que l'obligation de focaliser le faisceau sur l'échantillon font que ces 3 groupes de cristaux ne doivent pas être parallèles entre eux. Les neutrons issus de A et B (cf. Figure I-3) posséderont donc deux directions différentes caractérisées par les angles Θ_A et Θ_B , et, en raison de la loi de Bragg, auront les longueurs d'onde comprises entre λ_A et λ_B .

Pour palier à ces problèmes, on utilise une méthode de focalisation temporelle utilisant un chopper tournant de Fermi.

Les neutrons A sont plus lents que les neutrons B. Le faisceau issu de B passera par le chopper de Fermi un peu après le faisceau issu de A, composant ainsi l'écart de vitesse entre les neutrons. Ces derniers se rejoindront en un point nommé point de focalisation élastique. C'est à cet endroit que l'échantillon est situé.

Les spectres observés par la technique du temps de vol montrent souvent une séparation très nette entre un pic quasiélastique centré sur $h\omega = 0$ et une partie inélastique. On considère que cette séparation est liée au découplage translation rotation, chaque partie du spectre correspondant à un des deux termes de la fonction de diffusion incohérent, soit $S_{inc}^Q(\vec{Q}, \omega)$ soit $S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega)$.

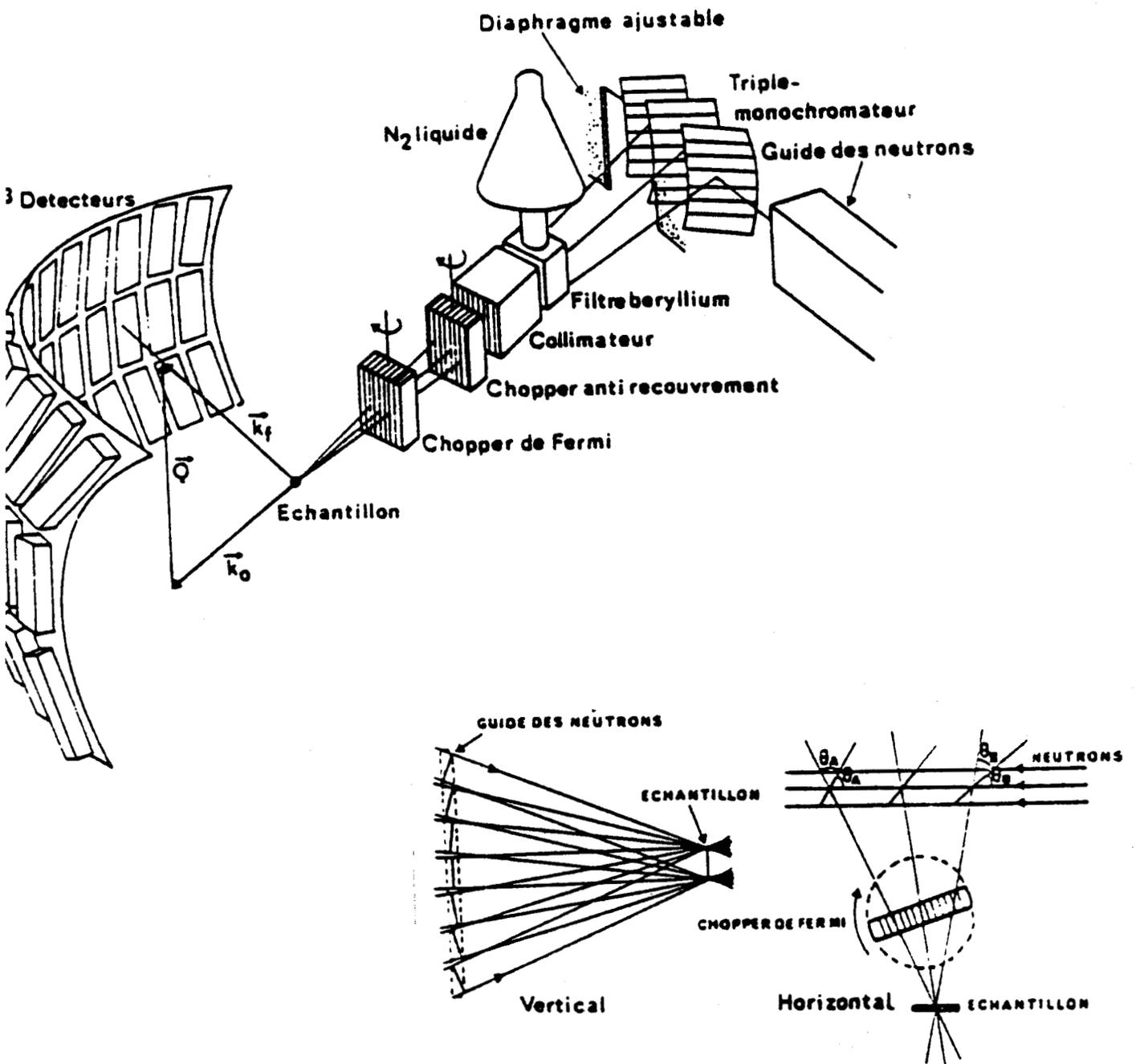


Figure I-3 : Représentation schématique du spectromètre à temps de vol IN6.

IV - DESCRIPTION DES PRODUITS [5-7]

Le comportement dynamique des chaînes alkyles d'une série d'alkanoates de cuivre a été étudié par diffusion quasiélastique incohérente des neutrons. Ces différents produits se différencient entre eux par la longueur et le nombre de chaînes (4 ou 8) rattachées au coeur tétracarboxylique (Figure I-4).

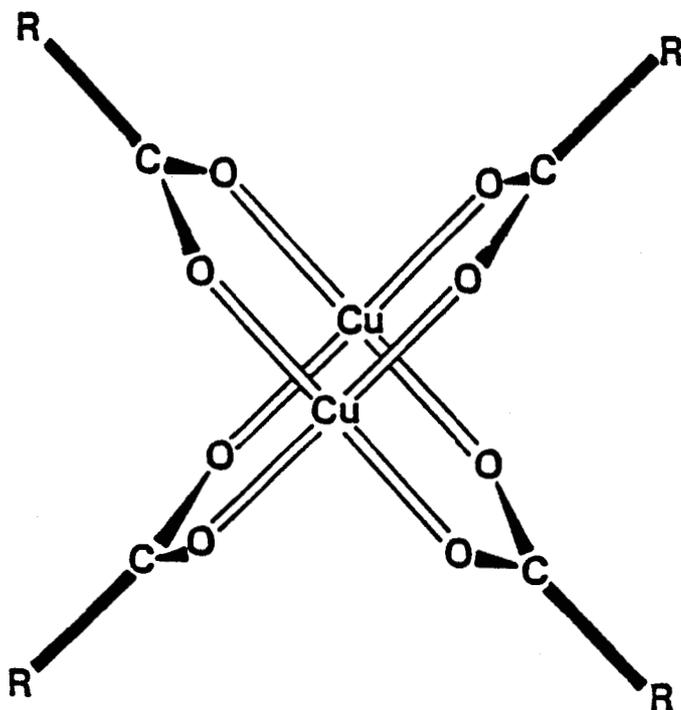


Figure I-4 : Représentation schématique des complexes d'alkanoates de cuivre. Les deux atomes de cuivre sont reliés entre eux par quatre groupes carboxylates.

Ces composés ont été étudiés en détail par analyse enthalpique différentielle et par diffraction des rayons X, permettant ainsi de mettre en évidence l'existence d'une transition de phase pour des températures de l'ordre de 110 à 120°C.

De plus, cette transition n'a lieu que lorsque les chaînes alkyles ont une longueur supérieure à 4 carbones.

Enfin, celle-ci se caractérise par un passage entre une phase cristalline et une mésophase discotique.

La mésophase discotique se présente sous la forme d'un empilement de disques, ces derniers formant un réseau hexagonal bidimensionnel (Fig I-5).

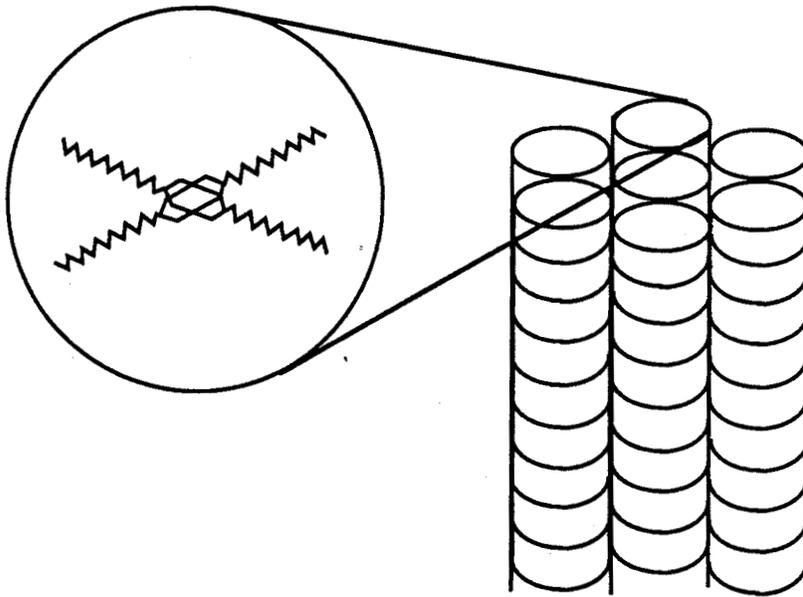


Figure I-5 : Les complexes d'alkanoates de cuivre dans leur mésophase discotique se présentent sous la forme d'un empilement de disques, ces derniers formant un réseau hexagonal.

Le tableau qui suit présente la liste des différents produits étudiés ainsi que leur formule chimique et leur température de transition.

Composés	formule chimique	Abréviation	Transition T/°C	DH (kcal/mol)
Caproate	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_3]_4$	C ₆	94	8.05
Ethyl-2-Caproate	$\text{Cu}_2[\text{COO-CH}-(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$	C ₆ B	101	9.3
Pelargonate	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3]_4$	C ₉	78	9.3
Laurate	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_3]_4$	C ₁₂	107	17.10
Nonyl-3-Laurate	$\text{Cu}_2[\text{COOCH}_2 \text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19})_2]_4$	C ₁₂ F	96	11.8
Palmitate	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_{14} \text{CH}_3]_4$	C ₁₆	116	27.23
	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_{14} \text{CD}_3]_4$	C ₁₆ -D ₃		
	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CH}_2)_7 (\text{CD}_2)_7 \text{CD}_3]_4$	C ₁₆ -D ₁₇		
	$\text{Cu}_2[\text{COO}(\text{CD}_2)_{14} \text{CD}_3]_4$	C ₁₆ -D ₃₁		

Outre les produits hydrogénés, des expériences ont aussi été menées sur le palmitate pour lequel on a procédé à une deutération partielle voir totale des chaînes, l'utilisation des produits deutérés devant permettre une étude détaillée du mouvement des chaînes alkyles.

V - ETUDE PRELIMINAIRE DES EISF [8]

Toutes ces expériences ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN6, pour une longueur d'onde incidente de 5.9 Å. Les angles de diffusion, entre 10° et 114°, correspondent à des valeurs du vecteur de diffusion Q variant de 0.18 à 1.7 Å⁻¹:

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

La résolution instrumentale a été déterminée par la diffusion élastique du Vanadium.

En raison de ce qui a été dit précédemment, la séparation des spectres en leur partie élastique et quasiélastique doit fournir des renseignements concernant la géométrie des mouvements.

Pour chaque valeur du moment de transfert Q, les EISF ont été obtenus par le rapport entre l'intensité diffusée purement élastique et l'intensité

diffusée totale. La séparation entre ces 2 parties a été obtenue en affinant la diffusion quasiélastique à l'aide d'un modèle phénoménologique à 2 Lorentziennes.

L'observation des EISF amène à formuler 4 remarques :

- . des mouvements de grandes amplitudes ne se produisent pas uniquement dans la phase colonnaire haute température mais aussi dans la phase cristalline.

- . l'amplitude des mouvements croit de façon continue lorsque la longueur de la chaîne augmente.

- . l'amplitude et les temps caractéristiques de ces mouvements dépendent de la température dans les différentes phases.

- . les composés possédant 8 chaînes alkyles présentent un désordre élevé dans leur phase cristalline en comparaison avec les autres produits. Inversement, le désordre est plus faible dans la phase colonnaire.

Ce sont toutefois les résultats obtenus sur le palmitate et ses dérivés qui nous intéresseront plus particulièrement. Etant partiellement deutérée seule la partie hydrogénée de la chaîne sera sensible à la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons. Il sera donc possible d'étudier le mouvement de ces chaînes, soit dans leur ensemble, soit en partie.

Pour cela, les EISF ont été déterminés pour des températures identiques (Figures I-6).

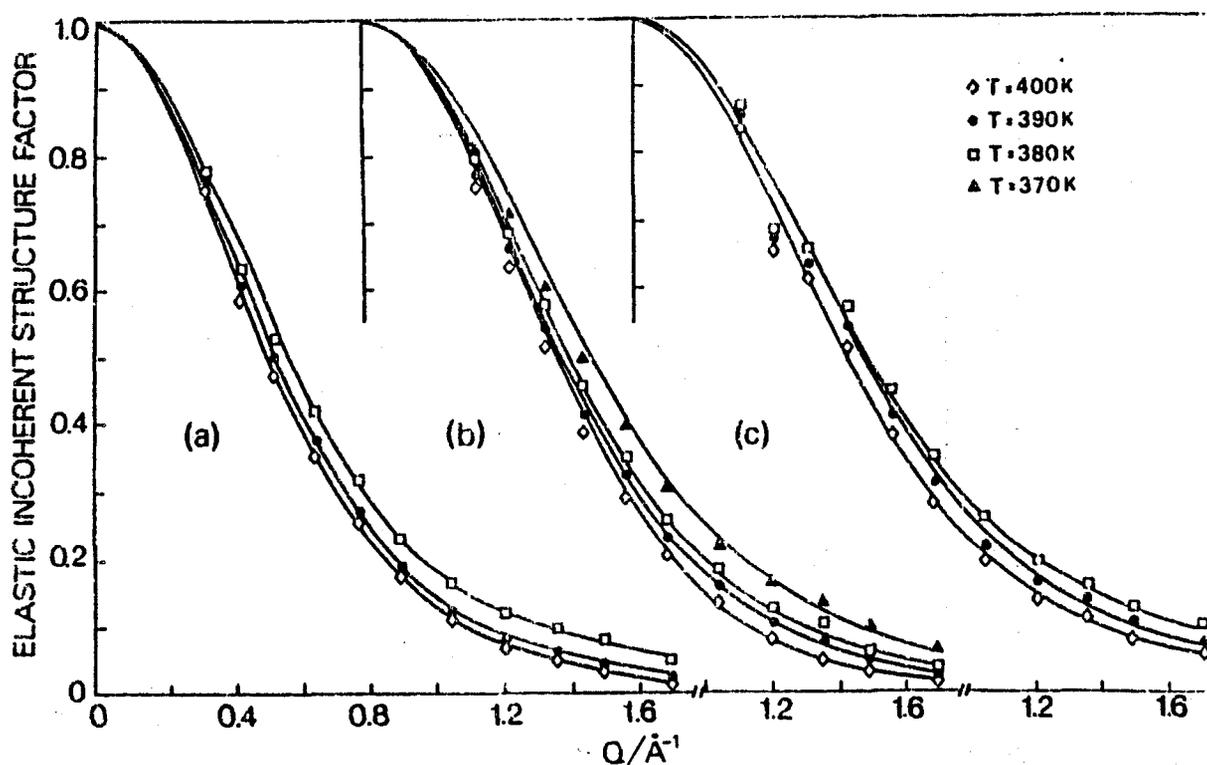


Figure I-6 : Valeurs expérimentales des EISF pour différentes températures du palmitate en phase discotique : (a) non deutéré (C_{16}) - (b) méthyl deutéré ($C_{16}-D_3$) - (c) à moitié deutéré ($C_{16}-D_{17}$).

Il est parfois possible d'introduire des modèles dynamiques suffisamment réalistes, aptes à rendre compte des variations expérimentales des EISF. Dans ce cas, on procède à une détermination théorique de la loi de diffusion que l'on affine ensuite sur les données expérimentales en fonction de certains paramètres caractéristiques.

Une étude approfondie de la variation des EISF ainsi que des considérations portant sur la structure des composés étudiés doit permettre de se faire une idée sur le type de modèle à introduire. Ainsi, si on observe les courbes présentées précédemment sur la figures (I-6), on constate qu'il n'existe pas de différence notable entre les composés C_{16} et $C_{16}-D_3$, prouvant ainsi l'absence de tout comportement dynamique particulier concernant le groupe méthyl situé en fin de chaîne. En revanche, on peut noter des différences assez nettes entre les valeurs obtenues avec le $C_{16}-D_3$ et le $C_{16}-D_{17}$ laissant ainsi supposer un comportement différent des hydrogènes suivant que ceux-ci sont reliés à des carbones localisés au voisinage du coeur ou non.

VI - ETUDE PRELIMINAIRE DES LARGEURS

Il existe, en diffusion des neutrons, d'autres informations pouvant se déduire de l'étude de la variation des largeurs des parties quasiélastiques des spectres en fonction du moment de transfert Q . Ces deux études sont complémentaires et permettent de se faire une idée assez précise des types de mouvements présents.

On sait qu'un modèle de diffusion de translation donne lieu à une loi de diffusion avec un élargissement purement lorentzien. Si D représente la constante de diffusion, la largeur à mi-hauteur des lorentziennes varie en fonction du moment de transfert Q par une loi en DQ^2 . Dans le cas d'un modèle de sauts sur un nombre fini de sites, on observe un comportement différent. La largeur de la partie quasiélastique de la fonction de diffusion reste à peu près constante avec Q , au moins pour des valeurs de Q faibles. La situation intermédiaire correspond à un modèle de diffusion à l'intérieur d'un volume. Dans un tel cas, une loi en DQ^2 s'observe pour des grandes valeurs de Q alors que la largeur de la fonction de diffusion devient indépendante de Q pour de plus faibles valeurs du moment de transfert.

La figure (I-7) représente les valeurs expérimentales de la demi-largeur à mi-hauteur de la partie quasiélastique des spectres sur une échelle logarithmique en fonction de $\log(Q)$. On constate que ce type de variation correspond au modèle de diffusion dans un volume, cette variation tend à devenir linéaire aux grandes valeurs de Q et donc est représentée par une droite dont la pente est voisine de 2. Pour les faibles valeurs de Q , les valeurs correspondantes sont indépendantes du moment de transfert.

Sous l'effet des repliements de la chaîne, ainsi que de sa tension et de ses mouvements de torsion, les protons situés tout au long de cette chaîne doivent se déplacer à l'intérieur d'un volume. La géométrie exacte de ce volume n'est bien sûr pas définie mais on peut, en première approximation, le considérer comme étant une sphère. A chaque proton sera donc associée une sphère. En raison de ce qui a été dit précédemment concernant l'étude comparative des EISF obtenus pour le $C_{16}-D_3$ et le $C_{16}-D_{17}$, le rayon de ces sphères devra varier avec la distance au coeur de la molécule. D'autre part, on conçoit sans difficulté que la flexibilité des chaînes est plus grande à leur extrémité plutôt qu'au voisinage du coeur.

VII - LE MODELE DE DIFFUSION DANS UNE SPHERE

L'expression mathématique de la diffusion à l'intérieur d'une sphère s'obtient par la résolution de l'équation de diffusion de Smoluchovski :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \vec{\nabla}^2 P(\vec{r}, \vec{r}_0, t) + \frac{1}{kT} \vec{\nabla} [(\vec{\nabla} \cdot V(\vec{r})) P(\vec{r}, \vec{r}_0, t)] \quad (I-13)$$

où $P(\vec{r}, \vec{r}_0, t)$ est la fonction probabilité pour une particule d'être à \vec{r} au temps t , si elle est en \vec{r}_0 à $t = 0$.

Cette équation a été résolue pour les neutrons par Dianoux et Volino [9]. Dans un tel cas, la fonction de diffusion s'exprime de la façon suivante :

$$S(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + \sum_{\substack{\{n,P\} \\ \neq \{0,0\}}} (2P+1) A_n^P(\vec{Q}) L(\lambda_P^n D ; \omega) \quad (I-14)$$

avec, pour EISF : $A_0(\vec{Q}) = \left[\frac{3j_1(QR)}{QR} \right]^2 \quad (I-15)$

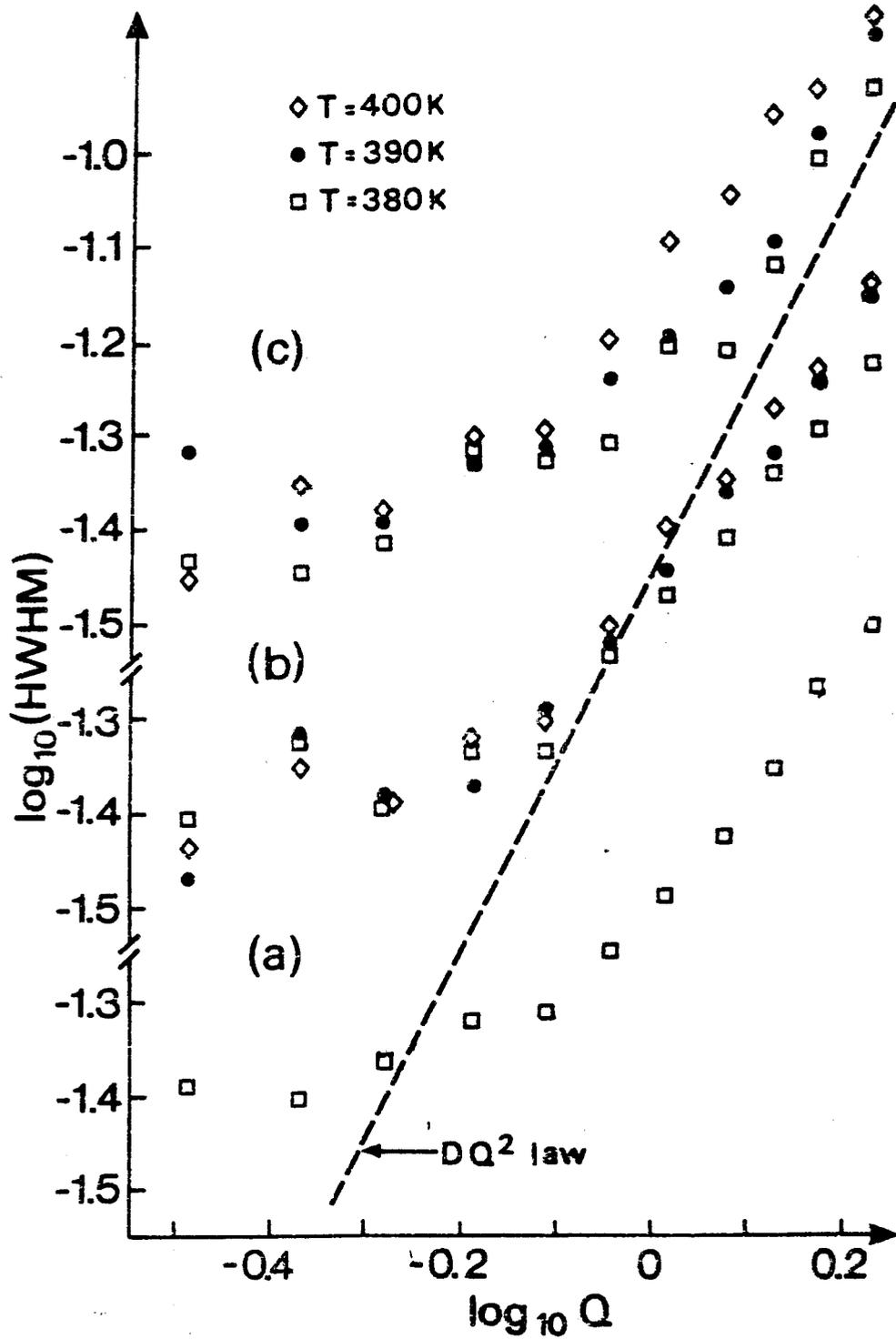


Figure I-7 : Valeurs expérimentales de la demie largeur à mi-hauteur de la partie quasiélastique des spectres en fonction du moment de transfert Q du palmitate : (a) non deutéré - (b) méthyl deutéré - (c) à moitié deutéré.

où R représente le rayon de la sphère dans laquelle le proton se déplace avec le coefficient de diffusion D et $j_1(x)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1 :

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \quad (\text{I-16})$$

Les A_n^P sont les facteurs de structure quasiélastiques auxquels sont associées les lorentziennes $L(\lambda_P^n D ; \omega)$ de largeur (FWHM) : $2 \lambda_P^n D$:

$$L(\lambda_P^n D ; \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_P^n D}{(\lambda_P^n D)^2 + \omega^2} \quad (\text{I-17})$$

La figure (I-8) présente la variation de l'EISF en fonction du moment de transfert pour différentes valeurs du rayon des sphères. Les valeurs expérimentales pour une des températures ont aussi été reportées. On peut voir ainsi qu'aucune des courbes théoriques n'est apte à simuler le mouvement des chaînes. Il n'est donc pas possible de déduire une valeur moyenne du rayon du volume libre par une comparaison directe de ces courbes correspondant à un hydrogène unique. La difficulté majeure proviendra de la détermination de la loi de variation du rayon en fonction de la distance au coeur de la molécule.

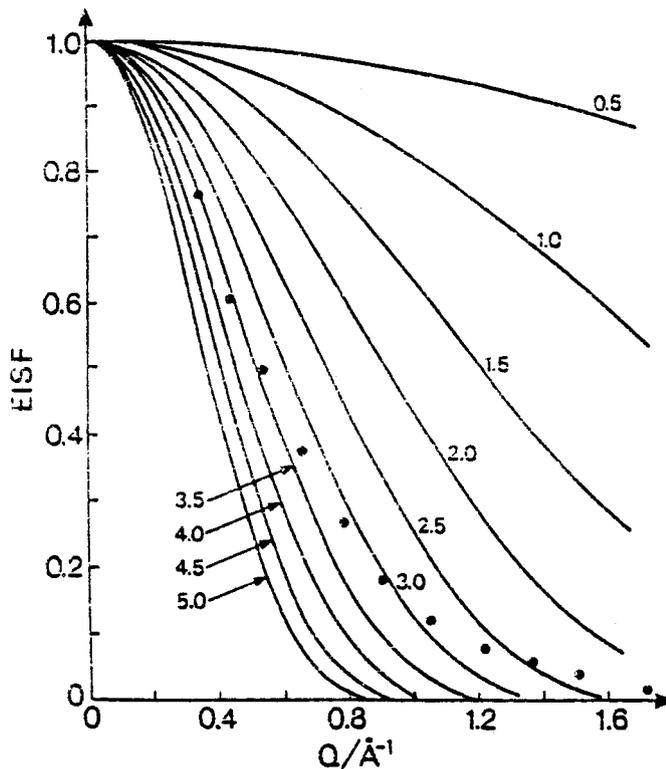


Figure I-8 : Facteurs de structure incohérent élastique pour un diffuseur unique se déplaçant dans une sphère pour des valeurs du rayon variant entre 0.5 Å et 5.0 Å. Les valeurs expérimentales du C_{16} à $T = 390$ K ont aussi été reportées.

VIII - LOI DE VARIATION DES RAYONS [10]

La loi de distribution la plus simple que l'on puisse envisager consiste en une variation linéaire des rayons des sphères dans lesquelles les hydrogènes se déplacent. Cette loi de variation sera déterminée par la suite non pas en fonction de la distance mais en fonction du numéro du carbone qu'on lui attribue, cette numérotation s'effectuant en partant du coeur de la molécule.

Ainsi, pour tous les composés, le numéro 1 correspondra au carbone rattaché aux deux atomes d'oxygène, tandis que le 16° carbone correspondra à celui du groupe méthyl pour le palmitate. Pour les composés deutérés, le dernier carbone "visible" sera : le 15° pour le C16-D3 et le 8° pour le C16-D17. Comme il n'existe aucun atome d'hydrogène attaché au 1° carbone, l'expression théorique de l'EISF, si on envisage que le rayon varie suivant sa position dans la chaîne, va s'écrire de la façon suivante :

$$A_0(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{n=2}^N \left[\frac{3j_1(QR_n)}{QR_n} \right]^2 \quad (\text{I-18})$$

où le rayon du n-ième carbone se déduit de la loi de variation suivante :

$$R_n = \frac{(n-2)}{(N-2)} [R_N - R_2] + R_2 \quad (\text{I-19})$$

Un affinement sur les valeurs des rayons R_2 et R_{15} aboutit à des résultats donnant un très bon accord entre les courbes théoriques et les données expérimentales. Ces valeurs sont les suivantes :

$$R_2 = 1,5 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad R_{15} = 4,5 \text{ \AA} \quad \text{à} \quad T = 380 \text{ K}$$

Sur le tableau 1 sont reportées les différentes valeurs obtenues pour chaque température. Les figures (I-9) et (I-10) font la synthèse des résultats simulés à l'aide de ce modèle auxquels sont ajoutées les données expérimentales. Toutefois, une interpolation à partir de la variation linéaire du rayon pour le C16-D3 donne une valeur du rayon du 8° carbone relativement différente de ce qu'on peut obtenir d'une étude sur le second produit deutéré, le C16-D17. Un tel écart ne peut s'expliquer par la simple différence entre les masses des atomes d'hydrogène et de deutérium.

T/K	C ₁₆ -D ₃			C ₁₆ -D ₁₇	
	R ₂	R ₁₅	R ₈	R ₂	R ₈
370	1.3	4.2	2.6	—	—
380	1.5	4.5	2.9	1.2	4.1
390	1.6	4.7	3.0	1.4	3.9
400	1.8	4.5	3.05	1.5	4.2

Tableau I-1 : Rayons des sphères pour le premier R₂, et le dernier R₁₅ (respectivement R₈) atome d'hydrogène "observable" du palmitate C₁₆ - D₃ (respectivement C₁₆ - D₁₇). Le rayon R₈ de la colonne C₁₆ - D₃ est interpolé à partir des valeurs de R₂ et R₁₅.

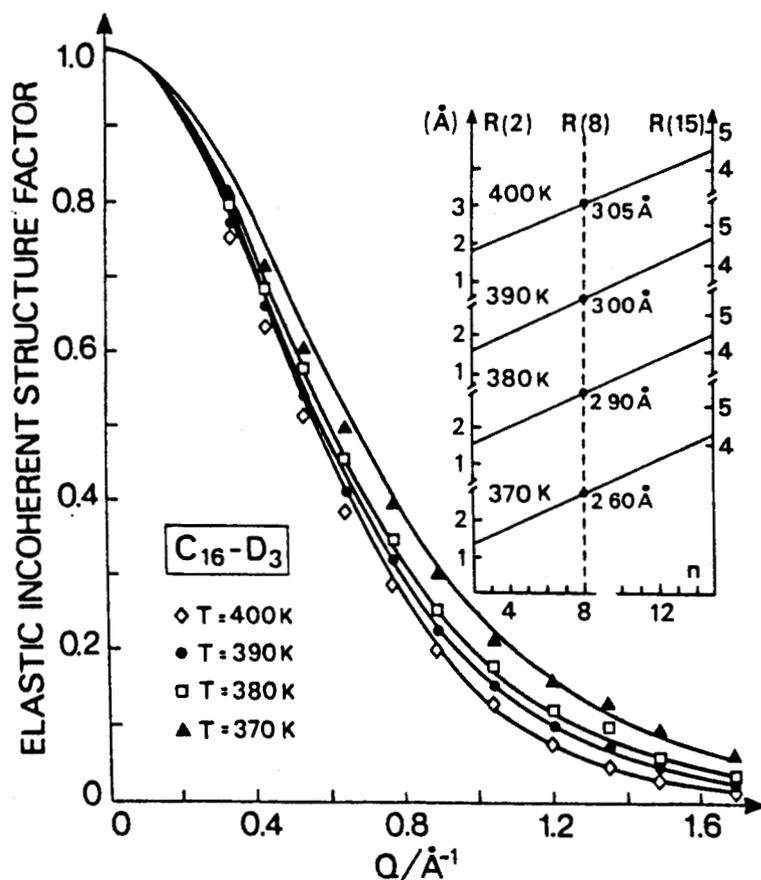


Figure I-9 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des EISF obtenues pour différentes températures et celles, théoriques, déduites du modèle de diffusion de chaque atome d'hydrogène dans une sphère, pour le composé C₁₆ - D₃. Les rayons des sphères suivent une loi de variation linéaire de R₂ à R₁₅. Sont aussi indiquées les valeurs des rayons intermédiaires R₈.

En fait, l'hypothèse selon laquelle la variation du rayon des sphères était linéaire n'avait pour but que de montrer qu'un tel type de modèle pouvait s'envisager dans le cas présent. Il est en effet beaucoup plus raisonnable de supposer que les carbones proches du coeur de la molécule se déplacent dans un volume beaucoup plus restreint du fait de la rigidité du coeur lui-même. D'autre part, le rayon de ces sphères doit atteindre une valeur limite en raison de la distance séparant deux molécules dans un empilement (Fig. I-5). Le mouvement de ces chaînes doit être par conséquent fortement anisotrope, les déplacements dans le plan de la molécule devant être beaucoup plus importants que ceux perpendiculaires. Une telle anisotropie ne peut évidemment pas être tenue en compte, celle-ci rendrait l'expression de la fonction de diffusion beaucoup trop compliquée.

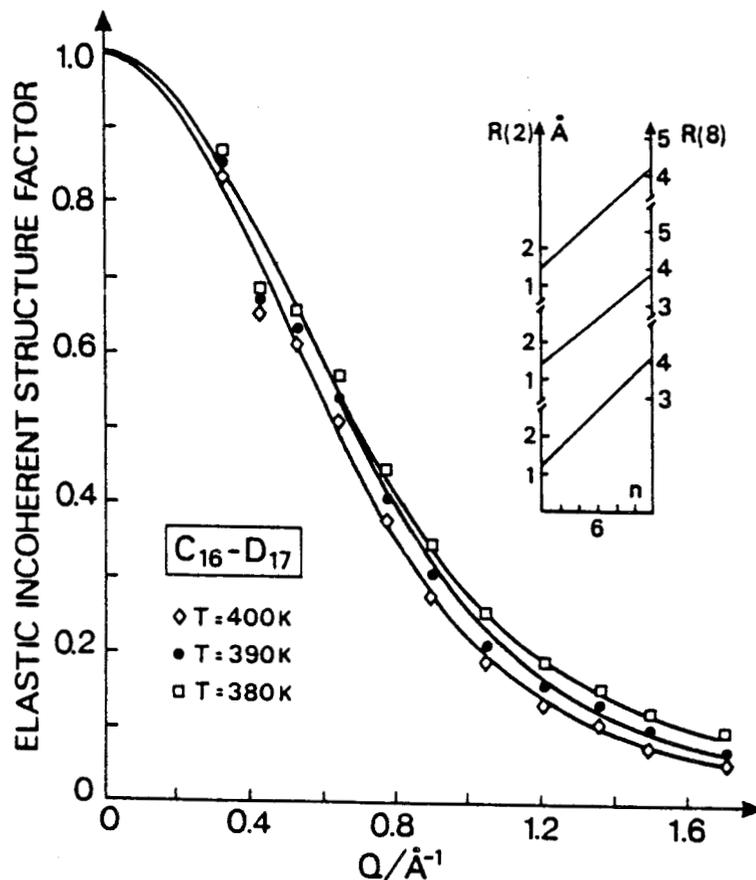


Figure I-10 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des EISF obtenues pour différentes températures et celles, théoriques, déduites du modèle de diffusion de chaque atome d'hydrogène dans une sphère, pour le composé $\text{C}_{16} - \text{D}_{17}$.

Si on tient compte des différentes remarques faites sur la configuration de la molécule, une loi de variation beaucoup plus réaliste sera celle représentée sur la figure (I-11). Un premier essai a été effectué en supposant une variation de type exponentielle. Celle-ci s'est avérée être un choix inexact, provoquant une décroissance trop rapide des EISF théoriques aux grandes valeurs de Q , c'est à dire dans le domaine où l'influence des premiers carbones est la plus grande.

Par conséquent, on a approximé la variation du rayon des sphères en une combinaison de deux droites, permettant ainsi de faire varier l'une indépendamment de l'autre (Fig. I-11).

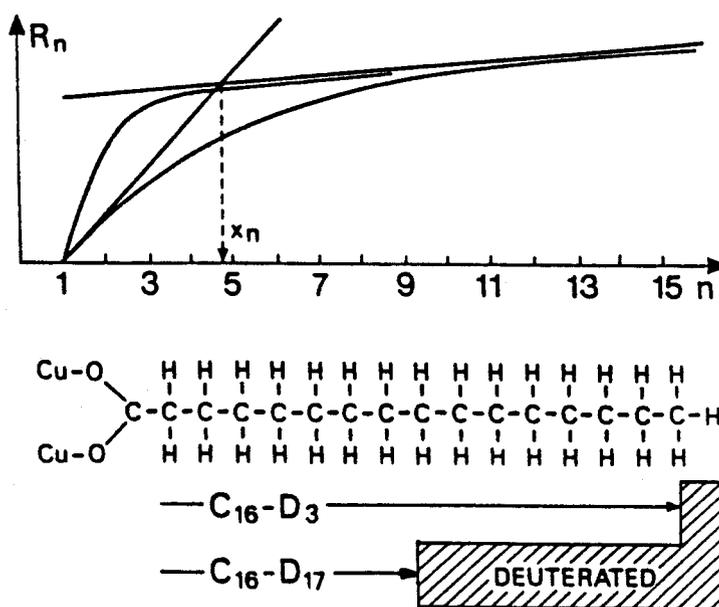


Figure I-11 : Loi de variation du rayon des sphères associées à chaque atome d'hydrogène en fonction de la distance de ces derniers au coeur de la molécule. Les deux droites peuvent être considérées comme un cas intermédiaire entre les deux variations exponentielles.

Dans toutes les simulations qui ont été effectuées, le point d'intersection entre les deux droites s'est révélé correspondre au 4° carbone mettant ainsi en évidence deux contributions bien distinctes, selon qu'on se place avant ou après cet atome de carbone. Les EISF théoriques obtenus à l'aide d'un tel modèle présentent un très bon accord avec les données expérimentales (Fig. I-12), mais cette fois, la même loi de variation peut s'appliquer pour le C16-D3 et le C16-D17.

Une ultime vérification du modèle présenté va consister en la détermination de la largeur de la partie quasiélastique de la fonction de diffusion en fonction du moment de transfert Q . L'étude théorique du modèle de diffusion dans une sphère permet la détermination, outre $A_0(Q)$, des différents facteurs de structure $A_n^P(Q)$ et de la largeur des différentes lorentziennes qui interviennent dans l'expression de la fonction de diffusion.

D'autre part, la fonction de diffusion pour toute la chaîne est obtenue en moyennant la contribution de chaque atome d'hydrogène. Le coefficient de diffusion D a servi de paramètre pour la détermination de la largeur des lorentziennes. Une variation de ce paramètre se traduit, sur une courbe en tracé logarithmique, par un déplacement de cette dernière.

La partie quasiélastique du spectre de diffusion se présente comme une somme infinie de termes. On ne prendra évidemment que les termes significatifs dans le domaine Q analysé. Les résultats obtenus sont présentés figure (I-13) sur laquelle on a ajouté les données expérimentales. L'accord entre les deux est très correct surtout si on considère que les valeurs expérimentales ont été obtenues en affinant les spectres avec deux lorentziennes et sans modèle précis. Les valeurs des coefficients de diffusion pour le C16-D3, sont : $D = 0,090$ et $0,095$ mev à 380 et 390 K respectivement.

Pour le C16-D17, on obtient $D = 0,100$ et $0,108$ mev aux mêmes températures. Il est important de noter que le modèle employé suppose un coefficient de diffusion unique pour chaque hydrogène de la chaîne. En fait ce coefficient devrait lui aussi varier suivant l'atome de carbone considéré. Cette différence entre les valeurs de D laisse donc supposer que les mouvements des hydrogènes se font avec des temps caractéristiques différents suivant qu'on se place au voisinage du coeur ou à son extrémité : ces derniers bougeant plus rapidement.

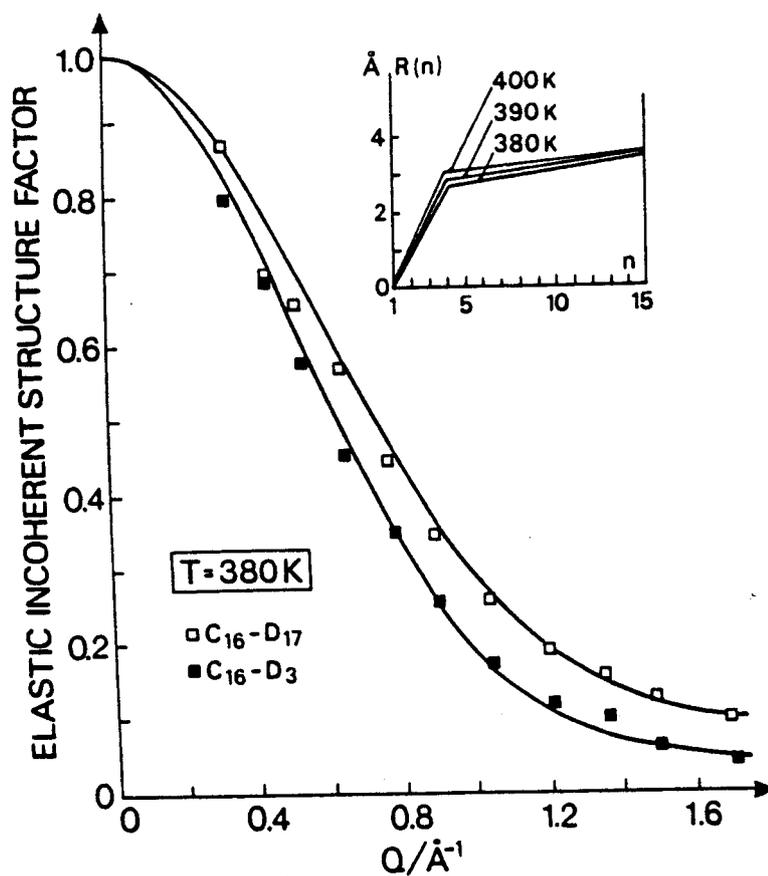


Figure I-12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des EISF obtenues à $T = 380 \text{ K}$ pour les deux composés $C_{16} - D_3$ et $C_{16} - D_{17}$, et les courbes théoriques prédites à partir du second modèle.

Les lois de variation pour les différentes températures sont indiquées en encadré.

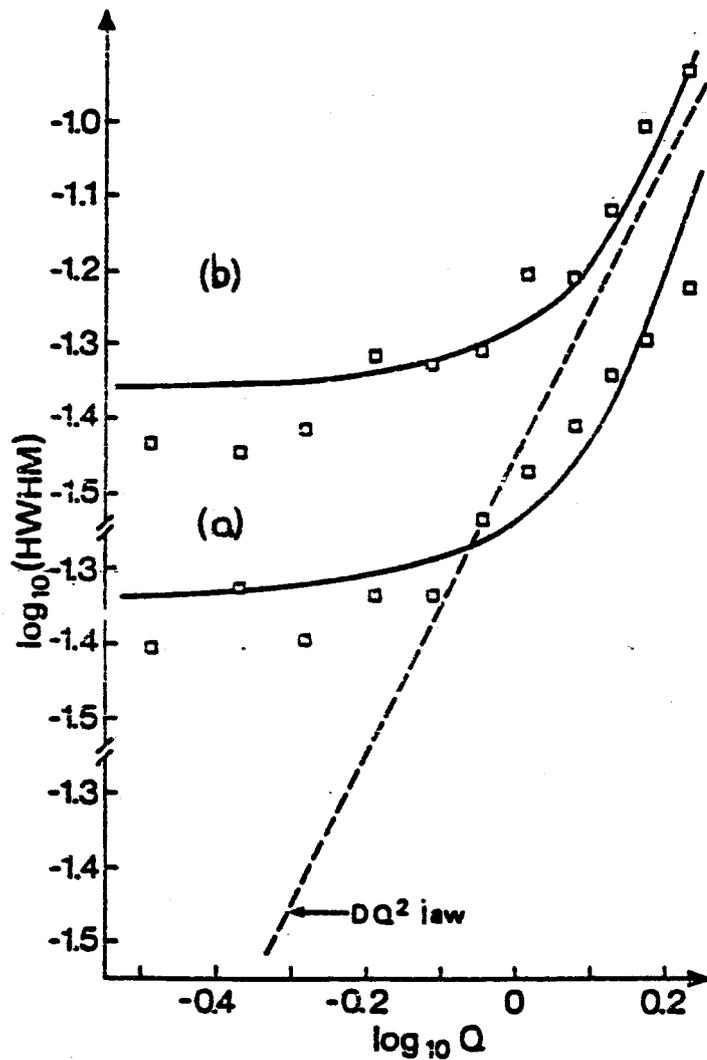


Figure I-13 : Comparaison entre les valeurs expérimentales de la demi-largeur à mi-hauteur de la partie quasiélastique des spectres pour les composés : (a) $C_{16} - D_3$; (b) $C_{16} - D_{17}$; et les courbes théoriques prédites à partir du second modèle, à $T = 380 \text{ K}$.

IX - CONCLUSION

Si les résultats qui viennent d'être présentés ont été obtenus par une étude des données expérimentales du palmitate de cuivre (II), il est bien évident qu'un tel modèle doit pouvoir aussi s'appliquer aux autres composés présentés. Il est évident que la sphère représente un volume moyen dans lequel les diffuseurs se déplacent. En effet, les rayons obtenus pour les derniers carbones sont plus grands que la distance entre les molécules dans un empilement.

Enfin d'autres types de mouvements restent à étudier. Il doit notamment exister un mouvement de rotation de l'ensemble de la molécule autour de l'axe Cu-Cu, ce mouvement devant être beaucoup plus lent que ceux qu'on vient d'étudier, donc inobservable sur IN6.

De plus, seule la phase discotique a été analysée. Or l'importance du désordre existant dans la phase cristalline est particulièrement intéressant. Une étude plus poussée dans cette phase nécessiterait de connaître le comportement des EISF aux plus grandes valeurs du moment de transfert, valeurs qui ne sont pas accessibles sur IN6.

L'étude approfondie de cette phase pourra être menée à la suite d'expériences sur un spectromètre ayant un domaine plus étendu du moment de transfert.

- [1] M. Bee - Thèse - 1980
- [2] Bee M. 1987 - quasiélastic neutron scattering - Adam & Hilger
- [3] Neutron research facilities at ILL High flux reactor
- [4] Blanc Y. - Notice de IN6 de l'ILL
- [5] A.M. Giroud-Godquin , J.C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulico
J. Phys. Lett 45 (1984), L681 - L684
- [6] H. Abied, D. Guillon, A. Skoulico, L. Weber, A.M. Giroud-Godquin,
J.C. Marchon Liquid Crystals, 1987, Vol 2 n°3 - p 269-279
- [7] D.P. Strommen, A.M. Giroud-Godquin, L. Maldivi, J.C. Marchon,
B. Marchon Liquid Crystals, 1987, Vol 2 n°2
- [8] E.T. Stamulski, H. Tiriumi
J. Chem. Phys. Vol 79 n°10 - 15 Nov. 1983
- [8'] A.M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J.C. Marchon, M. Bee, L. Carpentier
Molecular Physics, 1989, Vol 68, n°6 - p 1353-1365
- [9] F. Volino, A.J. Dianoux
Molecular Physics, 1980, Vol 41 n°2 - p 271-279
- [10] L. Carpentier, M. Bee, A.M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J.C. Marchon
Molecular Physics, 1989, Vol 68, n°6 - p 1367-1378

CHAPITRE II
INTRODUCTION A LA RMN

I - GENERALITES

- A) Le noyau isolé
- B) Application d'un champ magnétique statique \vec{B}_0
- C) Introduction d'un champ magnétique tournant \vec{B}_1
- D) La RMN en mode pulsé
- E) Le signal d'induction libre : F.I.D.
- F) Temps mort du FID

II- LES INTERACTIONS EN RMN

- A) Généralités
- B) Description mathématique
- C) Déplacement chimique
- D) Interaction dipolaire
- E) Interaction indirecte spin-spin
- F) Interaction quadrupolaire électrique

I - GENERALITES

A) Le noyau isolé

De nombreux noyaux possèdent un moment cinétique de spin I , lié à leur rotation intrinsèque. Ainsi, pour un noyau quelconque A_ZX où A représente le numéro de masse atomique et Z le nombre de protons, le moment cinétique de spin obéit aux règles suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \text{A impair} & : I = n + \frac{1}{2} \\
 \text{A pair et Z impair} & : I = n \\
 \text{Z pair} & : I = 0
 \end{array}
 \quad (\text{II-1})$$

En raison du mouvement de charges lié à cette rotation, à chaque noyau est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$ relié au spin par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}
 \quad (\text{II-2})$$

où γ , appelé rapport gyromagnétique, dépend exclusivement du noyau considéré.

En mécanique quantique, on associe à ces deux grandeurs physiques deux opérateurs (vectoriels) agissant sur l'espace des états du système. Les valeurs propres correspondant aux opérateurs I^2 et à la projection I_z sur un axe quelconque Oz du spin, sont respectivement $\hbar^2 I(I+1)$ et $\hbar m_z$. m_z peut prendre les $2I+1$ valeurs :

$$m_z = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I
 \quad (\text{II-3})$$

B) Application d'un champ magnétique statique \vec{B}_0

En l'absence de champ magnétique, l'énergie d'un noyau isolé est indépendante du nombre quantique m_z .

L'énergie d'interaction entre le noyau et un champ magnétique appliqué \vec{B}_0 va lever la dégénérescence des niveaux d'énergie du système. Un tel phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman.

Si on suppose que \vec{B}_0 est dirigé suivant l'axe Oz , l'hamiltonien associé à ce terme d'interaction pour un noyau isolé s'exprime de la façon suivante :

$$H_Z = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = - \gamma \hbar B_0 I_z \quad (\text{II-4})$$

Les valeurs propres de H_Z sont des multiples de la valeur propre m_z de I_z . On obtient ainsi les énergies :

$$E_m = - \gamma \hbar B_0 m_z \quad (\text{II-5})$$

Le système présente donc $(2I+1)$ niveaux d'énergie, l'écart constant entre ces niveaux ayant pour valeur :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{II-6})$$

On observera les phénomènes de résonance magnétique nucléaire lorsque le champ magnétique extérieur appliqué sera capable d'induire des transitions entre les différents niveaux Zeeman. L'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence ν_0 aura donc lieu si :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 = h \nu_0 \quad (\text{II-7})$$

ν_0 est appelée fréquence de Larmor.

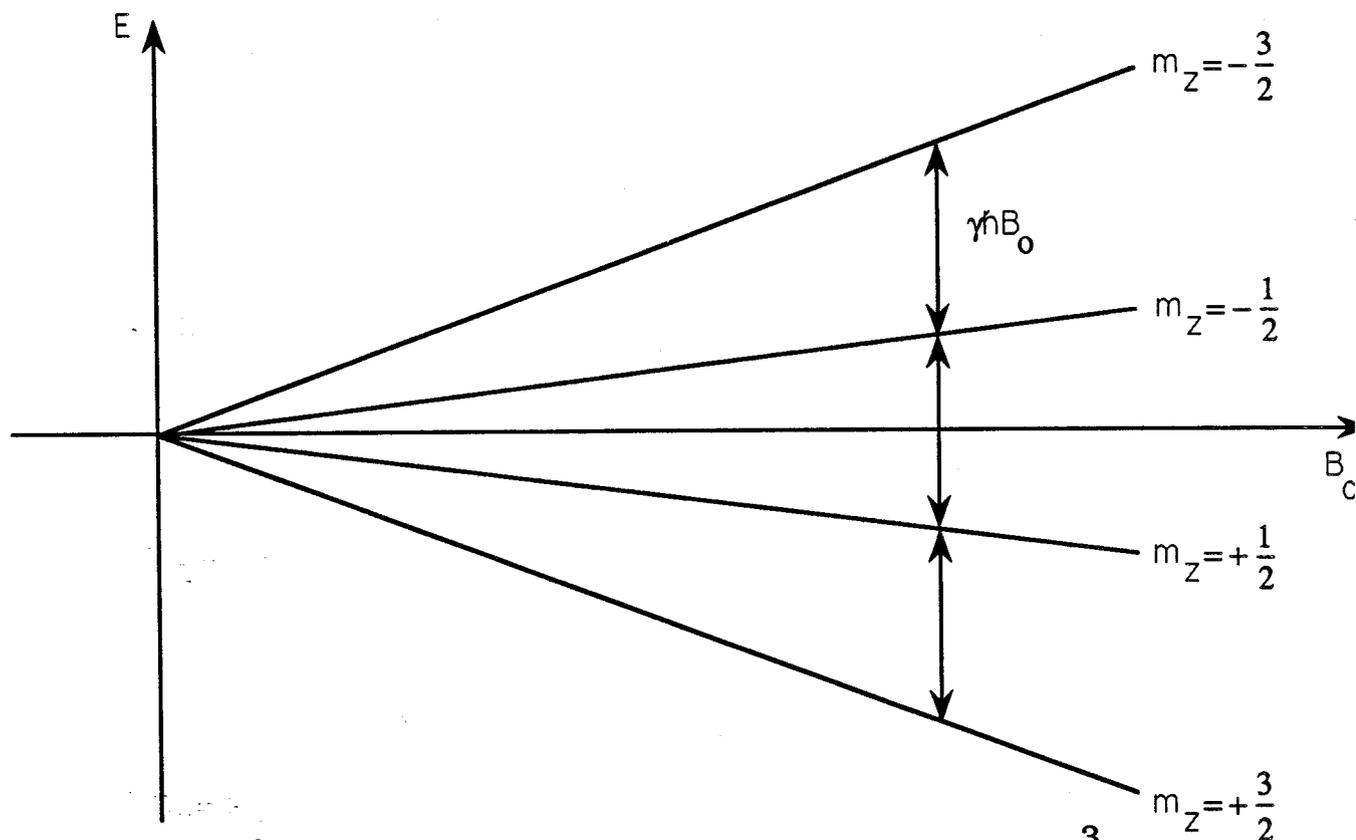


Figure II-1 : niveaux d'énergie d'un noyau de spin $I = \frac{3}{2}$

D'un point de vue classique, le phénomène de résonance magnétique peut s'expliquer de la façon suivante. Placés dans un champ statique \vec{B}_0 , les moments magnétiques des différents noyaux subissent un couple proportionnel à $\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$ et vont, par conséquent, effectuer un mouvement de rotation autour de \vec{B}_0 . Ce mouvement appelé précession de Larmor s'effectue à la fréquence ν_0 .

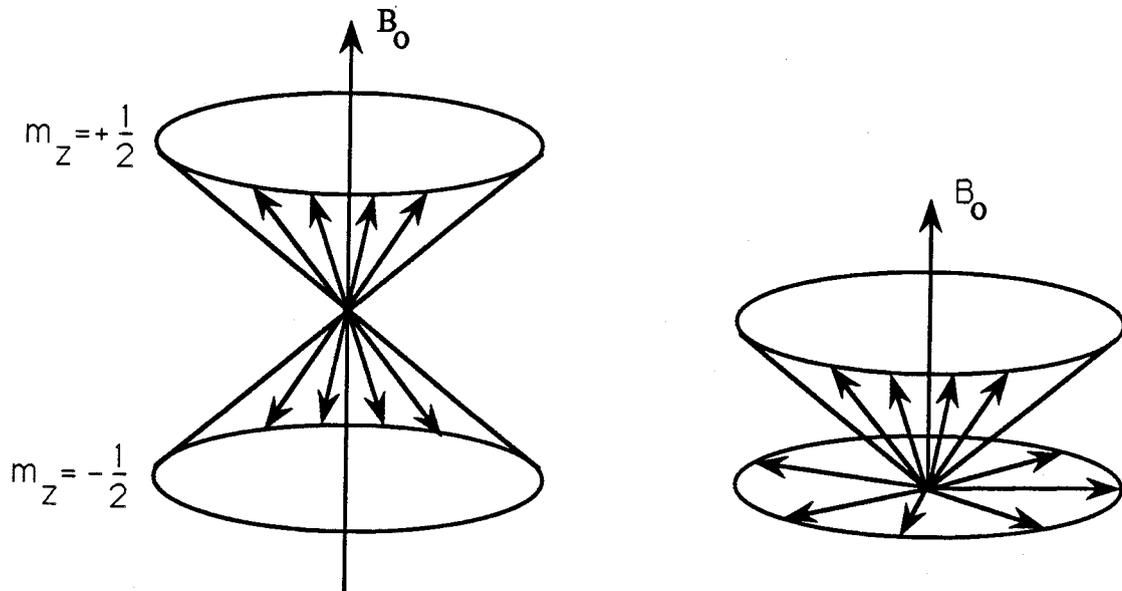


Figure II-2 : (a) Cônes de précession pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ et
(b) projection sur le plan perpendiculaire à B_0

En raison de la quantification des moments magnétiques, ceux-ci ne peuvent jamais être alignés avec \vec{B}_0 ($|m_z| < \sqrt{I(I+1)}$) et sont donc toujours situés sur $(2I+1)$ cones de précessions.

A l'équilibre, l'aimantation macroscopique \vec{M}_0 va alors pouvoir se décomposer de la façon suivante :

* En raison de l'excès de moments magnétiques individuels orientés dans le sens de \vec{B}_0 , il apparait une composante longitudinale de l'aimantation (M_z) parallèle à \vec{B}_0 .

* Les composantes transversales de $\vec{\mu}$ sont distribuées aléatoirement dans le plan (x o y) et leur résultante est donc nulle.

L'aimantation totale du système pourra, par conséquent, s'écrire :

$$\vec{M}_0 = \left(\sum_i \mu_z^i \right) \vec{k} \quad (\text{II-8})$$

On a supposé jusqu'à présent que les noyaux étaient isolés. En réalité, ils interagissent entre eux en créant des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent à \vec{B}_0 . Le système ne présente donc pas une seule fréquence de Larmor, mais une suite distribuée autour de ν_0 , provoquant ainsi un élargissement des raies de résonance.

C) Introduction d'un champ magnétique tournant \vec{B}_1

On a signalé auparavant la nécessité d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie. On applique pour cela un champ magnétique \vec{B}_1 tournant autour de \vec{B}_0 à $\nu \neq \nu_0$, dont l'effet est d'écarter de sa position d'équilibre l'aimantation \vec{M}_0 . En réalité, ce champ \vec{B}_1 est un champ oscillant longitudinal $2B_1 \cos 2\pi \nu t$ qui peut se décomposer en deux composantes tournant autour de \vec{B}_0 aux fréquences : $\pm\nu$, dont seule la composante tournant dans le même sens que l'aimantation est à prendre en compte.

L'aimantation \vec{M} qui en résulte a tendance à retourner vers sa valeur d'équilibre \vec{M}_0 sous l'effet des différents couplages des spins nucléaires soit entre eux soit avec le "réseau". Le terme "réseau" regroupe ici tous les degrés de liberté du système à l'exception de ceux concernant les spins eux-mêmes.

Ces deux types de couplage vont induire deux mécanismes de relaxation caractérisés (dans l'hypothèse de Bloch pour T_2) par les constantes de temps suivantes [1] :

- T_1 défini le retour à l'équilibre de la composante suivant \vec{B}_0 de l'aimantation. On l'appelle pour cela temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. Ce dernier terme est destiné à rappeler que le mécanisme de cette relaxation fait intervenir un échange d'énergie entre les spins et le réseau. Ce phénomène se traduit en effet par une variation de l'énergie Zeeman du système ($E_z = -M_z B_0$) et donc par un changement des populations des niveaux d'énergie. Ces dernières s'expriment à l'aide d'une statistique de Boltzman et sont de ce fait proportionnelles à $\exp \frac{-E_z}{kT}$.

- T_2 défini le retour des composantes transversales de \vec{M} vers leur valeur d'équilibre nulle. Ce temps de relaxation est appelé temps de relaxation transversal ou spin-spin. Un tel processus entropique s'effectue sans échange d'énergie avec le réseau. Dans les solides cette description par " T_2 " n'est pas très rigoureuse mais elle décrit cependant bien qualitativement l'annulation des composantes transversales à \vec{B}_0 .

Le champ radio fréquence \vec{B}_1 étant dépendant du temps, on a intérêt à exprimer l'équation différentielle décrivant l'évolution de l'aimantation \vec{M} dans le référentiel Ox'y'z tournant à la fréquence ν du champ \vec{B}_1 . Si, de plus, on introduit les deux phénomènes de relaxation qui viennent d'être cités, on obtient dans ce référentiel tournant :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_{\text{eff}} - \frac{M_x \vec{i}' + M_y \vec{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (\text{II-9})$$

$$\text{avec : } \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 - \frac{\omega}{\gamma} \vec{k} \quad (\text{II-10})$$

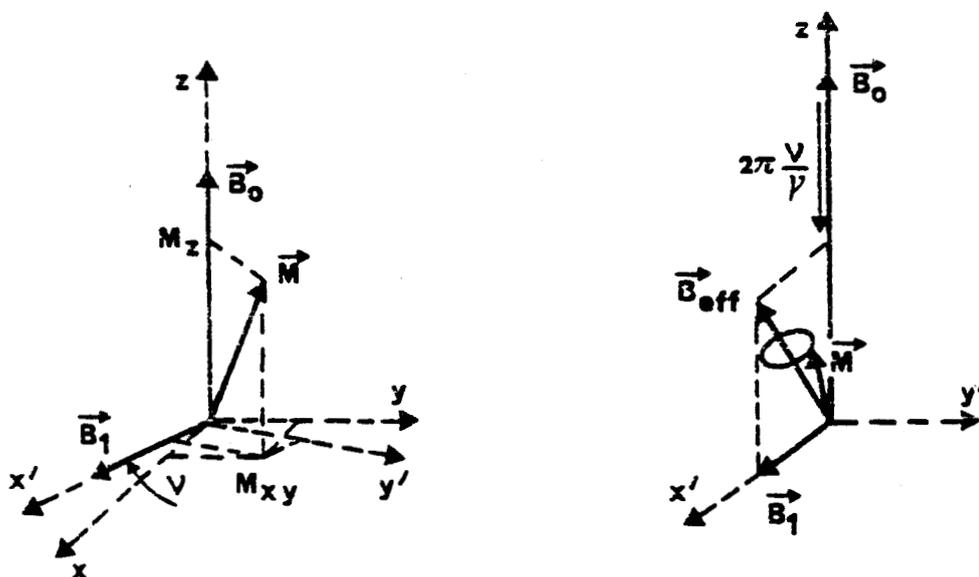


Figure II-3 : Référentiel tournant $Ox'y'z$ par rapport au repère du laboratoire $Oxyz$.

Le champ effectif \vec{B}_{eff} est la somme vectorielle des deux champs extérieurs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 et d'un champ fictif $-\frac{\omega}{\gamma}$ provenant de la rotation du système $Ox'y'z$ autour de \vec{B}_0 .

Dans le référentiel tournant, l'aimantation \vec{M} effectue un mouvement de précession autour de \vec{B}_{eff} avec une vitesse angulaire $\Omega = -\gamma B_{\text{eff}}$. Ceci si l'on néglige les phénomènes de relaxation comme dans le cas d'une impulsion RF très brève. La condition de résonance est satisfaite lorsque la fréquence du champ tournant (ν) est égale à la fréquence de Larmor (ν_0). Le champ effectif s'aligne alors suivant Ox' et l'aimantation bascule dans le plan $y'oz$ dans le cas d'une impulsion RF très brève.

D) La RMN en mode pulsé[2]

Il existe deux méthodes en RMN pour mesurer les raies de résonance. La première, appelée à "onde continue", consiste à faire varier lentement la fréquence ν du champ \vec{B}_1 afin de mesurer point par point la courbe de résonance

(une façon équivalente consiste à faire varier l'intensité de B_0). Cette méthode est délaissée de nos jours au profit de la RMN en mode pulsé. Cette technique s'effectue par une excitation simultanée de toute la largeur de la raie de résonance. Pour ce faire, on soumet l'échantillon à de très brèves irradiations de champ magnétique \vec{B}_1 radio-fréquence à ν_0 . Ce champ R.F. \vec{B}_1 , introduit perpendiculairement à \vec{B}_0 , est arrêté brutalement au bout d'une durée Δt très courte appelée : *durée d'impulsion*.

E) Le signal d'induction libre : F.I.D.

L'aimantation \vec{M} mise ainsi hors d'équilibre, y retourne (\vec{M}_0) sous l'effet des différents couplages. Un signal est enregistré dans une bobine située dans le plan xoy qui détecte donc, d'après la loi de Lenz, l'évolution temporelle de la composante transversale de l'aimantation. Ce signal est appelé signal d'induction libre soit encore **Free Induction Decay (FID)**.

Deux détections de phase synchronisées sur \vec{B}_1 permettent ensuite de séparer ce signal en deux composantes : une en phase $M_x(t)$ et une en quadrature de phase $M_y(t)$ avec \vec{B}_1 . Ces deux composantes correspondent, par transformée de Fourier aux spectres de dispersion et d'absorption de l'échantillon. En effet la transmittance d'un système est la transformée de Fourier de sa réponse impulsionnelle.

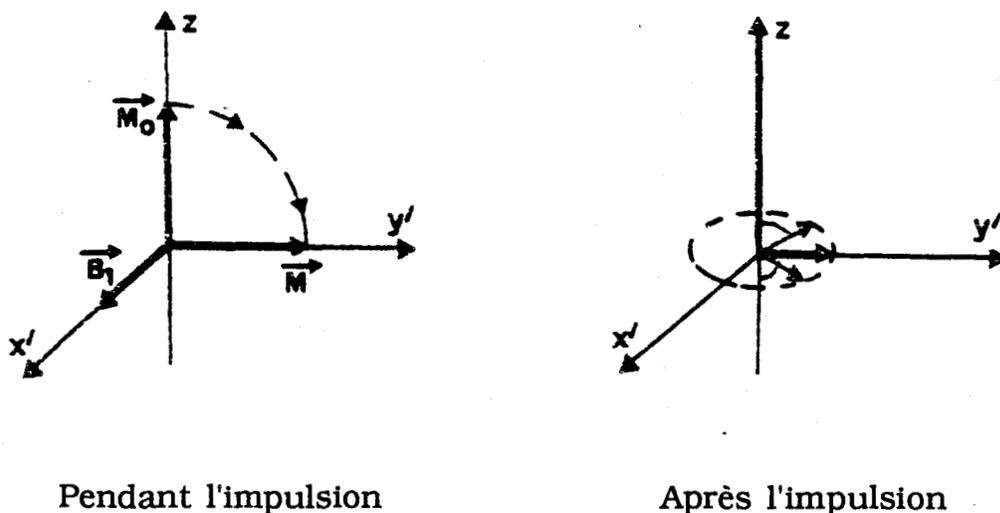


Figure II-4

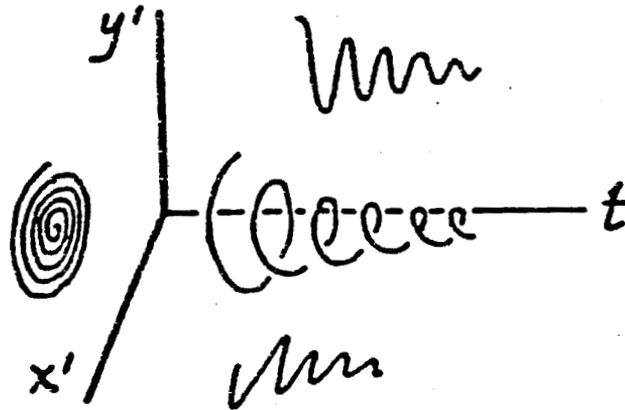


Figure II-4' : Retour à l'équilibre de l'aimantation transversale

F) Temps mort du FID

Les spectromètres présentent un "temps mort" (de l'ordre de $5\mu\text{s}$ en proton sur le CXP 100) pouvant se décomposer en deux parties :

- la moitié du temps d'impulsion, ce qui correspond à l'origine théorique du FID

- Le temps pendant lequel l'électronique de détection est aveuglée. Le signal dans la bobine passe en effet de plusieurs centaines de volts (impulsions) à quelques microvolts (FID).

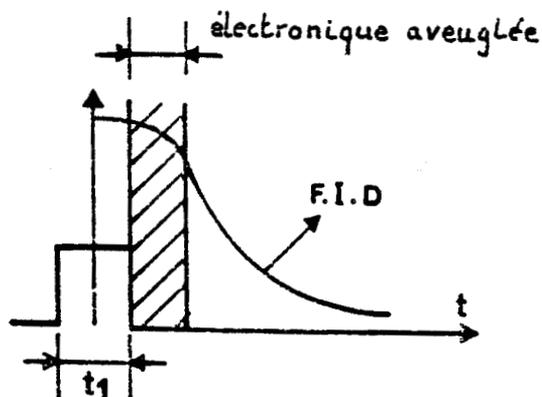


Figure II-5 : Acquisition d'un FID

Ce temps mort au début du FID correspond à une perte d'information temporelle qui se traduit par une distorsion de la raie de résonance. Si, pour certains noyaux dont le FID est très long, de tels problèmes ne représentent pas une gêne particulière, ils deviennent prépondérant à l'état solide et principalement dans l'étude des noyaux quadrupolaires dont le FID est extrêmement court.

II - LES INTERACTIONS EN RMN

A) Généralités [3]

Nous avons vu que la principale interaction présente lors d'une expérience de RMN était l'interaction Zeeman liée au couplage entre le champ magnétique statique \vec{B}_0 et le spin du noyau considéré.

Les autres interactions pouvant exister sont inhérentes au système de spins ainsi qu'aux champs internes présents dans l'échantillon.

On peut distinguer :

- Le déplacement chimique, dont l'origine provient du phénomène d'écrantage provoqué par les électrons autour du noyau. La fréquence de résonance d'un noyau dans la matière n'est pas la même que pour un noyau isolé. Il existe à cela deux raisons :

- * Sous l'influence de \vec{B}_0 les charges électroniques précèdent autour du noyau induisant un champ magnétique supplémentaire proportionnel à B_0 .

- * Le champ appliqué \vec{B}_0 a pour effet de déformer les couches électroniques en les polarisant. Ces couches ainsi polarisées produisent à l'emplacement du noyau un champ magnétique également proportionnel à B_0 .

Le champ global agissant sur le noyau est donc $(1 - \sigma)B_0$ où σ indépendant de B_0 représente le déplacement relatif de la fréquence de résonance, ne dépendant que de la distribution des électrons autour du noyau.

Le déplacement chimique est très sensible au changement d'environnement électronique du noyau, rendant son étude particulièrement attractive en analyse structurale pour les chimistes.

Il faut enfin noter que le déplacement chimique est en général très petit et s'exprime pour cela en partie par million (ppm). Les plus faibles valeurs (une quinzaine de ppm au maximum) correspondent à l'hydrogène qui possède l'environnement électronique le plus faible : 1 seul électron.

- L'interaction dipolaire entre deux spins nucléaires qui provient du fait qu'un moment magnétique crée au niveau de ses voisins un champ magnétique local qui s'ajoute à \vec{B}_0 . Ce terme d'interaction dépend donc des moments magnétiques des noyaux considérés et de la distance les séparant.

Cette dernière dépendance est en r^{-3} ce qui rend l'interaction dipolaire très sensible aux changements de distances internucléaires. Cela signifie aussi que seuls les noyaux premiers voisins peuvent interagir entre eux.

- L'interaction indirecte entre spins aussi connue sous le nom de couplage scalaire. Un moment magnétique $\vec{\mu}_1$ produit un champ magnétique qui déforme en les polarisant les couches électroniques des noyaux voisins. Les couches ainsi déformées produisent à l'emplacement d'un autre moment magnétique $\vec{\mu}_2$ un champ proportionnel à μ_1 .

- L'interaction quadrupolaire électrique qui, contrairement aux interactions citées précédemment, n'est pas d'origine magnétique. En général, la distribution de charges nucléaires n'a pas la symétrie sphérique ce qui nécessite de tenir compte des effets électriques. Ce type d'interaction, qui n'existe que pour les spins supérieurs à $\frac{1}{2}$ est lié au couplage du moment quadrupolaire électrique avec le gradient de champ électrique qu'il subit.

B - Description mathématique [4]

Toutes les interactions entre spins peuvent être représentées de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = \vec{X} \cdot \overset{\equiv}{\mathbf{A}} \cdot \vec{Y} = \sum_{ij} X_i \cdot A_{ij} \cdot Y_j \quad (\text{II-11})$$

où \vec{X} et \vec{Y} sont des vecteurs et $\overset{\equiv}{\mathbf{A}}$ un tenseur de rang deux.

Ainsi l'hamiltonien Zeeman qui exprime le couplage entre le champ \vec{B}_0 et le spin I s'écrit :

$$H_z = - \hbar \gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (\text{II - 12})$$

où $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ et \vec{I} est la matrice unité

Toutes les interactions précédentes (sauf celle quadrupolaire de quelques noyaux) sont faibles devant celle Zeeman de sorte qu'on peut les considérer comme des perturbations de H_z . On applique par conséquent une théorie de perturbations stationnaires afin de déterminer la correction d'énergie à apporter au système ainsi perturbé.

C - Déplacement chimique

Cet hamiltonien représente le couplage d'un spin I avec \vec{B}_0 au travers d'un tenseur d'écran $\vec{\sigma}$. Exprimé dans le référentiel du laboratoire, cet hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_\sigma = \gamma \hbar \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma} \vec{I} \quad (\text{II-13})$$

Si on applique la théorie de perturbation au premier ordre, on ne doit conserver que les termes commutant avec H_z . Ces termes qui forment ce qu'on appelle la partie séculaire de l'hamiltonien seront les seuls considérés par la suite. Les autres termes (non séculaires) induisent des transitions entre les niveaux d'énergie et sont donc responsables des phénomènes de relaxation (T_1). La partie séculaire de l'hamiltonien de déplacement chimique s'écrit :

$$\mathcal{H}_\sigma = \gamma \hbar B_0 \sigma_{zz} I_z = \gamma \hbar I_z B_0 (\sigma_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \sigma_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \sigma_{zz} \cos^2 \theta) \quad (\text{II-14})$$

$$= \gamma \hbar I_z B_0 \left(\sigma_{\text{iso}} + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2 \varphi] \right) \quad (\text{II-15})$$

σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} représentent les termes diagonaux du tenseur $\vec{\sigma}$ exprimés dans son système d'axes propres.

σ_{iso} correspond au déplacement chimique isotrope et est égal à 1/3 de la trace de $\bar{\sigma}$:

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}} + \sigma_{\text{zz}}) \quad (\text{II-16})$$

δ est l'anisotropie de déplacement chimique et η un paramètre d'assymétrie compris entre 0 et 1 :

$$\delta = \sigma_{\text{zz}} - \sigma_{\text{iso}} \quad (\text{II-17})$$

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{xx}} - \sigma_{\text{yy}}}{\delta} \quad (\text{II-18})$$

Les angles polaires θ et φ décrivent \vec{B}_0 dans le système d'axes principaux de $\bar{\sigma}$. En présence de mouvements isotropes, comme dans les liquides, on a $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle \cos 2\varphi \rangle = 0$. La fréquence de résonance est alors déterminée par σ_{iso} et indépendante de θ et φ .

Dans un échantillon de poudre, toutes les valeurs de θ et φ sont équiprobables, et les raies de résonance prennent alors les formes représentées par la figure (II-6).

D - Interaction dipolaire

L'hamiltonien dipolaire associé à l'interaction magnétique entre les moments magnétiques de spin nucléaire \vec{I} et \vec{S} est donné par le terme de couplage dipole-dipole :

$$\mathcal{H}_D = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{kl}^3} \left(\vec{I}^{\rightarrow k} \cdot \vec{S}^{\rightarrow L} - 3 \frac{(\vec{I}^{\rightarrow k} \cdot \vec{r}_{kl})(\vec{S}^{\rightarrow L} \cdot \vec{r}_{kl})}{r_{kl}^2} \right) \quad (\text{II-19})$$

\mathcal{H}_D peut s'écrire sous la forme d'une somme de 6 termes dont deux seulement commutent avec \mathcal{H}_Z . Ce sont :

$$A = \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{kl}^3} \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) I_z^k S_z^L \quad (\text{II-20})$$

$$B = -\frac{1}{4} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{kl}^3} \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_+^k S_-^L + I_-^k S_+^L) \quad (\text{II-21})$$

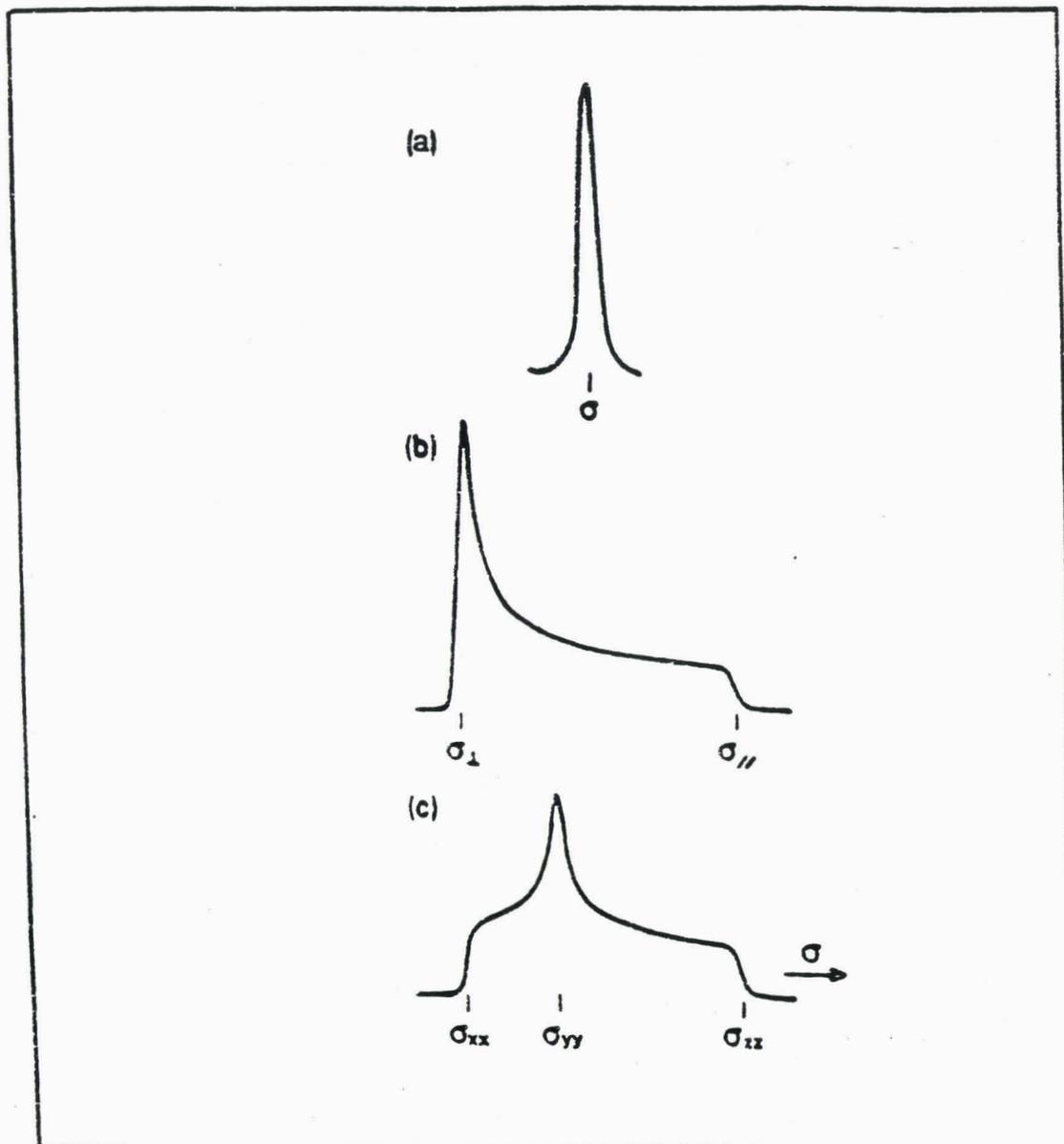


Figure II-6 : Exemple de spectre de poudre dont la forme est due à une interaction de déplacement chimique dans le cas d'un site de symétrie : a) cubique, b) axiale, c) plus basse.

où $I_{\pm} = I_x \pm I_y$ et où θ représente l'angle entre \vec{r}_{kl} et \vec{B}_0

Le terme A décrit l'effet du champ local créé par les noyaux voisins. Le terme B permet un renversement simultané et en sens inverse de deux spins voisins. Ce terme, souvent appelé "Flip-Flop", n'est séculaire que lorsque les noyaux k et l sont identiques. Ce terme donne alors lieu au phénomène de diffusion de spin qui transporte l'aimantation nucléaire à travers l'échantillon sans déplacement de matière.

L'interaction dipolaire n'a pas d'effet dans les liquides sur les formes de raie puisqu'alors, les 2 termes séculaires A et B s'annulent en raison de l'égalité $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0$. Dans les solides, suivant que l'on a affaire à un couplage hétéro ou homo-nucléaire, \mathcal{H}_D sera égal à A ou A+B.

E) Interaction indirecte spin-spin

Un tel couplage est équivalent à une interaction bilinéaire entre deux moments magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ et est indépendant de l'intensité de \vec{B}_0 . L'hamiltonien qui lui est associé, pour deux spins $\vec{I}^{\rightarrow K}$ et $\vec{S}^{\rightarrow L}$ s'écrit :

$$H_J = \vec{I}^{\rightarrow K} \cdot \overset{=}{\mathbf{J}}_{KL} \cdot \vec{S}^{\rightarrow L} \quad (\text{II-22})$$

$\overset{=}{\mathbf{J}}_{KL}$ est le tenseur de couplage spin-spin dont les éléments petits sont très difficiles à déterminer. C'est pourquoi on utilise l'hypothèse de mouvements rapides de réorientation ce qui réduit le tenseur $\overset{=}{\mathbf{J}}_{KL}$ au scalaire J. On obtient alors:

$$H_J = J \vec{I}^{\rightarrow K} \cdot \vec{S}^{\rightarrow L} \quad (\text{II-23})$$

On peut noter que cette forme est identique à l'expression de l'hamiltonien dipolaire hétéronucléaire (eq. II-20).

F) Interaction quadrupolaire électrique [5]

Classiquement, l'énergie d'interaction E d'un noyau possédant une distribution de charge de densité ρ dans un potentiel V s'écrit :

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (\text{II-24})$$

En développant le potentiel $V(\vec{r})$ en série de Taylor, on obtient une décomposition en multipôles de ce dernier, soit :

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \int \rho(r) d\tau + \frac{\vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \int \rho(r) r dr + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(\int \rho(r) r_{\alpha} r_{\beta} dr \right) \frac{3r_{\alpha} r_{\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} + \dots \quad (\text{II-25})$$

Le premier terme de ce développement correspond au moment d'ordre zéro qui représente la charge du noyau. Ce terme n'intervient pas en RMN.

Dans le second terme apparaît le moment dipolaire électrique qui s'annule pour le noyau en raison de sa symétrie sphérique.

Le troisième terme représente le moment quadrupolaire électrique :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int \rho(r) r_{\alpha} r_{\beta} dr \quad (\text{II-26})$$

Les $Q_{\alpha\beta}$ forment les neuf composantes du tenseur de rang 2 : \bar{Q} . L'énergie d'interaction entre le moment quadrupolaire électrique et le gradient de champ électrique va s'écrire :

$$E = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} Q_{ij} \quad (\text{II-27})$$

(la dérivée seconde du potentiel représente bien un gradient de champ électrique). Il est toujours possible d'exprimer le tenseur \bar{V} sous une forme diagonale dans son système d'axes propres :

$$\bar{V} = eq \begin{vmatrix} \frac{\eta_Q - 1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\eta_Q - 1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{II-28})$$

En raison de la loi de Laplace, \bar{V} est un tenseur de trace nulle, n'étant plus alors caractérisé que par les deux paramètres suivant :

$$\begin{aligned} e_q &= V_{zz} \\ \eta_Q &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \quad (\text{II-29})$$

η_Q est un paramètre d'assymétrie compris entre 0 et 1 et la convention $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ est utilisée.

Le théorème de Wigner-Eckart (où théorème de projection) permet de quantifier l'hamiltonien quadrupolaire.

Dans le référentiel d'axes propres (PAS) du gradient de champ électrique il prend la forme :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q \hbar}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta_Q(I_x^2 - I_y^2)] \quad (\text{II-30})$$

La partie séculaire de \mathcal{H}_Q s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q \hbar}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \quad (\text{II-31})$$

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

$$Q = \int (3z^2 - r^2) \rho(r) dr \quad (\text{II-32})$$

Ceci permet de définir deux paramètres : la fréquence (ν_Q) et la constante (C_Q) quadrupolaires :

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad \text{où} \quad C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (\text{II-33})$$

Il est très important de noter que de nombreuses définitions différentes de ν_Q existent, alors que celle de C_Q est unique. L'influence au premier ainsi qu'au second ordre de l'interaction quadrupolaire peut se schématiser de la façon suivante :

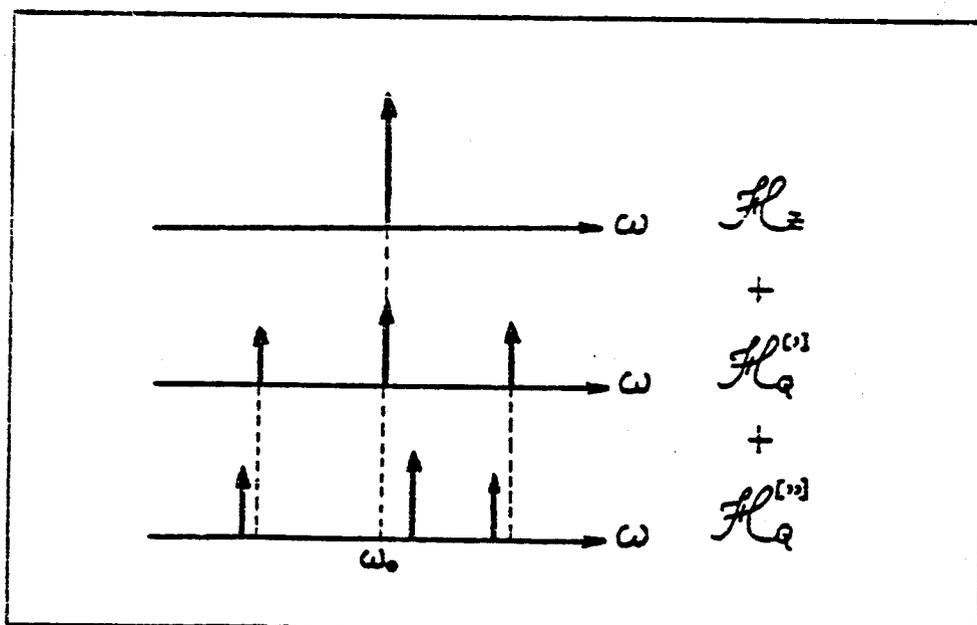
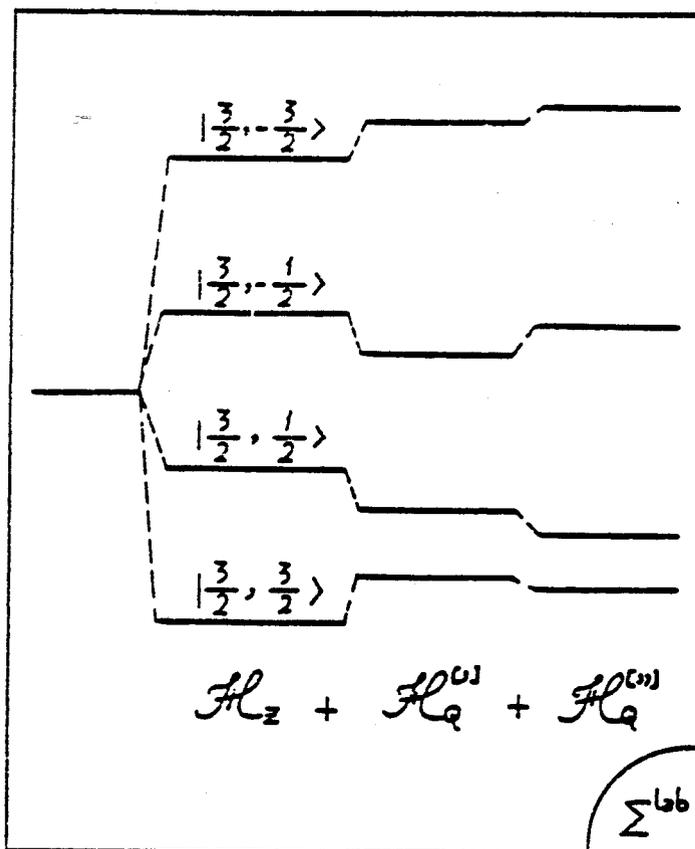


Fig II-7 : Niveaux d'énergie et spectre pour un spin $I = \frac{3}{2}$ et un monocristal.

Sans interaction quadrupolaire, l'écart entre les différents niveaux d'énergie est identique. Il n'apparaît donc qu'une raie de résonance à ω_0 .

La correction à apporter en présence de termes quadrupolaires est nulle au 1^{er} ordre pour la transition centrale, nécessitant alors de déterminer l'influence des termes au second ordre.

Au second ordre, toutes les fréquences de transition sont modifiées.

CHAPITRE III
LA METHODE DES ECHOS
EN RMN

- I - "ECHOS DE SPIN" ou "ECHOS LIQUIDES"
- II - "ECHOS QUADRUPOLAIRES" ou "ECHOS SOLIDES"

I - "ECHOS DE SPIN" ou "ECHOS LIQUIDES [6]

A la suite d'une impulsion R.F. suivant Ox' , l'aimantation macroscopique totale du système bascule d'un angle $\frac{\pi}{2}$ dans le plan $y'oz$ pour se retrouver alignée avec l'axe Oy' . Cette aimantation macroscopique est la somme de toutes les aimantations microscopiques des différents noyaux présents dans l'échantillon, chacun possédant sa propre fréquence de Larmor.

En raison des inhomogénéités du champs statique \vec{B}_0 et des champs locaux provoqués par les diverses interactions présentes dans le système, les aimantations microscopiques vont ensuite se déphaser les unes par rapport aux autres dans le plan $x'oy'$.

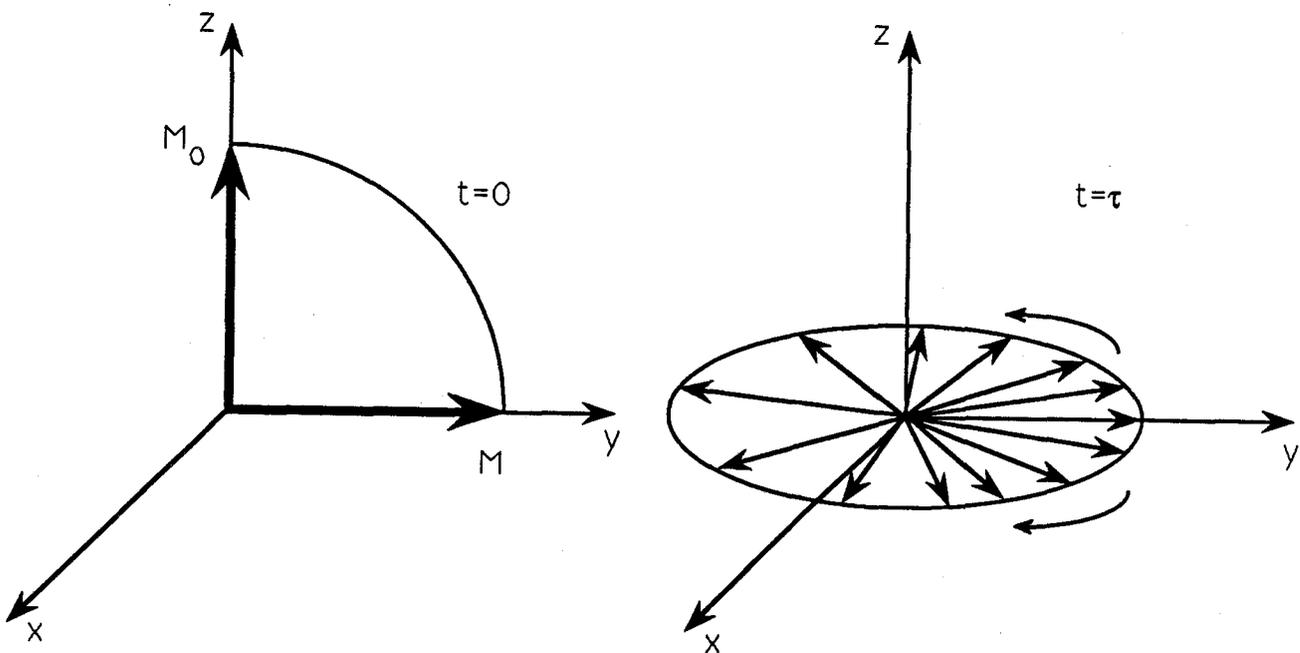


Figure III-1 : Mouvement des vecteurs aimantation dans le référentiel tournant à la pulsation ω , (a) pendant et (b) après l'impulsion.

Ce déphasage provoque une décroissance de l'aimantation transversale caractérisée par le temps de relaxation T_2^* différent du temps de relaxation spin-spin T_2 que l'on observerait en présence d'un champ \vec{B}_0 parfaitement homogène : $T_2^* < T_2$.

Si, après un temps d'attente τ , on applique une seconde impulsion de π suivant oy' , les déphasages par rapport à Oy' des aimantations microscopiques sont changées de signe. Les aimantations microscopiques en avance par rapport à Oy' deviennent en retard et réciproquement.

Ces déphasages décroissent ensuite car une aimantation microscopique en retard juste après la seconde impulsion tourne cependant plus rapidement que Oy' . Ces déphasages s'annulent donc tous à $t=2\tau$: on a alors recréé la cohérence de phase existant initialement à $t = 0$.

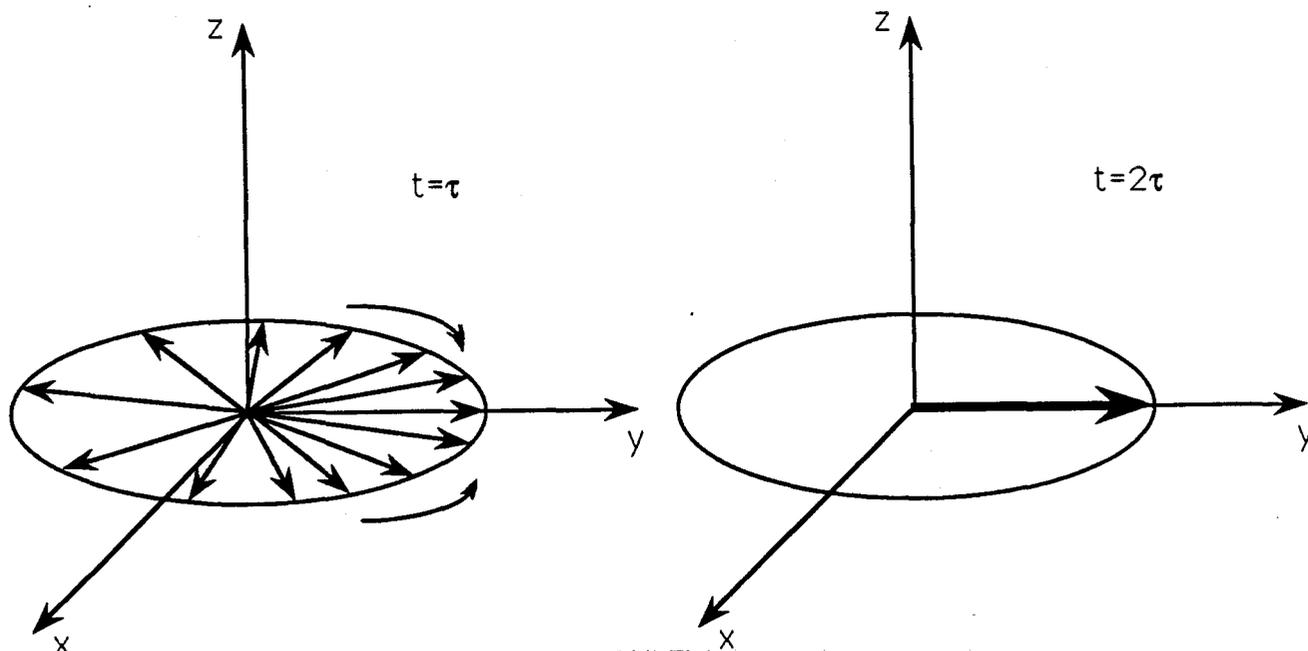


Fig III-2 : Refocalisation des aimantations.

Par cette méthode, on a pu annuler l'effet des inhomogénéités de \vec{B}_0 , seuls intervenant par une atténuation de l'amplitude de l'écho les déphasages irréversibles liés aux interactions spin-spin (T_2).

La méthode des échos de spin présente deux grands intérêts :

* Une mesure directe du temps de relaxation transversal donnerait pour résultat T_2^* et non la valeur attendue T_2 , cela en raison des inhomogénéités de \vec{B}_0 . En revanche, T_2 peut-être déterminé à partir de la décroissance de l'amplitude des échos proportionnelle à $\exp \frac{-2\tau}{T_2}$.

Dans ce but, on utilise la séquence d'impulsion suivante :

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - [\tau - (\pi)_y - \tau - \text{écho}]_n \quad (\text{III-1})$$

Cette méthode, qui permet d'étudier la diffusion de spin, a été beaucoup utilisée dans l'analyse des liquides sur les anciens spectromètres à électroaimants. Dans ce cas les valeurs de T_2^* étaient souvent plusieurs dizaines de fois plus courtes que celles de T_2 . Ce n'est plus le cas actuellement avec les spectromètres modernes à aimant supraconducteur où l'inhomogénéité de \vec{B}_0 est pratiquement annulée.

L'utilisation de tels appareils justifie donc la seconde appellation de cette méthode : "échos liquides".

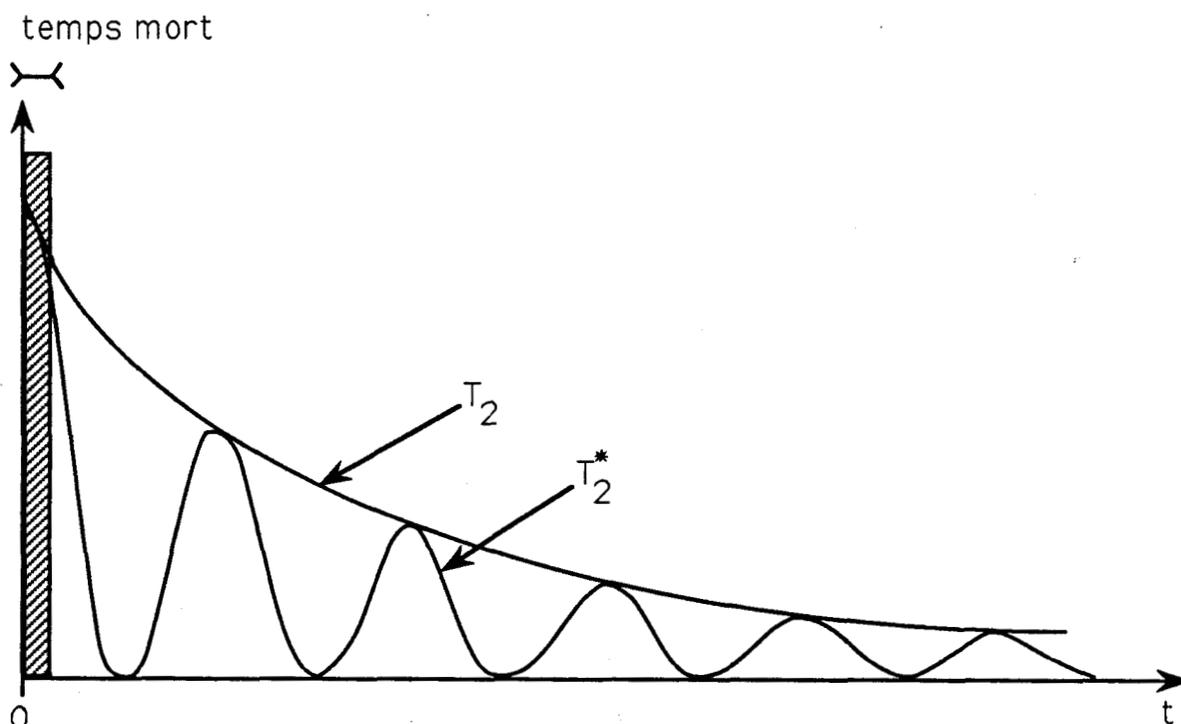


Figure III-3 : La courbe donnant T_2 est l'enveloppe obtenue avec les sommets des échos correspondant à des valeurs de τ variables.

* D'autre part, si on enregistre le FID au bout du temps 2τ , on obtient un signal identique à celui détectable immédiatement après la première impulsion, ce qui est impossible de par l'existence d'un temps mort. Si cette perte d'information à l'origine du FID ne présente aucun problème pour la RMN de l'état liquide, elle représente souvent un obstacle majeur pour la RMN de l'état solide.

Dans le premier cas, les raies sont très étroites (quelques Hz au maximum) alors que celles observées à l'état solide sont souvent très larges et peuvent même dépasser plusieurs centaines de KHz pour des noyaux quadrupolaires. La durée du FID étant inversement proportionnelle à la largeur du spectre, le signal temporel ne dépasse pas quelques microsecondes pour des noyaux quadrupolaires à l'état solide, rendant toute perte d'information après l'impulsion cruciale et provoquant ainsi d'importantes déformations des raies. Afin de remédier à ces problèmes, on utilise des séquences d'impulsions donnant naissance à des échos. La détection du signal de l'écho permet alors de faire abstraction de l'existence du temps mort initial. Ces séquences, identiques d'un point de vue formel à celles des échos de spin, diffèrent en revanche sur le fond quant à leur traitement mathématique. On les appelle séquences "d'échos quadrupolaires" ou "d'échos solides".

II - "ECHOS QUADRUPOLAIRES" ou "ECHOS SOLIDES" [7]

La différence de comportement d'un système de spins lors d'une expérience d'échos quadrupolaires est inhérente à la nature même des noyaux considérés.

En effet, si il est possible de décrire l'évolution du spin $\frac{1}{2}$ par l'évolution du vecteur aimantation qui peut lui être associé (chap. IV-II-5), une telle représentation classique n'est plus possible pour des noyaux quadrupolaires possédant plusieurs transitions et dans ce cas, seul un traitement quantique se révèle approprié.

Cela nécessite toutefois d'introduire un certain nombre de définitions n'ayant pas leur place dans ce chapitre. C'est pourquoi, il faudra se reporter aux chapitres ultérieurs afin d'avoir la démonstration des résultats qui seront présentés ici très rapidement.

La séquence d'échos quadrupolaires peut se schématiser de la façon suivante :

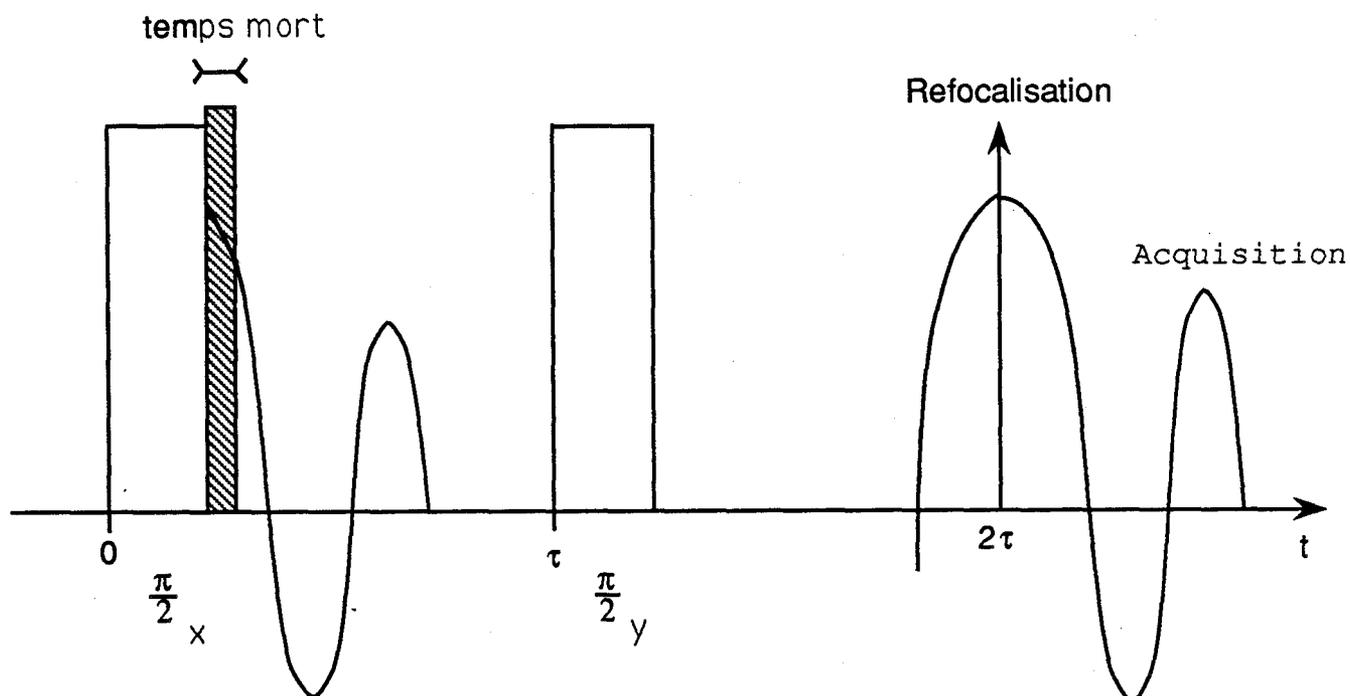


Figure III-4 : Refocalisation du F.I.D. lors d'une séquence d'échos quadrupolaires.

On suppose en général que l'impulsion R.F est suffisamment puissante pour que toute autre interaction puisse être négligée pendant son application (hypothèse de l'ampli parfait).

Pendant les temps d'attente τ suivant chaque impulsion, le système ne sera soumis qu'à la seule action de l'interaction quadrupolaire.

Dans de telles conditions, il est possible de montrer que les spins refocalisent à l'instant 2τ .

Si on enregistre le signal à partir de ce moment, on évite alors les temps morts expérimentaux existant à $t=0$ et $t=\tau$.

Il faut toutefois signaler que si l'ampli n'est plus supposé parfait, l'interaction quadrupolaire ne peut plus être négligée pendant l'application de l'impulsion, la refocalisation du système ne se produit plus exactement en 2τ mais en des instants ultérieurs que l'on déterminera par la suite.

CHAPITRE IV

OUTILS MATHÉMATIQUES EN RMN

I - INTRODUCTION

II - L'OPERATEUR DENSITE : $\rho(t)$

- A) Généralités
- B) Evolution de $\rho(t)$ sous l'action de H
- C) $\rho(o)$ à l'équilibre
- D) Choix d'une base d'opérateurs
- E) Spin 1/2
- F) Spin 1
- G) Spin 3/2

III - RELATION ENTRE $\rho(t)$ ET L'EXPERIENCE

- A) Signaux expérimentaux
- B) Méthodes de détection

I - INTRODUCTION

La représentation la plus fréquente de l'évolution d'un système, lors d'une expérience de RMN pulsée, consiste en l'étude du comportement d'un vecteur aimantation dans le référentiel tournant. Une telle description peut en effet s'appliquer aux noyaux (^1H , ^{19}F) qui, par le passé, ont été les plus étudiés, cela en raison de l'impossibilité technique qu'il y avait de pouvoir s'intéresser à d'autres noyaux.

Le fluor et l'hydrogène possèdent en effet un spin $I = 1/2$ et les équations de Bloch sont relativement bien adaptées à leur étude.

Toutefois, dès que l'on se trouve en présence de spins supérieurs à $\frac{1}{2}$ ou interagissant entre eux, il est nécessaire d'avoir recours au formalisme de la mécanique quantique.

II - L'OPERATEUR DENSITE : $\rho(t)$ [8]

A) Généralités

La façon la plus courante de décrire un système quantique et donc d'en connaître les propriétés, consiste à se placer dans l'espace des états \mathcal{H}_n et d'utiliser les opérateurs hermitiques agissant sur cet espace.

L'état du système peut alors être décrit par l'opérateur densité qui est :

- hermitique
- de trace unité
- semi défini positif

Pour un état pur, où tous les spins du système sont dans le même état, l'opérateur densité peut s'exprimer comme le produit du ket $|\Psi(t)\rangle$ par le bra $\langle\Psi(t)|$:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle \langle\Psi(t)| \quad (\text{IV-1})$$

où le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ à l'instant t est une combinaison linéaire des n vecteurs propres $|i\rangle$ constituant une base orthonormée de l'espace de Hilbert \mathcal{H}_n :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n C_i(t) |i\rangle \quad (\text{IV-2})$$

Pour un système dans cet état, la valeur attendue $\langle Q \rangle$ d'une observable quelconque Q est donnée par :

$$\langle Q \rangle = \langle \psi(t) | Q | \psi(t) \rangle = \text{Tr} (Q \rho(t)) \quad (\text{IV-3})$$

Cette trace peut être évaluée dans n'importe quelle base puisqu'elle en est indépendante.

La relation (IV-3) permet de déterminer les signaux observés lors d'une expérience de RMN, ceci à partir du moment où l'on connaît parfaitement $\rho(t)$.

Toute observable appartenant à l'espace \mathcal{H}_n peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de $(n-1)$ observables de trace nulle et de l'opérateur identité Id.

L'ensemble des opérateurs hermitiques de trace nulle agissant sur \mathcal{H}_n forme une représentation par opérateur de l'algèbre de Lie $\text{su}(n)$ [9]. Cette algèbre de Lie est de dimension n^2-1 et il n'existe donc que n^2-1 observables de traces nulles linéairement indépendantes.

Ces n^2-1 observables forment alors une base d'un espace ξ_r et tout autre opérateur appartenant à cet espace pourra être obtenu par combinaison linéaire des n^2-1 observables de la base.

On introduit donc une base orthonormée $\{Q_J\}$ ($J=1$ à n^2-1), dans l'espace des observables ξ_r , définie par [10]:

$$\text{Tr}(Q_J) = 0 \quad \text{Tr}(Q_J Q_K) = \delta_{JK} \quad (\text{IV-4})$$

L'ensemble de ces opérateurs forme une représentation n -dimensionnelle de $\text{su}(n)$. Comme toute observable de \mathcal{H}_n peut s'exprimer à l'aide de l'opérateur Id et des n^2-1 opérateurs hermitiques de trace nulle qui viennent d'être décrits, le système pourra alors être défini à l'aide de n^2 observables et l'opérateur densité s'exprimera alors comme une combinaison linéaire de ces n^2 opérateurs :

$$\rho = \frac{1}{n} \left[\sum_{J=1}^{n^2-1} P_J Q_J + \text{Id} \right] = \frac{1}{n} (\vec{P} \vec{Q} + \text{Id}) \quad (\text{IV-5})$$

où les coefficients P_J sont déterminés de la façon suivante :

$$P_J = n \text{Tr}(Q_J \rho) \quad (\text{IV-6})$$

\vec{P} est un vecteur défini dans un espace euclidien de dimension n^2-1 . On l'appelle vecteur de cohérence. On verra par la suite l'importance et la signification physique qui sont rattachées à un tel vecteur.

B) Evolution de $\rho(t)$ sous l'action de H

Dans le formalisme de la mécanique quantique, l'évolution d'un système est décrite à l'aide d'un opérateur hamiltonien H. La connaissance de l'état du système à différents instants passe donc par l'étude de l'évolution de l'opérateur densité sous l'effet de l'hamiltonien agissant sur le système.

L'équation d'évolution de l'opérateur densité s'obtient de façon générale à partir de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (\text{IV-7})$$

En présence de l'hamiltonien H, l'évolution du système peut aussi être étudiée en introduisant l'opérateur unitaire U appelé opérateur d'évolution.

Cet opérateur va transformer tout observable A (ou ρ) en une observable A' (ou ρ') telle que :

$$A' = UAU^+ \quad ; \quad \rho' = U\rho U^+ \quad (\text{IV-8})$$

Pour un système conservatif l'hamiltonien est indépendant du temps et l'opérateur d'évolution s'écrit sous la forme générale suivante :

$$U(t-t_0) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} H(t-t_0)\right) \quad (\text{IV-9})$$

Si on souhaite connaître l'état du système à l'instant t connaissant sa forme initiale grâce à $\rho_0 = \rho(t=0)$, il faudra dans ce cas déterminer :

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} Ht\right) \rho_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) \quad (\text{IV-10})$$

Par la suite, on travaillera en unité \hbar de façon à alléger les notations.

L'équation (IV-10) ne peut se résoudre qu'en diagonalisant l'hamiltonien H (littéralement ou numériquement) sauf dans le cas où il est possible d'utiliser la propriété suivante entre observables [12] :

Si 3 observables P, Q et R vérifient entre elles les relations de commutation suivantes :

$$i[P, Q] = nR \quad i[R, Q] = -nP$$

Alors, sous l'action d'un hamiltonien θQ on aura :

$$e^{-i\theta Q} P e^{i\theta Q} = P \cos n\theta + R \sin n\theta \quad (\text{IV-11})$$

$$e^{-i\theta Q} R e^{i\theta Q} = R \cos n\theta - P \sin n\theta$$

Il est possible de représenter symboliquement une telle évolution par une rotation de ces observables dans ce plan "P - R"

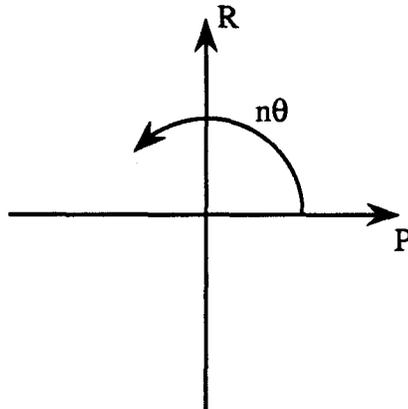


Figure IV-1

C) $\rho(0)$ à l'équilibre

La mécanique statistique nous montre que l'état d'un système à la température T est représenté par une superposition incohérente d'états propres d'énergie E_m avec un "poid" proportionnel au facteur de distribution de Boltzmann $\exp \frac{-E_m}{kT}$. La somme des poids devant être égale à 1, celui de chaque état est donc égal au facteur $\exp \frac{-E_m}{kT}$ divisé par la fonction de partition du système $Z(t) = \sum_m \exp \frac{-E_m}{kT}$.

La matrice densité décrivant l'état d'équilibre du système de spins peut donc s'écrire :

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} e^{\frac{-H}{kT}} \quad \text{avec } Z = \text{Tr}(e^{\frac{-H}{kT}}) \quad (\text{IV-12})$$

où H représente l'hamiltonien total agissant sur le système et k la constante de Boltzmann.

Les énergies impliquées en RMN correspondent à des températures inférieures à 1 Kelvin et l'approximation des hautes températures ($H \ll kT$) peut ainsi être utilisée. L'opérateur densité à l'équilibre pourra donc être développé de la façon suivante :

$$\rho_0 \approx \frac{1}{\text{Tr}(\text{Id})} \left(\text{Id} - \frac{H}{kT} \right) \quad (\text{IV-13})$$

Avec les spectromètres à très hauts champs magnétiques actuels, on peut raisonnablement considérer que c'est surtout le terme d'énergie Zeeman qui va définir la distribution en énergie des populations. On peut alors écrire :

$$\rho_0 = \frac{1}{n} \left(\text{Id} + \frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z \right) \quad (\text{IV-14})$$

Omettant le terme constant Id ne participant pas à l'évolution du système, l'opérateur densité initial à l'équilibre est donc proportionnel à I_z .

Par la suite, nous supposons donc qu'à l'équilibre, tous les spins sont alignés suivant O_z :

$$\rho_0 = \rho(t=0) = I_z \quad (\text{IV-15})$$

D) Choix d'une base d'opérateurs

Il est évident qu'une telle base est loin d'être unique, toutefois deux critères (compatibles ou non) vont guider notre choix :

D'une part, on a toujours intérêt à utiliser des opérateurs possédant entre eux des relations de commutation simples, si possible du type de l'équation (IV-11).

D'autre part, il est toujours préférable, pour traiter un problème physique, d'exprimer l'opérateur densité en fonction des observables décrivant le système. En RMN, ces observables rattachées à des grandeurs physiques sont essentiellement les opérateurs associés soit aux trois composantes du moment cinétique intrinsèque (I_x, I_y, I_z), soit aux opérateurs décrivant les interactions agissant sur le système (champ radio-fréquence, CSA,...).

Dans le cas d'une expérience d'écho solide sur un spin $> \frac{1}{2}$, il sera donc intéressant d'inclure dans la base d'opérateurs l'observable associée à la partie séculaire (commutant avec H_z) du terme d'interaction quadrupolaire électrique.

Suivant la valeur du spin analysé, ces deux critères sont compatibles ($I = \frac{1}{2}$ ou 1) ou non ($I > 1$). Dans ce dernier cas, on privilégie le premier critère (afin de pouvoir appliquer l'équation (IV-11)) et on utilise une base d'opérateurs moins "physiques" grâce au concept mathématique du spin fictif $\frac{1}{2}$ [13].

Pour un système de spins à n états, on doit alors introduire n^2-1 opérateurs de spin fictif $\frac{1}{2}$, de traces nulles et linéairement indépendants, représentés par des matrices hermitiques $n \times n$.

Toute matrice hermitique pourra alors s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de ces n^2-1 opérateurs de spin fictif.

Pour chaque pair d'états propres différents $|r\rangle$ et $|s\rangle$, on définit trois opérateurs I_i^{rs} ($i=x, y, z$) représentés de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \langle k | I_x^{rs} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{kr} \delta_{js} + \delta_{ks} \delta_{jr}) \\ \langle k | I_y^{rs} | j \rangle &= \frac{i}{2} (\delta_{ks} \delta_{jr} - \delta_{kr} \delta_{js}) \\ \langle k | I_z^{rs} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{kr} \delta_{jr} - \delta_{ks} \delta_{js}) \end{aligned} \quad (IV-16)$$

de ces trois relations on déduit les opérateurs associés aux transitions inverses $s \rightarrow r$:

$$\begin{aligned} I_x^{sr} &= I_x^{rs} \\ I_y^{sr} &= -I_y^{rs} \\ I_z^{sr} &= -I_z^{rs} \end{aligned} \quad (IV-17)$$

Ces opérateurs possèdent entre eux les règles classiques de commutation entre les différentes composantes de l'opérateur de spin \vec{I} :

$$[I_\alpha^{rs}, I_\beta^{rs}] = i I_\gamma^{rs} \quad (IV-18)$$

où (α, β, γ) est une permutation circulaire de (x, y, z) .

D'autre part, en raison de leur définition, il est possible de déduire un certain nombre de relations de commutations autres que celles citées précédemment.

Pour $r \neq s$ on a :

$$\begin{aligned} [I_x^{rt}, I_x^{st}] &= [I_y^{rt}, I_y^{st}] = \frac{i}{2} I_y^{rs} \\ [I_z^{rt}, I_z^{st}] &= 0 \\ [I_x^{rt}, I_y^{st}] &= \frac{i}{2} I_x^{rs} \\ [I_x^{rt}, I_z^{st}] &= -\frac{i}{2} I_y^{rt} \\ [I_y^{rt}, I_z^{st}] &= \frac{i}{2} I_x^{rt} \end{aligned} \quad (IV-19)$$

Enfin, tous les opérateurs n'ayant pas un seul état en commun, commutent :

$$\left[I_{\alpha}^{rs}, I_{\beta}^{tu} \right] = 0 \quad (\text{IV-20})$$

Il faut remarquer que les composantes suivant z ne sont pas linéairement indépendantes mais possèdent entre elles la relation :

$$I_z^{rs} + I_z^{st} + I_z^{tr} = 0 \quad (\text{IV-21})$$

D'autres choix de base sont encore envisageables (ex : Hioe et Eberly [11]) mais ce sont presque toujours les deux précédentes qui sont utilisées.

E) Spin $\frac{1}{2}$

Pour de tels noyaux, les seules interactions existant sont celles dipolaires et scalaires ainsi que le déplacement chimique. Les hamiltoniens qui leur sont associés sont des formes linéaires des opérateurs de spin. On écrira donc l'opérateur densité comme une combinaison linéaire des opérateurs I_x , I_y , I_z et de l'identité.

L'expression matricielle des opérateurs de spin est obtenue par la détermination des éléments de matrice des observables :

$$I_z | I, m_I \rangle = m_I | I, m_I \rangle \quad (\text{IV-22})$$

$$I_{\pm} | I, m_I \rangle = \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)} | I, m_I \pm 1 \rangle$$

avec :

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y \quad (\text{IV-23})$$

Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$, aux trois observables I_x , I_y et I_z sont donc associées les trois matrices de Pauli :

$$\begin{aligned}
 I_z &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \\
 I_y &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \\
 I_x &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{IV-24}$$

Avec les relations de commutation suivantes :

$[I_p, I_q] = i I_r$ où $p, q, r = x, y, z$ ou toute permutation circulaire de ces indices.

L'opérateur densité peut alors s'écrire :

$$\rho(t) = \alpha Id + x(t)I_x + y(t)I_y + z(t)I_z
 \tag{IV-25}$$

Le vecteur de cohérence possède trois composantes : $x(t), y(t), z(t)$ et peut donc être représenté dans l'espace tridimensionnel par un vecteur proportionnel à l'aimantation $\vec{M}(t)$.

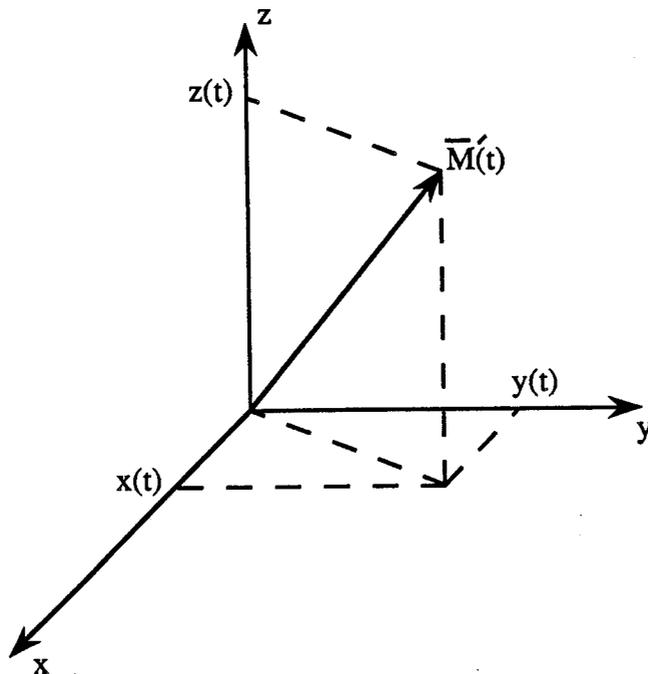


Fig IV-2 : pour un spin $\frac{1}{2}$ isolé, l'opérateur densité peut s'écrire

$\rho(t) = x(t)I_x + y(t)I_y + z(t)I_z$ (en ignorant le terme constant αId) et peut alors être représenté par un vecteur $\vec{M}'(t)$ proportionnel à $\vec{M}(t)$.

L'évolution du système peut alors être étudiée en suivant soit l'évolution quantique de $\rho(t)$, soit celle classique de l'aimantation $\vec{M}(t)$.

F) Spin 1

Pour un tel noyau, les matrices associées aux trois composantes de l'opérateur de spin vont s'écrire, dans la base des kets propres $|I, m_I\rangle$ où $I=1$ et $m_I = 0; \pm 1$:

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

$$I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{IV-26})$$

$$I_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Cinq opérateurs supplémentaires définissent complètement une base du groupe de Lie SU(3). Ces 5 opérateurs, qui doivent être hermitiques afin d'assurer que les états de spin qu'ils représentent ont une signification physique, sont les suivants [14] :

$$J_x = I_y I_z + I_z I_y \quad J_y = I_x I_z + I_z I_x \quad J_z = I_x I_y + I_y I_x$$

$$Q_z = I_z^2 - \frac{I^2}{3} \quad K_z = I_x^2 - I_y^2 \quad (\text{IV-27})$$

Q_z représente la partie séculaire de l'opérateur quadrupolaire : ses éléments de matrice s'écrivent :

$$Q_z |I, m_I\rangle = (m_I - \frac{I(I+1)}{3}) |I, m_I\rangle \quad (\text{IV-28})$$

Dans la littérature, on rencontre parfois cet opérateur exprimé uniquement sous la forme : $Q_z = I_z^2$. Cela provient du fait que le terme supplémentaire $I^2/3$ est un terme constant ne participant pas à l'évolution du système.

Les représentations matricielles associées à ces 5 autres opérateurs sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 J_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{vmatrix} & J_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} \\
 J_z &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{vmatrix} & K_z &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} & (\text{IV-29}) \\
 Q_z &= \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

Les règles de commutation qui permettent de suivre l'évolution de $\rho(t)$ en vertu de la propriété (IV-11) sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 i[I_p, I_q] &= -I_r && \text{avec } p, q, r = x, y, z \text{ ou toute permutation} \\
 &&& \text{circulaire de ces indices} \\
 i[J_x, I_y] &= J_z && i[J_y, I_x] = -J_z \\
 i[J_x, I_x] &= -2K_x && i[J_y, I_y] = -2K_y \\
 i[J_z, I_z] &= -2K_z && i[J_x, I_z] = -J_y && \text{(IV-30)} \\
 i[Q_p, I_p] &= 0 && i[J_z, Q_z] = 0 \\
 i[J_x, Q_z] &= -I_x && i[J_y, Q_z] = I_y \\
 i[Q_p, Q_z] &= 0 && i[K_z, I_x] = J_x
 \end{aligned}$$

On a introduit quatre opérateurs supplémentaires qui sont des combinaisons linéaires de Q_z et K_z tout en ayant des formes identiques à ces derniers. Ils servent à simplifier les calculs et peuvent être éliminés quand on le désire.

$$\begin{aligned}
 Q_x &= I_x^2 - \frac{I^2}{3} = \frac{1}{2} (-Q_z + K_z) \\
 Q_y &= I_y^2 - \frac{I^2}{3} = \frac{1}{2} (-Q_z - K_z) && \text{(IV-31)} \\
 K_x &= I_y^2 - I_z^2 = \frac{1}{2} (-3Q_z - K_z) \\
 K_y &= I_z^2 - I_x^2 = \frac{1}{2} (3Q_z - K_z)
 \end{aligned}$$

L'opérateur densité au temps t s'écrivant :

$$\begin{aligned}
 \rho(t) &= \alpha \text{Id} + x(t)I_x + y(t)I_y + z(t)I_z + a(t)J_x + b(t)J_y \\
 &+ c(t)J_z + q(t)Q_z + k(t)K_z && \text{(IV-32)}
 \end{aligned}$$

G) Spin $\frac{3}{2}$

Le système étant un système à quatre niveaux d'énergie, notés $|\frac{3}{2}, m_I\rangle$ avec $m_I = \pm \frac{1}{2}; \pm \frac{3}{2}$, l'opérateur densité va alors s'écrire comme une combinaison linéaire de 15 opérateurs de trace nulle et de l'identité :

$$\rho(t) = \alpha \text{Id} + \sum_{J=1}^{15} P_J(t) Q_J \quad \text{(IV-33)}$$

Devant la difficulté de trouver une base "physique" dont les opérateurs possèderaient entre eux des règles de commutation permettant d'appliquer la propriété (IV-11), on utilise une base construite à partir du formalisme du spin fictif $\frac{1}{2}$.

III - RELATION ENTRE $\rho(t)$ ET L'EXPERIENCE

A) Signaux expérimentaux

La réponse expérimentale du système aux différentes impulsions peut facilement s'obtenir à partir de la matrice densité. C'est ainsi que les signaux temporels observés suivant l'axe Op' (Ox' ou Oy') s'écrivent (IV-3) :

$$S_{p'} = \langle I_{p'} \rangle = \text{Tr}(I_{p'} \rho(t)) \quad (\text{IV-34})$$

$S_{x'}$ et $S_{y'}$ représentent donc les réponses globales du système.

Cependant, chaque transition, et donc chaque fréquence de résonance possède une réponse à une séquence d'impulsions qui lui est propre.

Si on désire connaître la forme du signal associé à une transition $|r\rangle - |s\rangle$ bien précise, ce n'est pas $\langle I_{y'} \rangle$ ou $\langle I_{x'} \rangle$ qu'il faut déterminer mais $\langle I_{p'}^{rs} \rangle$.

Les opérateurs $I_{p'}^{rs}$ sont les opérateurs définis dans le formalisme du spin fictif $\frac{1}{2}$ (IV-16).

Le signal observé suivant l'axe Op' (Ox' ou Oy') pour une telle transition va donc pouvoir s'exprimer de la façon suivante :

$$S_{p'}^{rs} = \langle I_{p'}^{rs} \rangle = \text{Tr}(I_{p'}^{rs} \rho(t)) \quad (\text{IV-35})$$

On voit ainsi que, s'il peut paraître intéressant, à priori, d'introduire dans la construction de la base les opérateurs "physiques" intervenant dans une expérience de RMN, seul le formalisme du spin fictif permet de mettre en évidence les différentes transitions entre niveaux $|r\rangle$ et $|s\rangle$.

B) Méthodes de détection

Les anciens spectromètres utilisaient une méthode de détection dite "simple phase" dans laquelle un seul signal temporel était enregistré (suivant Ox' ou Oy'). Comme on pourra le constater plus loin, cette méthode symétrisait complètement artificiellement le spectre des raies par rapport à la fréquence de la porteuse ω_p , rendant ainsi le spectre pratiquement inexploitable.

La seule façon d'éviter ce problème consistait à placer la fréquence ω_p en dehors du spectre de raies de l'échantillon. Mais cette façon de procéder présentait deux inconvénients majeurs :

La symétrisation des spectres augmentait de 3 dB le bruit et le fait de placer la porteuse à l'extérieur du spectre nécessitait 6 dB en plus de puissance radio-fréquence.

Pour remédier à ces problèmes importants, les spectromètres actuels utilisent une méthode de détection dite en "quadrature de phase" [15]. L'ordinateur stocke pour cela dans deux buffers de l'unité informatique, les parties réelle $S_x(t)$ et imaginaire $S_y(t)$ du signal temporel basse fréquence, obtenues par détection synchrone de $S(t)$ à ω_0 avec la porteuse à ω_p .

Une transformée de Fourier complexe est ensuite effectuée sur chacun de ces buffers par une fonction sinus et une fonction cosinus :

$$S^s(\omega) = \int_0^{\infty} S(t) \sin\omega t \, dt \quad ; \quad S^c(\omega) = \int_0^{\infty} S(t) \cos\omega t \, dt \quad (\text{IV-36})$$

Si on considère le cas le plus simple, d'une raie légèrement élargie (T_2) observée sur un monocristal (ω_0) et bien phasée, le signal basse fréquence $S(t)$ s'exprime sous la forme (avec $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_p$)

$$S(t) = e^{i\Delta\omega t} e^{-t/T_2} = (\cos\Delta\omega t + i \sin\Delta\omega t) e^{-t/T_2} \quad (\text{IV-37})$$

Les signaux BF, stockés dans les deux buffers vont donc s'écrire :

$$S_x(t) = \cos\Delta\omega t e^{-t/T_2} \quad ; \quad S_y(t) = \sin\Delta\omega t e^{-t/T_2} \quad (\text{IV-38})$$

Leurs transformées de Fourier en sinus et cosinus correspondent alors à :

$$2 S_x^c(\omega) = \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega + \Delta\omega)^2} + \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2}$$

$$2 S_x^s(\omega) = \frac{T_2^2 (\omega + \Delta\omega)}{1 + T_2^2 (\omega + \Delta\omega)^2} + \frac{T_2^2 (\omega - \Delta\omega)}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2}$$

(IV-39)

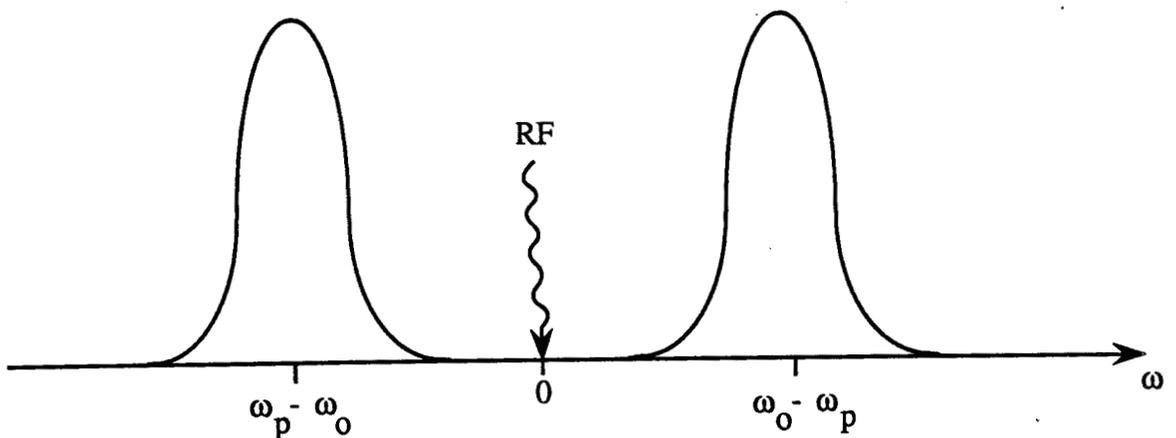
$$2 S_y^c(\omega) = \frac{T_2^2 (\omega + \Delta\omega)}{1 + T_2^2 (\omega + \Delta\omega)^2} - \frac{T_2^2 (\omega - \Delta\omega)}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2}$$

$$2 S_y^s(\omega) = \frac{-T_2}{1 + T_2^2 (\omega + \Delta\omega)^2} + \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2}$$

Lors d'une détection simple phase, seul le signal suivant x est mémorisé par l'ordinateur. $S(\omega)$ est alors composé de deux parties [16]:

- une réelle d'absorption correspondant à $S_x^c(\omega)$ composée de deux Lorentziennes de largeur $\frac{1}{T_2}$, centrées en $\omega = \pm (\omega_0 - \omega_p)$
- une imaginaire de dispersion correspondant à $S_x^s(\omega)$

$S_x^c(\omega)$:



$S_x^s(\omega)$:

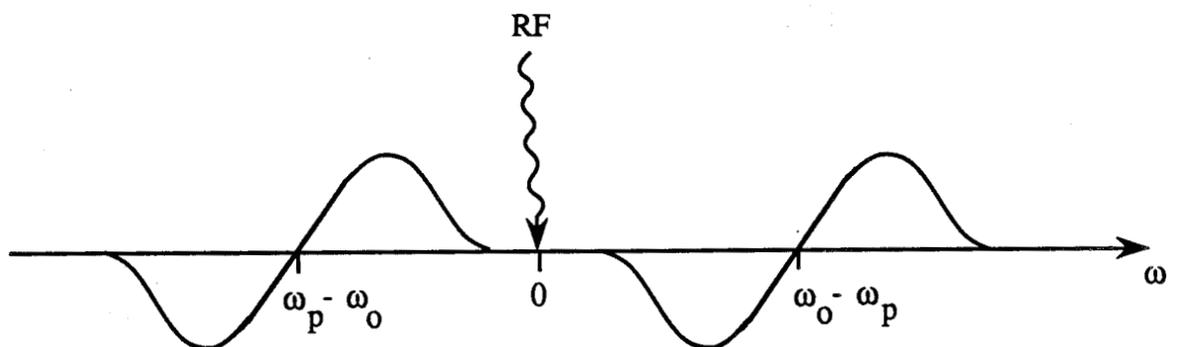


Figure IV-3 : Spectres fréquentiels obtenus avec une détection simple phase.

Lors d'une détection en "quadrature de phase" le signal suivant Oy' est aussi utilisé :

$$S(t) = S_x(t) + i S_y(t) = e^{i\Delta\omega t} e^{-t/T_2}$$

La transformée de Fourier de ce signal ne donne aucun signal "parasite" en $\omega = \omega_p - \omega_0$:

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_0^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2} - i \frac{T_2^2 (\omega - \Delta\omega)}{1 + T_2^2 (\omega - \Delta\omega)^2} & (IV-40) \\ &= A(\omega) + i D(\omega) \end{aligned}$$

Pratiquement, $A(\omega)$ et $D(\omega)$ sont obtenus par somme ou différence des spectres $S^c(\omega)$ et $S^s(\omega)$ issus du calculateur :

$$A(\omega) = S_x^c(\omega) - S_y^c(\omega) \text{ et } D(\omega) = S_x^s(\omega) + S_y^s(\omega) \quad (IV-41)$$

Considérons maintenant le cas plus réel d'une raie légèrement élargie (T_2) observée sur un monocristal (ω_0), mais désormais déphasée par le spectromètre (φ) et enregistrée après le temps mort Δt . Après les deux détections synchrones en quadrature, le signal BF s'exprime sous la forme :

$$S(t) = S_x(t) + i S_y(t) = e^{i[\varphi + \Delta\omega(t + \Delta t)]} e^{-\frac{t + \Delta t}{T_2}} \quad (IV-42)$$

La transformée de Fourier de ce signal ne donne toujours pas de signal "parasite" à $\omega = \omega_p - \omega_0$ mais les spectres issus du calculateur vont correspondre à des mélanges d'absorption et de dispersion :

$$\begin{aligned} S_x^c(\omega) - S_y^c(\omega) &= \cos(\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t) A(\omega) - \sin(\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t) D(\omega) \\ S_x^s(\omega) + S_y^s(\omega) &= \cos(\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t) D(\omega) + \sin(\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t) A(\omega) \end{aligned} \quad (IV-43)$$

Cependant, en effectuant un mélange de ces deux signaux, correspondant à une rotation de $\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t$, on réobtient bien les signaux purs d'absorption et de dispersion. On appelle cela faire une correction de phase.

Toutefois, pour un échantillon de poudre, une telle correction de phase n'est possible que si le déphasage est linéaire par rapport à $\Delta\omega$.

Ceci est bien le cas ($\varphi + \Delta\omega \cdot \Delta t$) pour les déphasages créés par la sonde (φ) et par le temps mort de l'appareil (Δt).

CHAPITRE V

DYNAMIQUE D'UN SYSTEME
DE SPINS $I = 1$ DANS L'HYPOTHESE
D'UN AMPLI PARFAIT

I - EVOLUTION DE L'OPERATEUR DENSITE EN L'ABSENCE DE MOUVEMENT.

II - DYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE SPINS $I = 1$.

III - EXEMPLE D'APPLICATION : GROUPEMENT METHYL ($-CD_3$) DANS UN MONOCRISTAL.

A) Description générale.

B) Rotation lente des méthyls : $\frac{1}{\tau_{m3}} \ll 100 \text{ kHz}$.

C) Rotation rapide des méthyls : $\frac{1}{\tau_{m3}} \gg 100 \text{ kHz}$.

D) Cas intermédiaire.

IV - CONCLUSION.

I - EVOLUTION DE L'OPERATEUR DENSITE EN L'ABSENCE DE MOUVEMENTS

L'hypothèse d'un ampli parfait (ou ampli de puissance infinie) signifie qu'aucune interaction (autre que celle de Zeeman) n'est à prendre en compte pendant la durée de l'impulsion, celle-ci étant d'amplitude beaucoup plus élevée que ces interactions. Cette hypothèse simplificatrice facilite grandement les calculs et permet de mettre en évidence le phénomène de refocalisation du système de spins lors de l'expérience d'échos quadrupolaires suivante [14] :

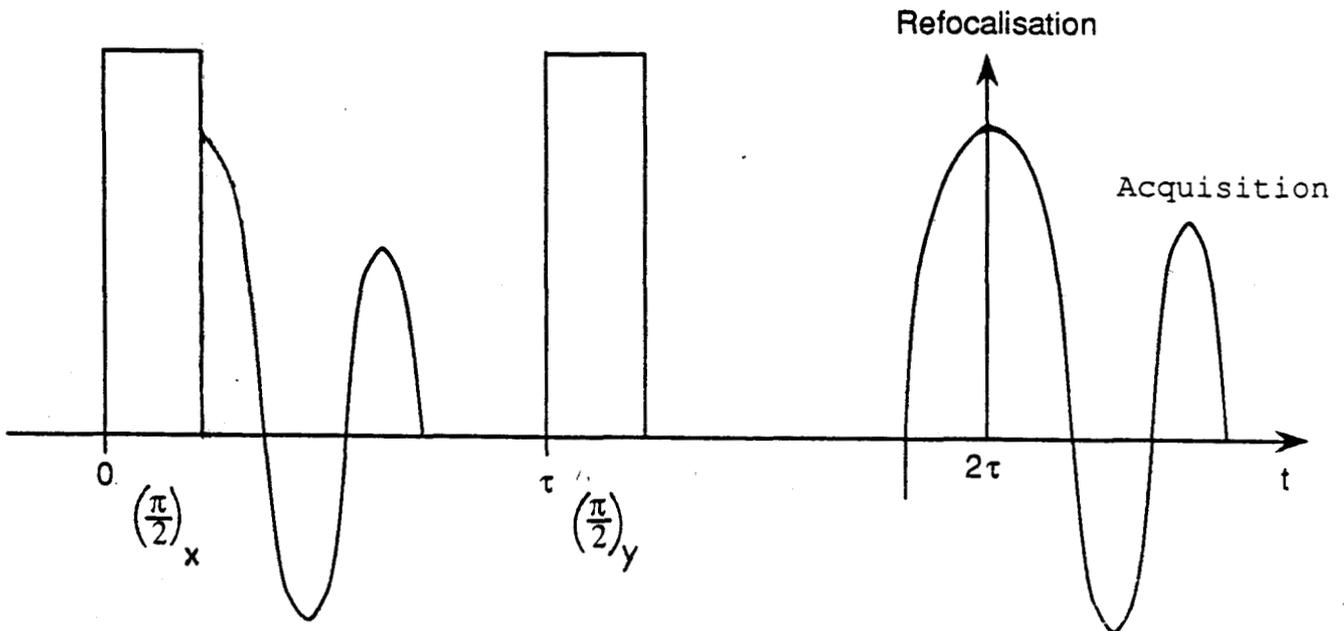


Figure V-1

On suppose qu'à l'instant initial le système est dans son état d'équilibre de sorte que l'opérateur densité peut se décrire par :

$$\hat{\rho}(0) = \hat{I}_z \quad (V - 1)$$

Les spins sont tout d'abord soumis à une impulsion suivant Ox' les faisant basculer d'un angle de $\frac{\pi}{2}$. Dans le cas d'un ampli parfait, l'hamiltonien agissant sur le système peut alors s'écrire (dans le référentiel tournant) :

$$\hat{H}_1 = \omega_1 \hat{I}_x \quad (\text{V} - 2)$$

Si on considère les relations de commutation entre les différentes composantes de l'opérateur vectoriel \vec{I} :

$$i [\hat{I}_y, \hat{I}_x] = \hat{I}_z \quad ; \quad i [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = -\hat{I}_y$$

On voit qu'en vertu de la relation (IV - 11), l'opérateur \hat{I}_z va évoluer dans "le plan $\hat{I}_y - \hat{I}_z$ " :

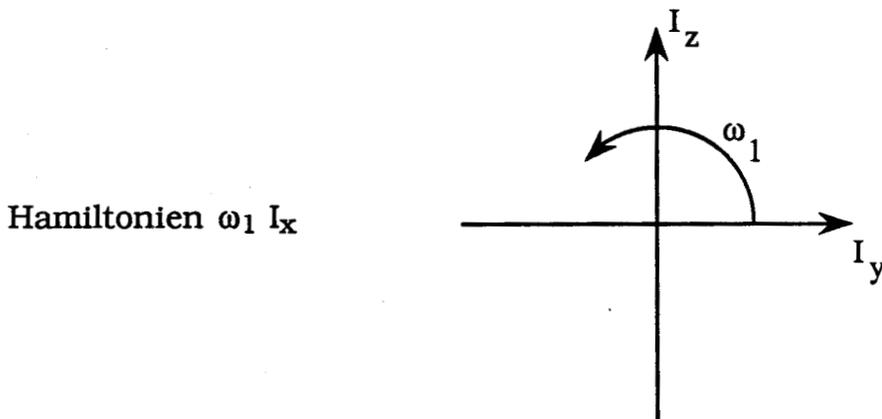


Figure V-2

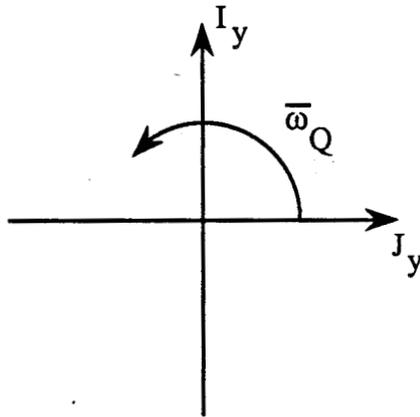
A la fin de la première impulsion, l'opérateur densité va donc s'écrire :

$$\hat{\rho}(\tau) = - \exp(-i\bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \tau) \hat{I}_y \exp(i\bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \tau) \quad (\text{V} - 4)$$

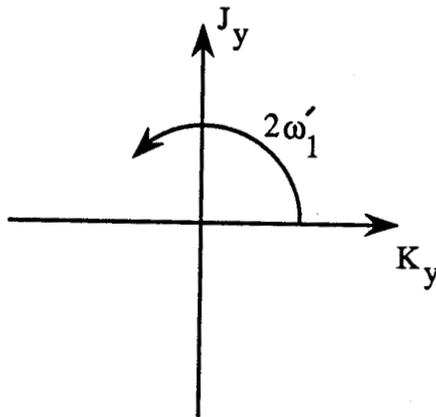
$$= -\hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau + \hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau \quad (\text{V} - 5)$$

Où on a écrit l'hamiltonien quadrupolaire sous la forme :

$$\hat{H}_Q = \bar{\omega}_Q \left(\hat{I}_z^2 - \frac{I^2}{3} \right) = \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{V} - 6)$$

Hamiltonien $\bar{\omega}_Q \hat{Q}_z$ Figure V-3

On applique ensuite une impulsion parfaite $(\frac{\pi}{2})_y$. L'action de l'hamiltonien correspondant $(\omega'_1 \hat{I}_y)$, sur le système se décrit de la façon suivante, pendant cette seconde impulsion :

Hamiltonien $\omega'_1 \hat{I}_y$ Figure V-4

En raison de la relation de commutation entre les observables \hat{J}_y et \hat{I}_y :

$$i [\hat{J}_y, \hat{I}_y] = -2 \hat{K}_y \quad (\text{V} - 7)$$

et compte tenu du fait que l'opérateur \hat{I}_y reste inchangé puisqu'il commute avec lui même, on obtient :

$$\hat{\rho}(\tau^+) = -\hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau - \hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau \quad (\text{V} - 8)$$

Si on effectue l'acquisition au bout du temps 2τ , l'évolution du système entre la seconde impulsion et le début de l'enregistrement du FID est décrite par la figure (V-2). On trouve alors :

$$\hat{\rho}(2\tau) = -\hat{I}_y \quad (\text{V} - 9)$$

L'opérateur densité à la fin de la séquence d'échos quadrupolaires (2τ) est identique à celui obtenu juste après la première impulsion, d'où le terme de refocalisation.

On constate que, quelque soit l'instant considéré après la première impulsion, seuls les opérateurs \hat{I}_y et \hat{J}_y interviennent dans la description de l'état du système de spins. Lors de cette expérience d'échos quadrupolaires effectuée avec des $\frac{\pi}{2}$ parfaits, l'opérateur densité pourra toujours s'écrire sous la forme :

$$\hat{\rho}(t) = y(t) \hat{I}_y + b(t) \hat{J}_y \quad (\text{V} - 10)$$

L'évolution du système peut donc aussi être décrite à l'aide d'une aimantation complexe $G(t)$:

$$G(t) = y(t) + i b(t) \quad (\text{V} - 11)$$

Le signal observé suivant y (puisque dans le cas présent, le signal suivant Ox' est toujours nul) est proportionnel à :

$$y(t) = \text{Tr}(\hat{I}_y \hat{\rho}(t)) \quad (\text{V} - 12)$$

La grandeur $b(t)$ est inobservable en RMN, pour cette raison on l'associe à la partie imaginaire du vecteur $\vec{G}(t)$.

Nous avons vu que l'évolution de l'opérateur densité pouvait être décrite soit par l'application d'un opérateur $\hat{U}(t)$, soit à l'aide de l'équation d'évolution :

$$i \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (\text{V} - 13)$$

En remplaçant dans cette équation $\hat{\rho}(t)$ par l'expression (V - 10) et en l'identifiant avec :

$$\frac{d\vec{G}(t)}{dt} = \frac{dy(t)}{dt} + i \frac{db(t)}{dt} \quad (\text{V} - 14)$$

On obtient l'équation d'évolution du vecteur aimantation $\vec{G}(t)$:

$$\frac{d\vec{G}(t)}{dt} = -i \bar{\omega}_Q \vec{G}(t) \quad (\text{V} - 15)$$

Jusqu'à présent, nous avons supposé que les noyaux étaient fixes. L'introduction des phénomènes dynamiques (réorientations) rend l'hamiltonien agissant sur le système dépendant du temps.

Dans le cas général, l'étude de l'évolution de $\hat{\rho}(t)$ ne peut plus alors se faire de façon simple et il faut alors avoir recours au formalisme des super-opérateurs (chapitre X).

Dans le cas présent d'impulsions parfaites de $(\frac{\pi}{2})$, il n'est pas nécessaire d'en arriver à une telle éventualité puisqu'une description classique du système est possible (V - 11).

II - DYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE SPINS I = 1

L'équation d'évolution de l'aimantation complexe est identique à l'équation de Bloch. On peut donc, tout comme pour cette dernière, introduire des phénomènes de relaxation (caractérisés par le temps T_2) et des processus d'échanges chimiques (caractérisés par des vitesses de saut k_{ij} entre deux sites i et j). L'évolution de l'aimantation complexe rattachée au site i est alors obtenue par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dt} G_i(t) = - \left[i \bar{\omega}_{Q_i} + \sum_{j \neq i} k_{ij} + \frac{1}{T_2} \right] G_i(t) + \sum_{j \neq i} k_{ji} G_j(t) \quad (\text{V} - 16)$$

Cette équation peut se réécrire sous forme matricielle :

$$\frac{d}{dt} \vec{G}(t) = - \bar{R} \vec{G}(t) \quad (\text{V} - 17)$$

où la matrice \bar{R} est constituée des éléments suivants :

$$R_{ii} = i \bar{\omega}_{Q_i} + \sum_{j \neq i} k_{ij} + \frac{1}{T_2} \quad (\text{V} - 18)$$

$$R_{ij} = -k_{ji} \quad i \neq j$$

Cette matrice \bar{R} étant indépendante du temps, l'équation (V - 17) se résoud automatiquement :

$$G(t) = \alpha \exp(-\bar{R}t) \quad (\text{V} - 19)$$

La détermination complète de $\vec{G}(t)$ passe par la diagonalisation de la matrice \bar{R} .

Les r composantes du vecteur \vec{G} représentent les r positions atteintes dans le temps par un noyau : CD_3 ($r=3$) ou $\text{X} - \text{C}' - (\text{CD}_3)_3$ ($r = 9$)
On appelle $\bar{\Lambda}$ la matrice diagonale constituée des r valeurs propres complexes de \bar{R} (\bar{R} n'est pas hermitique) et \bar{S} la matrice de passage dans la base où \bar{R} est diagonale:

$$\bar{\Lambda} = \bar{S}^{-1} \bar{R} \bar{S} \quad (\text{V} - 20)$$

T_2 prend en compte les interactions dipolaires et l'inhomogénéité de \vec{B}_0 , il intervient uniquement sur la diagonale et ne participe pas, pour cette raison, à l'évolution de $\vec{G}(t)$. On peut donc omettre sa présence lors des calculs. Il n'interviendra à la fin que sous la forme d'un terme multiplicatif s'écrivant $\exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$ provoquant seulement un élargissement des raies de résonance.

L'acquisition ne commençant qu'à l'instant $t = 2\tau$, le FID détecté par la suite va s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{FID}(t) = \mathcal{R}e \left[\vec{I} \cdot e^{-\bar{R}(\tau+t)} e^{-\bar{R}^* \tau} \vec{P} \right] \quad (\text{V} - 21)$$

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

Le spectre d'absorption $A(\omega)$ observé est proportionnel à la transformée de Fourier en cosinus du signal d'induction libre (Chapitre IV).

En utilisant la forme diagonale de la matrice \bar{R} , on trouve alors :

$$A(\omega) = \mathcal{R}e \left[\sum_{ijk=1}^r \frac{S_{ik} \lambda_k (S^{-1})_{kj}}{\omega^2 + \lambda_k^2} P_j \right] \quad (V - 22)$$

$$A(\omega) = \mathcal{R}e \left[\sum_{ijk=1}^r \frac{S_{ij}(S^{-1})_{kj} \lambda_j}{\omega^2 + \lambda_j^2} G_k(2\tau) \right]$$

$$\text{Avec } \vec{G}(2\tau) = \bar{S}^{-1} e^{-i\bar{\Lambda}^* \tau} \bar{S}^{-1} \bar{S}^* e^{-i\bar{\Lambda}^* \tau} \bar{S}^{*-1} \vec{P} \quad (V - 23)$$

III - EXEMPLE D'APPLICATION : GROUPEMENT METHYL (- CD₃) DANS UN MONOCRISTAL

A) Description générale

Les trois deutériums du groupement méthyl n'ayant pas, à priori, la même position par rapport au champ statique \vec{B}_0 , on doit leur associer trois valeurs de la fréquence quadrupolaire $\bar{\omega}_Q$ différentes :

$$\bar{\omega}_Q = \frac{\omega_Q}{4} [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha] \quad (V - 24)$$

Dans de telles conditions, la matrice \bar{R} va pouvoir s'écrire :

$$\bar{R} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\tau_{m_3}} + i \bar{\omega}_{Q1} & \frac{-1}{2\tau_{m_3}} & \frac{-1}{2\tau_{m_3}} \\ \frac{-1}{2\tau_{m_3}} & \frac{1}{\tau_{m_3}} + i \bar{\omega}_{Q2} & \frac{-1}{2\tau_{m_3}} \\ \frac{-1}{2\tau_{m_3}} & \frac{-1}{2\tau_{m_3}} & \frac{1}{\tau_{m_3}} + i \bar{\omega}_{Q3} \end{vmatrix} \quad (V - 25)$$

où $2\tau_{m_3}$ est le temps moyen correspondant à une rotation de $+120^\circ$ ou de -120° . τ_{m_3} représente le temps de résidence, c'est à dire le temps qu'attend le méthyl avant de bouger.

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

Suivant la fréquence de ces mouvements, les spectres observés sont très différents. Une simulation numérique basée essentiellement sur la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de \bar{R} permet de prédire la forme des raies.

B) Rotation lente des méthyls : $\frac{1}{\tau_{m_3}} \ll 100 \text{ KHz}$

\bar{R} est alors une matrice diagonale dont les valeurs propres s'écrivent :

$$\lambda_i = \frac{1}{\tau_{m_3}} + i \bar{\omega}_{Q_i} \quad (\text{V} - 26)$$

\bar{S} est alors peu différente de la matrice unité.

$\vec{G}(2\tau) \approx \frac{\vec{1}}{3}$ et le spectre $A(\omega)$ peut alors s'écrire :

$$A(\omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{1/\tau_{m_3}}{1/\tau_{m_3}^2 + (\omega - \bar{\omega}_{Q_i})^2} \quad (\text{V} - 27)$$

élargi par un terme tenant compte du temps de relaxation T_2 .

On observe donc trois lorentziennes étroites centrées en $\omega_i = \bar{\omega}_{Q_i}$, de largeur (FWHM) : $(\frac{1}{\tau_{m_3}} + \frac{1}{T_2}) / \pi$ (V - 28)

C) Rotation rapide des méthyls : $\frac{1}{\tau_{m_3}} \gg 100 \text{ KHz}$

Les trois valeurs propres λ_i sont dans ce cas distinctes. Le spectre global est alors constitué d'une raie très étroite ($1/T_2$) située au centre de gravité des trois raies observées sans rotation. Les deux autres raies, très larges, disparaissent dans le bruit de fond.

D) Cas intermédiaire

Dans ce cas les valeurs propres λ_i sont complexes ce qui correspond, indépendamment de T_2 , à trois lorentziennes élargies. Les positions, amplitudes et largeurs de ces trois raies dépendent de l'orientation du groupement méthyl par rapport à \vec{B}_0 ($\bar{\omega}_{Q1}$) et de sa vitesse de rotation (τ_{m3}). On peut noter que dans ce cas, le signal est plus faible que dans les deux cas extrêmes précédents. C'est ainsi que pour $\tau = 30 \mu s$, $1/\tau_{m3} = 100$ KHz et $\bar{\omega}_{Q1} = 100, 200$ et 300 KHz le signal est environ 7 fois plus faible que celui observé lors d'une rotation très lente ou très rapide des méthyls : FID (2τ) = 0.143.

IV - CONCLUSION

La description dynamique précédente de Vega et Luz [14], est très simple et très élégante. Cette simplicité provient du fait qu'après la première impulsion, la forme de l'opérateur densité (\hat{I}_y et \hat{J}_y) permet de transposer le problème quantique en celui classique de l'évolution d'une aimantation complexe rattachée au système. Cependant, cette transposition n'a pu être effectuée que grâce à la nature même de l'expérience effectuée (écho solide avec deux $\frac{\pi}{2}$) et surtout avec l'hypothèse d'un ampli parfait de puissance infinie. Cette hypothèse simplifie fortement les résultats en permettant de négliger l'interaction quadrupolaire pendant l'application des impulsions.

Une telle hypothèse est souvent loin d'être réalisée nécessitant alors de mener le calcul dans le cas général afin d'obtenir la forme de l'opérateur densité à la fin de la séquence d'écho quadrupolaire. Un tel calcul fait l'objet du chapitre suivant.

Dès lors, l'opérateur densité prend une forme beaucoup plus complexe et ne s'exprime plus seulement à l'aide des deux opérateurs \hat{I}_y et \hat{J}_y . L'introduction de processus dynamiques s'avère donc beaucoup plus compliquée, nécessitant alors l'utilisation de super-opérateurs. Ce problème sera traité brièvement dans le dernier chapitre.

CHAPITRE VI

DISTORSION SPECTRALE LIEE A
LA LONGUEUR DES IMPULSIONS :
LE DEUTERIUM $I = 1$

I - INTRODUCTION

II - HAMILTONIEN DANS LE REFERENTIEL TOURNANT

III - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEULE IMPUSION

- A) Pendant l'impulsion
- B) Après l'impulsion

IV - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEQUENCE D'ECHOS

- A) Pendant la 2ème impulsion
- B) Après la 2ème impulsion
- C) Cas particuliers
 - 1) Deux impulsions identiques
 - 2) Deux impulsions parfaites α et α'
- D) Représentation schématique du système si les 2 impulsions sont identiques.

V - SIGNAUX TEMPORELS EXPERIMENTAUX (F I D s) : S_x ET S_y

- A) Signaux enregistrés après une seule impulsion
 - 1) Cas général
 - 2) Impulsion parfaite α
- B) Signaux dans le cas d'un écho quadrupolaire
 - 1) Cas général
 - 2) Impulsion parfaites α et α'

VI - SPECTRE FREQUENTIEL D'ECHO OBSERVE SUR UN ECHANTILLON DE POUDRE

VII - EFFETS DES CHAMPS RF SUR TOUS LES OPERATEURS

- A) Action d'une impulsion $\alpha = \omega_1 t$ suivant Ox'
- B) Action d'une impulsion $\alpha = \omega_1 t$ suivant Oy'

VIII - EFFETS DU TEMPS DE RELAXATION T_{12} LORS D'UNE EXPERIENCE CLASSIQUE A 1 IMPULSION

- A) Noyaux "dipolaires" : $I = 1/2$ et impulsion parfaite
- B) Deutérium subissant uniquement l'interaction quadrupolaire au 1er ordre
- C) Deutérium subissant plusieurs interactions

IX - EFFETS DU T_{12} LORS D'UNE EXPERIENCE D'ECHOS QUADRUPOLAIRES

I - INTRODUCTION

Nous avons déjà signalé que l'existence d'un temps mort (lié à l'électronique des spectromètres) provoque une importante distorsion des spectres observés sur les noyaux quadrupolaires (chapitre II).

Nous avons vu, dans le cas de 2 impulsions parfaites de $\pi/2$ (chapitre III), comment cette distorsion peut être évitée par l'utilisation d'une séquence d'échos quadrupolaires.

Ce chapitre sera principalement axé sur l'étude d'une seconde cause de déformation des raies de résonance : celle provenant de la longueur des impulsions radio-fréquence. Il est en effet rarement possible d'éliminer expérimentalement une telle distorsion et il est donc très important de connaître la forme théorique du signal correspondant afin de pouvoir caractériser correctement les matériaux solides.

Cette déformation tire son existence de l'évolution plus ou moins compliquée des spins nucléaires des noyaux quadrupolaires durant l'application de l'impulsion RF.

Afin de nous placer dans le cas le plus général, nous étudierons l'évolution des spins pendant la séquence d'échos suivante :

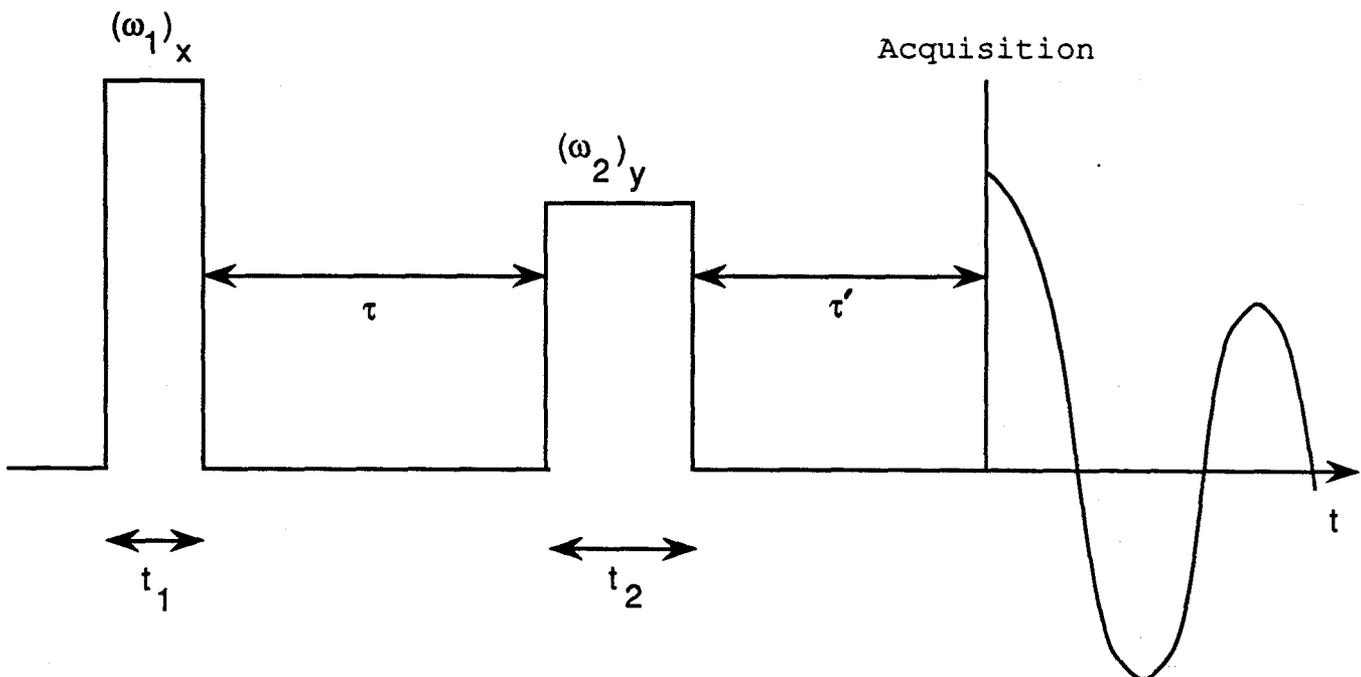


Figure VI-1 : Schéma général d'une séquence d'échos quadrupolaires.

Nous avons supposé que les temps d'attente (τ et τ'), les durées d'impulsion (t et t') ainsi que l'intensité des champs R.F (ω_1 et ω_1') peuvent être différents.

Suivant l'instant analysé, trois expressions différentes de l'hamiltonien sont à considérer :

- pendant la première impulsion suivant Ox' : $\alpha = \omega_1 t$

$$\hat{H}_1(t) = \omega_0 \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z + \omega_1 (\hat{I}_x \cos \omega t + \hat{I}_y \sin \omega t) \quad (\text{VI} - 1)$$

- pendant la seconde impulsion suivant Oy' : $\alpha' = \omega'_1 t'$

$$\hat{H}'_1(t) = \omega_0 \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z + \omega'_1 (\hat{I}_y \cos \omega t - \hat{I}_x \sin \omega t) \quad (\text{VI} - 2)$$

- pendant les deux temps d'attente τ et τ' et l'enregistrement du FID

$$\hat{H}_Q = \omega_0 \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{VI} - 3)$$

Les opérateurs \hat{I}_x , \hat{I}_y , \hat{I}_z et \hat{Q}_z sont ceux définis dans le chapitre (IV-II-F).

II - HAMILTONIEN DANS LE REFERENTIEL TOURNANT

En raison de la présence du terme associé au champ R.F., l'hamiltonien agissant sur le système (VI-1 et 2) est dépendant du temps, ce qui empêche l'utilisation de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t)$.

De façon à éviter ce problème, on effectue tous les calculs dans le référentiel tournant à la fréquence ω du champ R.F. [12].

Il faut pour cela déterminer l'expression des différents hamiltoniens qui viennent d'être cités dans ce nouveau système d'axes.

Considérons l'équation de Schrödinger : $i \frac{d\psi(t)}{dt} = H(t) \psi(t)$

La fonction d'onde $\psi(t)$ dans le référentiel du laboratoire, se transforme en une fonction d'onde $\tilde{\psi}(t)$ définie dans le référentiel tournant par application de l'opérateur de rotation d'angle ωt autour de OZ :

$$\psi(t) = \hat{R}_z \tilde{\psi}(t) = e^{-i\omega \hat{I}_z t} \tilde{\psi}(t)$$

Si $\hat{H}(t)$ représente l'hamiltonien total exprimé dans le système d'axes tournant, l'équation de Schrödinger peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{\psi}(t)}{dt} &= \left[\hat{R}_z^{-1} \hat{H}(t) \hat{R}_z - i \hat{R}_z^{-1} \frac{d\hat{R}_z}{dt} \right] \tilde{\psi}(t) \\ &= \left[e^{i\omega \hat{I}_z t} \hat{H}(t) e^{-i\omega \hat{I}_z t} - \omega \hat{I}_z \right] \tilde{\psi}(t) = \hat{\tilde{H}}(t) \tilde{\psi}(t) \quad (\text{VI} - 4) \end{aligned}$$

Si on applique, pour le champ R.F suivant Ox', la propriété (IV - 11) en sens inverse, l'hamiltonien correspondant peut se réécrire :

$$\hat{H}_1(t) = \omega_0 \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z + \omega_1 e^{-i\omega \hat{I}_z t} \hat{I}_x e^{i\omega \hat{I}_z t}$$

Ce qui donne après transformation dans le référentiel tournant :

$$\tilde{\hat{H}}_1(t) = e^{i\omega \hat{I}_z t} (\omega_0 \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z) e^{-i\omega \hat{I}_z t} + \omega_1 \hat{I}_x - \omega \hat{I}_z$$

Sous l'action de $e^{i\omega \hat{I}_z t}$, les opérateurs \hat{I}_z et \hat{Q}_z restent inchangés :

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_z] = [\hat{I}_z, \hat{Q}_z] = 0. \text{ En posant } \Delta\omega = \omega - \omega_0, \text{ on obtient donc :}$$

$$\tilde{\hat{H}}_1 = -\Delta\omega \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{VI - 5})$$

Une expression similaire peut être obtenue lors d'une impulsion R.F suivant Oy' :

$$\tilde{\hat{H}}'_1 = -\Delta\omega \hat{I}_z + \omega'_1 \hat{I}_y + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{VI - 6})$$

Par la suite, nous supposerons toujours que la fréquence du champ magnétique R.F est égale à celle de Larmor ω_0 du noyau analysé : $\Delta\omega = 0$. De plus, comme nous travaillerons toujours dans le référentiel tournant, nous omettrons le signe \sim par souci de simplification.

III - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEULE IMPULSION

A) Pendant l'impulsion

L'évolution de l'opérateur densité pendant l'application de la 1^{ère} impulsion est régie par l'équation :

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}_1 t} \hat{\rho}_0 e^{i\hat{H}_1 t} \quad (\text{VI - 7})$$

\hat{H}_1 se présentant comme une somme de 2 termes (VI - 5, $\Delta\omega = 0$) ne commutant pas entre eux, il n'est pas possible d'utiliser la relation (IV - 11).

Il est donc nécessaire de diagonaliser la matrice associée à \hat{H}_1 .

Dans la base des vecteurs propres $\{|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ et le référentiel tournant (VI - 5), à la résonance $\Delta\omega = 0$, la matrice associée à \hat{H}_1 s'exprime (IV - 26 et 27) :

$$\hat{H}_1 = \begin{vmatrix} \frac{\bar{\omega}_Q}{3} & \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} & -\frac{2\bar{\omega}_Q}{3} & \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\omega_1}{\sqrt{2}} & \frac{\bar{\omega}_Q}{3} \end{vmatrix} \quad (\text{VI - 8})$$

la matrice \hat{H}_D , diagonale de celle précédente s'écrit :

$$\hat{H}_D = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} -\bar{\omega}_Q + 3\omega_e & 0 & 0 \\ 0 & -\bar{\omega}_Q - 3\omega_e & 0 \\ 0 & 0 & 2\bar{\omega}_Q \end{vmatrix} \quad (\text{VI - 9})$$

$$\text{Avec } \omega_e = \sqrt{4\omega_1^2 + \bar{\omega}_Q^2} \quad (\text{VI - 10})$$

La matrice de passage \bar{T}_x de la base des kets $|m_I\rangle$ vers celle dans laquelle \hat{H}_1 est diagonale (\hat{H}_D) a été déterminée par Wokaun et Ernst [17] :

$$\bar{T}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} & -1 \\ \sqrt{2} \sin \frac{\theta}{2} & \sqrt{2} \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{VI - 11})$$

$$\text{Avec } \operatorname{tg} \theta = \frac{2\omega_1}{\bar{\omega}_Q} \quad (\text{VI} - 12)$$

Cette matrice est unitaire ($\bar{T}_x^{-1} = \bar{T}_x^+$) de sorte qu'à la fin de la première impulsion, l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho}(t) = \bar{T}_x e^{-i\hat{H}_D t} \hat{\rho}'_0 e^{i\hat{H}_D t} \bar{T}_x^+ \quad (\text{VI} - 13)$$

Dans laquelle $\hat{\rho}'_0 = \bar{T}_x^+ \hat{\rho}_0 \bar{T}_x$ représente l'opérateur densité à l'instant initial exprimé dans le nouveau système de vecteurs propres. Nous supposons qu'initialement le système est en équilibre thermique :

$$\hat{\rho}_0 = \hat{I}_z$$

Nous avons signalé au chapitre IV que tout opérateur appartenant à l'espace des états \mathcal{H}_3 peut s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire des 8 opérateurs définis en (IV - 26 et 27). A chaque étape du calcul, les résultats seront donc présentés de cette façon.

C'est ainsi que la matrice associée à $\hat{\rho}'_0$ peut se décomposer sous la forme :

$$\hat{\rho}'_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\cos \frac{\theta}{2} \\ 0 & 0 & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} & 0 \end{vmatrix} = -\cos \frac{\theta}{2} \cdot \hat{K}_z + \sin \frac{\theta}{2} (\hat{I}_x - \hat{J}_y) / \sqrt{2} \quad (\text{VI} - 14)$$

De la même façon \hat{H}_D peut se décomposer de 2 façons :

$$4 \hat{H}_D = (\omega_e - \bar{\omega}_Q) \hat{I}_z + (\bar{\omega}_Q + 3\omega_e) \hat{Q}_z \quad (\text{VI} - 15)$$

$$8 \hat{H}_D = (\omega_e + \bar{\omega}_Q)(3 \hat{Q}_z - \hat{I}_z) + (3\omega_e - \bar{\omega}_Q)(\hat{I}_z + \hat{Q}_z) \quad (\text{VI} - 16)$$

Si on utilise la propriété concernant les exponentielles d'opérateurs :

$$e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2} \quad (\text{VI} - 17)$$

En vertu des règles de commutation entre \hat{I}_z et \hat{Q}_z , il est possible d'écrire :

$$e^{i \hat{H}_D t} = e^{i(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \hat{I}_z t/4} e^{i(\bar{\omega}_Q + 3\omega_e) \hat{Q}_z t/4} \quad (\text{VI} - 18)$$

$$= e^{i(\omega_e + \bar{\omega}_Q) (3 \hat{Q}_z - \hat{I}_z) t/8} e^{i(3\omega_e + \bar{\omega}_Q) (\hat{I}_z - \hat{Q}_z) t/8} \quad (\text{VI} - 19)$$

Parmi ces deux expressions, on utilisera celle possédant des propriétés simples de commutation avec l'opérateur sur lequel on la fait agir, de façon à utiliser la propriété (IV - 11).

L'étape suivante concerne le calcul de :

$$\hat{\rho}'(t) = e^{-i\hat{H}_D t} \hat{\rho}'_0 e^{i\hat{H}_D t} \quad (\text{VI} - 20)$$

Nous utiliserons (VI - 18) pour \hat{K}_z et (VI - 19) pour $\hat{I}_x - \hat{J}_y$ de $\hat{\rho}'_0$ (VI - 14).

Nous avons en effet, les règles de commutation suivantes :

$$\text{Premier terme : } [\hat{K}_z, \hat{Q}_z] = 0$$

$$i [\hat{K}_z, \hat{I}_z] = 2 \hat{J}_z$$

$$\text{Second terme : } [\hat{I}_x - \hat{J}_y, \hat{Q}_z + \hat{I}_z] = 0$$

$$i [\hat{I}_x - \hat{J}_y, 3\hat{Q}_z - \hat{I}_z] = 4(\hat{J}_x - \hat{I}_y)$$

De ce fait, pour chaque terme, une seule des 2 exponentielles va transformer le terme sur lequel elle agit ; celle dont le commutateur n'est pas nul. Dans ces conditions, par l'utilisation de (IV - 11), on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}'(t) = & - \cos \frac{\theta}{2} \left[\hat{K}_z \cdot \cos(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} + \hat{J}_z \sin(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\theta}{2} \left[(\hat{I}_x - \hat{J}_y) \cos(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} + (\hat{J}_x - \hat{I}_y) \sin(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \end{aligned}$$

$$(\text{VI} - 21)$$

L'opérateur densité à la fin de l'impulsion est obtenu en déterminant $\hat{\rho}'(t)$ dans la base de départ : $\hat{\rho}(t) = \bar{\bar{T}}_x \hat{\rho}'(t) \bar{\bar{T}}_x^+$.

Tous calculs faits, on trouve :

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) = & \left[\cos^2 \frac{\theta}{2} \cos(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \hat{I}_z \\
& + \left[\sin^2 \frac{\theta}{2} \sin(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} \sin(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \hat{J}_z \\
& + \sin \theta \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \frac{t}{2} - \hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \frac{t}{2} \right]
\end{aligned} \tag{VI - 22}$$

B) Après l'impulsion

Après cette impulsion, on laisse évoluer le système uniquement sous l'effet de l'interaction quadrupolaire. Après un instant τ , l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho}(t, \tau) = e^{-i \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \tau} \hat{\rho}(t) e^{i \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \tau} \tag{VI - 23}$$

L'opérateur \hat{Q}_z est déjà diagonal (IV - 27) dans la base des kets $|m_I\rangle$.

Les différents opérateurs intervenant dans l'expression de $\hat{\rho}(t)$ vont se transformer, sous l'action de \hat{Q}_z , de la façon suivante :

$$[\hat{I}_z, \hat{Q}_z] = [\hat{J}_z, \hat{Q}_z] = 0 \Rightarrow \hat{I}_z \text{ et } \hat{J}_z \text{ inchangés}$$

$$\begin{aligned}
i[\hat{I}_y, \hat{Q}_z] = -\hat{J}_y & \left| \begin{array}{l} \hat{I}_y \rightarrow \hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau - \hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau \\ \hat{J}_y \rightarrow \hat{J}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau + \hat{I}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau \end{array} \right. \tag{VI - 24} \\
i[\hat{J}_y, \hat{Q}_z] = \hat{I}_y &
\end{aligned}$$

On obtient alors [18] :

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t, \tau) = & \left[\cos^2 \frac{\theta}{2} \cos(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \hat{I}_z \\
& + \left[\sin^2 \frac{\theta}{2} \sin(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} \sin(\omega_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t}{2} \right] \hat{J}_z \\
& + \sin \theta \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) - \hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]
\end{aligned} \tag{VI - 25}$$

Le FID est proportionnel aux composantes de $\hat{\rho}$ suivant \hat{I}_x et \hat{I}_y dans le cas général et donc à celle suivant \hat{I}_y ici.

On peut donc constater sur (VI - 25) que l'origine théorique du FID est située au milieu de l'impulsion : quand $\cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) = 1$.

On retrouve le cas idéal de l'ampli de puissance infinie en posant $\bar{\omega}_Q \ll \omega_1$, ce qui entraîne $\omega_e = 2 \omega_1$ et $\theta = \pi/2$:

$$\hat{\rho}(t, \tau) = \hat{I}_z \cos \alpha + \sin \alpha \left[\hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau - \hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau \right] \quad (\text{VI} - 26)$$

La puissance limitée de l'ampli est donc caractérisée par 3 effets :

- * un décalage de l'origine du FID au milieu de l'impulsion.
- * une rotation de "l'aimantation" de $\omega_e \frac{t}{2}$ supérieure à celle nominale : α .
- * une atténuation de l'amplitude égale à $\sin \theta$.

Les deux derniers effets dépendent de $\bar{\omega}_Q$ et donc du type de deutérium (ω_Q) et de la cristallite (β, δ) considérés.

Les spectres de poudre observés sont donc déformés par cette puissance limitée de l'ampli.

L'expression (VI - 25) représente l'opérateur densité à la suite de l'expérience

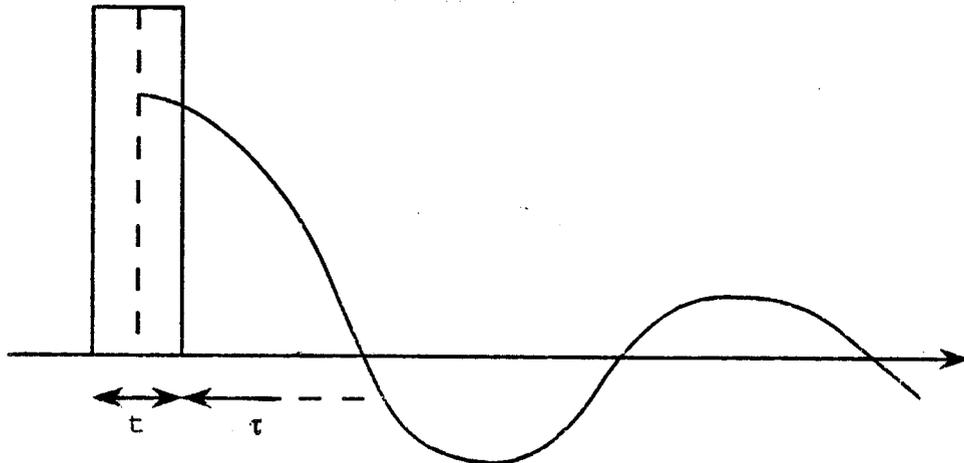


Figure VI-2

Nous allons maintenant déterminer l'évolution de cet opérateur suite à une seconde impulsion selon Oy' .

IV - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEQUENCE D'ECHOS

A) Pendant la 2ème impulsion

Pendant la durée t' de la seconde impulsion, le système est de nouveau soumis à l'action du champ R.F. et à l'interaction quadrupolaire.

L'impulsion étant appliquée à la résonance ($\Delta\omega = 0$) suivant l'axe Oy' , dans le référentiel tournant (VI - 6) la matrice associée à l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}'_1 = \begin{vmatrix} \frac{\bar{\omega}_Q}{3} & -i \frac{\omega'_1}{\sqrt{2}} & 0 \\ i \frac{\omega'_1}{\sqrt{2}} & -2 \frac{\bar{\omega}_Q}{3} & -i \frac{\omega'_1}{\sqrt{2}} \\ 0 & i \frac{\omega'_1}{\sqrt{2}} & \frac{\bar{\omega}_Q}{3} \end{vmatrix} \quad (\text{VI} - 27)$$

La matrice diagonale des valeurs propres \hat{H}_D est identique à celle précédente (VI - 9). A la fin de cette impulsion l'opérateur densité s'écrit :

$$\hat{\rho}(t, \tau, t') = \bar{T}_y e^{-i\hat{H}_D t'} \bar{T}_y^+ \hat{\rho}(t, \tau) \bar{T}_y e^{i\hat{H}_D t'} \bar{T}_y^+ \quad (\text{VI} - 28)$$

Où \bar{T}_y est la matrice de passage de \hat{H}'_1 à \hat{H}_D :

$$\bar{T}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \cos \frac{\theta'}{2} & -\sin \frac{\theta'}{2} & 1 \\ i\sqrt{2} \sin \frac{\theta'}{2} & i\sqrt{2} \cos \frac{\theta'}{2} & 0 \\ -\cos \frac{\theta'}{2} & \sin \frac{\theta'}{2} & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{VI} - 29)$$

$$\text{Avec } \text{tg } \theta' = \frac{2\omega'_1}{\bar{\omega}_Q} \quad \omega_{e'} = \sqrt{4\omega_1'^2 + \bar{\omega}_Q^2} \quad (\text{VI} - 30)$$

L'opérateur densité $\hat{\rho}(t, \tau)$ est une combinaison linéaire de $\hat{I}_y, \hat{J}_y, \hat{I}_z, \hat{J}_z$ (VI - 25) avec des coefficients dépendant soit de t et τ , soit de t uniquement :

$$\hat{\rho}(t, \tau) = z(t)\hat{I}_z + c(t)\hat{J}_z + y(t, \tau)\hat{I}_y + b(t, \tau)\hat{J}_y \quad (\text{VI} - 31)$$



Nous allons étudier séparément la transformation de ces 4 opérateurs pendant la seconde impulsion. Le calcul analogue à celui décrit précédemment (chapitre VI - III-A) permet d'obtenir pour les 4 transformations :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\hat{I}_z, O_y) &= \left[\cos^2 \frac{\theta'}{2} \cos(\omega'_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} + \sin^2 \frac{\theta'}{2} \cos(\omega'_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} \right] \hat{I}_z \\ &+ \left[\cos^2 \frac{\theta'}{2} \sin(\omega'_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} - \sin^2 \frac{\theta'}{2} \sin(\omega'_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} \right] \hat{J}_z \\ &+ \sin \theta' \sin \omega'_e t' \left[\cos \bar{\omega}_Q t' \hat{I}_x + \sin \bar{\omega}_Q t' \hat{J}_x \right] \quad (\text{VI} - 32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\hat{J}_z, O_y) &= \left[\sin^2 \frac{\theta'}{2} \sin(\omega'_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} - \cos^2 \frac{\theta'}{2} \sin(\omega'_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} \right] \hat{I}_z \\ &+ \left[\cos^2 \frac{\theta'}{2} \cos(\omega'_e - \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} + \sin^2 \frac{\theta'}{2} \cos(\omega'_e + \bar{\omega}_Q) \frac{t'}{2} \right] \hat{J}_z \\ &+ \sin \theta' \sin \omega'_e t' \left[\sin \bar{\omega}_Q t' \hat{I}_x - \cos \bar{\omega}_Q t' \hat{J}_x \right] \quad (\text{VI} - 33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\hat{I}_y, O_y) &= \left[\sin^2 \theta' + \cos^2 \theta' \cos \omega'_e t' \right] \hat{I}_y - \cos \theta' \sin \omega'_e t' \hat{J}_y \\ &+ \sin 2\theta' \sin^2 \omega'_e \frac{t'}{2} \hat{K}_y \quad (\text{VI} - 34) \end{aligned}$$

$$\hat{\rho}(\hat{J}_y, O_y) = \cos \omega'_e t' \hat{J}_y + \sin \omega'_e t' \left[\cos \theta' \hat{I}_y - \sin \theta' \hat{K}_y \right] \quad (\text{VI} - 35)$$

L'opérateur densité à la fin de cette seconde impulsion dépend désormais de 7 opérateurs :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t, \tau, t') &= x(t, t') \hat{I}_x + y(t, \tau, t') \hat{I}_y + z(t, t') \hat{I}_z + a(t, t') \hat{J}_x \\ &+ b(t, \tau, t') \hat{J}_y + c(t, t') \hat{J}_z + k(t, \tau, t') \hat{K}_y \quad (\text{VI} - 36) \end{aligned}$$

B) Après la 2ème impulsion

On laisse ensuite évoluer le système librement, soumis uniquement aux effets de l'interaction quadrupolaire au premier ordre.

Compte tenu des règles de commutation entre \hat{Q}_z et les sept opérateurs constituant $\hat{\rho}(t, \tau, t')$, seuls vont se transformer $\hat{I}_x, \hat{J}_x, \hat{I}_y$ et \hat{J}_y :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t, \tau, t', \tau') = & x(t, t', \tau') \hat{I}_x + y(t, \tau, t', \tau') \hat{I}_y + z(t, t') \hat{I}_z + a(t, t', \tau') \hat{J}_x \\ & + b(t, \tau, t', \tau') \hat{J}_y + c(t, t') \hat{J}_z + k(t, \tau, t') \hat{K}_y \end{aligned} \quad (\text{VI} - 37)$$

Avec

$$\begin{aligned} x(t, t', \tau') &= x(t, t') \cos \bar{\omega}_Q \tau' - a(t, t') \sin \bar{\omega}_Q \tau' \\ a(t, t', \tau') &= a(t, t') \cos \bar{\omega}_Q \tau' + x(t, t') \sin \bar{\omega}_Q \tau' \quad (\text{VI} - 38) \\ y(t, \tau, t', \tau') &= y(t, \tau, t') \cos \bar{\omega}_Q \tau' + b(t, \tau, t') \sin \bar{\omega}_Q \tau' \\ b(t, \tau, t', \tau') &= b(t, \tau, t') \cos \bar{\omega}_Q \tau' - y(t, \tau, t') \sin \bar{\omega}_Q \tau' \end{aligned}$$

Les sept coefficients intervenant dans (VI - 37) dépendent des 4 temps (t, τ, t', τ') , des amplitudes des champs R.F (ω_1, ω'_1) et de leurs rapports avec $\bar{\omega}_Q$ par l'intermédiaire des 2 angles θ et θ' déterminés à partir des équations (VI - 12 et 30).

Il est évident que dans le cas général l'équation (VI - 37) n'est pas exploitable littéralement. Ses coefficients doivent être calculés numériquement dans un programme de simulation des spectres de poudre pour toutes les orientations des diverses cristallites et donc toutes les valeurs de $\bar{\omega}_Q$ (positives et négatives). Or la définition par l'ordinateur de θ et θ' à partir des seules relations (VI - 12 et 30) correspond à une indétermination de ces angles (modulo 180°) qui entraîne presque toujours une simulation erronée des spectres de poudre.

Afin d'ôter toute ambiguïté sur la détermination des termes dépendant de θ et θ' , on applique l'équation de changement de base aux hamiltoniens H_1 et H'_1 :

$$\hat{H} = \bar{T} \hat{H}_D \bar{T}^\dagger$$

Ceci permet d'obtenir 2 ensembles similaires de 4 relations :

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{2\omega_1}{\omega_e} & \cos \theta &= \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \end{aligned} \quad (\text{VI} - 39)$$

$$\begin{aligned} \sin^2 \frac{\theta}{2} &= \frac{\omega_e - \bar{\omega}_Q}{2\omega_e} & \cos^2 \frac{\theta}{2} &= \frac{\omega_e + \bar{\omega}_Q}{2\omega_e} \end{aligned}$$

Les sept coefficients de $\hat{\rho}(t, \tau, t', \tau')$ (VI - 37 et 38) peuvent alors s'écrire :

$$a(t, t') = \frac{\omega'_1}{\omega'_e \omega_e} \sin \omega'_e \frac{t'}{2} \left[(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \sin \frac{(\omega_e - \bar{\omega}_Q)t + \bar{\omega}_Q t'}{2} - (\omega_e - \bar{\omega}_Q) \sin \frac{(\omega_e + \bar{\omega}_Q)t - \bar{\omega}_Q t'}{2} \right]$$

$$b(t, \tau, t') = \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\cos \omega'_e t' \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega'_e} \sin \omega'_e t' \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$c(t, t') = c(t) z(t') - z(t) c(t')$$

$$k(t, \tau, t') = \frac{-4\omega_1 \omega'_1}{\omega_e \omega'_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\sin \omega'_e t' \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega'_e} (1 - \cos \omega'_e t') \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$x(t, t') = \frac{\omega'_1}{\omega_e \omega'_e} \sin \omega'_e \frac{t'}{2} \left[(\omega_e + \bar{\omega}_Q) \cos \frac{(\omega_e - \bar{\omega}_Q)t + \bar{\omega}_Q t'}{2} + (\omega_e - \bar{\omega}_Q) \cos \frac{(\omega_e + \bar{\omega}_Q)t - \bar{\omega}_Q t'}{2} \right]$$

$$y(t, \tau, t') = \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\frac{\bar{\omega}_Q}{\omega'_e} \sin \omega'_e t' \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) - \left(1 - 2 \frac{\bar{\omega}_Q^2}{\omega_e'^2} \sin^2 \omega'_e \frac{t'}{2} \right) \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$z(t, t') = z(t) z(t') + c(t) c(t') \quad (\text{VI} - 40)$$

$$\text{Avec : } c(t) = \cos \omega_e \frac{t}{2} \sin \bar{\omega}_Q \frac{t}{2} - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \cos \bar{\omega}_Q \frac{t}{2}$$

$$z(t) = \cos \omega_e \frac{t}{2} \cos \bar{\omega}_Q \frac{t}{2} + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \sin \bar{\omega}_Q \frac{t}{2} \quad (\text{VI} - 41)$$

C) Cas particuliers

1) Deux impulsions identiques

Lors d'une expérience d'écho quadrupolaire, on utilise presque toujours deux impulsions identiques : $t = t'$, $\omega_1 = \omega'_1 \Rightarrow \omega_e = \omega'_e$.

Dans ce cas les expressions précédentes se simplifient :

$$a(t) = \frac{2\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \omega_e \frac{t}{2}$$

$$b(t, \tau) = \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\cos \omega_e t \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \omega_e t \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$c(t) = 0$$

$$k(t, \tau) = \frac{-4\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\sin \omega_e t \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} (1 - \cos \omega_e t) \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$x(t) = \frac{\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e t$$

$$y(t, \tau) = \frac{2\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\sin \omega_e t \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) - \frac{4\omega_1^2 + \bar{\omega}_Q^2 \cos \omega_e t}{\omega_e \bar{\omega}_Q} \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right]$$

$$z(t) = 1 - \frac{4\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin^2 \omega_e \frac{t}{2} \quad (\text{VI} - 42)$$

Dans ce cas la matrice densité en τ' ne dépend que de six opérateurs :

$$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{J}_x, \hat{J}_y \text{ et } \hat{K}_y.$$

2) Deux impulsions parfaites α et α'

Dans ce cas on a : ω_1 et $\omega'_1 \gg \bar{\omega}_Q \Rightarrow \omega_e = 2\omega_1$ et $\omega'_e = 2\omega'_1$. On obtient :

$$\begin{aligned}
 a(\alpha, \alpha') &= c(\alpha, \alpha') = 0 \\
 b(\alpha, \alpha', \tau) &= \sin \alpha \cos 2\alpha' \sin \bar{\omega}_Q \tau \\
 k(\alpha, \alpha', \tau) &= -\sin \alpha \sin 2\alpha' \sin \bar{\omega}_Q \tau \\
 x(\alpha, \alpha') &= \cos \alpha \sin \alpha' \\
 y(\alpha, \tau) &= -\sin \alpha \cos \bar{\omega}_Q \tau \\
 z(\alpha, \alpha') &= \cos \alpha \cos \alpha'
 \end{aligned}
 \tag{VI - 43}$$

Dans ce cas la matrice densité en τ' ne dépend que de cinq opérateurs :

$$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{J}_y \text{ et } \hat{K}_y.$$

Lorsque seule la première impulsion parfaite est de 90° , la matrice densité en τ' ne dépend que de trois opérateurs : \hat{I}_y, \hat{J}_y et \hat{K}_y .

Lorsque seule la deuxième impulsion parfaite est de 90° , la matrice densité en τ' ne dépend que de trois opérateurs : \hat{I}_x, \hat{I}_y et \hat{J}_y .

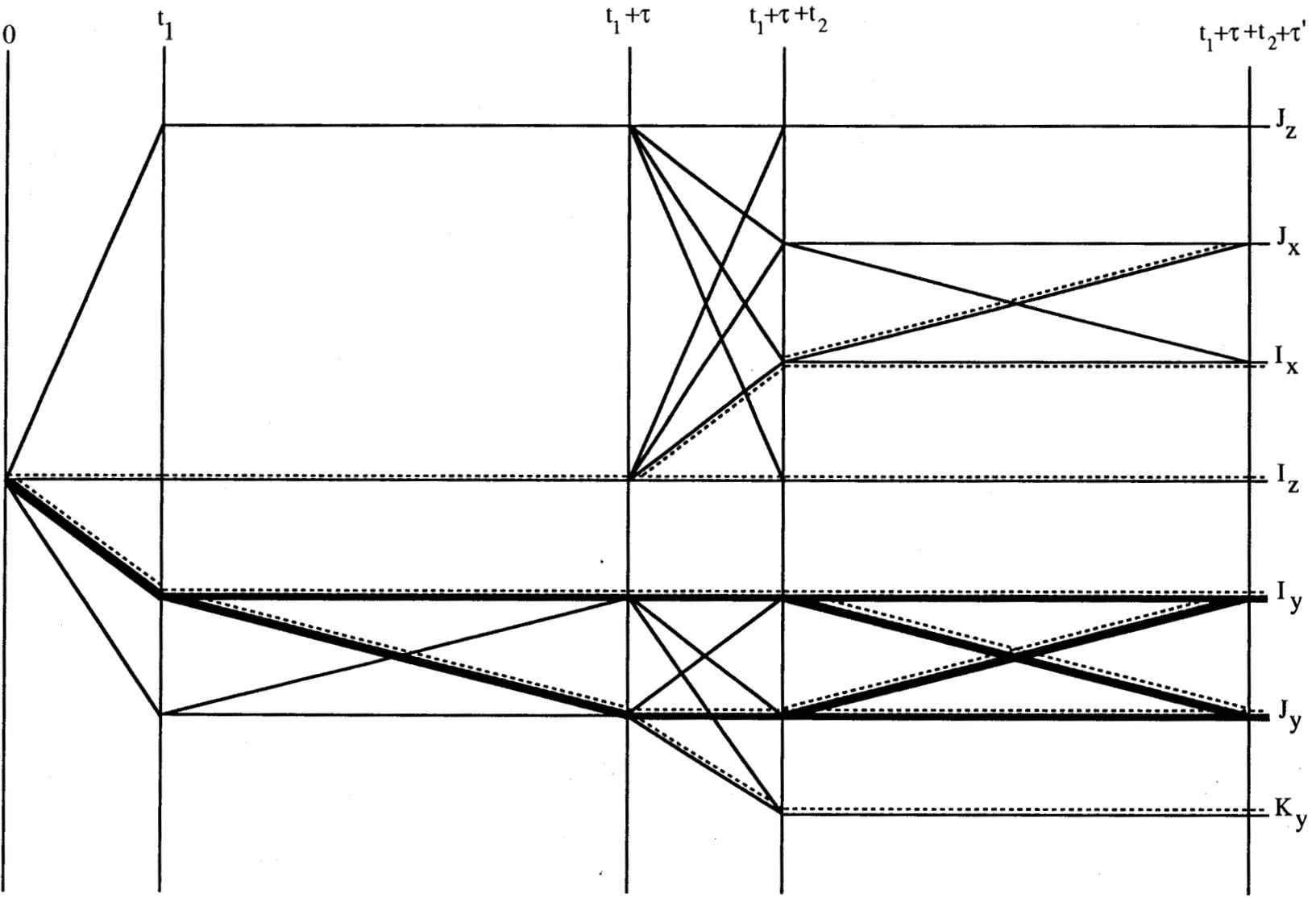
Lorsque les deux impulsions parfaites sont de 90° , la matrice densité ne dépend que \hat{I}_y et \hat{J}_y dès que la première impulsion est finie.

D) Représentation schématique du système si les deux impulsions sont identiques

Nous avons représenté sur la figure (VI-3), l'évolution du système de spins à tous les instants d'une séquence d'échos quadrupolaires. Le système est supposé à l'équilibre thermique initialement et les deux impulsions RF sont d'amplitudes et de durées identiques.

V - SIGNAUX TEMPORELS EXPERIMENTAUX (FIDs) : S_x ET S_y

La connaissance de l'opérateur densité au cours de la séquence d'échos solides permet la détermination des signaux expérimentaux d'après la relation (II - 34). Nous avons vu qu'il existait deux méthodes de détection : avec ou sans quadrature de phase. Lors d'une détection en quadrature de phase, la connaissance des signaux S_x et S_y (suivant O_x' et O_y') est nécessaire alors que lors d'une détection simple phase, seul S_y est enregistré.



..... ampli de puissance infinie - deux impulsions identiques
 ——— ampli de puissance infinie - impulsions de $\pi/2$
 ——— cas général

Figure VI-3 : Transformation des opérateurs au cours des différentes étapes de la séquence d'échos quadrupolaires.

Deux types de signaux peuvent de plus être analysés, selon que l'on s'intéresse à une transition bien précise (01 ou $0\bar{1}$) ou aux deux transitions globalement. Ce dernier signal est celui expérimental puisque les deux transitions ne sont pas expérimentalement séparables : leurs spectres se chevauchant l'un l'autre. La base d'opérateurs que nous avons utilisée est particulièrement bien adaptée à la description "physique" du système, mais elle ne permet pas de dissocier les deux transitions. Cette situation est l'inverse de celle rencontrée par l'utilisation du spin fictif $1/2$. Les opérateurs du spin fictif se déduisent toutefois facilement de ceux utilisés jusqu'à présent

$$\begin{aligned}\hat{I}_y^{01} &= (\hat{I}_y + \hat{J}_x)/2 \\ \hat{I}_y^{0\bar{1}} &= (\hat{I}_y - \hat{J}_x)/2 \\ \hat{I}_x^{01} &= (\hat{I}_x + \hat{J}_y)/2 \\ \hat{I}_x^{0\bar{1}} &= (\hat{I}_x - \hat{J}_y)/2\end{aligned}\quad (\text{VI} - 44)$$

A) Signaux enregistrés après une seule impulsion

1) Cas général

Les signaux correspondant à chacune des deux transitions sont :

$$S_x^{01} = -S_x^{0\bar{1}} = \frac{\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right)$$

$$S_y^{01} = S_y^{0\bar{1}} = \frac{-\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right)$$

(VI - 45)

Les signaux expérimentaux globaux sont égaux à :

$$S_x = S_x^{01} + S_x^{0\bar{1}} = 0$$

$$S_y = S_y^{01} + S_y^{0\bar{1}} = \frac{-2\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \quad (\text{VI} - 46)$$

Dans ce cas, seul un signal suivant Oy' est détecté. On obtient donc des résultats identiques par les deux méthodes de détection.

2) Impulsion parfaite α

L'opérateur densité s'exprime dans ce cas sous la forme :

$$\hat{\rho}(\alpha, \tau) = \hat{I}_z \cos \alpha + \sin \alpha [\hat{J}_y \sin \bar{\omega}_Q \tau - \hat{I}_y \cos \bar{\omega}_Q \tau] \quad (\text{VI} - 47)$$

et les différents signaux correspondent à :

$$S_x^{01} = - S_x^{0\bar{1}} = \frac{1}{2} \sin \alpha \sin \bar{\omega}_Q \tau$$

$$S_y = - \sin \alpha \cos \bar{\omega}_Q \tau$$

Par analogie avec un traitement classique, une impulsion α parfaite suivant O_x' fait tourner l'aimantation totale \vec{M}_0 d'un angle α dans le plan yoz .

B) Signaux dans le cas d'un écho-quadrupolaire

1 - Cas général

Les signaux globaux correspondant aux deux transitions correspondent à :

$$S_x = x(t, t', \tau') \quad S_y = y(t, \tau, t', \tau')$$

Soit, tous calculs faits (VI - 38 et 41) :

$$S_x = \frac{2\omega_1}{\omega_e'} \sin \omega_e' \frac{t'}{2} \left[\cos \omega_e \frac{t}{2} \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' + \frac{t'-t}{2} \right) - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau' + \frac{t'-t}{2} \right) \right] \quad (\text{VI} - 48)$$

$$S_y = \frac{-2\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e \frac{t}{2} \left[\left(\cos^2 \omega_e' \frac{t'}{2} - \frac{\bar{\omega}_Q^2}{\omega_e'^2} \sin^2 \omega_e' \frac{t'}{2} \right) \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e'} \sin \omega_e' t' \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) + \frac{4\omega_1^2}{\omega_e'^2} \sin^2 \omega_e' \frac{t'}{2} \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right) \right]$$

(VI - 49)

On peut réécrire ces formules en unité réduite de façon plus simple, en posant :

$$y = \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_1} ; \quad \alpha_e = \alpha \sqrt{1 + \frac{y^2}{4}} ; \quad P = \frac{\sin \alpha_e}{\sqrt{1 + \frac{y^2}{4}}} ; \quad \beta = \text{Arctg} \left[\frac{y}{\sqrt{4 + y^2}} \text{tg } \alpha_e \right]$$

(VI - 50)

$$S_x = P' \left\{ \cos \alpha_e \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' + \frac{t'-t}{2} \right) - \frac{y}{2} P \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau' + \frac{t'-t}{2} \right) \right\}$$

(VI - 51)

$$= P' \sqrt{1 - P^2} \cos \left[\bar{\omega}_Q \left(\tau' + \frac{t'-t}{2} \right) + \beta \right]$$

(VI - 52)

$$S_y = -P \left\{ \left(\cos^2 \alpha'_e - \frac{y'^2}{4} P'^2 \right) \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) - y' P' \cos \alpha'_e \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) \right. \\ \left. + P'^2 \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right) \right\}$$

(VI - 53)

$$= -P \left\{ (1 - P'^2) \cos \left[\bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) + 2 \beta' \right] + P'^2 \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right) \right\}$$

(VI - 54)

On peut de la même façon réécrire le signal observé après une seule impulsion (VI - 46) :

$$S_y = -P \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right)$$

(VI - 55)

Les expressions (VI - 51 et 53) de S_x et S_y sont constituées de trois cosinus dont les arguments s'annulent pour des valeurs indépendantes (ou quasi-indépendantes) de $\bar{\omega}_Q$. Lorsque l'on observe un échantillon de poudre, suivant le cristallite considéré $\bar{\omega}_Q$, varie entre $\frac{\omega_Q}{2}$ et $-\frac{1+\eta}{4} \omega_Q$ et les valeurs de $\bar{\omega}_Q \tau$ prennent des valeurs (positives et négatives) très supérieures en module à 1. Les trois cosinus de (VI-51 et 53) sont donc associés, sur des échantillons de poudre, à trois contributions aiguës (3 échos) maxima en $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ et $\tau' = -\left(\tau + \frac{t}{2}\right)$ pour S_y et $\tau' = \frac{t-t'}{2}$ pour S_x . L'un des deux échos de S_y , celui à l'origine en $\tau' = -\left(\tau + \frac{t}{2}\right)$ est un écho fictif puisque seul existe réellement sa fin : $\tau' > 0$.

Puisque la méthode des échos a été inventée pour éviter le problème des temps morts électroniques, il est évident que seul l'écho réel suivant S_y nous intéresse : le signal doit donc être enregistré après $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ [19]. A cet instant l'argument du cosinus correspondant à cet écho est nul, quelque soit la valeur de $\bar{\omega}_Q$ et donc quelque soit le type de deutérium et l'orientation du cristallite considérés. Cela n'est pas le cas à cet instant pour S_x (VI - 51), qu'il sera donc impossible à rephaser avec S_y , entraînant d'importantes distorsions du spectre.

La seule façon d'utiliser la méthode des échos quadrupolaires est donc d'annuler S_x ; ce qui n'est possible que dans deux cas :

* dans le cas général en débranchant la voie S_x et en utilisant une détection simple phase. Dans ce cas nous avons vu au chapitre V que le spectre est symétrisé par rapport à la fréquence de la porteuse. On peut placer celle-ci complètement à l'extérieur du spectre expérimental, comme on le faisait sur les anciens spectromètres, mais on aggrave alors très fortement les distorsions liées à la puissance limitée de l'ampli. Le spectre théorique global correspondant à un deutérium est toujours symétrique quels que soient les mouvements de réorientations et les effets des impulsions.

La symétrisation du spectre liée à la détection simple phase n'est donc pas gênante à condition de fixer la fréquence de la porteuse égale au déplacement chimique du deutérium considéré.

* dans le cas d'un ampli parfait en utilisant une première impulsion de 90° (VI - 57). Dans ce cas on peut utiliser une détection en quadrature de phase, mais il est préférable d'utiliser comme précédemment une détection simple phase en débranchant la voie S_x , car cela améliore le rapport S/B de $\sqrt{2}$: la voie S_x ne pouvant ramener que du bruit.

2 - Impulsions parfaites α et α'

Lorsque l'interaction quadrupolaire est beaucoup plus faible que les deux champs magnétiques Radio Fréquence, les formules (VI - 50 à 54) se simplifient :

$$y = \beta = 0 ; \quad \alpha_e = \alpha ; \quad P = \sin \alpha \quad (\text{VI} - 56)$$

$$S_x = \cos \alpha \sin \alpha' \cos \bar{\omega}_Q \tau' \quad (\text{VI} - 57)$$

$$S_y = - \sin \alpha \left[\cos^2 \alpha' \cos \bar{\omega}_Q (\tau + \tau') + \sin^2 \alpha' \cos \bar{\omega}_Q (\tau - \tau') \right] \quad (\text{VI} - 58)$$

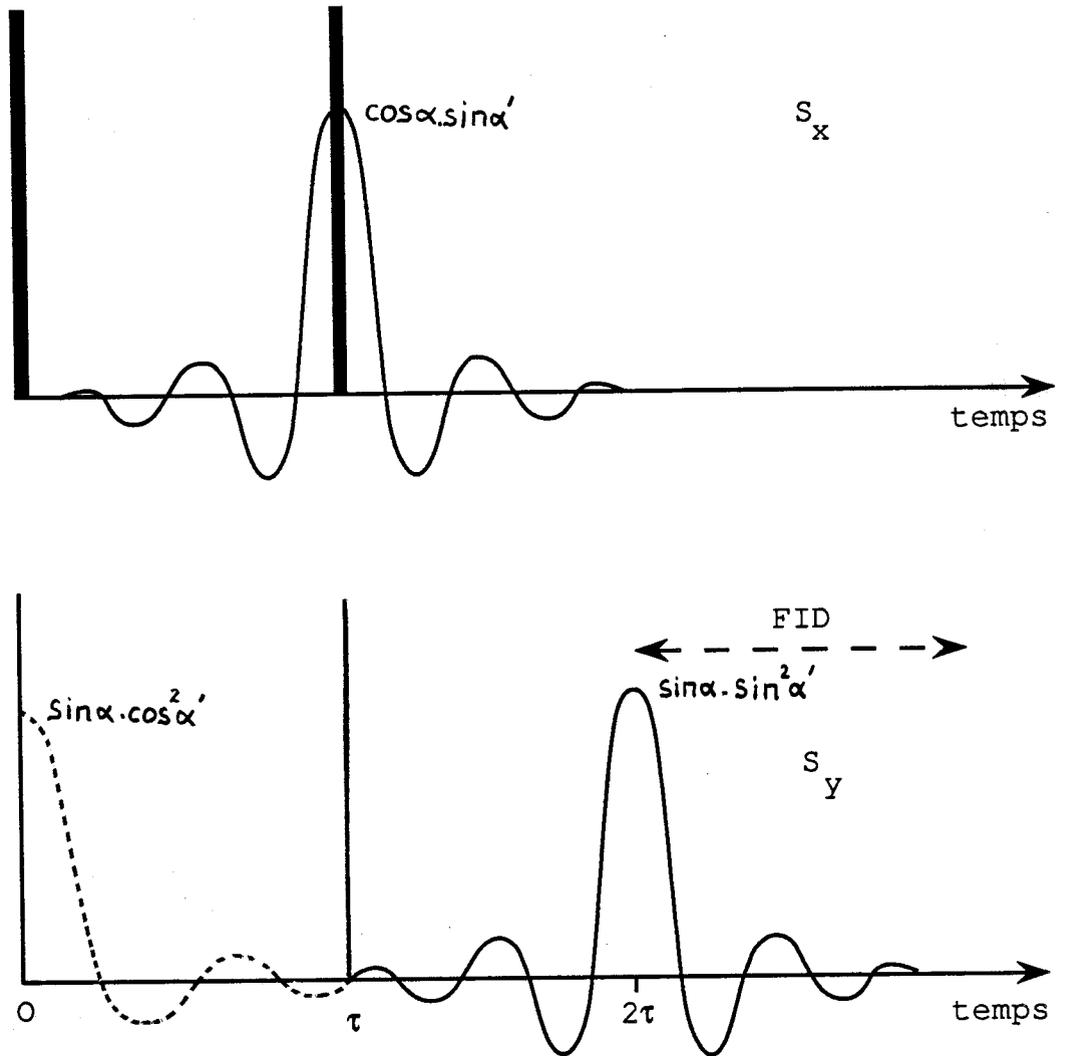


Figure VI-4 : Représentation schématique de la refocalisation du système sur les deux voies S_x et S_y , dans le cas d'impulsions parfaites.

VI - SPECTRE FREQUENTIEL D'ECHO OBSERVE SUR UN ECHANTILLON DE POUDRE

Nous venons de voir, que lors d'une expérience d'écho quadrupolaire, la porteuse doit être placée au déplacement chimique et seul S_y doit être utilisé : S_x étant annulé matériellement.

Les spectres fréquentiels, transformés de Fourier en cosinus et sinus du FID enregistré suivant Oy' après l'instant τ' , peuvent être exprimés en fonction des raies d'absorption A et de dispersion D :

$$S_y^c(\omega) = F[A(-\bar{\omega}_Q) + A(\bar{\omega}_Q)] + G[D(-\bar{\omega}_Q) - D(\bar{\omega}_Q)] \quad (\text{VI} - 59)$$

$$S_y^s(\omega) = G[A(-\bar{\omega}_Q) - A(\bar{\omega}_Q)] - F[D(-\bar{\omega}_Q) + D(\bar{\omega}_Q)] \quad (\text{VI} - 60)$$

Avec (VI - 53) :

$$\begin{aligned} \frac{F}{P} = & P^2 \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right) + \left(\cos^2 \alpha'_e - \frac{y'^2}{4} P^2 \right) \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) \\ & - y' P' \cos \alpha'_e \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{VI} - 61)$$

$$\begin{aligned} \frac{G}{P} = & P^2 \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right) + \left(\cos^2 \alpha'_e - \frac{y'^2}{4} P^2 \right) \sin \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) \\ & + y' P' \cos \alpha'_e \cos \bar{\omega}_Q \left(\tau + \tau' + \frac{t}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{VI} - 62)$$

On peut constater sur les expressions (VI - 59 et 60) que $S_y^c(\omega)$ et $S_y^s(\omega)$ sont respectivement des fonctions paires et impaires de ω par rapport à la porteuse et que ce sont des mélanges d'absorption et de dispersion.

Nous avons vu que l'enregistrement du FID doit commencer à l'instant $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$. Dans ce cas les expressions (VI - 61 et 62) se simplifient :

$$\frac{F}{P} = P^2 + \left(\cos^2 \alpha'_e - \frac{y'^2}{4} P^2 \right) \cos \bar{\omega}_Q (2\tau + t) - y' P' \cos \alpha'_e \sin \bar{\omega}_Q (2\tau + t) \quad (\text{VI} - 63)$$

$$\frac{G}{P} = \left(\cos^2 \alpha'_e - \frac{y'^2}{4} P^2 \right) \sin \bar{\omega}_Q (2\tau + t) + y' P' \cos \alpha'_e \cos \bar{\omega}_Q (2\tau + t) \quad (\text{VI} - 64)$$

Lorsqu'en plus l'ampli est parfait, ces formules se simplifient encore :

$$F = \sin \alpha [\sin^2 \alpha' + \cos^2 \alpha' \cos \bar{\omega}_Q (2\tau + t)] \quad (\text{VI} - 65)$$

$$G = \sin \alpha \cos^2 \alpha' \sin \bar{\omega}_Q (2\tau + t) \quad (\text{VI} - 66)$$

Si dans ce cas la seconde impulsion est de 90° , les signaux fréquentiels sont purement d'absorption ou de dispersion :

$$S_y^c(\omega) = \sin \alpha [A(-\bar{\omega}_Q) + A(\bar{\omega}_Q)] \quad (\text{VI} - 67)$$

$$S_y^s(\omega) = -\sin \alpha [D(-\bar{\omega}_Q) + D(\bar{\omega}_Q)] \quad (\text{VI} - 68)$$

Dans le cas général, l'examen de la formule (VI - 59) permet de comprendre l'origine de la plus grande partie des déformations du spectre fréquentiel $S_y^c(\omega)$ par rapport au spectre théorique parfait d'absorption.

Ce spectre $S_y^c(\omega)$ est composé de deux termes (VI - 63 et 64) :

* Le premier, le plus important, correspond à l'écho réel. Il n'intervient que dans F et représente donc un terme d'absorption pur atténué par le coefficient P. P^2 . Ce coefficient maximum au centre du spectre ($\sin \alpha \sin^2 \alpha' : y = 0$) décroît lorsque l'on s'en éloigne et que $|y|$ croît. Quand le spectre de poudre est large par rapport à la puissance de l'ampli, cette déformation provoque une légère atténuation des deux pics et une disparition plus ou moins prononcée des épaules. Cette atténuation qui ne dépend que de $\bar{\omega}_Q/\omega_1$ et $\bar{\omega}_Q/\omega'_1$ décroît avec α et α' (figure VI-4) et l'on peut donc penser "à priori" qu'il est préférable d'utiliser des angles d'impulsion petits pour la séquence d'écho. Ceci n'est pas du tout évident "à posteriori" pour trois raisons :

. L'amplitude du signal est proportionnelle à $\sin \alpha \sin^2 \alpha'$ et pour obtenir un rapport S/B constant un nombre de scans égal à $[\sin \alpha \sin^2 \alpha']^{-2}$ est nécessaire. L'utilisation d'angles α et α' faibles entraîne donc une accumulation de scans très longue.

. Comme nous le verrons ci-après, la distorsion liée à l'écho fictif est minimale pour $\alpha' = 90^\circ$.

. La distorsion dynamique liée aux réorientations moléculaires n'est facilement exprimable (chapitre IV) que lorsque $\alpha = \alpha' = 90^\circ$.

* Le second, le plus faible, provient de la "queue" de l'écho fictif. Il correspond dans $S_y^c(\omega)$ à des termes d'absorption (F) et de dispersion (G) intervenant dans (VI - 63 et 64) par des sinus ou $\cos \bar{\omega}_Q(2\tau + t)$. Sur un échantillon de poudre, lorsque l'on attend un temps d'attente τ suffisant, on peut estimer que ces termes deviennent négligeables. Ceci correspond à l'annulation au bout du temps 2τ du FID lors d'une expérience classique de RMN.

Cette utilisation de valeurs de τ très importantes pour éliminer la "queue" de l'écho fictif n'est cependant pas la solution parfaite de la méthode des échos quadrupolaires. En effet, les interactions dipolaires et de CSA (que nous avons pour l'instant négligées) interviennent aux temps τ longs et déforment alors les spectres (chapitre VII).

VII - EFFETS DES CHAMPS RF SUR TOUS LES OPERATEURS

Une amélioration de l'homogénéité de la puissance distribuée par l'impulsion à travers le spectre est à priori possible en utilisant des "multipulses". Ceci signifie que chacune des deux impulsions précédentes est remplacée par un "sandwich" composé de deux ou trois impulsions de durée et de phases différentes [41]. Il est évident que le calcul analytique des signaux expérimentaux S_x et S_y devient alors très compliqué et nécessite de connaître exactement l'action de n'importe quelle impulsion sur l'ensemble des opérateurs régissant le système. Posons :

$$\alpha_Q = \bar{\omega}_Q \frac{t}{2}; \quad y = \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_1}; \quad \omega_e = 2\omega_1 \sqrt{1+y^2/4}; \quad \alpha_e = \omega_e \frac{t}{2} = \alpha \sqrt{1+y^2/4}$$

(VI-69)

A) Action d'une impulsion $\alpha = \omega_1 t$ suivant Ox'

$$\hat{I}_z \Rightarrow \hat{I}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] + \hat{J}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{J}_y - \cos \alpha_Q \cdot \hat{I}_y \right]$$

$$\hat{J}_z \Rightarrow \hat{J}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] - \hat{I}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{I}_y + \cos \alpha_Q \cdot \hat{J}_y \right]$$

$$\hat{I}_y \Rightarrow \hat{I}_y \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] - \hat{J}_y \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{J}_z + \cos \alpha_Q \cdot \hat{I}_z \right]$$

$$\hat{J}_y \Rightarrow \hat{J}_y \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] + \hat{I}_y \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{I}_z - \cos \alpha_Q \cdot \hat{J}_z \right]$$

$$\hat{I}_x \Rightarrow \hat{I}_x \left[1 - \frac{2\bar{\omega}_Q^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \right] - \frac{4\omega_1 \bar{\omega}_Q}{2\omega_e} \sin^2 \alpha_e \hat{K}_x + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \cdot \hat{J}_x$$

$$\hat{J}_x \Rightarrow \hat{J}_x \cdot \cos 2\alpha_e - \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \cdot \hat{K}_x - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \cdot \hat{I}_x$$

$$\hat{K}_x \Rightarrow \hat{K}_x \cdot \left[1 - \frac{8\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \right] - \frac{4\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{I}_x + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \cdot \hat{J}_x$$

$$\hat{K}_y \Rightarrow \frac{2\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{I}_x - \frac{\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{J}_x + \frac{4\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{K}_x + \hat{K}_y \quad (\text{VI-70})$$

B - Action d'une impulsion $\alpha = \omega_1 t$ suivant Oy'

On obtient les relations concernant cette impulsion en effectuant dans celles précédentes suivant O_x' les substitutions :

$$O_x': \quad \hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z, \hat{K}_x, \hat{K}_y, \hat{K}_z, \hat{Q}_z$$

$$O_y': \quad -\hat{I}_y, \hat{I}_x, \hat{I}_z, \hat{J}_y, -\hat{J}_x, \hat{J}_z, -\hat{K}_y, -\hat{K}_x, -\hat{K}_z, \hat{Q}_z$$

$$\begin{aligned} \hat{I}_z \Rightarrow & \hat{I}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] - \hat{J}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ & + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{J}_x + \cos \alpha_Q \cdot \hat{I}_x \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \Rightarrow & \hat{J}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q + \frac{\omega_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q \right] + \hat{I}_z \left[\cos \alpha_e \cdot \sin \alpha_Q - \frac{\omega_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cdot \cos \alpha_Q \right] \\ & + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \cdot \hat{I}_x - \cos \alpha_Q \cdot \hat{J}_x \right] \end{aligned}$$

$$\hat{I}_y \Rightarrow \hat{I}_y \left[1 - \frac{2\bar{\omega}_Q^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \right] + \frac{4\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{K}_y - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{J}_y$$

$$\hat{J}_y \Rightarrow \hat{J}_y \cos 2\alpha_e - \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{K}_y + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{I}_y$$

$$\begin{aligned} \hat{I}_x \Rightarrow \hat{I}_x \left[\cos \alpha_e \cos \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \sin \alpha_Q \right] + \hat{J}_x \left[\cos \alpha_e \sin \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \hat{J}_z - \cos \alpha_Q \hat{I}_z \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_x \Rightarrow \hat{J}_x \left[\cos \alpha_e \cos \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \sin \alpha_Q \right] - \hat{I}_x \left[\cos \alpha_e \sin \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cos \alpha_Q \right] \\ + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left[\sin \alpha_Q \hat{I}_z + \cos \alpha_Q \hat{J}_z \right] \end{aligned}$$

$$\hat{K}_x \Rightarrow -\frac{2\omega_1 \bar{\omega}_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{I}_y - \frac{\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{J}_y + \frac{4\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{K}_y + \hat{K}_x$$

$$\hat{K}_y \Rightarrow \hat{K}_y \left[1 - \frac{8\omega_1^2}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \right] + \frac{4\omega_1 \omega_Q}{\omega_e^2} \sin^2 \alpha_e \hat{I}_y + \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin 2\alpha_e \hat{J}_y \quad (\text{VI-71})$$

VIII - EFFETS DU TEMPS DE RELAXATION T_{1z} LORS D'UNE EXPERIENCE CLASSIQUE A 1 IMPULSION

A - Noyaux "dipolaires" : $I = 1/2$ et impulsion parfaite

On envoie une impulsion parfaite α suivant Ox' ; on attend un temps DO ; puis on recommence la séquence : "impulsion-attente" un grand nombre de fois. Très rapidement (3 ou 4 impulsions), on atteint un état d'équilibre que l'on désire caractériser. L'impulsion étant parfaite, la matrice densité évolue toujours dans le plan $\hat{I}_y - \hat{I}_z$.

Nous supposons que le système est caractérisé par deux temps de relaxation: T_1 et " T_2 ". L'appellation " T_2 " correspond à la décroissance très rapide de l'aimantation transversale provoquée par les déphasages consécutifs aux interactions considérées : dipolaires ou de CSA.

L'échantillon étant solide, ces interactions et donc ces déphasages sont très importants et $T_2 \ll T_1$.

Puisque l'on enregistre tout le signal, on a forcément $DO \gg T_2$ et le signal transversal est nul juste avant l'envoi de l'impulsion. On a alors :

$$\hat{\rho} = z \hat{I}_z \quad (\text{VI} - 72)$$

Immédiatement après l'impulsion α , celle-ci étant parfaite, on a :

$$\hat{\rho} = z [\cos \alpha \hat{I}_z - \sin \alpha \hat{I}_y] \quad (\text{VI} - 73)$$

Pendant le temps DO , le coefficient de \hat{I}_z relaxe vers 1 avec la constante de temps T_1 et celui de \hat{I}_y s'annule (" T_2 " $\ll DO$).

Juste avant l'impulsion suivante, on obtient donc :

$$\hat{\rho} = [1 + (z \cos \alpha - 1)A] \hat{I}_z \quad (\text{VI} - 74)$$

Avec
$$A = \exp\left(-\frac{DO}{T_1}\right) \quad (\text{VI} - 75)$$

Le système ayant atteint un état d'équilibre, les équations (VI - 72 et 74) sont identiques. Ceci correspond à :

$$z (\text{équilibre}) = \frac{1-A}{1-A \cos \alpha} \quad (\text{VI} - 76)$$

Le signal détecté, correspond au coefficient de \hat{I}_y juste après l'impulsion, c'est à dire à $z \sin \alpha$ (VI - 73) :

$$S \text{ (équilibre)} = (1-A) \frac{\sin \alpha}{1-A \cos \alpha} \quad (\text{VI} - 77)$$

Cette relation est appelée loi de "Freeman et Hill" [20].

B - Deutérium subissant uniquement l'interaction quadrupolaire au premier ordre.

Dans ce cas, entre deux impulsions, les seuls opérateurs subissant un déphasage ($\bar{\omega}_Q$) sont \hat{I}_x , \hat{J}_x , \hat{I}_y , \hat{J}_y . Les coefficients de ces opérateurs s'annulent tous très rapidement et sont nuls quand arrivent les impulsions RF. On a initialement $\hat{\rho} = \hat{I}_z$ et juste avant la seconde impulsion $\hat{\rho}$ est une combinaison linéaire de \hat{I}_z et \hat{J}_z (VI - 70).

On constate sur les relations (VI - 70) que juste avant les impulsions $\hat{\rho}$ reste une combinaison linéaire de \hat{I}_z et \hat{J}_z seulement :

$$\hat{\rho} = z \hat{I}_z + c \hat{J}_z \quad (\text{VI} - 78)$$

Sitôt après l'impulsion on obtient (VI - 70) :

$$\hat{\rho} = z (B \hat{I}_z + C \hat{J}_z) + c(B \hat{J}_z - C \hat{I}_z) + \text{termes } (\hat{I}_y, \hat{J}_y) \quad (\text{VI} - 79)$$

Avec :

$$B = \cos \alpha_e \cos \alpha_Q + \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \sin \alpha_Q$$

$$(\text{VI} - 80)$$

$$C = \cos \alpha_e \sin \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} \sin \alpha_e \cos \alpha_Q$$

Pendant le temps DO, les coefficients de \hat{I}_z et \hat{J}_z relaxent vers 1 et 0 avec la constante de temps T_1 et ceux de \hat{I}_y et \hat{J}_y s'annulent très vite (" T_2 " \ll DO). Juste avant l'impulsion suivante on obtient donc :

$$\hat{\rho} = [1 + (zB - cC-1)A] \hat{I}_z + A(zC + cB) \hat{J}_z \quad (\text{VI} - 81)$$

Le système ayant atteint un état d'équilibre, les équations (VI - 78 et 81) sont identiques, ce qui correspond à :

$$z \text{ (équilibre)} = \frac{(1-A)(1-AB)}{(1-AB)^2 + A^2 C^2} ; \quad c \text{ (équilibre)} = \frac{(1-A) AC}{(1-AB)^2 + A^2 C^2} \quad (\text{VI} - 82)$$

Juste après l'impulsion à l'équilibre on obtient donc (VI - 70) :

$$\frac{(1-AB)^2 + A^2 C^2}{1-A} \hat{\rho} = \left[B - A(\cos^2 \alpha_e + \frac{\bar{\omega}_Q}{2} \sin^2 \alpha_e) \right] \hat{I}_z + C \hat{J}_z \quad (\text{VI} - 83)$$

$$+ \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \left\{ [A \cos \alpha_e - \cos \alpha_Q] \hat{I}_y + \left[\sin \alpha_Q - \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_e} A \sin \alpha_e \right] \hat{J}_y \right\}$$

Et le signal détecté est donc :

$$S \text{ (équilibre)} = \frac{1-A}{(1-AB)^2 + A^2 C^2} \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e (\cos \alpha_Q - A \cos \alpha_e) \quad (\text{VI} - 84)$$

Lorsque $DO \gg T_1$ ($A=0$), on retrouve la relation (VI - 45)

$$S \text{ (équilibre)} = \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \cos \alpha_Q \quad (\text{VI} - 85)$$

Lorsque l'interaction quadrupolaire est très faible, on a :

$$\bar{\omega}_Q \ll \omega_1 ; \alpha_e = \alpha ; \alpha_Q = C = 0 ; \beta = \cos \alpha ; \omega_e = 2 \omega_1$$

$$\text{et } S \text{ (équilibre)} = (1-A) \frac{\sin \alpha}{1-A \cos \alpha} \quad (\text{VI} - 86)$$

On retrouve dans ce cas la relation (VI - 77)

C - Deutérium subissant plusieurs interactions

En plus de l'interaction quadrupolaire au premier ordre, que nous venons d'analyser, les deutériums peuvent subir d'autres interactions : quadrupolaire au deuxième ordre, scalaire, dipolaire ou de CSA. Si l'une de ces interactions agit sur \hat{J}_z le coefficient de cet opérateur relaxera vers 0 avec une constante de temps nettement plus rapide que T_1 et la matrice densité juste avant l'impulsion est obtenue en faisant $C = 0$ dans (VI - 82) :

$$\hat{\rho} = \frac{1-A}{1-AB} \hat{I}_z \quad (\text{VI} - 87)$$

A l'équilibre, le signal détecté est donc :

$$S (\text{équilibre}) = \frac{1-A}{1-AB} \frac{2\omega_1}{\omega_e} \sin \alpha_e \cos \alpha_Q \quad (\text{VI} - 88)$$

L'atténuation créée par un temps d'attente DO trop court est égale (VI - 88 et 85) à $\frac{1-A}{1-AB}$. Ce terme ne correspond pas a priori à une homothétie, car le terme B dépend de $\bar{\omega}_Q$.

Parmi les interactions "secondaires" pouvant annuler \hat{J}_z , il est facile d'analyser celles mono-atomiques : CSA et quadrupolaire au 2^{èm} ordre.

Pour un spin $I = 1$, on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_Q'' &= \nu_Q'' \hat{I}_z = \frac{2(V_2 V_2 - V_1 V_1)}{\omega_0} \left[\frac{e Q}{4I (2I-1)h} \right]^2 \hat{I}_z \\ \hat{\mathcal{H}}_\sigma &= \Delta\omega_\sigma \hat{I}_z \end{aligned} \quad (\text{VI-89})$$

Il est facile de montrer que ces 2 interactions correspondent simplement à une rotation (déphasage) de $\hat{\rho}$ dans le plan (\hat{J}_z, \hat{K}_z) à la vitesse $2(\nu_Q'' + \Delta\omega_\sigma)$.

IX - EFFETS DU T_{1z} LORS D'UNE EXPERIENCE D'ECHOS QUADRUPOLAIRES

Nous supposons que l'interaction quadrupolaire au premier ordre est prédominante mais non exclusive et que tous les opérateurs sauf \hat{I}_z sont déphasés par une interaction ou une autre. Juste avant l'écho on a donc :

$$\hat{\rho} = z \hat{I}_z \quad (\text{VI} - 90)$$

Quelques millisecondes après l'écho, nous avons (VI-37 et 40) :

$$\hat{\rho} = z. z(t, t') \hat{I}_z = z. [z(t) z(t') + c(t) c(t')] \hat{I}_z \quad (\text{VI} - 91)$$

Le temps τ entre les deux impulsions est court et donc insuffisant pour éliminer \hat{J}_z , pendant ce temps τ .

L'atténuation créée par un temps DO trop court est donc :

$$\frac{1-A}{1-Az(t, t')} \quad (\text{VI} - 92)$$

Lorsque l'ampli est parfait (VI - 43), cette atténuation devient :

$$\frac{1-A}{1-A \cos\alpha \cos\alpha'} \quad (\text{VI} - 93)$$

CHAPITRE VII

CONTRIBUTION DES AUTRES INTERACTIONS AUX ECHOS SOLIDES

I - Introduction**II - Interactions dipolaires et scalaires entre spin $I = 1/2$**

- A) Généralités
- B) Interaction dipolaire homonucléaire
- C) Interaction dipolaire hétéronucléaire
- D) Couplage scalaire

III - Déplacement chimique s'exerçant sur un spin $1/2$

- A) Généralités
- B) Expérience avec une impulsion
- C) Expérience d'échos avec deux impulsions parfaites (α et α')
- D) Expérience d'échos avec deux impulsions réelles

IV - Interactions dipolaires hétéronucléaires entre noyaux de spin 1**V - Interactions dipolaires homonucléaires entre deux deuteriums****VI - Conclusions**

- A) Spin $1/2$
- B) Deutérium avec couplage dipolaire homo ou hétéro-nucléaire
- C) Deutérium avec couplage dipolaire homo et hétéro-nucléaire

I - INTRODUCTION

Nous avons jusqu'à présent analysé le comportement d'une assemblée de spins isolés (n'interagissant pas entre eux) subissant uniquement une interaction quadrupolaire électrique. Cependant, comme nous le verrons par la suite au chapitre VIII, ces 2 hypothèses restrictives ne permettent pas d'expliquer complètement le comportement des spectres expérimentaux. D'autres interactions, plus faibles que celle quadrupolaire et négligées jusqu'à alors, interviennent lors d'une séquence d'écho solide. Ce seront donc ces interactions "mineures" que nous analyserons dans ce chapitre, ainsi que leur comportement lors d'une séquence d'échos.

Si lors d'une expérience de RMN on désire tenir compte de toutes les interactions présentes dans l'échantillon, on est amené à les partager en deux grandes catégories :

- * les premières sont monoatomiques. Le noyau peut alors être supposé isolé et son comportement est indépendant de celui de ses voisins. On peut classer dans cette catégorie les interactions de déplacement chimique et celles quadrupolaires électriques (1^o et 2^o ordre),

- * les secondes sont diatomiques. Dans cette catégorie on peut classer les interactions scalaires et dipolaires homo et hétéro-nucléaires.

II - INTERACTIONS DIPOLAIRES ET SCALAIRES ENTRE SPINS I = 1/2 [21]

Dans ce cas, l'interaction quadrupolaire électrique est nulle. Dans un échantillon, on peut toujours décomposer l'interaction dipolaire magnétique totale en une somme d'interactions dipolaires s'exerçant entre deux noyaux (1 et 2) identiques (homonucléaires) ou non (hétéronucléaires).

A) Généralités [22]

Si on note \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 les espaces associés respectivement au noyaux 1 et 2, l'espace \mathcal{H} des états du système global est alors décrit à l'aide du produit tensoriel de \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad (\text{VII-1})$$

Si on note n_1 et n_2 les dimensions de ces deux espaces, la dimension de l'espace global est alors :

$$n = n_1 \cdot n_2$$

(VII-2)

Pour un noyau isolé de spin $I = 1/2$, les opérateurs de base \hat{Q}_j écrits dans la base $\{ | \frac{1}{2} \rangle ; | -\frac{1}{2} \rangle \}$ sont, en plus de l'identité, les 3 matrices de Pauli :

$$\hat{\sigma}_x = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-3})$$

L'expression dans l'espace global des différentes composantes des opérateurs de spin pour chacun des deux noyaux est déterminée par le produit tensoriel de ces derniers avec l'opérateur identité :

$$\begin{aligned} \hat{I}_x^1 &= \hat{\sigma}_x \otimes \hat{I}_d & \hat{I}_y^1 &= \hat{\sigma}_y \otimes \hat{I}_d & \hat{I}_z^1 &= \hat{\sigma}_z \otimes \hat{I}_d \\ \hat{I}_x^2 &= \hat{I}_d \otimes \hat{\sigma}_x & \hat{I}_y^2 &= \hat{I}_d \otimes \hat{\sigma}_y & \hat{I}_z^2 &= \hat{I}_d \otimes \hat{\sigma}_z \end{aligned} \quad (\text{VII-4})$$

Ces opérateurs sont représentés par des matrices (4 x 4). Une base complète de l'espace des états est alors formée des 16 opérateurs s'obtenant de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \hat{Q}_j^1 \otimes \hat{I}_d^2 \quad (j = 1 \text{ à } 3) & \quad \hat{I}_d^1 \otimes \hat{Q}_k^2 \quad (k = 1 \text{ à } 3) \\ \hat{I}_d^1 \otimes \hat{I}_d^2 & \quad \hat{Q}_j^1 \otimes \hat{Q}_k^2 \quad (j \text{ et } k = 1 \text{ à } 3) \end{aligned} \quad (\text{VII-5})$$

où les opérateurs \hat{I}_d^1 et \hat{Q}_j^1 sont ceux rattachés au noyau 1 et \hat{I}_d^2 et \hat{Q}_j^2 ceux rattachés au noyau 2.

Si on appelle $|m_I^1\rangle$ et $|m_I^2\rangle$ les kets propres de \hat{I}_z^1 et \hat{I}_z^2 respectivement (avec $m_I = \pm 1/2$), une base de vecteurs de l'espace global peut être obtenue à l'aide du produit tensoriel suivant :

$$|m_I^1, m_I^2\rangle = |\pm\pm\rangle = |m_I^1\rangle \otimes |m_I^2\rangle \quad (\text{VII-6})$$

Dans cette base $\{ |++\rangle ; |+-\rangle ; |-+\rangle ; |--\rangle \}$, les différentes composantes des opérateurs de spin pour chacun des deux noyaux s'écrivent :

$$\begin{array}{cc}
 \hat{I}_x^1 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} & \hat{I}_y^1 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{vmatrix} \\
 \hat{I}_z^1 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} & \hat{I}_x^2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \\
 \hat{I}_y^2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{vmatrix} & \hat{I}_z^2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}
 \end{array} \quad (\text{VII-7})$$

B) Interaction dipolaire homonucléaire

L'Hamiltonien total de 2 noyaux identiques distants de \vec{r} , en interaction dipolaire, s'écrit :

$$\hat{H} = \omega_0 (\hat{I}_z^1 + \hat{I}_z^2) + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left[\hat{I}_1^x \hat{I}_2^x - 3 \frac{\hat{I}_1^z \hat{I}_2^z}{r^2} \right] \quad (\text{VII-8})$$

Le terme dipolaire (crochet) peut s'écrire sous la forme d'une somme de 6 termes dont seuls 2 commutent avec le terme Zeeman. L'interaction dipolaire est beaucoup plus faible que celle Zeeman et seuls ces deux termes sont à prendre en compte pour la forme de raie :

$$\hat{H} \approx \omega_0 (\hat{I}_z^1 + \hat{I}_z^2) + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3 \hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - \hat{I}_1^x \hat{I}_2^x] \quad (\text{VII-9})$$

$$= \omega_0 (\hat{I}_z^1 + \hat{I}_z^2) + 2 b_1 [\hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - (\hat{I}_x^1 \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^1 \hat{I}_y^2) / 2] \quad (\text{VII-10})$$

$$\text{Avec } b_1 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (\text{VII-11})$$

La base des vecteurs propres des Hamiltoniens dipolaires et Zeeman est identique et appelée "base couplée". On la note usuellement $\{|I, m_I\rangle\}$:

$$\begin{array}{ll} I = 1 & m_I = 0 ; \pm 1 \quad \text{état triplet} \\ I = 0 & m_I = 0 \quad \text{état singulet} \end{array}$$

Avec

$$\begin{aligned} |1,1\rangle &= |+\rangle |+\rangle & |1,0\rangle &= (|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle) / \sqrt{2} \\ |1,-1\rangle &= |-\rangle |-\rangle & |0,0\rangle &= (|+\rangle |-\rangle - |-\rangle |+\rangle) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (\text{VII-12})$$

Dans le référentiel tournant, en présence d'un champ magnétique radio fréquence d'amplitude ω_1 et de fréquence $\omega_0 + \Delta\omega$ appliqué suivant ox' , l'hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H}_T = \Delta\omega (\hat{I}_Z^1 + \hat{I}_Z^2) + \omega_1 (\hat{I}_X^1 + \hat{I}_X^2) + \hat{H}_D \quad (\text{VII-13})$$

Soit, sous forme matricielle et exprimé dans la base $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$:

$$\hat{H}_T = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 2\Delta\omega + b_1 & \omega_1 & \omega_1 & 0 \\ \omega_1 & -b_1 & -b_1 & \omega_1 \\ \omega_1 & -b_1 & -b_1 & \omega_1 \\ 0 & \omega_1 & \omega_1 & -2\Delta\omega + b_1 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-14})$$

Dans la "base couplée" $\{|11\rangle, |10\rangle, |00\rangle, |1-1\rangle\}$ on obtient :

$$\hat{H}_T = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 2\Delta\omega + b_1 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} \omega_1 & -2b_1 & 0 & \sqrt{2} \omega_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 & -2\Delta\omega + b_1 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-15})$$

L'état singulet $|0,0\rangle$, n'étant couplé à l'état triplet ni par le champ RF ni par les interactions dipolaire ou Zeeman peut être ignoré. Dans le sous espace des kets $|1, m_I\rangle$, l'Hamiltonien total agissant sur le système peut s'écrire :

$$\hat{\tilde{H}}_T = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 2\Delta\omega + b_1 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 \\ \sqrt{2} \omega_1 & -2b_1 & \sqrt{2} \omega_1 \\ 0 & \sqrt{2} \omega_1 & -2\Delta\omega + b_1 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-16})$$

Le problème est donc analogue à celui d'un spin 1 en présence d'interaction quadrupolaire [3]. Si en effet, on utilise la base d'opérateurs introduite lors du chapitre (IV-II-F), $\hat{\tilde{H}}_T$ peut se réécrire :

$$\hat{\tilde{H}}_T = \Delta\omega \cdot \hat{I}_z + \frac{3b_1}{2} \hat{Q}_z + \omega_1 \hat{I}_x \quad (\text{VII-17})$$

Alors que l'expression de l'hamiltonien total agissant sur un noyau de spin 1 isolé était (VI-5) :

$$\hat{H} = \Delta\omega \cdot \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z + \omega_1 \hat{I}_x \quad (\text{VII-18})$$

Les spectres observés sont donc identiques à condition de faire correspondre $\bar{\omega}_Q$ et $\frac{3b_1}{2} = \frac{3\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$ (VII-19)

Ceci montre que, tout comme l'interaction quadrupolaire, l'interaction dipolaire homonucléaire participe à la refocalisation d'un système de spins. Les formules précédentes (VII-17 à 19) devraient être appliquées lors de l'exploitation de certains spectres observés en proton. C'est ainsi qu'en phase ordonnée, le spectre proton du mono hydrate d'hydrazine ($N_2 H_4 - H_2O$) a une largeur (FWHM) d'environ 100 kHz. Il est évident que ce spectre doit être observé à l'aide de la séquence d'échos solides, mais que même dans ces conditions le spectre expérimental est déformé et que les ailes de la raie sont fortement atténuées. Le second moment expérimental de cette raie observée avec une séquence d'échos solides est donc très inférieur à sa valeur théorique.

C) Interaction dipolaire hétéronucléaire.

On considère maintenant un système composé de 2 spins 1/2 (I et S) de nature différente. Seul le terme A de "l'alphabet dipolaire" commute avec

l'Hamiltonien Zeeman (II-20). On suppose que l'on est en présence de 2 noyaux ayant des fréquences de Larmor très différentes ($|\omega_0^I - \omega_0^S| > 1 \text{ MHz}$). Le terme Zeeman associé au spin S ne doit pas être inclus dans l'expression de l'Hamiltonien dans la mesure où on ne désire connaître que l'effet des impulsions sur le spin I. Ce terme Zeeman correspond en effet à des termes sinusoïdaux de fréquence supérieure à 1 MHz, donc en dehors de la bande passante du spectromètre. Dans ces conditions, en ne prenant en compte que la partie séculaire de l'interaction dipolaire, on a :

$$\hat{H} \approx \omega_0^I \hat{I}_z + 2b_2 \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (\text{VII-20})$$

Avec
$$b_2 = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{2 r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

Dans le référentiel tournant, en présence d'un champ magnétique RF d'amplitude ω_1 et de fréquence $\omega_0^I + \Delta\omega$, appliqué suivant ox' , l'Hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H}_T = \omega_0^I \hat{I}_z + 2b_2 \hat{I}_z \hat{S}_z + \omega_1 (\hat{I}_x^1 + \hat{I}_x^2) \quad (\text{VII-21})$$

Dans la " base couplée " $\{|I, m_I\rangle\}$, cela correspond à :

$$\hat{\tilde{H}}_T = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 2\Delta\omega + b_2 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} \omega_1 & -b_2 & 0 & \sqrt{2} \omega_1 \\ 0 & 0 & -b_2 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 & -2\Delta\omega + b_2 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-22})$$

Dans le sous espace des kets $|1, m_1\rangle$, on obtient :

$$\hat{\tilde{H}}_T = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 2\Delta\omega + b_2 & \sqrt{2} \omega_1 & 0 \\ \sqrt{2} \omega_1 & -b_2 & \sqrt{2} \omega_1 \\ 0 & \sqrt{2} \omega_1 & -2\Delta\omega + b_2 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-23})$$

Soit en utilisant la base d'opérateurs définis précédemment pour le spin 1 :

$$\hat{\tilde{H}}_T = \Delta\omega\hat{I}_z + b_2\hat{Q}_z + \omega_1\hat{I}_x + \frac{b_2}{6}\hat{I}_d \quad (\text{VII-24})$$

L'opérateur identité ne participant pas à l'évolution du système sous l'action de $\hat{\tilde{H}}_T$, le problème est à nouveau identique à celui d'un spin 1 isolé en présence d'interaction quadrupolaire. Les spectres sont donc identiques dans les 2 cas, à condition de remplacer $\bar{\omega}_Q$ par $b_2 = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{2 r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$ (VII-25)

L'interaction dipolaire hétéronucléaire participe donc aussi à la refocalisation des systèmes de spins.

D) Couplage scalaire

L'Hamiltonien associé au couplage scalaire entre 2 spins \vec{I} et \vec{S} (II-23) peut se développer de la façon suivante :

$$\hat{H}_J = J\vec{I}\vec{S} = J[\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y + \hat{I}_z\hat{S}_z] \quad (\text{VII-26})$$

L'interaction scalaire est toujours très faible devant celle Zeeman et seul le terme séculaire est donc à prendre en compte :

$$\hat{H}_J \# J\vec{I}_z\vec{S}_z \quad (\text{VII-27})$$

Cette expression est identique à celle (VII-20) de l'interaction dipolaire hétéronucléaire. Les conclusions sont donc identiques, à savoir que ces deux interactions permettent la refocalisation d'un ensemble de spins. Lorsque les 2 spins sont identiques, l'interaction scalaire est inobservable car elle commute avec l'Hamiltonien Zeeman et avec celui radio fréquence.

III - DEPLACEMENT CHIMIQUE S'EXERÇANT SUR UN SPIN 1/2

A) Généralités

Ce phénomène ne fait intervenir mathématiquement aucun couplage direct entre noyaux. Pour un spin 1/2, les matrices décrivant ce phénomène seront donc de dimensions (2 x 2).

Exprimé dans le référentiel du laboratoire, l'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\mathcal{H}_G = \gamma \hbar \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma} \vec{I} \quad (\text{VII-28})$$

$\vec{\sigma}$ est le tenseur d'écrantage du champ magnétique. Cette interaction étant très faible devant celle Zeeman, seule sa partie séculaire est à considérer :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_G & \# \gamma \hbar B_0 \sigma_{zz} \hat{I}_z \\ & = \gamma \hbar \hat{I}_z B_0 \left\{ \sigma_{iso} + \frac{\delta}{2} [3 \cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi] \right\} \end{aligned} \quad (\text{VII-29})$$

Avec

$$\sigma_{iso} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$$

$$\delta = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$$

$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\delta}$$

(VII-30)

σ_{iso} , δ et η sont respectivement : le déplacement chimique isotrope, l'anisotropie et le paramètre d'assymétrie.

$\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$ représentent les valeurs principales de $\vec{\sigma}$ et les angles polaires. θ et ϕ décrivent \vec{B}_0 dans le système d'axes principaux de $\vec{\sigma}$.

Il est évident que l'irradiation complète d'une raie élargie principalement par le C.S.A. était très facile à réaliser il y a une dizaine d'années, mais va devenir difficile dans le futur. C'est ainsi, par exemple, que la largeur des raies de phosphore qui était de quelques dizaines de kHz, il y a 10 ans, devient de quelques centaines de kHz sur un spectromètre moderne à très haut champ magnétique. On peut donc dire qu'il n'existe pas de spectromètres parfaits : ceux à très haut champ étant parfaits pour les noyaux quadrupolaires de spin semi-entier et ceux à champ moyen étant mieux adaptés aux spins 1/2 subissant principalement une

anisotropie de déplacement chimique. Le deutérium, l'azote et le proton donnant des résultats indépendants du spectromètre.

B) Expérience avec une impulsion

Dans le référentiel tournant à la pulsation ω , en présence d'un champ magnétique RF d'amplitude ω_1 de pulsation ω , appliqué suivant ox' , l'hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H}_T = \Delta\omega_\sigma \hat{I}_z + \omega_1 \hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Delta\omega_\sigma & \omega_1 \\ \omega_1 & -\Delta\omega_\sigma \end{vmatrix} \quad (\text{VII-31})$$

Avec

$$\Delta\omega_\sigma = \omega - \omega_0 \left\{ 1 + \sigma_{\text{iso}} + \frac{\delta}{2} [3 \cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi] \right\} \quad (\text{VII-32})$$

On applique l'impulsion RF suivant ox' pendant le temps t (angle nominal $\alpha = \omega_1 t$) puis on attend pendant le temps τ .

Par analogie avec les formules (VI-50), on pose :

$$y = \frac{2\Delta\omega_\sigma}{\omega_1} \quad \alpha_e = \alpha \sqrt{1 + \frac{y^2}{4}} \quad \beta = \text{Arctg} \left[\frac{y}{\sqrt{4+y^2}} \text{tg} \frac{\alpha_e}{2} \right] \quad (\text{VII-33})$$

Les valeurs propres de \hat{H}_T sont égales à $\pm \alpha_e/2t$.

La matrice densité peut être calculée de façon similaire à celle utilisée au chapitre VI :

$$(4+y^2) \hat{\rho}(t, \tau) = (y^2 + 4 \cos \alpha_e) \hat{I}_z - 4 \sin \alpha_e \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha_e}{2}}} \{ \hat{I}_y \cos(\Delta\omega_\sigma \tau + \beta) - \hat{I}_x \sin(\Delta\omega_\sigma \tau + \beta) \} \quad (\text{VII-34})$$

Dans la plupart des cas $y \ll 1$ et l'on a donc

$$\beta \approx \Delta\omega_\sigma \frac{t}{2} \quad (\text{VII-35})$$

$$(4+y^2) \hat{\rho}(t, \tau) \approx (y^2 + 4 \cos \alpha_e) \hat{I}_z$$

$$- 4 \sin \alpha_e \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha_e}{2}}} \left\{ \hat{I}_y \cos \Delta\omega_\sigma \left(\tau + \frac{t}{2} \right) - \hat{I}_x \sin \Delta\omega_\sigma \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \right\} \quad (\text{VII-36})$$

L'origine théorique du signal est donc quasiment au milieu de l'impulsion.

Dans une expérience ne comportant qu'une seule impulsion, on utilise S_x et S_y , c'est à dire les signaux suivant ox' et oy' , c'est à dire les coefficients de \hat{I}_x et \hat{I}_y dans l'équation (VII-34).

En utilisant les rephasages du spectromètre, l'amplitude du signal expérimental est donc :

$$S \text{ (rephasé)} \# \frac{4 \sin \alpha_e}{4 + y^2} \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha_e}{2}}} \quad (\text{VII-37})$$

C) Expérience d'échos avec deux impulsions parfaites (α et α')

Au bout du temps τ , on envoie suivant oy' une seconde impulsion RF parfaite de valeur α' . Puis on attend pendant le temps τ' .

Après quelques calculs, on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\alpha, \tau, \alpha', \tau') &= \hat{I}_z \left\{ \cos \alpha \cos \alpha' - \sin \alpha \sin \alpha' \sin \Delta\omega_\sigma \tau \right\} \quad (\text{VII-38}) \\ &+ \hat{I}_y \left\{ \cos \alpha \sin \alpha' \sin \Delta\omega_\sigma \tau' - \sin \alpha \left[\cos^2 \frac{\alpha'}{2} \cos \Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau) + \sin^2 \frac{\alpha'}{2} \cos \Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau) \right] \right\} \\ &+ \hat{I}_x \left\{ \cos \alpha \sin \alpha' \cos \Delta\omega_\sigma \tau' + \sin \alpha \left[\cos^2 \frac{\alpha'}{2} \sin \Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau) + \sin^2 \frac{\alpha'}{2} \sin \Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau) \right] \right\} \end{aligned}$$

Les signaux suivant ox' et oy' (S_x et S_y) correspondent aux coefficients de \hat{I}_x et \hat{I}_y . Les termes en sinus ne focalisent pas et correspondent alors à un signal négligeable, surtout sur un échantillon de poudre.

On observe donc trois focalisations : une réelle en $\tau' = 0$ suivant ox' et deux suivant oy' (1 réelle à $\tau' = \tau$ et 1 fictive à $\tau' = -\tau$) :

$$S_x(\alpha, \tau, \alpha', \tau') \# \cos \alpha \sin \alpha' \cos \Delta\omega_\sigma \tau' \quad (\text{VII-39})$$

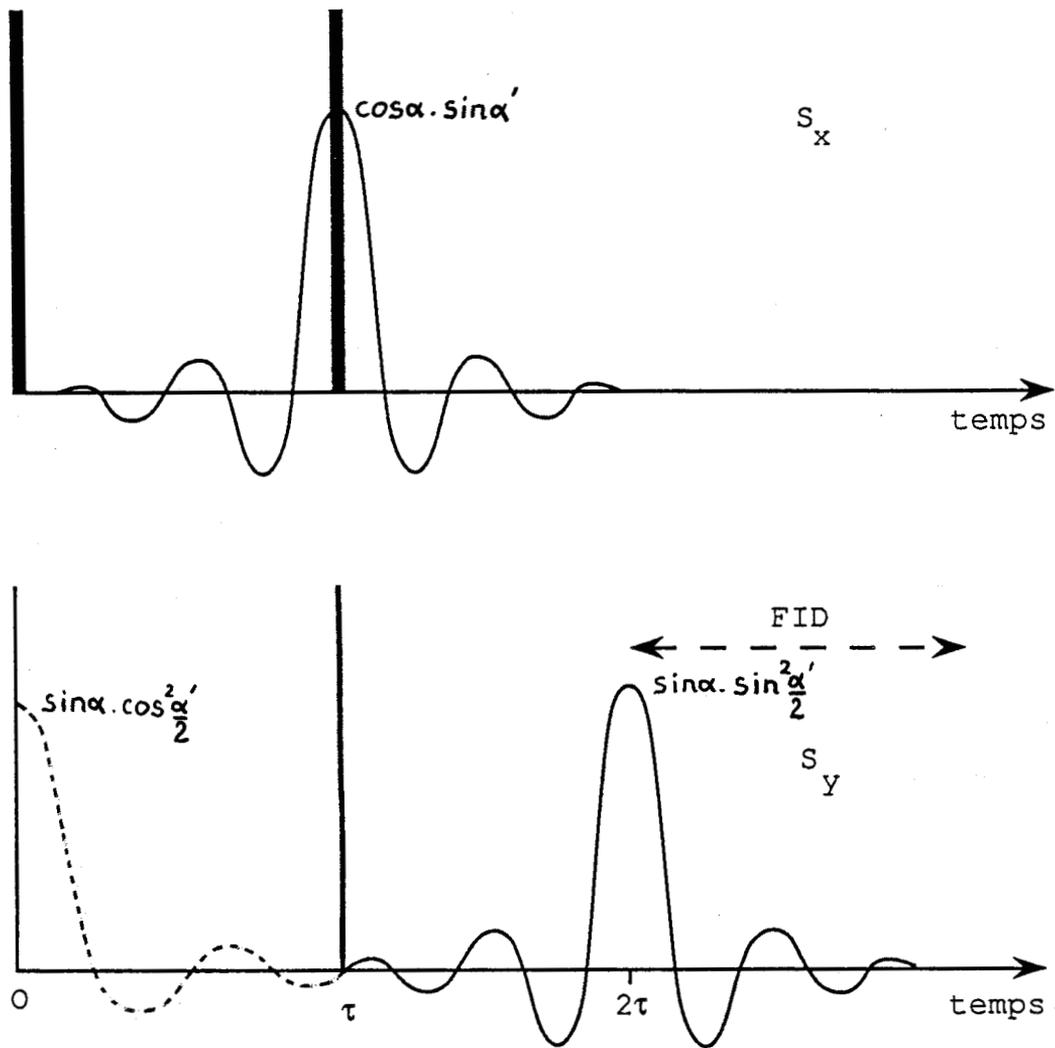


Figure VII-1 : Représentation schématique de la refocalisation du système sur les deux voies S_x et S_y dans le cas d'impulsions parfaites

Lorsque l'on utilise deux impulsions parfaites de " $\frac{\pi}{2}$ ", on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(90, \tau, 90, \tau') &= -\hat{I}_z \sin \Delta\omega_\sigma \tau - \frac{1}{2} [\cos \Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau) + \cos \Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau)] \hat{I}_y \\ &+ \frac{1}{2} [\sin \Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau) + \sin \Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau)] \hat{I}_x \end{aligned} \quad (\text{VII-41})$$

Les signaux S_x et S_y sont alors identiques, à une phase près, et il n'existe donc sur l'ensemble des 2 voies que 2 échos identiques : l'un réel à $\tau' = \tau$ et l'autre fictif à $\tau' = -\tau$. L'écho de spin ou écho liquide correspond à $\alpha = \frac{\pi}{2}$ et $\alpha' = \pi$.

Dans ce cas on obtient :

$$S_x(90, \tau, 180, \tau') = \sin \Delta\omega_\sigma(\tau' - \tau) \quad (\text{VII-42})$$

$$S_y(90, \tau, 180, \tau') = -\cos \Delta\omega_\sigma(\tau' - \tau)$$

Tout le signal refocalise complètement à $\tau' = \tau$ et on peut alors utiliser une détection en quadrature de phase (S_x et S_y).

Toutes les interactions proportionnelles à \hat{I} (C.S.A. ou inhomogénéité de \vec{B}_0) refocalisent complètement à $\tau' = \tau$ par la méthode des échos de spin.

D) Expérience d'échos avec deux impulsions réelles

Les deux impulsions sont d'amplitudes et de durées respectives ω_1, t et ω'_1, t' et correspondent donc à des angles nominaux $\alpha = \omega_1 t$ et $\alpha' = \omega'_1 t'$.

En utilisant pour la seconde impulsion, une notation identique (avec des ') à celle (VII-33) et après quelques calculs, on obtient :

$$(4 + y^2) \hat{\rho}(t, \tau, t', \tau') = Z \hat{I}_z \quad (\text{VII-43})$$

$$\begin{aligned} &- 16 \frac{\sin \alpha_e}{4+y'^2} \sin^2 \frac{\alpha'_e}{2} \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha_e}{2}}} \{ \hat{I}_y \cos[\Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau)-\beta] - \hat{I}_x \sin[\Delta\omega_\sigma(\tau'-\tau)-\beta] \} \\ &+ 4 \frac{\sin \alpha'_e}{4+y'^2} (y^2 + 4 \cos \alpha_e) \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha'_e}{2}}} \{ \hat{I}_y \sin[\Delta\omega_\sigma \tau'+\beta'] + \hat{I}_x \cos[\Delta\omega_\sigma \tau'+\beta'] \} \\ &- 4 \frac{\sin \alpha_e}{4+y'^2} \sqrt{1 + \frac{y^2}{4 \cos^2 \frac{\alpha_e}{2}}} \sqrt{4+4 y^2 + 2(4+y'^2)\cos \alpha'_e + (4 + y'^4) \cos^2 \alpha'_e} \\ &\quad \{ \hat{I}_y \cos[\Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau)+\delta] - \hat{I}_x \sin[\Delta\omega_\sigma(\tau'+\tau)+\delta] \} \end{aligned}$$

Le coefficient Z et l'angle δ dépendent de toutes les conditions expérimentales. Comme β et β' , δ s'annule si l'ampli est parfait.

L'équation (VII-43) correspond à trois focalisations :

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ réelle quasiment suivant } ox' & \text{à } \tau' \# -\frac{t'}{2} \\ 1 \text{ réelle quasiment suivant } oy' & \text{à } \tau' \# \tau + \frac{t}{2} \\ 1 \text{ fictive quasiment suivant } oy' & \text{à } \tau' \# -\tau \end{array}$$

On constate donc, que l'interaction de déplacement chimique, permet aussi la refocalisation d'un ensemble de spins.

IV - INTERACTIONS DIPOLAIRES HETERONUCLEAIRES ENTRE NOYAUX DE SPIN 1.

Ce type d'interactions a été récemment analysé dans le cas particulier des interactions dipolaires $^2D-^{14}N$ dans l'urée ($OC(ND_2)_2$) par Heaton, Vold et Vold [23].

Le problème a été résolu mathématiquement sur un ensemble isolé de 2 noyaux différents de spin 1 : $I(^2D)$ et $S(^{14}N)$. Pour un tel système de 2 noyaux isolés, en tenant compte des parties séculaires de l'interaction quadrupolaire du spin I (V-25) et de celle dipolaire hétéronucléaire (VII-20), l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \omega_0^I \hat{I}_z + \bar{\omega}_Q \left(\hat{I}_z^2 - \frac{\hat{I}^2}{3} \right) + 2b_2 \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (\text{VII-44})$$

Avec
$$\bar{\omega}_Q = \frac{3 e^2 q Q}{8 \hbar} [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2 \gamma]$$

(VII-45)

$$b_2 = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{2 r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

\vec{B}_0 est défini par les angles polaires β et γ dans le repère d'axes principaux du tenseur quadrupolaire, et par θ par rapport au vecteur internucléaire $^2H - ^{14}N$.

Les hamiltoniens Zeeman et quadrupolaire du spin S ne sont pas inclus dans la formule précédente, car seul le spin I reçoit des impulsions RF et est analysé.

La dimension de l'espace régissant ce système est de dimension 9 (3 x 3) et une base peut être construite par le produit tensoriel des kets propres individuels :

$$|m_I, m_S\rangle = |m_I\rangle \otimes |m_S\rangle \quad \text{avec} \quad m = 0 ; \pm 1 \quad (\text{VII-46})$$

Dans cette base, les valeurs propres de \hat{H} s'écrivent :

$$H |m_I, m_S\rangle = \left[\omega_0^I m_I + \bar{\omega}_Q \left(m_I^2 - \frac{2}{3} \right) + 2b_2 m_I m_S \right] |m_I, m_S\rangle \quad (\text{VII-47})$$

Ce qui donne pour l'ensemble des 9 valeurs propres et vecteurs propres :

Vecteur propre	Valeur propre
$ 1, 1\rangle$	$\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3} + 2b_2$
$ 1, 0\rangle$	$\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3}$
$ 1, -1\rangle$	$\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3} - 2b_2$
$ 0, 1\rangle$	$-\frac{2\bar{\omega}_Q}{3}$
$ 0, 0\rangle$	$-\frac{2\bar{\omega}_Q}{3}$
$ 0, -1\rangle$	$-\frac{2\bar{\omega}_Q}{3}$
$ -1, 1\rangle$	$-\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3} - 2b_2$
$ -1, 0\rangle$	$-\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3}$
$ -1, -1\rangle$	$-\omega_0^I + \frac{\bar{\omega}_Q}{3} + 2b_2$

Puisque l'on regarde le spin I, les seules transitions observables sont celles pour lesquelles $\Delta m_I = \pm 1$ avec $\Delta m_S = 0$ puisque le spin S n'est pas irradié. On obtient donc les 6 transitions suivantes :

transition	pulsation
$ 1,1\rangle \rightarrow 0,1\rangle$	$\omega_0^I + \bar{\omega}_Q + 2b_2$
$ 1,0\rangle \rightarrow 0,0\rangle$	$\omega_0^I + \bar{\omega}_Q$
$ 1,-1\rangle \rightarrow 0,-1\rangle$	$\omega_0^I + \bar{\omega}_Q - 2b_2$
$ 0,1\rangle \rightarrow -1,1\rangle$	$\omega_0^I - \bar{\omega}_Q + 2b_2$
$ 0,0\rangle \rightarrow -1,0\rangle$	$\omega_0^I - \bar{\omega}_Q$
$ 0,-1\rangle \rightarrow -1,-1\rangle$	$\omega_0^I - \bar{\omega}_Q - 2b_2$

Tout opérateur agissant sur cet espace des états de dimension 9 est représenté par une matrice (9 x 9) et toute observable s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire de l'identité et de 80 opérateurs hermitiques de trace nulle (9 x 9).

La construction d'une telle base est une tâche trop fastidieuse pour que l'on puisse envisager de traiter analytiquement le cas général. Si l'on se place dans des conditions particulières, il est possible de réduire la taille des matrices en les exprimant sous la forme de pavets diagonaux (3 x 3) isolés.

L'hypothèse permettant cette simplification est, comme au chapitre V, celle d'impulsions parfaites de $\frac{\pi}{2}$ délivrées par un ampli de puissance infinie. Nous allons donc analyser par la suite la forme du signal observé à la suite de la séquence d'impulsions parfaites suivante :

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau' \quad (\text{VII-48})$$

L'ampli étant supposé de puissance infinie, l'évolution du système pendant une impulsion consiste simplement en une rotation de l'ensemble des spins. De la sorte une impulsion parfaite α autour d'un axe déphasé de ϕ par rapport à ox' peut être décrite par l'opérateur de rotation $\hat{R}(\alpha, \phi)$:

$$\hat{R}(\alpha, \phi) = e^{-i\phi \hat{I}_z} e^{i\alpha \hat{I}_x} e^{i\phi \hat{I}_z} \quad (\text{VII-49})$$

$$\hat{R}(\alpha, \phi) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \cos \alpha + 1 & i\sqrt{2} \sin \alpha e^{-i\phi} & (\cos \alpha - 1)e^{-2i\phi} \\ i\sqrt{2} \sin \alpha e^{i\phi} & 2 \cos \alpha & i\sqrt{2} \sin \alpha e^{-i\phi} \\ (\cos \alpha - 1) e^{2i\phi} & i\sqrt{2} \sin \alpha e^{i\phi} & \cos \alpha + 1 \end{vmatrix} \quad (\text{VII-50})$$

En utilisant les conditions initiales habituelles pour l'opérateur densité, on obtient à la fin de la séquence d'impulsions (VII-48) :

$$\hat{\rho}(90, \tau, 90, \tau') = e^{-i\hat{H}\tau} \hat{R}(90, 90) e^{-i\hat{H}\tau} \hat{R}(90, 0) \hat{I}_z \hat{R}^{-1}(90, 0) e^{i\hat{H}\tau} \hat{R}^{-1}(90, 90) e^{i\hat{H}\tau'} \quad (\text{VII-51})$$

\hat{H} et \hat{I}_z sont diagonales dans la base $|m_I, m_S\rangle$ et $\hat{\rho}(90, \tau, 90, \tau')$ s'écrit sous forme de 8 pavés de matrices (3 x 3) diagonales.

A partir de $\hat{\rho}$ on peut déterminer les signaux suivant les 2 axes de détection. Comme nous avons déjà pu l'observer aux chapitres V et VI, le signal suivant ox' est nul dans le cas de 2 impulsions parfaites de $\frac{\pi}{2}$.

Le signal suivant oy' , quand à lui, s'écrit :

$$6 S_y(90, \tau, 90, \tau') = 2 \cos \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau) + \cos (\bar{\omega}_Q + 2b_2) (\tau' - \tau) + \cos (\bar{\omega}_Q - 2b_2) (\tau' - \tau) + \cos(\bar{\omega}_Q + 2b_2) \left(\tau' - \frac{\bar{\omega}_Q - 2b_2}{\bar{\omega}_Q + 2b_2} \tau\right) + \cos(\bar{\omega}_Q - 2b_2) \left(\tau' - \frac{\bar{\omega}_Q + 2b_2}{\bar{\omega}_Q - 2b_2} \tau\right) \quad (\text{VII-52})$$

$$= 2 \cos \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau) \{1 + \cos 2b_2 (\tau' - \tau) + \cos 2b_2 (\tau' + \tau)\} \quad (\text{VII-53})$$

L'équation (VII-52) correspond à 3 échos réels (pas d'écho fictif) d'intensités relatives 4,1,1 et refocalisant aux trois instants très proches :

$$\tau' = \tau, \quad \frac{\bar{\omega}_Q - 2b_2}{\bar{\omega}_Q + 2b_2} \tau, \quad \frac{\bar{\omega}_Q + 2b_2}{\bar{\omega}_Q - 2b_2} \tau \quad (\text{VII-54})$$

En tenant compte du fait que $\bar{\omega}_Q \gg b_2$, le sommet de l'écho global est quasiment situé à $\tau' = \tau$.

L'équation (VII-52) correspond aussi à 3 signaux de même intensité mais de fréquences: $\bar{\omega}_Q$ et $\bar{\omega}_Q \pm 2b_2$. (VII-55)

L'intensité totale du signal d'échos est égale à $S_y(\tau' = \tau)$.

Sur un monocristal cette intensité est égale à :

$$3 S_y(90, \tau, 90, \tau) = 2 + \cos 4 b_2 \tau \quad (\text{VII-56})$$

Avec un échantillon de poudre, il faut moyenner l'orientation du vecteur ${}^2\text{D} - {}^{14}\text{N}$ par rapport à \vec{B}_0 :

$$3 \langle S_y(90, \tau, 90, \tau) \rangle = 2 + [C \left(\frac{1}{6d\tau} \right) \cos(4\pi d\tau) + S \left(\frac{1}{6d\tau} \right) \sin(4\pi d\tau)] / \sqrt{6d\tau} \quad (\text{VII-57})$$

Avec C et S les parties réelles et imaginaires de l'intégrale de Fresnel

$$\text{et } d = \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{2\pi r^3} \quad (\text{VII-58})$$

V - INTERACTIONS DIPOLAIRES HOMONUCLEAIRES ENTRE 2 DEUTERIUMS

Ce type d'interaction a été analysé en 1980 par Boden et Kahol [24]. Cette situation est plus complexe que celle précédente, car l'hamiltonien total régissant un ensemble de 2 deutériums isolés, ne s'exprime plus sous forme diagonale dans la base $|m_I, m_S\rangle$. C'est pourquoi, nous ne ferons qu'en exprimer les résultats.

Les deux impulsions parfaites sont : la première de 90° suivant ox' et la seconde de α' suivant oy' . Les deux deutériums sont supposés absolument identiques ($\bar{\omega}_{Q1} = \bar{\omega}_{Q2}$) et on pose :

$$x = \sqrt{\bar{\omega}_Q^2 - 2b_1 \bar{\omega}_Q + 3b_1^2} \quad z = \frac{\bar{\omega}_Q + 3b_1}{x} \quad (\text{VII-59})$$

$$b_1 = \frac{\gamma^2 \hbar}{2r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

Lorsque l'interaction dipolaire est nulle, on obtient $x = \bar{\omega}_Q$ et $y = 1$.

Lorsque α' est quelconque, on obtient :

$$\begin{aligned}
S_y(90, \tau, \alpha', \tau') &= [4 - 5 \sin^2 \alpha' - 2 \sin^2 \alpha' \cos^2 \alpha'] \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' + \tau) \\
&+ 2 \cos^2 \alpha' \cos(\bar{\omega}_Q - 3b_1)(\tau' + \tau) + \frac{1}{2} [12 - 4z^2 \sin^2 \alpha' \cos^2 \alpha' + (z^2 - 15) \sin^2 \alpha'] \cos x(\tau' + \tau) \\
&+ \frac{\sin^2 \alpha'}{2} [3 - z + 4z \cos^2 \alpha'] [\cos x(\tau' + z\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' + \frac{\tau}{z})] \\
&+ \sin^2 \alpha' \left\{ \frac{1}{2} [3 + z - 4z \cos^2 \alpha'] [\cos x(\tau' - z\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' - \frac{\tau}{z})] \right. \\
&\left. + 2(1 + \cos^2 \alpha') \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' - \tau) + 2 \cos(\bar{\omega}_Q - 3b_1)(\tau' - \tau) + \frac{9 - z^2 + 4z^2 \cos^2 \alpha'}{2} \cos x(\tau' - \tau) \right\} \\
&\hspace{15em} \text{(VII-60)}
\end{aligned}$$

Si la deuxième impulsion parfaite est aussi de 90° , l'équation précédente se simplifie :

$$\begin{aligned}
S_y(90, \tau, 90, \tau') &= - \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' + \tau) + \frac{z^2 - 3}{2} \cos x(\tau' + \tau) \\
&+ \frac{3 - z}{2} [\cos x(\tau' + z\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' + \frac{\tau}{z})] + 2 \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' - \tau) \\
&+ 2 \cos(\bar{\omega}_Q - 3b_1)(\tau' - \tau) + \frac{9 - z^2}{2} \cos x(\tau' - \tau) \\
&+ \frac{3 + z}{2} [\cos x(\tau' - z\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(\tau' - \frac{\tau}{z})] \quad \text{(VII-61)}
\end{aligned}$$

On constate que les équations (VII-60 et 61) correspondent à trois échos réels à $\tau' \equiv \tau$ et à 3 fictifs à $\tau' \equiv -\tau$. En réalité ces échos sont très proches et on en n'observe réellement que 2 globaux : 1 réel et 1 fictif centrés à $\tau' = \pm \tau$.

On constate aussi sur ces deux équations que le signal S_y comporte trois fréquences : $x \equiv \bar{\omega}_Q - b_1$ et $\bar{\omega}_Q \pm 3b_1$. (VII-62)

Lorsque $\alpha' = 90$, on constate (VII-61) que l'amplitude de l'écho fictif est très faible devant celle de l'écho réel :

$$\frac{\text{écho fictif}}{\text{écho réel}} = \frac{z^2 - 5 + 2(3 - z) \cos x \tau (1 - z)}{17 - z^2 + 2(3 + z) \cos x \tau (1 - z)} \ll 1 \quad \text{(VII-63)}$$

L'intensité totale du signal d'échos est égale à $S_y(\tau' = \tau)$.

Sur un monocristal, lorsque $\alpha' = 90$, cette intensité est égale à :

$$12 S_y(90, \tau, 90, \tau) = \frac{17-z^2}{2} + (3+z) \cos(\bar{\omega}_Q + 3b_1)(1-z) \tau \quad (\text{VII-64})$$

+ termes haute fréquence ($2 \bar{\omega}_Q$) modulée en amplitude à la fréquence $2b_1$ provenant de l'écho fictif.

$$3 S_y(90, \tau, 90, \tau) \# 2 + \cos 4b_1 \tau \quad (\text{VII-65})$$

Car l'écho fictif est alors très faible (VII-63).

Avec un échantillon de poudre, il faut moyenner les orientations des vecteurs $2D - 2D$ par rapport à \vec{B}_0 et on réobtient la formule (VII-57). Cette moyenne orientationnelle annule complètement la contribution de l'écho fictif, qui est à haute fréquence.

VI - CONCLUSIONS

A) Spin 1/2

Nous avons analysé tout d'abord pour un système de spins 1/2 l'effet des interactions scalaires, de déplacement chimique et dipolaires homo et hétéro-nucléaires. Dans tous les cas nous avons constaté que ces interactions conduisaient à la refocalisation.

Dans le cas nous intéressant plus particulièrement, celui du deutérium, ces interactions doivent être prises en compte, mais avec leur aspect refocalisant. Ceci signifie qu'il n'est pas possible de les prendre en compte sous la forme simpliste d'un élargissement Lorenzo-Gaussien, introduit dans le programme de simulation par la multiplication du FID global par une exponentielle et une gaussienne.

B) Deutérium avec couplage dipolaire homo ou hétéronucléaire

Nous avons ensuite analysé le comportement de l'écho quadrupolaire d'un deutérium soumis à interaction dipolaire homo ou hétéro-nucléaire. Nous avons constaté que les 2 ensembles de résultats sont très similaires :

* $\bar{\omega}_Q$ est scindé en 3 fréquences :

$$x \# \bar{\omega}_Q - b_1 \text{ et } \bar{\omega}_Q \pm 3b_1 \quad \text{homo (VII-62)}$$

$$\bar{\omega}_Q \quad \text{et} \quad \bar{\omega}_Q \pm 2b_2 \quad \text{hétéro (VII-65)}$$

* formation de 3 échos réels très proches, correspondant à 1 seul écho expérimental :

$$\tau ; z \tau \# \tau \left[1 + \frac{4b_1}{\bar{\omega}_Q - b_1} \right] ; \frac{\tau}{z} \# \tau \left[1 - \frac{4b_1}{\bar{\omega}_Q + 3b_1} \right] \text{ homo (VII-60)}$$

$$\tau ; \tau \left[1 + \frac{4b_2}{\bar{\omega}_Q - 2b_2} \right] ; \tau \left[1 - \frac{4b_2}{\bar{\omega}_Q + 2b_2} \right] \text{ hétéro (VII-54)}$$

* Lorsque $\alpha' = 90$:

- l'écho fictif est nul (hétéro) et quasi-nul (homo : VII-63)
- les amplitudes des 3 échos individuels réels sont identiques :
1, 4, 1 (hétéro : VII-52) (homo : VII-61 avec $z \neq 1$)
- l'amplitude maximale de l'écho global réel est identique dans les deux cas (VII-56- 57 et 65).

Les résultats obtenus avec ces modèles ne rendent cependant pas compte parfaitement des spectres expérimentaux. C'est ainsi que l'amplitude de l'écho réel observé sur une poudre décroît expérimentalement de façon Gaussienne en fonction de τ , alors que ceci n'est pas le cas avec ces modèles (VII-57 et fig. VII-2).

Le comportement de la figure (VII - 2) provient du fait que seules les interactions dipolaires entre 2 noyaux isolés ont été prises en compte, celles multi-noyaux déterminant l'annulation de cette amplitude aux temps τ importants étant négligées.

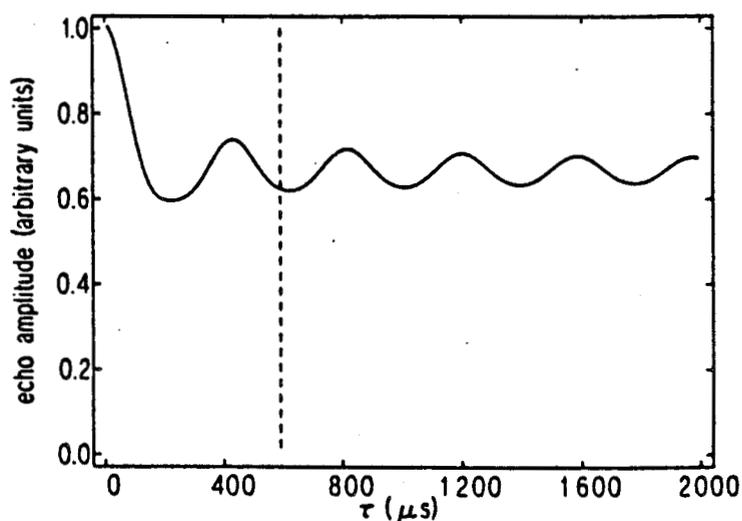


Figure VII-2 : Amplitude calculée de l'écho quadrupolaire pour un couplage dipolaire ^2H et ^{14}N

Il est évident qu'il est impossible d'utiliser la méthode des échos quadrupolaires avec des temps d'attente τ importants pour caractériser la dynamique d'un deutérium. Dans ce cas, en effet, la raie sera déformée d'une part par les réorientations moléculaires que l'on désire analyser mais aussi par les contributions dipolaires multinoyaux que l'on ne sait pas exprimer.

On devra donc utiliser cette méthode avec des temps d'attente τ très courts ou moyens. Dans ce cas ($20 \mu\text{s} < \tau < 200 \mu\text{s}$), les interactions "secondaires" (dipolaires, CSA et scalaires) ont un effet très faible sur le spectre. Le seul problème provient de la "queue" de l'écho fictif persistant à $\tau' = \tau$. Ce signal est très faible lorsque l'on utilise deux impulsions RF identiques de valeur nominale $\alpha = \alpha' = 90^\circ$. Il est de plus diminué par les interactions "secondaires" qui peuvent alors être prise en compte de façon phénoménologique.

Le signal principal de l'écho réel peut être calculé de façon très approchée par les formules (VII-66) puisque τ n'est pas alors très grand.

C) Deutérium avec couplage dipolaire homo et hétéronucléaire.

Comme nous l'avons vu, la "queue" de l'écho fictif est toujours faible surtout si $\alpha = \alpha' = 90$. L'effet du couplage dipolaire sur ce signal fictif sera aisément pris en compte par un élargissement phénoménologique introduit en multipliant l'écho fictif, à partir de $\tau' = -\tau$, par une exponentielle - gaussienne.

Pour ce qui est du signal principal, celui de l'écho réel, nous avons vu (au paragraphe VI-2) que ces deux couplages dipolaires correspondent individuellement à des résultats très similaires.

Pour tenir compte des interactions dipolaires homo et hétéro nucléaires sur le signal de l'écho réel, nous proposons donc de multiplier les deux contributions individuelles, pour lesquelles nous supposerons une même dépendance envers α' . Au temps d'attente τ élevés, l'intensité maximum de l'écho correspondant ne descend qu'à 4/9.

Pour annuler cette valeur aux temps τ élevés, nous multiplierons (comme Heaton, Vold et Vold [23]) le signal par une exponentielle et deux gaussiennes. Le signal de l'écho réel observé suivant oy' lors d'une séquence d'échos quadrupolaires utilisant deux impulsions parfaites (α et α') sur des deutériums fixes peut s'écrire :

$$36 \cos \bar{\omega}_Q(\tau'-\tau) S_y (\alpha, \tau, \alpha', \tau') = \sin \alpha \sin^2 \alpha' \exp \left[-2 R\tau - 4\chi \tau^2 - \chi'(\tau'-\tau)^2 \right]$$

$$\left\{ (1+\cos^2 \alpha') \cos(\bar{\omega}_Q+3b_1)(\tau'-\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q-3b_1) (\tau'-\tau) + \frac{9 - z^2 + 4z^2 \cos^2 \alpha'}{4} \cos x (\tau'-\tau) \right. \\ \left. + \left[\frac{3+z}{4} - z \cos^2 \alpha' \right] \left[\cos x(\tau' - z \tau) + \cos (\bar{\omega}_Q + 3b_1) \left(\tau' - \frac{\tau}{z} \right) \right] \right\} .$$

$$\left\{ (1+\cos^2 \alpha') \cos(\bar{\omega}_Q+2b_2)(\tau'-\tau) + \cos(\bar{\omega}_Q-2b_2) (\tau'-\tau) + (2 + \cos^2 \alpha') \cos \bar{\omega}_Q (\tau'-\tau) \right. \\ \left. + \sin^2 \alpha' \left[\cos(\bar{\omega}_Q-2b_2) \left(\tau' - \frac{\bar{\omega}_Q+2b_2}{\bar{\omega}_Q-2b_2} \tau \right) + \cos(\bar{\omega}_Q+2b_2) \left(\tau' - \frac{\bar{\omega}_Q-2b_2}{\bar{\omega}_Q+2b_2} \tau \right) \right] \right\}$$

(VII-66)

R est introduit pour tenir compte des mouvements rapides de petite amplitude
 χ représente les interactions dipolaires non prises en compte mais focalisantes
 χ' représente les interactions dipolaires non prises en compte non focalisantes.

CHAPITRE VIII

R M N DU DEUTERIUM

L'ACIDE PIVALIQUE

I - L'ACIDE PIVALIQUE**II - DECROISSANCE DU FID****III - TEMPS DE RELAXATION T_{1z}**

A) Mesure du T_{1z}

B) Déformation liée à T_{1z} du spectre obtenu avec un $\pi/2$ parfait

C) Déformation liée à T_{1z} du spectre obtenu avec un écho solide parfait

IV - DEFORMATION DES SPECTRES EN BASSE TEMPERATURE**V - SIGNAUX OBSERVES AVEC UN AMPLI PARFAIT PAR LA METHODE DES ECHOS SOLIDES**

A) Déformation liée aux interactions "secondaires"

B) Signal observé suivant ox'

C) Signaux observés suivant ox' et oy'

D) Signal observé suivant oy'

VI - SIGNAUX OBSERVES AVEC UN AMPLI REEL PAR LA METHODE DES ECHOS SOLIDES

A) Séquence $90 - \tau - 90 - \tau' - \text{FIDy}$

B) Séquence $45 - \tau - 45 - \tau' - \text{FIDy}$

C) Déformation liée à T_{1z} , du spectre obtenu avec un $\pi/2$ réel

VII - CONCLUSION

I - L'ACIDE PIVALIQUE

Afin de vérifier les formules établies aux chapitres VI et VII pour le spin $I = 1$, nous avons choisi un composé test : l'acide pivalique partiellement deutéré. Cet acide de formule $[\text{H-O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}'(\text{C D}_3)_3]$, aussi appelé 2,2 diméthylpropanoïque ou triméthylacétique, cristallise dans une phase plastique cubique désordonnée entre 280 et 310 K (fusion).

En dessous de 280 K, le réseau cristallin triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$ correspond à des molécules ordonnées ne possédant qu'une seule position d'équilibre [25]. En basse température (< 280 K), les liaisons C - D peuvent donc effectuer 2 types de rotations d'ordre 3 : une des méthyls autour de leurs axes C' - C et une d'ensemble du groupement tertibuthyl autour de l'axe C'' - C'. Les spectres de diffusion neutronique incohérente quasi-élastique [26-28] ont montré que ces deux rotations sont très rapides et de fréquences très supérieures à 1 MHz au dessus de 200 K. Il est bien connu que les raies sont rétrécies par les mouvements rapides (motional narrowing) et c'est ce qui explique les raies fines observées à l'état liquide. Cela signifie que la fréquence quadrupolaire expérimentale est diminuée par les mouvements rapides. Pour une rotation d'ordre supérieur à 2 le facteur de réduction est égal à $|3 \cos^2\theta - 1|/2$; où θ est l'angle entre la liaison C - D et l'axe de rotation.

La fréquence quadrupolaire est donc divisée environ par $3(\widehat{\text{C}'\text{C}''\text{D}} \# 71^\circ)$ lorsque, par suite de l'augmentation de température, la rotation des méthyls devient suffisamment rapide. Les axes principaux des 3 tenseurs quadrupolaires moyennés par ces rotations sont alors alignés avec les liaisons C' - C.

Cette fréquence quadrupolaire est redivisée environ par 3 lorsque, toujours par suite de l'augmentation de température, la rotation du groupement tertibuthyl devient elle aussi suffisamment rapide ($\widehat{\text{C}''\text{C}'\text{C}} \# 71^\circ$).

Si bien qu'au dessus de 200 K, par suite des mouvements de rotation, les neuf deuteriums de l'acide pivalique possèdent les paramètres quadrupolaires suivant : $\eta_Q = 0$ et $\nu_Q \# 220/9 \# 24$ kHz.

Par rapport à une liaison C-D fixe, ceci correspond donc simplement à multiplier par 9 la durée du FID.

La puissance maximale du champ magnétique RF en deutérium est d'environ $\nu_1 \# 80$ kHz sur notre spectromètre (CXP 100). Suivant les orientations des cristallites considérées $|\omega_Q|$ varie entre 0 et $\omega_Q/2 \# 12$ KHz et reste donc toujours très faible devant ω_1 ; on peut alors considérer l'ampli comme parfait.

A l'opposé, il suffit d'intercaler un atténuateur entre l'ampli et la sonde de mesure pour que l'on se retrouve approximativement dans les mêmes conditions relatives de champ RF et de fréquence quadrupolaire que dans le cas d'une liaison C-D fixe et d'un ampli réel.

L'acide pivalique est donc un composé test idéal puisque la simple interposition d'un atténuateur permet de passer de l'ampli parfait à l'ampli réel.

Un autre avantage de ce composé est qu'il cristallise dans une phase plastique à la température ambiante. La raie est alors très fine (FWHM # 50 Hz), ce qui permet :

- * de "caler" parfaitement les récepteurs suivant ox' et oy' . Ceci élimine les déphasages expérimentaux introduits par les chaînes de mesure et de traitement : sonde, préampli de réception, filtre antialiasing

- * de régler la fréquence de la porteuse sur le déplacement chimique isotrope. Le déplacement quadrupolaire induit est en effet nul en phase plastique et négligeable ($v_q^2/30v_0 = 1,2 \text{ Hz}$) en basse température. Ce réglage est primordial dans la méthode des échos lorsque l'on utilise une détection simple phase (Sy') puisque l'on symétrise alors la raie par rapport à la porteuse. La raie étant naturellement symétrique par rapport au déplacement quadrupolaire induit qui est quasi confondu avec le déplacement chimique, il est nécessaire que la porteuse soit au déplacement chimique pour ne pas déformer artificiellement la raie.

- * d'étalonner l'intensité ω_1 du champ magnétique RF en mesurant la durée de l'impulsion π .

- * de mesurer le temps mort du spectromètre qui est alors évident puisque le FID décroît alors très lentement (" T_2 " = $1/50\pi$ # 6 ms). Ce temps mort est de l'ordre de 20 μs pour le champ RF $\omega_1 = 80 \text{ kHz}$.

Lorsque l'on abaisse lentement la température à partir de celle ambiante, on constate que le FID se raccourcit brutalement vers 260 K. il y a donc retard à la transition de phase, ce qui est très courant lorsque l'on passe d'un état désordonné à un état ordonné.

On constate cependant que le tuning de la sonde ne change pratiquement pas. Ceci montre que les réglages effectués dans la phase plastique restent valables, ainsi que la valeur de ω_1 qui en est déduite.

II - DECROISSANCE DU FID

On envoie une impulsion RF suivant Ox' et on enregistre le signal temporel après un certain temps d'attente τ :

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{x - \tau} - \text{FID}_y \quad (\text{VIII} - 1)$$

Le spectromètre étant bien phasé en "hard", le signal suivant Ox' est nul (VI - 46) et il n'est pas nécessaire de le rephaser en "soft" après avoir effectué la transformée de Fourier. On peut constater sur la figure (VIII - 1) que les spectres fréquentiels correspondants sont loin d'être annulés, même après un temps d'attente τ de 600 μs . On constate de plus que la plus grande partie de la déformation du spectre intervient aux temps τ inférieurs à 20 μs . Ceci provient de la forme de la décroissance du FID : très rapide à l'origine puis beaucoup plus lente (Fig. VIII - 2).

La longueur du FID aurait été encore augmentée si l'on avait pu annuler les interactions dipolaires hétéro-nucléaires en découplant l'hydrogène acide.

Lors d'une séquence d'échos quadrupolaires, les "queues" des signaux correspondant aux deux échos indésirables (fictif suivant Oy' et réel suivant Ox') seront rarement annulées à $\tau' = \tau$. Ces "queues" de FID ne pourront être négligeables à $\tau' = \tau$ que dans deux cas :

* si l'amplitude de ces échos indésirables est nulle ou négligeable. Ceci correspond à des impulsions de valeur nominale $\pi/2$: la première pour

$$S_x(\tau' = 0) = 0 \text{ ou la deuxième pour } S_y(\tau' \neq \tau) = 0$$

* si les temps d'attente τ sont extrêmement longs. Cependant dans ce cas on sait (chapitre VII) que les interactions "secondaires" déforment fortement les raies.

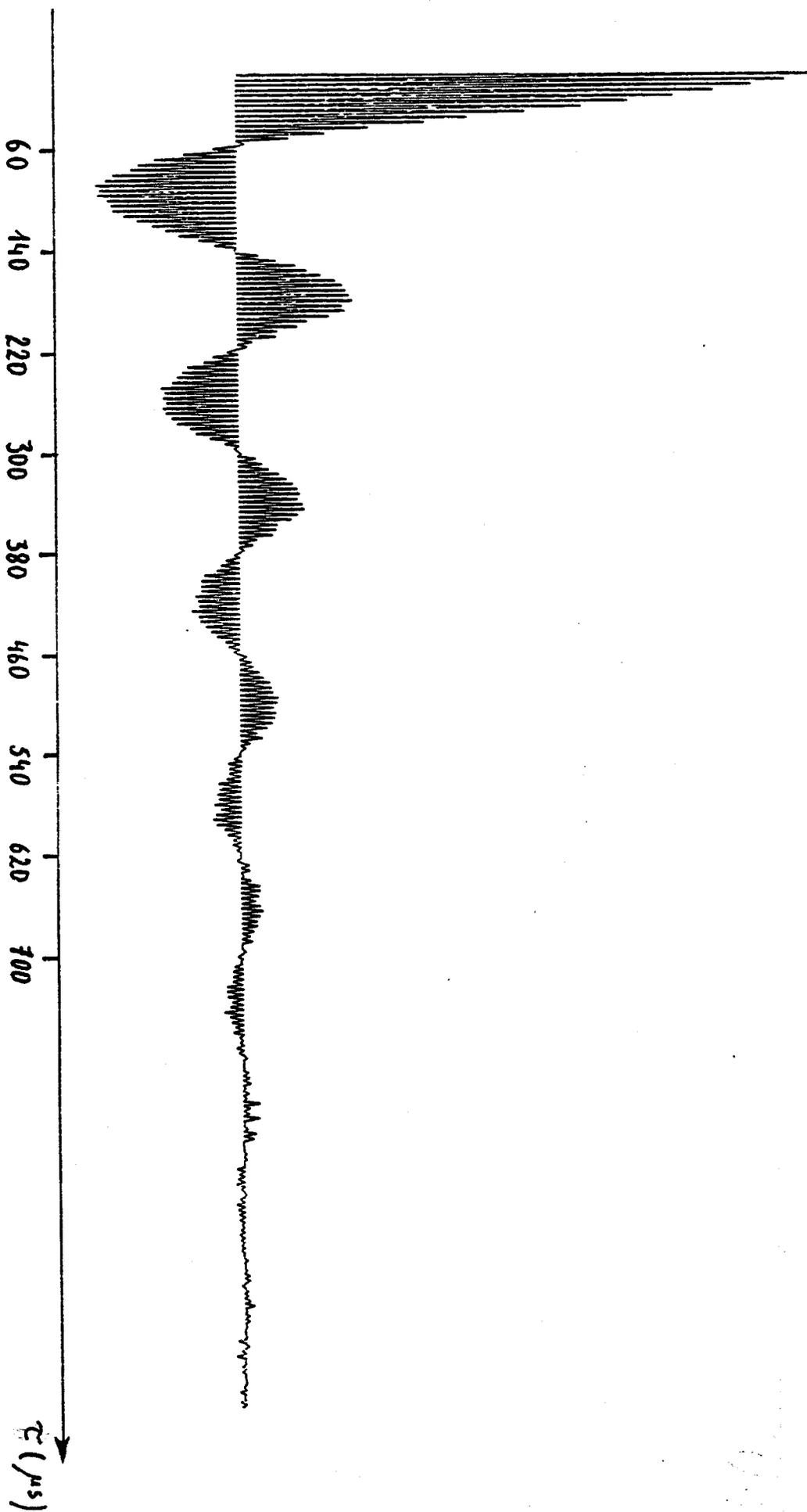


Figure VIII-2 : FID expérimental observé sur l'acide pyruvique deutéré
On observe une annulation lente du signal.

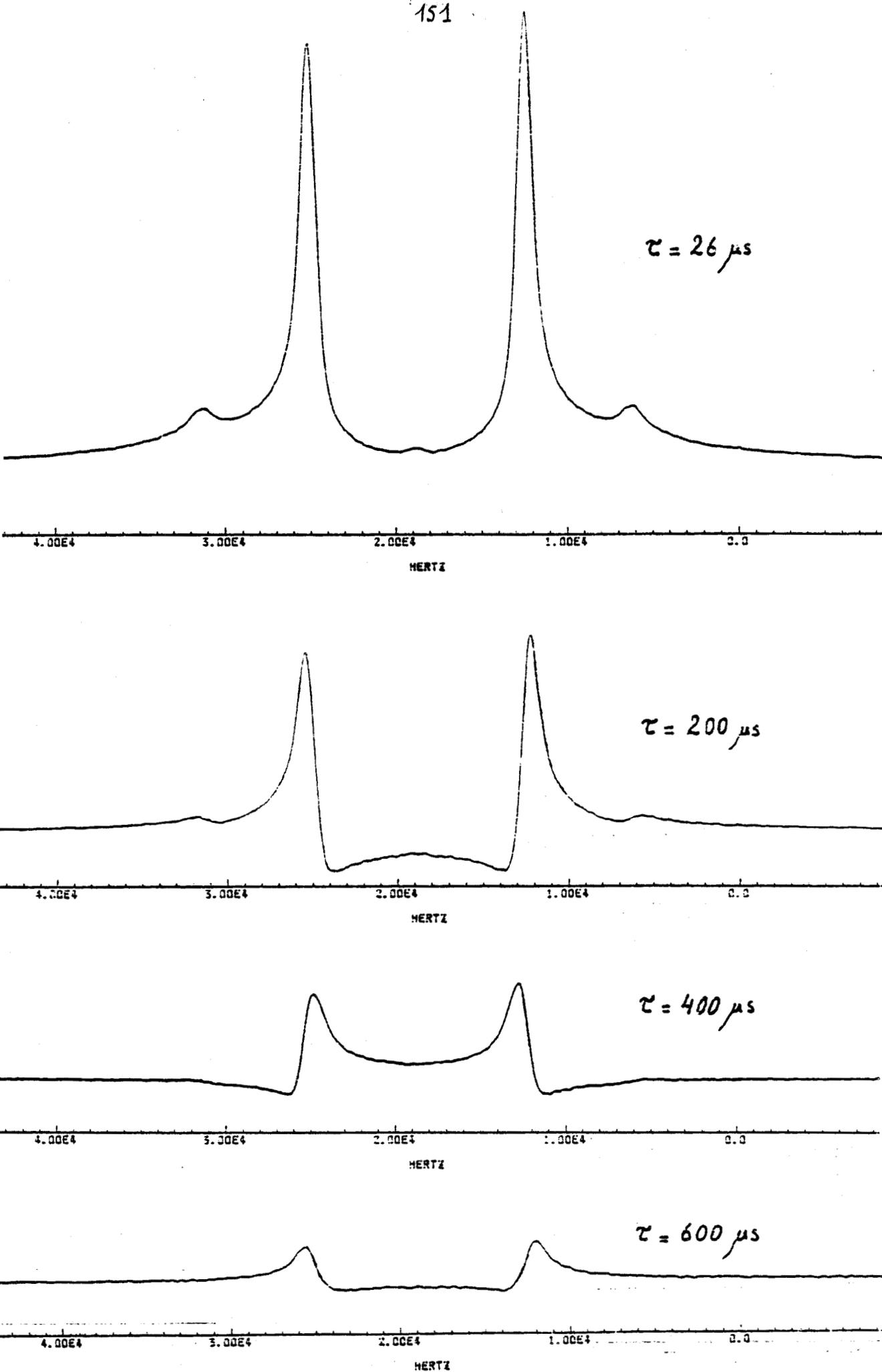


Figure VIII-1 Spectres obtenus à la suite de la séquence $(\frac{\pi}{2})_X - \tau - \text{FIDy}$

III - TEMPS DE RELAXATION T_{1Z}

A) Mesure du T_{1Z}

Afin d'effectuer "proprement" les expériences, il est nécessaire de mesurer préalablement le T_{1Z} . Pour ce faire nous avons décidé d'utiliser une séquence classique "d'inversion-recouvrement" $\pi - \Delta t - \pi/2$.

Nous avons simplement remplacé la seconde impulsion dite de "lecture" par une séquence d'écho solide afin de ne pas déformer la raie :

$$(\pi)_x - \Delta t - [(\frac{\pi}{2})_x - \tau - (\frac{\pi}{2})_y - \tau'] - \text{FID} \quad (\text{VIII} - 2)$$

inversion - recouvrement - impulsion lecture - FID

Avec : $\nu_1 = 80 \text{ kHz}$ ($\frac{\pi}{2} \equiv 3.1 \mu\text{s}$), $\tau = 20 \mu\text{s}$, $\tau' = 22 \mu\text{s}$ et Δt variant de 5 à 200 ms.

Quelles que soient les valeurs de Δt ($> 2 \text{ ms}$), les spectres ne se déforment pas, ce qui met en évidence l'uniformité sur le spectre du processus de relaxation. Celle-ci est toujours mono-exponentielle, ce qui est normal pour un spin $I = 1$ [29]. Les valeurs de T_{1Z} (Figure VIII - 3) mettent en évidence le fait qu'au moins une des deux fréquences de rotation du groupe tertibuthyl est de l'ordre de $\nu_0 = 14 \text{ MHz}$ vers 160 K.

Au temps Δt très courts ($< 2 \text{ ms}$), une déformation, provenant certainement d'une "queue" de FID, intervient au centre du spectre (Fig. VIII - 4).

B) Déformation, liée à T_{1Z} , du spectre obtenu avec un $\pi/2$ parfait

Nous avons effectué à 265 K une accumulation de FID enregistrés à l'aide de la séquence à une impulsion RF suivante :

$$[(\frac{\pi}{2})_x - \tau - \text{FID} - \text{DO}]_n \quad (\text{VIII} - 3)$$

Nous avons fixé $\tau = 20 \mu\text{s}$ à sa valeur minimale et $\nu_1 = 80 \text{ kHz}$ à sa valeur maximale. Nous avons mesuré sur les spectres les hauteurs correspondant au milieu et aux moyennes des deux pics, des deux épaules et des deux minima entre pics et épaules (Fig. VIII - 5) :

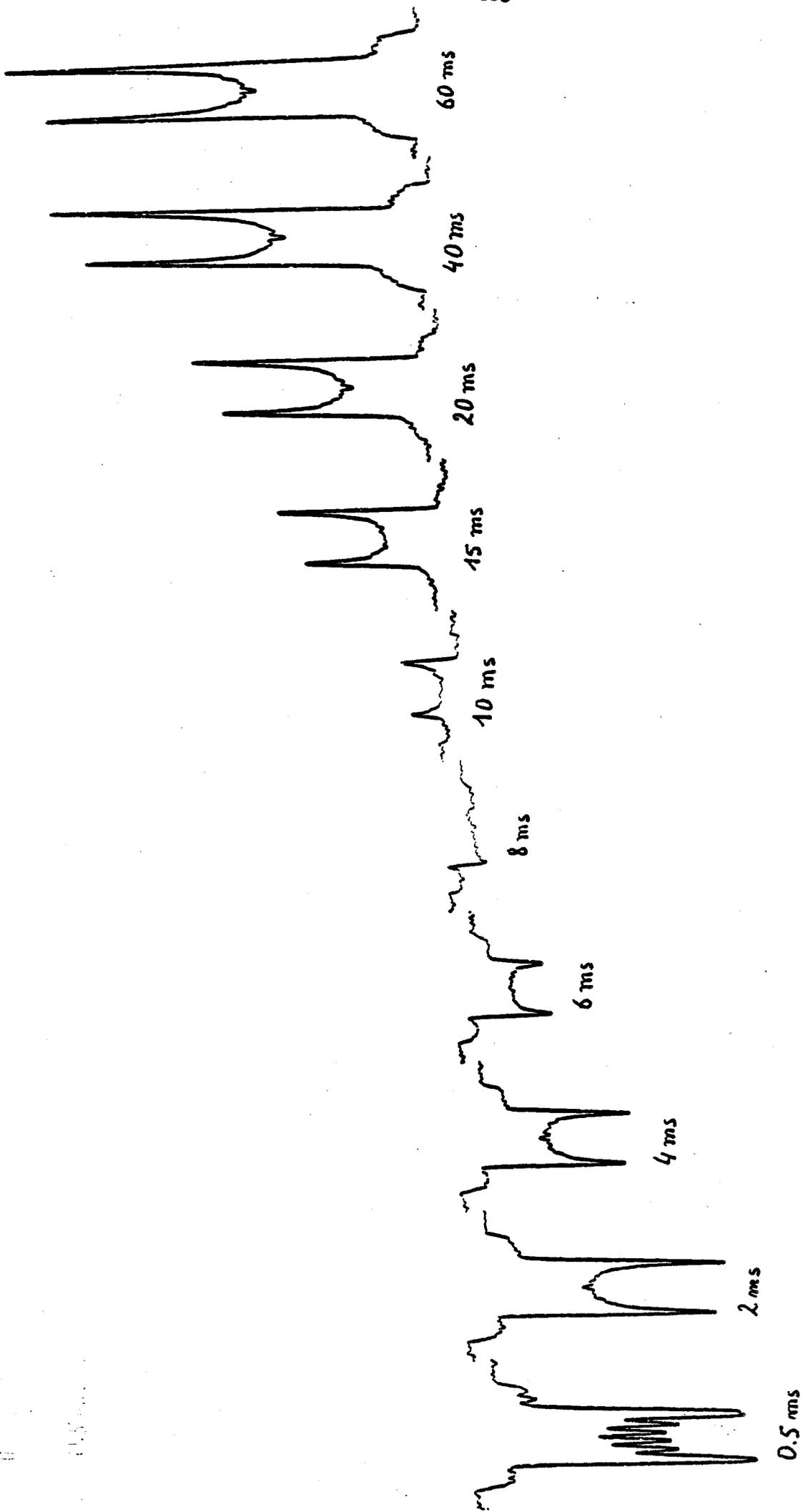


Figure VIII-4 : Spectres observés pour différentes valeurs du temps d'attente Δt .
Les spectres montrent que le temps de relaxation est unique
quelque soient les points de la courbe.

$10^4 T_{12} \text{ (s)}$ 10^2 10^3

Figure VIII-3 : Valeurs de T_{12} en deutérium sur l'acide pivalique (la ligne est un guide pour les yeux et ne correspond pas à un affinement avec un modèle mathématique).

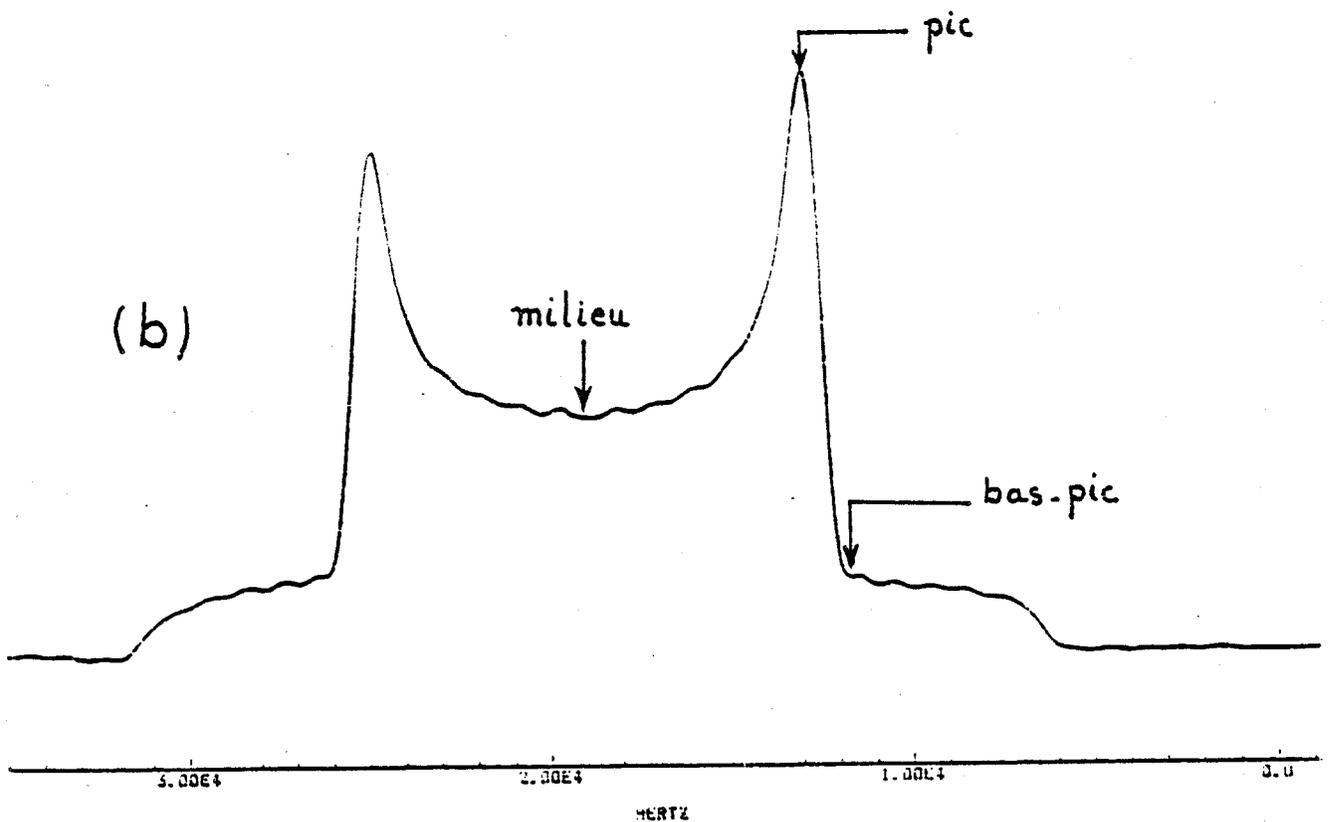
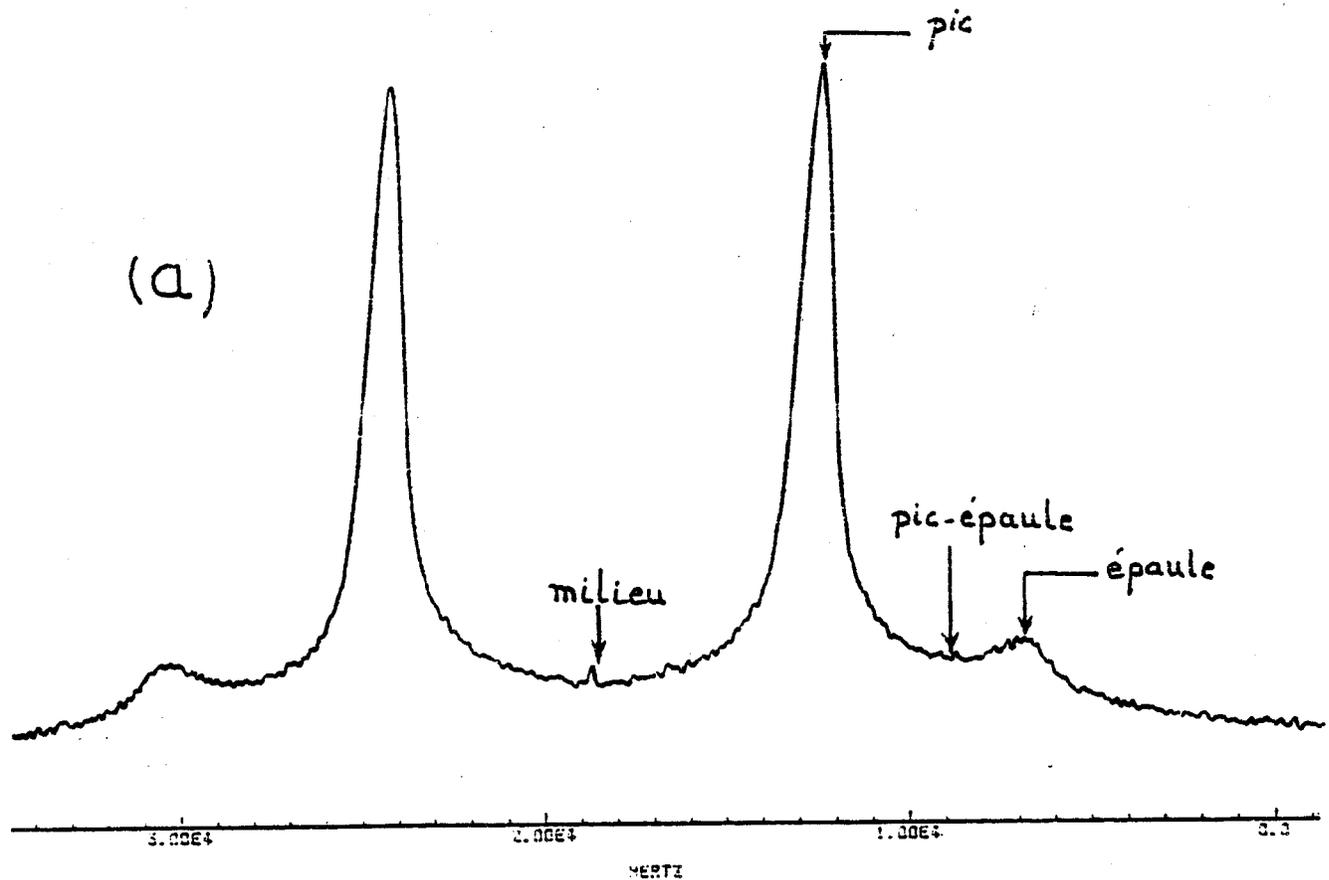
 $\frac{10^3}{T} \text{ (K)}$

4

5

6

7



Figures VIII-5 et VIII-6 :

Présentation des différentes parties des spectres étudiées pour leur évolution en fonction du temps d'attente DO, pour les deux séquences suivantes :

$$(a) \left[\left(\frac{\pi}{2} \right)_x - \tau - \text{FID} - \text{DO} \right]_n$$

$$(b) \left[\left(\frac{\pi}{2} \right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2} \right)_y - \tau' - \text{FID} - \text{DO} \right]_n$$

DO (ms)	500	50		20		10	
milieu	11.5	11	11	9	7	5	5
pics	153	143	140	103	96	70	60
épaules	19	17	17	11	12	7	7
pic-épaule	14	13	13	9	9	6	6
		exp	calc	exp	calc	exp	calc

Puisque l'impulsion RF est non sélective (ampli parfait), la loi de Freeman et Hill (VI - 80) est applicable et correspond donc ($\alpha = 90^\circ$) à une simple homothétie de $1 - \text{EXP}(-\text{DO}/T_1)$. Dans le tableau ci-dessus les valeurs calculées ont été obtenues avec $T_1 = 20.3$ ms, à partir des amplitudes mesurées avec $\text{DO} = 500$ ms.

Nous constatons un très bon accord entre les amplitudes mesurées et calculées, sauf pour les pics qui correspondent à un temps de relaxation légèrement plus bref ≈ 17 ms.

C) Déformation, liée à T_{1z} , du spectre observé avec un écho solide parfait

Nous avons effectué à 265 K une accumulation de FID enregistrés à l'aide de la séquence suivante :

$$\left[\left(\frac{\pi}{2} \right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2} \right)_y - \tau' - \text{FID} - \text{DO} \right]_n \quad (\text{VIII} - 4)$$

Avec $\nu_1 = 80$ kHz, $\tau = 20$ μs et $\tau' = 22$ μs

Sur les spectres, nous avons mesuré les hauteurs correspondant au milieu et aux moyennes des deux pics et des deux bas de pics (Fig. VIII - 6) :

DO (ms)	500	20		10	
milieu	45	29	28	19	18
pics	101	71	64	48	40
bas-pics	15	9	9	6	6
		exp	calc	exp	calc

Ici encore on constate que la loi de Freeman et Hill généralisée aux échos solides (VI - 93) est bien respectée et se traduit de nouveau ($\alpha = \alpha' = 90^\circ$) par une simple homothétie de $1 - \text{exp}(-\text{DO}/T_1)$.

IV - DEFORMATION DES SPECTRES EN BASSE TEMPERATURE

Nous avons refroidi l'échantillon à 125 K puis nous avons enregistré, en remontant lentement la température, une série de spectres avec la séquence (VIII - 4) et avec $\nu_1 = 74$ kHz, $DO = 100$ ms, $\tau = 23$ μ s et $\tau' = 25$ μ s

Le signal suivant Ox' reste toujours nul, ce qui est normal puisque le spectromètre est bien phasé et que l'ampli est parfait.

Cependant la raie observée est fortement déformée (Fig. VIII - 7) par rapport à ce qu'elle était à 250 K. Cette déformation ne peut être que dynamique, ce qui signifie que la fréquence d'au moins une des deux rotations d'ordre 3 du groupe tertibuthyl est devenue inférieure à 1 MHz en dessous de 160 K. Ceci a en effet été démontré en diffusion neutronique incohérente [27] et précédemment par le T_{1Z} (chapitre VIII - III - A).

Il est cependant évident que ces mesures devront être reprises en détail, en faisant varier les conditions expérimentales (entre autre les temps d'attente τ et τ') et en affinant avec un logiciel incorporant ces processus dynamiques.

V - SIGNAUX OBSERVES AVEC UN AMPLI PARFAIT PAR LA METHODE DES ECHOS SOLIDES

Nous avons enregistré à 250 K une série de FID à l'aide de la séquence d'impulsions (VIII - 4). Nous avons changé successivement plusieurs paramètres expérimentaux de cette séquence ou de la détection, mais nous avons gardé :

$$\nu_1 = 75 \text{ kHz} ; \frac{\pi}{2} \approx 3.4 \text{ } \mu\text{s} \text{ et } DO = 100 \text{ ms}$$

A) Déformation liée aux interactions "secondaires" ($\tau' = \tau + t/2$)

Le spectre est indépendant du temps d'attente τ lorsque l'on néglige les interactions "secondaires" : C.S.A., dipolaires ($^2D - ^2D$ et $^2D - ^1H$) et quadrupolaire au 2nd ordre. Expérimentalement ceci est très loin d'être vérifié aussi bien du point de vue de la forme que de l'amplitude (Fig. VIII-8). Nous avons mesuré, sur les spectres, les hauteurs correspondant aux milieux des spectres et aux moyennes des 2 pics, des 2 bas des pics et des milieux des épaules.

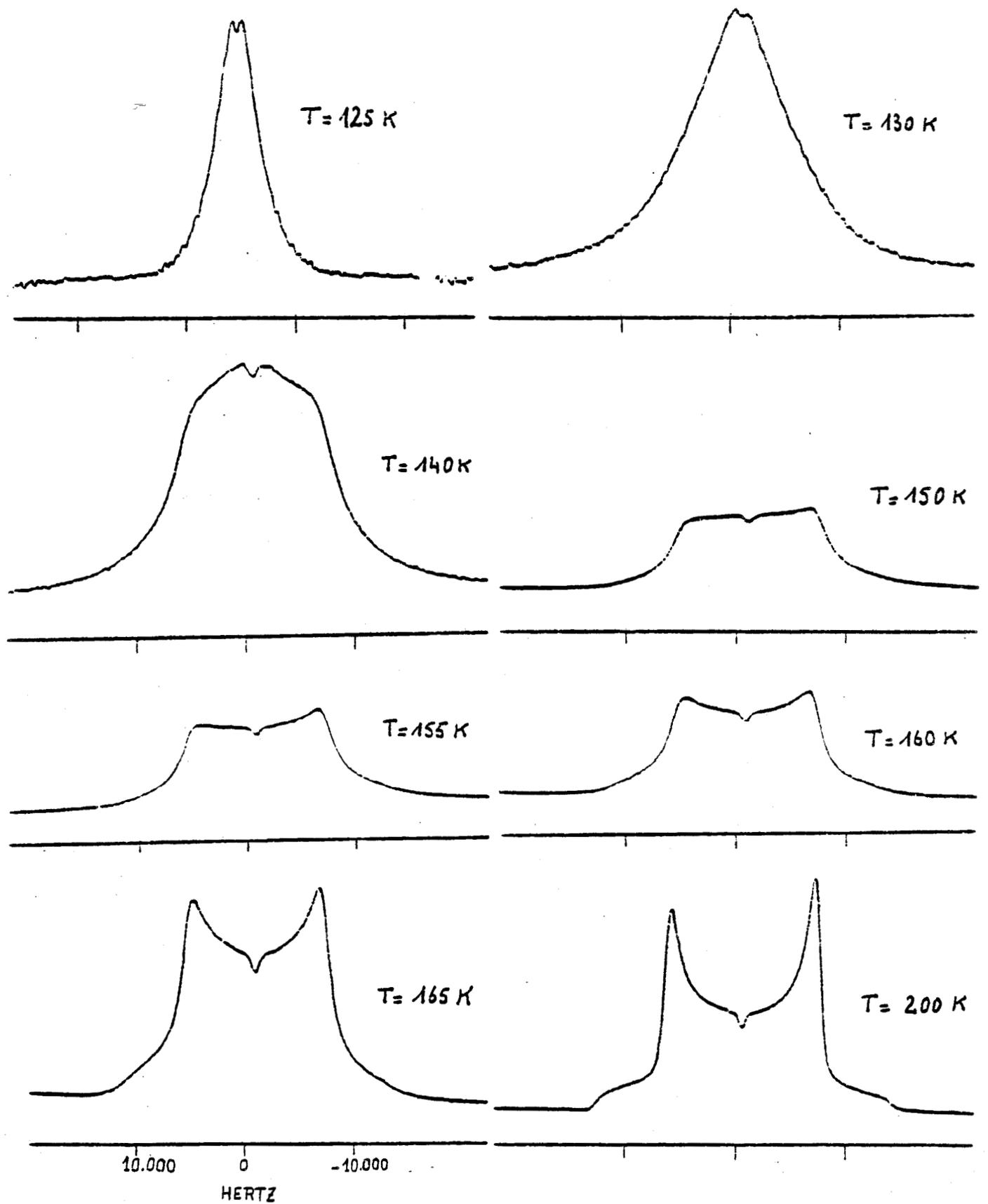


Figure VIII-7 : Influence de la température sur la forme des spectres

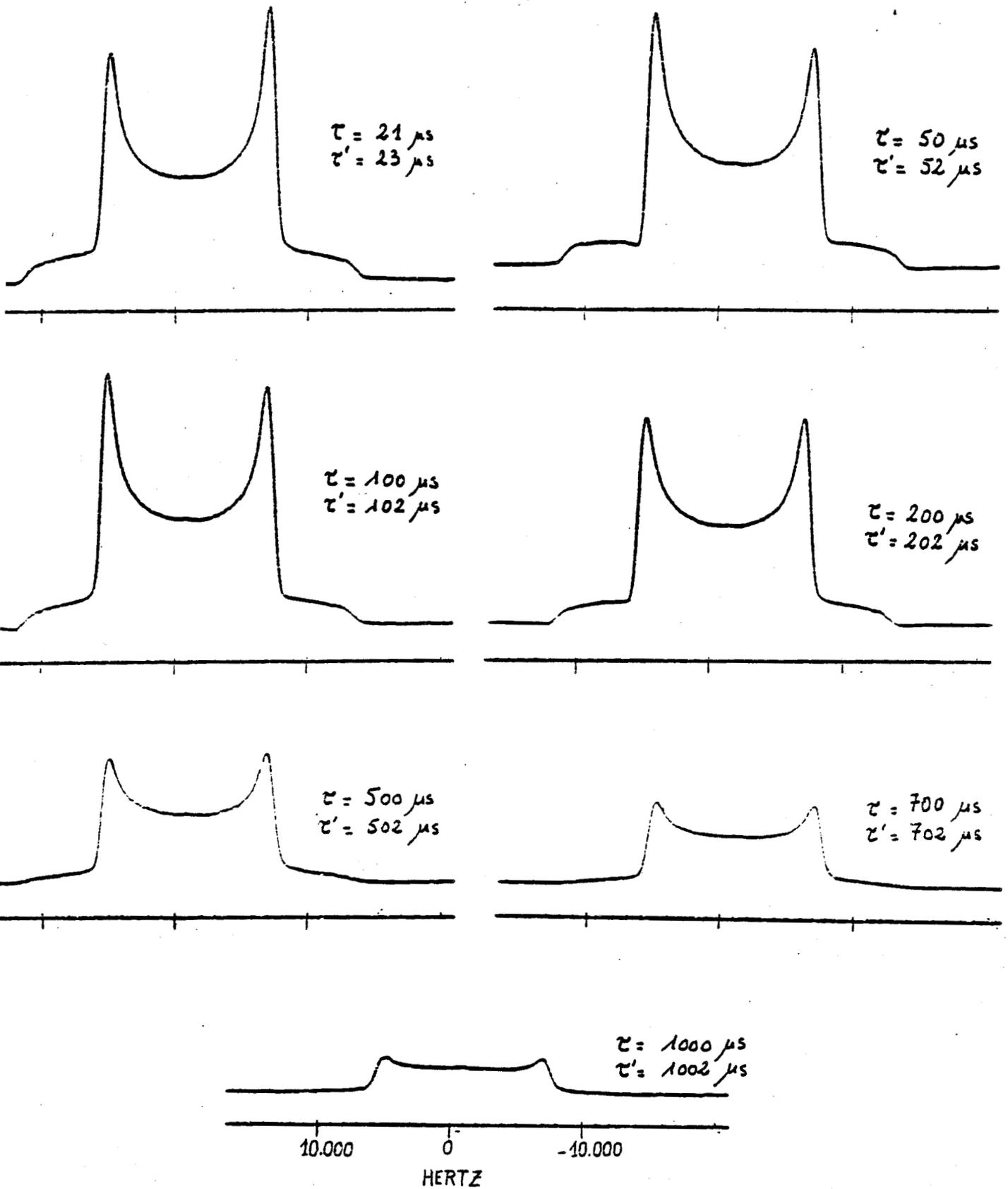


Figure VIII-8 : Evolution des raies en fonction du temps d'attente τ pour la séquence $(\frac{\pi}{2})_x - \tau - (\frac{\pi}{2})_y - \tau'$ - FID dans le cas d'un ampli parfait.

L'évolution de ces amplitudes en fonction du temps d'attente τ est représentée sur la figure (VIII-9). Ces amplitudes ne commencent à décroître de façon appréciable que lorsque τ est supérieur à 150 μs environ. Aux temps τ longs cette décroissance peut être approximée par une exponentielle de la forme $\exp(-2\tau/T_e)$. On constate que cette décroissance est d'autant plus importante que l'on s'éloigne du centre du spectre. Cette déformation liée aux interactions "secondaires" a été mise en évidence par Boden et ses collaborateurs [24]. Il serait très intéressant de séparer les effets consécutifs aux deux interactions "secondaires" les plus importantes : celles dipolaires hétéro ($^2\text{D} - ^1\text{H}$) et homo ($^2\text{D} - ^2\text{D}$) nucléaires. Cette analyse pourrait s'effectuer en découplant le proton pendant la séquence d'échos quadrupolaires.

B) Signal observé suivant ox'

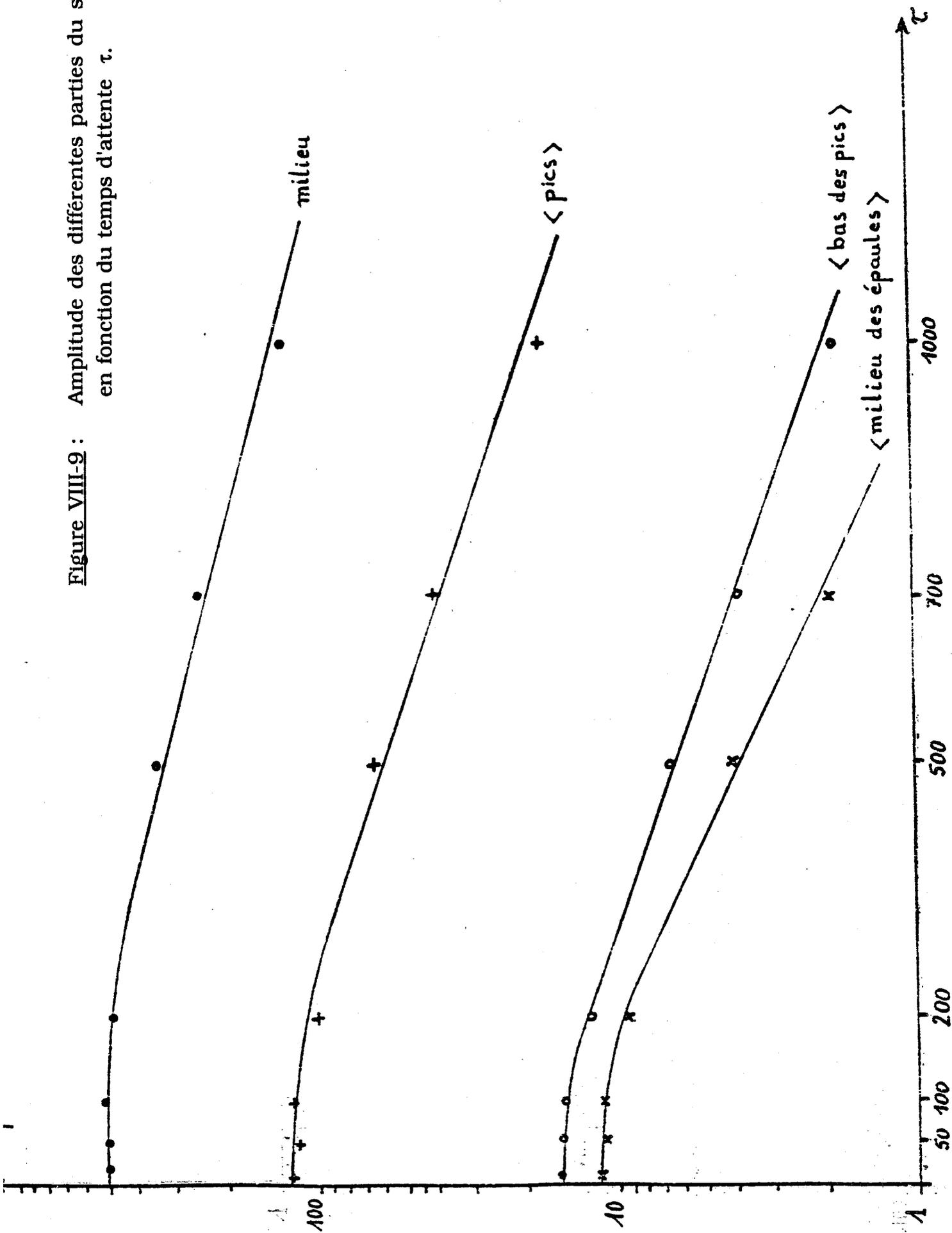
Pour l'instant, nous avons toujours utilisé des impulsions parfaites de $\frac{\pi}{2}$. Dans ce cas, ainsi que nous l'avons observé expérimentalement, le seul signal temporel existant est l'écho réel à $\tau' = \tau + t/2$ suivant oy' . Lorsque l'on utilise des impulsions parfaites différentes de $\pi/2$, les deux autres échos apparaissent. Nous avons donc décidé de vérifier la relation (VI-57) décrivant l'écho réel à $\tau' = 0$ suivant ox' . Cependant, le temps mort du spectromètre consécutif à la seconde impulsion nous gêne à $\tau'=0$ et le seul signal enregistrable est celui de cet écho décalé de ce temps mort. La comparaison ne peut donc être effectuée qu'avec le signal enregistré suivant oy' après une seule impulsion et avec le même temps mort. Nous avons donc décidé de comparer les signaux correspondant aux deux séquences :

$$\left(\frac{\pi}{4}\right)_X - 22 \mu\text{s} - \left(\frac{\pi}{4}\right)_Y - 24 \mu\text{s} - \text{FID}_X \quad (\text{VIII-5})$$

$$\left(\frac{\pi}{4}\right)_X - 24 \mu\text{s} - \text{FID}_Y$$

En tenant compte des formules (VI-47 et 57), on doit obtenir 2 spectres homothétiques dans le rapport $\sqrt{2}$. Expérimentalement, on observe (fig. VIII-10) un rapport 1.43 ; ce qui montre l'exactitude des formules concernant $S_{x'}$.

Figure VIII-9 : Amplitude des différentes parties du spectre en fonction du temps d'attente τ .



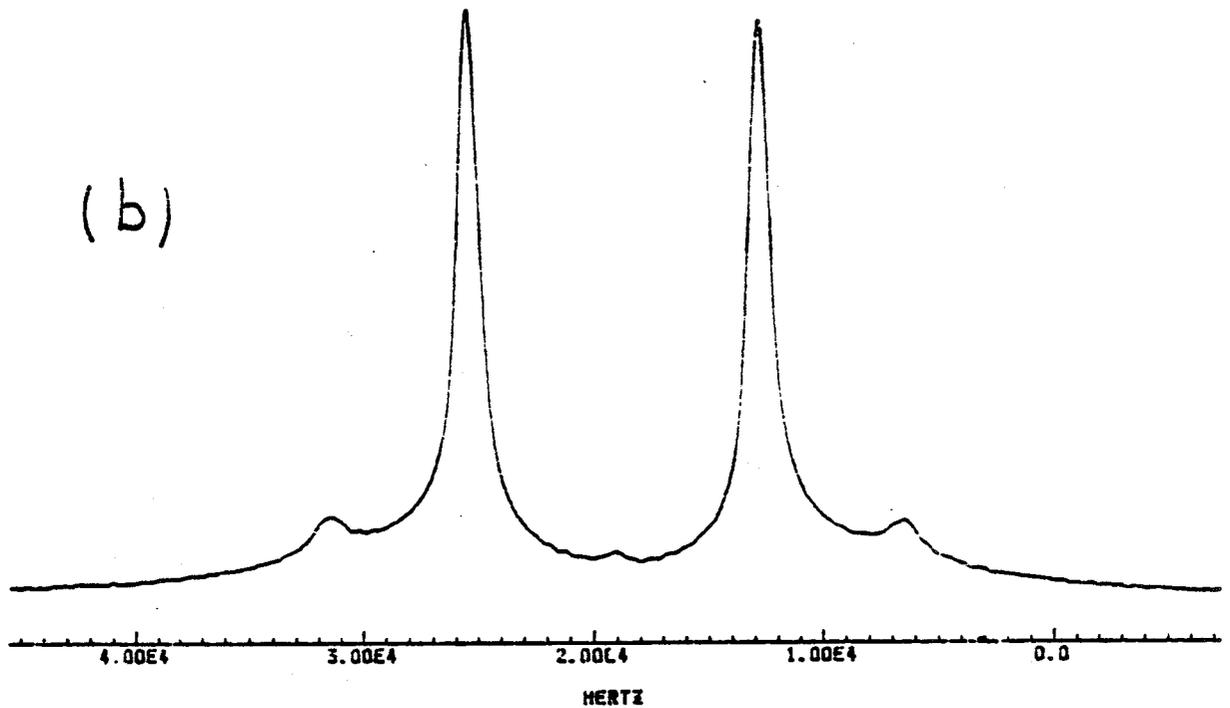
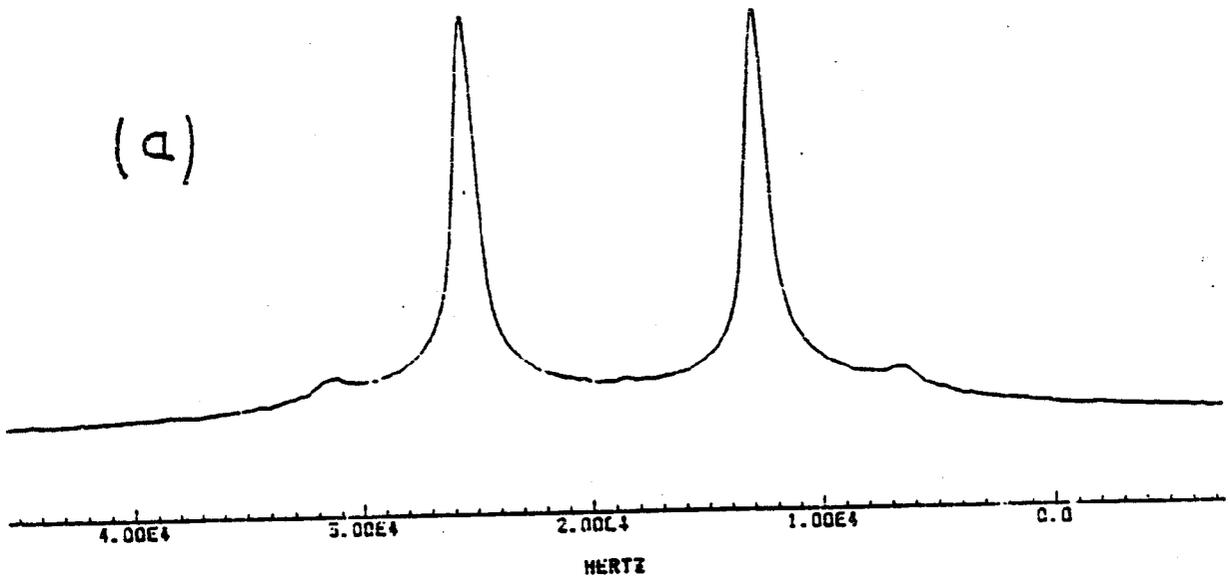


Figure VIII-10 : Signaux observés au cours des séquences suivantes :

(a) : $(\frac{\pi}{4})_x - 22 \mu s - (\frac{\pi}{4})_y - 24 \mu s - FID_x$

(b) : $(\frac{\pi}{4})_x - 24 \mu s - FID_y$

dans le cas d'un ampli parfait.

C) Signaux observés suivant ox' et oy' ($\tau' = \tau + t/2$)

Nous avons désiré vérifier les formules (VI-57 et 58) décrivant les signaux temporels suivant ox' et oy' (S_x et S_y). Dans ce but nous avons utilisé la séquence d'impulsions suivante :

$$(\alpha)_x - 23 \mu s - (\alpha)_y - 25 \mu s - FID_x \text{ et } y \quad (\text{VIII-6})$$

Dès que les impulsions RF ne sont plus des $\pi/2$, les 3 échos apparaissent : 2 réels et 1 fictif. Dans ce cas le phasage du signal n'est plus correct et doit être corrigé en "soft" par ordinateur en utilisant S_x et S_y (détection en quadrature). On constate sur la figure (VIII-11) que les spectres sont dissymétriques et ne peuvent être symétrisés par phasage. Ceci provient du fait qu'il est impossible de rephaser simultanément 3 échos intervenant à des instants différents. En général on rephase correctement celui principal correspondant à l'écho à $\tau' = \tau$. Les "queues" des 2 autres échos sont alors déphasés et correspondent donc à un mélange d'absorption et de dispersion ce qui explique l'aspect dissymétrique du spectre total.

Nous avons simulé les spectres correspondant aux valeurs de α que nous avons utilisées. Les spectres obtenus sont en parfait accord avec ceux de la figure (VIII-11).

D) Signal observé suivant oy' ($\tau' = \tau + t/2$)

Comme nous venons de le constater, il est impossible d'utiliser un spectre d'échos quadrupolaires enregistré avec une détection en quadrature de phase (S_x et S_y). Au mieux, le signal S_x est nul si la 1ère impulsion est un $\pi/2$ et dans ce cas cette voie n'apporte que du bruit ce qui diminue le rapport S/B de $\sqrt{2}$. La seule façon correcte d'utiliser la méthode des échos est donc de débrancher le signal basse fréquence correspondant à S_x et de n'utiliser que S_y . C'est ce que nous ferons par la suite.

Lorsque la seconde impulsion n'est par un $\pi/2$, un écho fictif à $\tau' = -(\tau+t/2)$ existe dans S_y et la "queue" à $\tau' = \tau + t/2$ du FID correspondant intervient en même temps que l'écho principal. Nous avons analysé les effets de cette "queue" de FID à l'aide de la séquence :

$$(\alpha)_x - \tau - (\alpha)_y - \tau' - FID_{y'} \quad (\text{VIII-7})$$

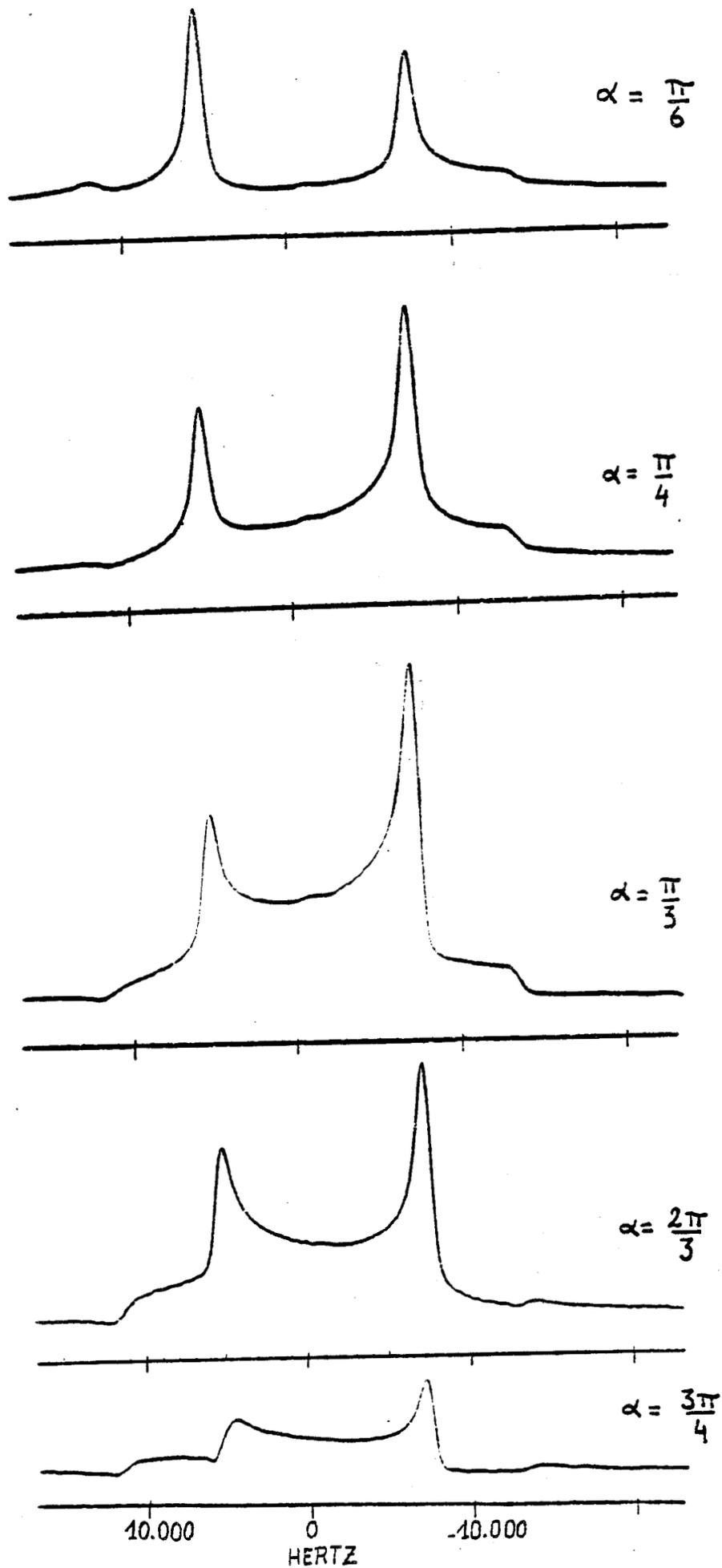


Figure VIII-11 : Spectres observés pour différentes valeurs de l'angle α lors de la séquence : $(\alpha)_x - 23 \mu s - (\alpha)_y - 25 \mu s - FID_x$ et y pour un ampl. parfait.

Nous avons choisi les angles $\alpha = 30, 45$ et 60° et les temps d'attente $\tau = 22, 200$ et $500 \mu\text{s}$. Le cas particulier, sans écho fictif, de $\alpha = 90^\circ$ ayant déjà été décrit (V-A).

Pour un temps d'attente τ fixé, la déformation du spectre augmente lorsque α diminue. C'est ainsi que pour $\tau = 22 \mu\text{s}$, elle est faible pour $\alpha = 60^\circ$ mais très importante pour $\alpha = 30^\circ$ (Figure VIII-12). Ceci est tout à fait logique et correspond à l'évolution avec α du rapport des amplitudes des 2 échos suivant (VI-58) :

$$\frac{\text{écho réel } [\tau' = \tau + t/2]}{\text{écho fictif } [\tau' = -(\tau + t/2)]} = \text{tg}^2 \alpha \quad (\text{VIII-8})$$

Pour un angle α fixé, la déformation du spectre diminue fortement lorsque le temps d'attente τ augmente. C'est ainsi que lorsque $\alpha = 30^\circ$, le spectre ne reprend un aspect "classique" que pour $\tau = 500 \mu\text{s}$ (Figure VIII-13). La distorsion provient de la "queue" du FID correspondant à l'écho fictif et son amplitude à $\tau' = \tau + t/2$ est donc atténuée par les déphasages intervenant pendant 2τ de tous les cristallites.

Cependant, si l'on introduit les conditions expérimentales dans le programme de simulation, on constate que même pour $\tau = 500 \mu\text{s}$ le spectre devrait être plus déformé qu'il ne l'est en réalité. Ceci si l'on ne tient compte que de l'interaction quadrupolaire ; ce qui signifie que dans ce cas le FID théorique n'est pas annulé après 1 ms (Figure VIII-14). En réalité (figure VIII-1 et 2) le FID expérimental est quasi-annulé par les interactions "secondaires" dipolaires homo ($^2\text{D} - ^2\text{D}$) ou hétéro ($^2\text{D} - ^1\text{H}$) nucléaires principalement. Ces interactions introduisent des déphasages supplémentaires focalisants, c'est à dire à prendre en compte à partir de $\tau' = -\tau$ pour l'écho fictif et de $\tau' = \tau$ pour celui réel.

VI - SIGNAUX OBSERVES AVEC UN AMPLI REEL PAR LA METHODE DES ECHOS SOLIDES

Nous avons intercalé entre l'ampli et la sonde un atténuateur de 20 dB. Nous avons refait à la température ambiante le phasage "hard" du spectromètre ainsi que la mesure du $\pi/2 \equiv 25 \mu\text{s} : \nu_1 = 10 \text{ kHz}$. Ses conditions expérimentales relatives ($\nu_0/\nu_1 \# 2.4$) sont alors équivalentes à celles utilisées usuellement avec un ampli à pleine puissance et un deutérium fixe.

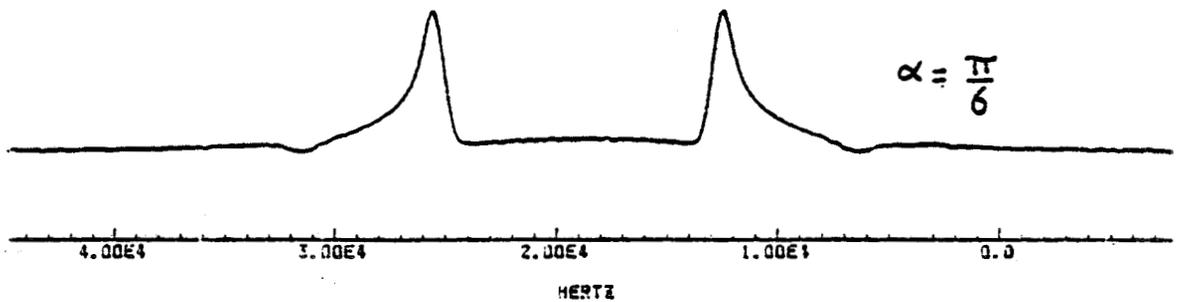
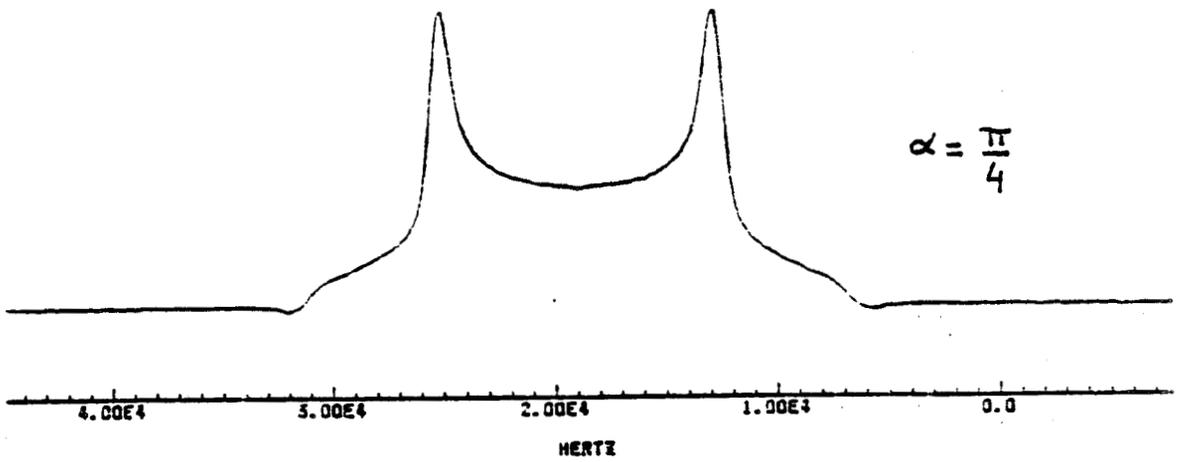
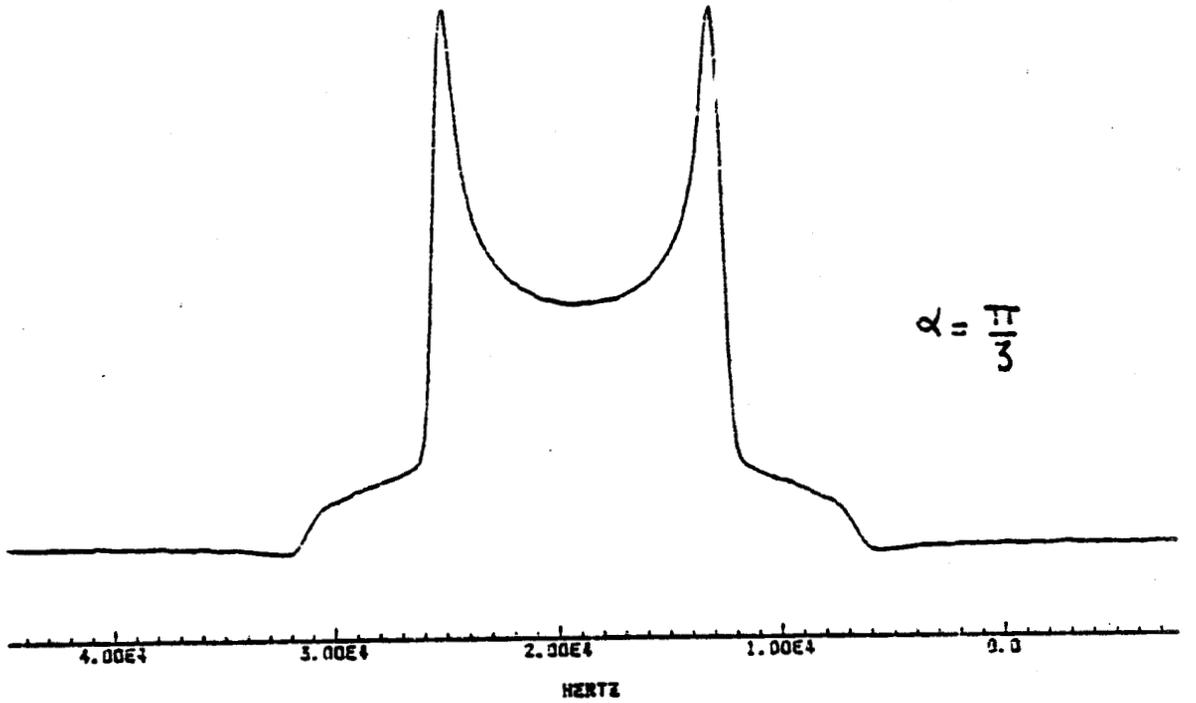


Figure VIII-12 : Spectres obtenus pour la séquence suivante :
 $(\alpha)_x - 22 \mu s - (\alpha)_y - 24 \mu s - \text{FID}_y$ dans le cas d'un ampli parfa

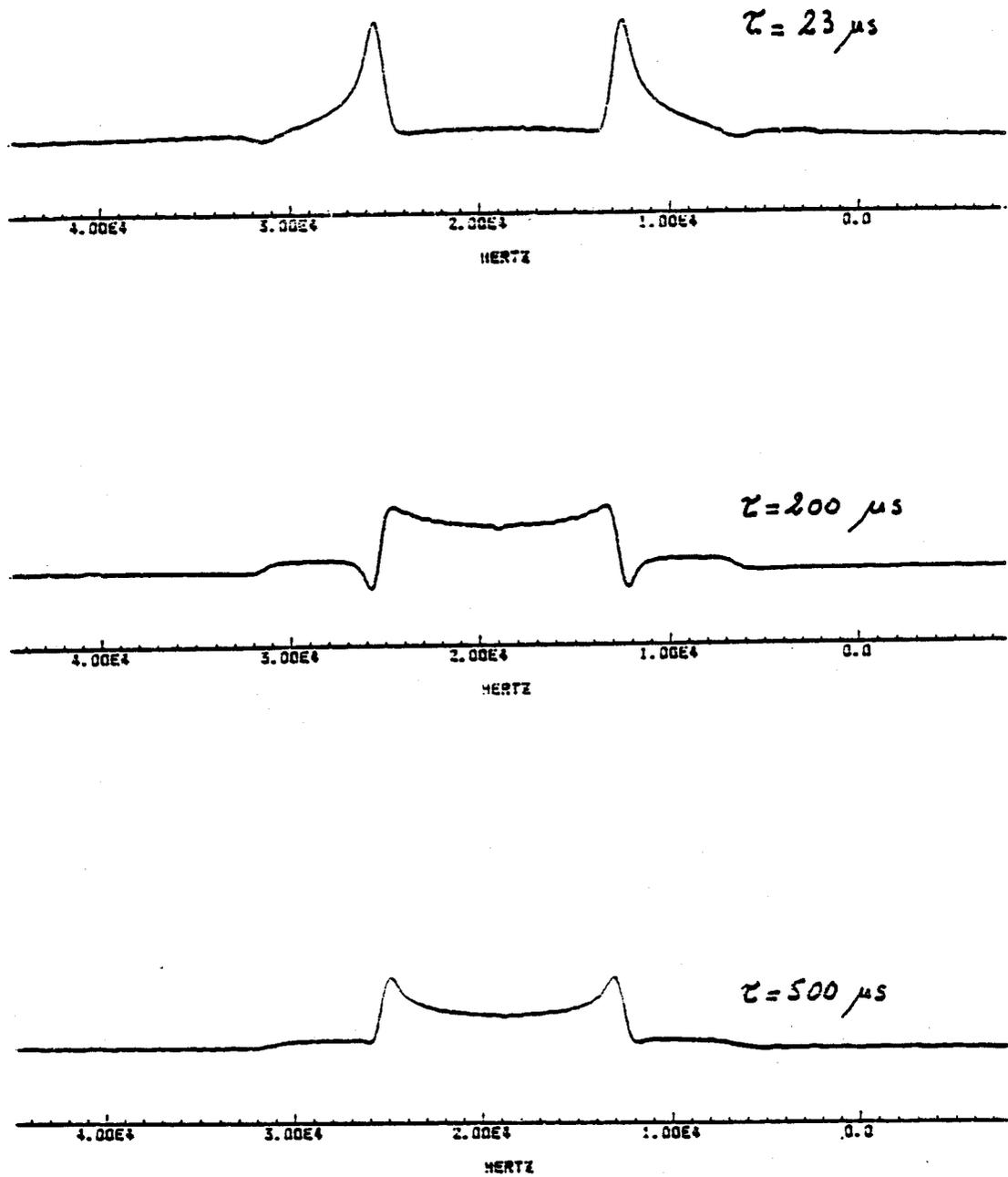


Figure VIII-13 : Spectres obtenus pour la séquence suivante :

$$\left(\frac{\pi}{3}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{3}\right)_y - \tau' - \text{FIDy} \text{ pour différentes valeurs du temps } \tau.$$

STATIC

$$\eta_Q = 0, \nu_Q = 24 \text{ kHz}$$

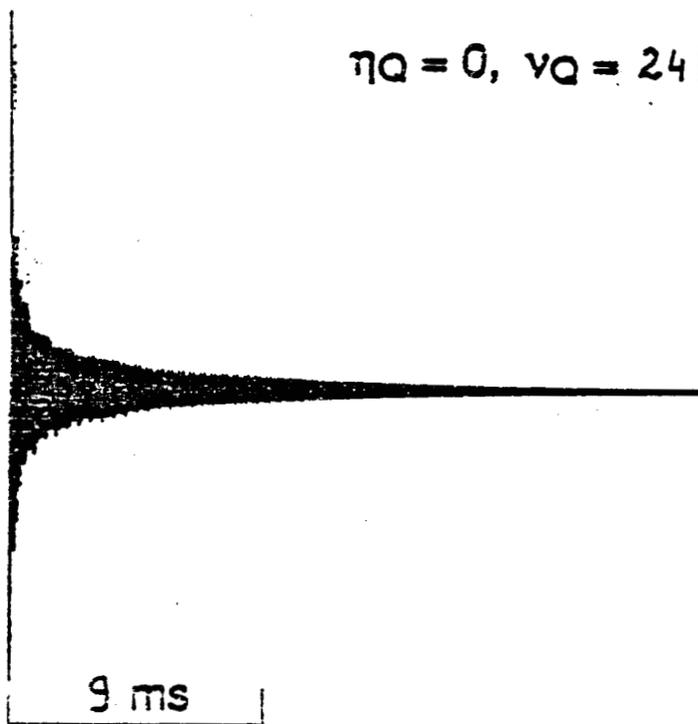


Figure VIII-14 : FID simulé dans le cas d'une interaction quadrupolaire uniquement.

A) Séquence 90 - τ - 90 - τ' - FIDy

On enregistre les spectres correspondant à cette séquence pour τ variant de 20 à 1000 μs . Quelle que soit la valeur de τ , on constate que le FID refocalise toujours exactement à $\tau' = \tau + t/2 = \tau + 12 \mu\text{s}$. C'est ainsi que lorsque $\tau = 20 \mu\text{s}$, le FID refocalise 16 points après la 2ème impulsion ; ce qui correspond à $16 \times 2 = 32 = 20 + 12 \mu\text{s}$ puisque la spectrale Width est de 250 kHz. Cette refocalisation exactement à $\tau' = \tau / t.2$ est normale. En effet, la valeur nominale des impulsions étant de $\pi/2$, l'amplitude de l'écho fictif est très faible, même si elle n'est pas complètement nulle car l'ampli n'est pas parfait. La "queue" de cet écho fictif est encore plus faible et le FID vers $\tau' = \tau$ correspond presque exclusivement à l'écho réel qui refocalise toujours à $\tau' = \tau + t/2$ (VI-54). Pour ce qui est de la forme des spectres, on constate qu'elle est similaire (Figure VIII-15) à celle observée aux mêmes temps d'attente τ avec un ampli parfait (Figure VIII-8).

Si l'on ne considère que l'écho réel, le rapport des intensités correspondant à 1 point du spectre est (VI-54 et 58) dans le cas général :

$$\frac{\text{ampli réel}}{\text{ampli parfait}} = \frac{p p'^2}{\sin \alpha \sin^2 \alpha'} \quad (\text{VIII-9})$$

ce qui correspond dans notre cas ($\alpha = \alpha' = 90^\circ$) à :

$$\frac{\text{ampli réel}}{\text{ampli parfait}} = \left[\frac{\sin \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{1+y^2/4} \right)}{\sqrt{1+y^2/4}} \right]^3 \quad (\text{VIII-10})$$

Suivant que l'on considère le centre, les pics ou les extrémités du spectre, $|y| = |\bar{\omega}_0| / \omega_1$ varie de 0 à 0.6 et 1.2 et le rapport précédent (VIII-10) de 1 à 0.87 et 0.57.

On peut donc dire que le fait d'utiliser un ampli réel à le même effet sur le spectre que les interactions "secondaires" aux temps d'attentes longs. Ceci signifie que, par rapport au centre du spectre, les pics sont artificiellement diminués et les épaules encore plus. La seule différence par rapport aux interactions "secondaires" est que cette déformation est indépendante de τ et de plus qu'elle est facilement quantifiable. En comparant (Figure VIII-8 et 15) les 2 spectres mesurés pour $\tau = 20 \mu\text{s}$ (pas d'effet des interactions "secondaires"), on obtient un affaiblissement des pics lié à la puissance limitée de l'ampli égal à 0.84 ; ce qui est très proche de 0.87 calculé.

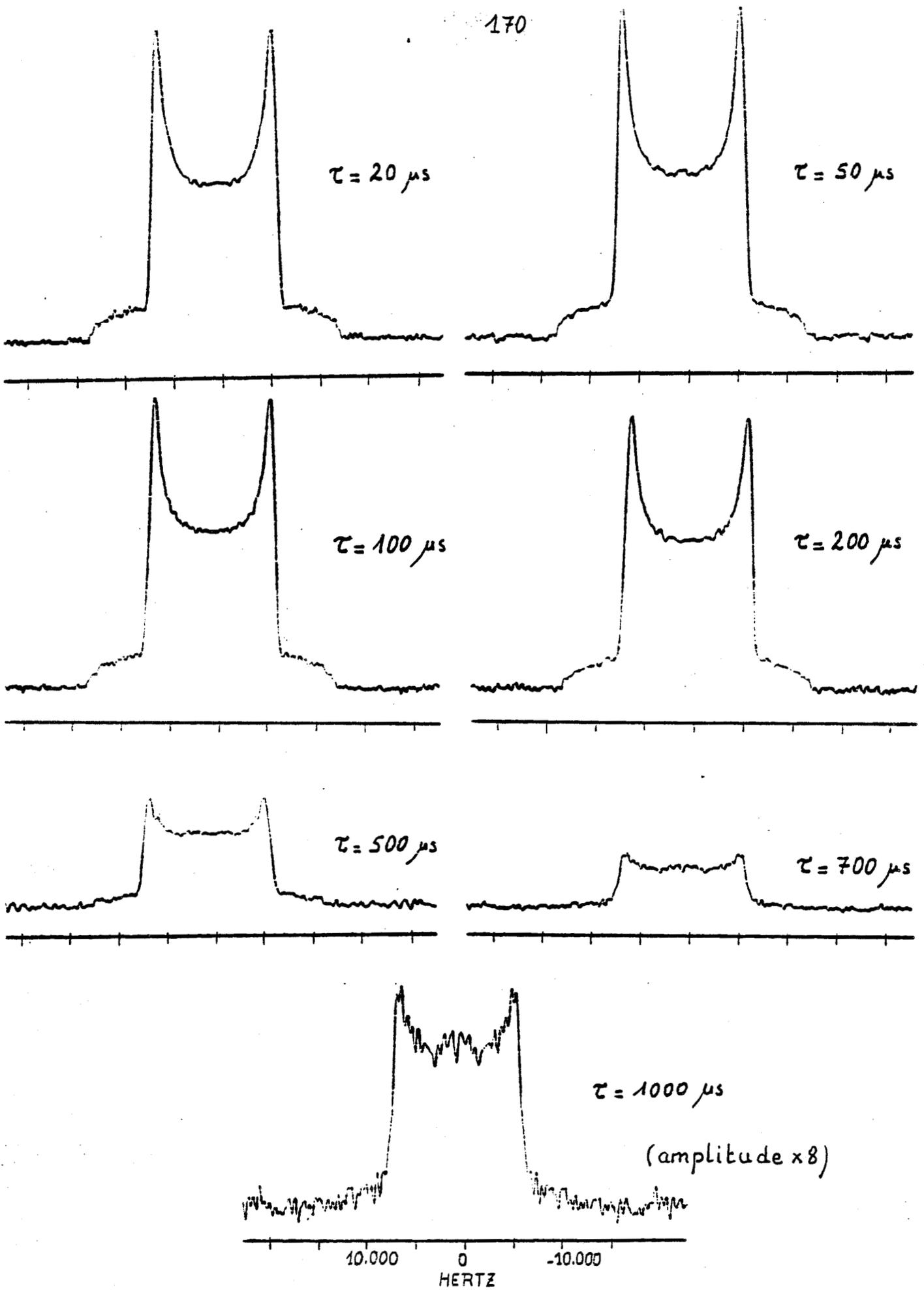


Figure VIII-15 : Spectres obtenus pour la séquence d'impulsions suivantes :

$(\frac{\pi}{2})_x - \tau - (\frac{\pi}{2})_y - \tau' - \text{FID}_y$ aux différentes valeurs du temps

pour un ampli réel.

B) Séquence 45 - τ - 45 - τ' - FIDy

Un fait marquant émerge de l'observation du signal suivant oy' correspondant à cette séquence : le fait qu'il focalise plus ou moins bien et que même lorsqu'il a un maximum bien défini, celui ci n'est pas forcément situé à $\tau' = \tau + t/2 = \tau + 6 \mu\text{s}$.

Ce phénomène provient de l'écho fictif dont l'amplitude dans ce cas est quasi égale à celle de l'écho réel. La "queue" de cet écho fictif est souvent loin d'être négligeable à $\tau' \neq \tau$ et c'est ce qui défocalise le signal total. C'est ainsi que pour $\tau = 50 \mu\text{s}$, on observe bien un seul maximum du FID (Fig. VIII-16), (ce qui n'est pas toujours le cas), mais situé à $\tau' = 66 \mu\text{s}$ et non $56 \mu\text{s}$ comme cela est le cas pour l'écho réel seulement. Lorsque le temps d'attente devient très long (plusieurs centaines de μs), la "queue" du FID de l'écho fictif diminue très fortement et le signal total refocalise correctement à $\tau' = \tau + t/2$.

Ce que nous venons de décrire pour les FID peut être vérifié sur les spectres fréquentiels obtenus par transformée de Fourier du FID enregistré après $\tau' = \tau + t/2$. Ces spectres (Fig. VIII-17) ressemblent à ceux observés dans les mêmes conditions avec un ampli parfait (Fig. VIII-18) mais déformés par le manque de focalisation.

C) Déformation, liée à T_{1Z} , du spectre obtenu avec $\pi/2$ réel.

Nous avons accumulé une série de FID enregistrés à l'aide la séquence (VIII-3). Nous avons utilisé une détection en quadrature de phase, mais le spectromètre étant bien phasé en "hard" le rephasage en "soft" était correct.

Nous avons fixé $\tau = 14 \mu\text{s}$ à sa valeur minimale. Les accumulations ayant été effectuées à 265 K, le T_{1Z} est égal à 20.3 ms.

Nous constatons sur la fig. VIII-19 que lorsque DO devient trop court, la raie se déforme. Cette déformation est prévue par l'équation (VI-88) dans laquelle le terme B dépend de $\bar{\omega}_Q$ et donc de la fréquence considérée dans le spectre.

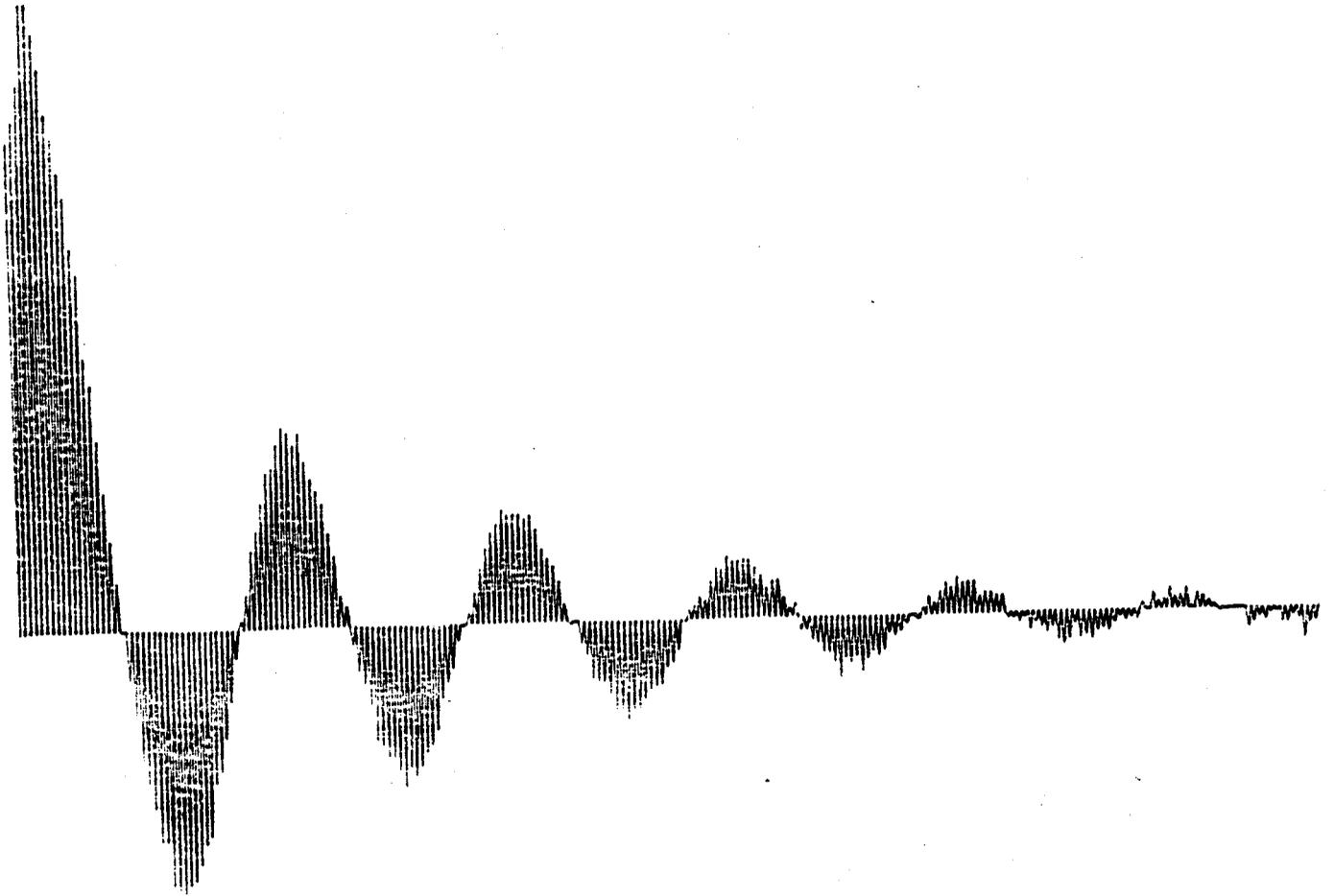


Figure VIII-16 : Signal enregistré après un temps d'attente $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ pour lequel on s'attend à la refocalisation.

La séquence utilisée est :

$(\frac{\pi}{4})_x - \tau - (\frac{\pi}{4})_y - \tau' - \text{FID}_y$ dans le cas d'un ampli réel, p

$\tau = 50 \mu\text{s}$ et $\tau' = 56 \mu\text{s}$.

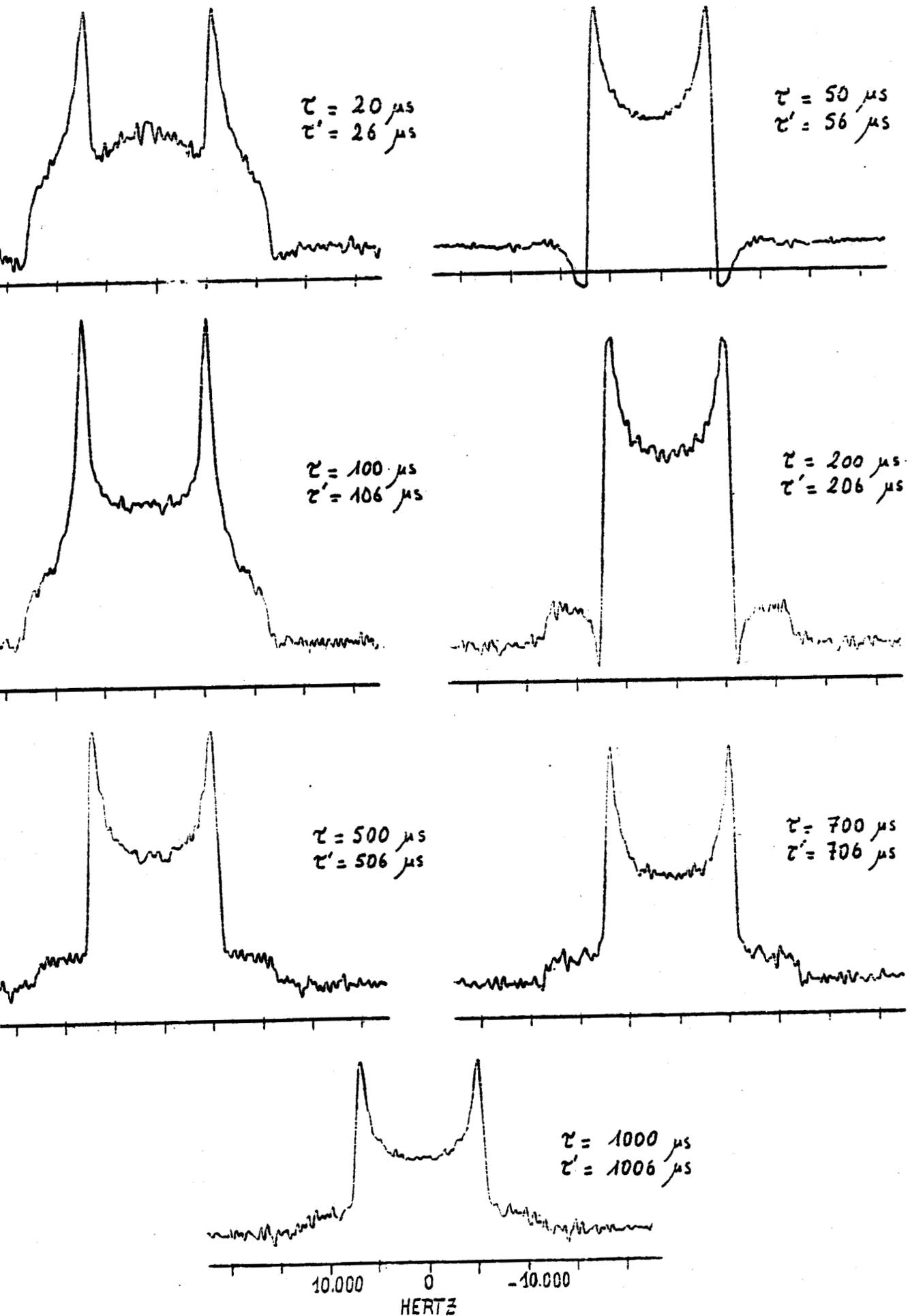


Figure VIII-17 : Spectres obtenus pour différentes valeurs de τ , lors de la séquence : $(\frac{\pi}{4})_x - \tau - (\frac{\pi}{4})_y - \tau' - \text{FID}_y$ où $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ dans le cas d'un ampli réel.

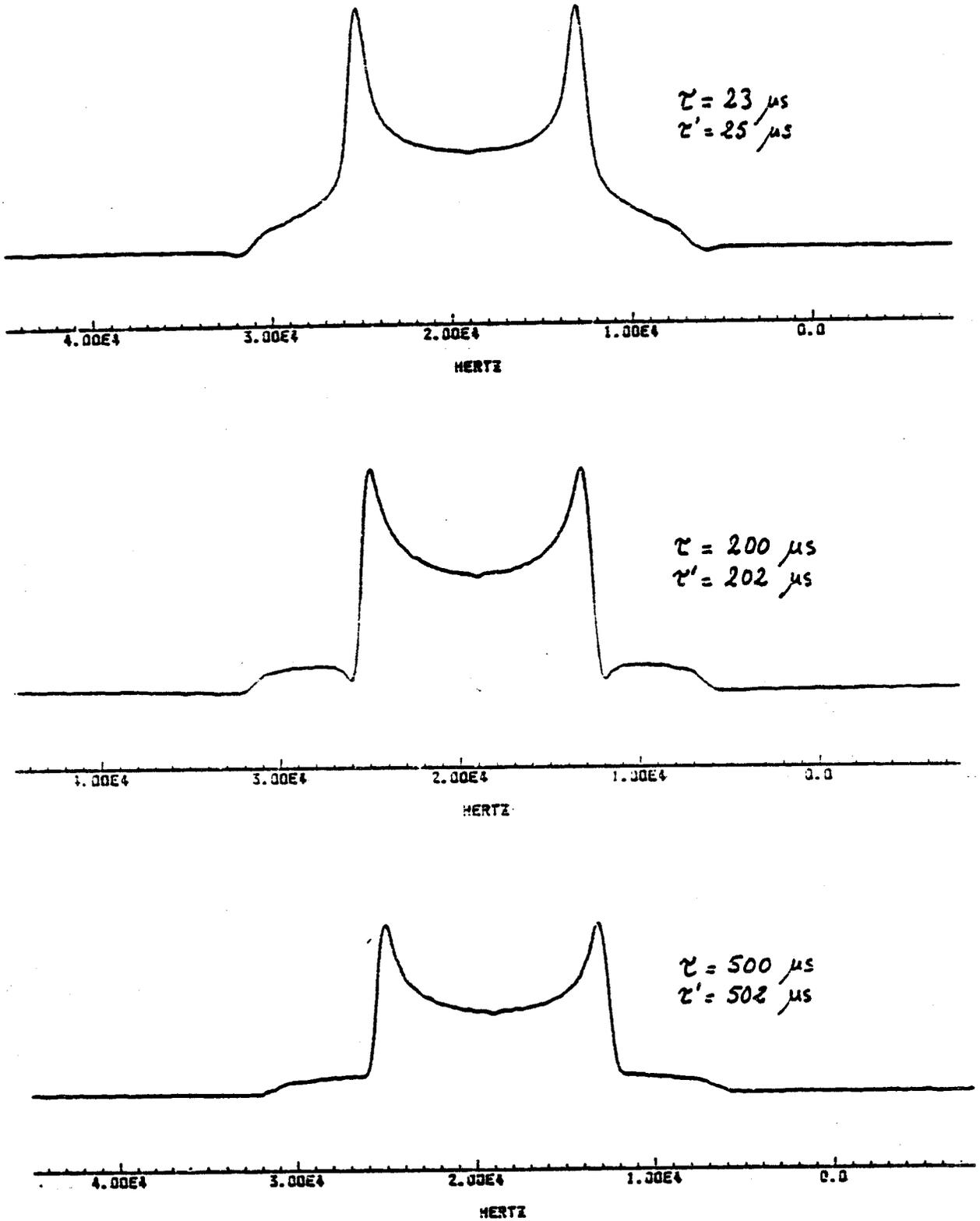


Figure VIII-18 : Spectres obtenus pour différentes valeurs de τ , lors de la séquence $(\frac{\pi}{4})_x - \tau - (\frac{\pi}{4})_y - \tau' - \text{FID}_y$ où $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ dans le d'un ampli parfait.

175

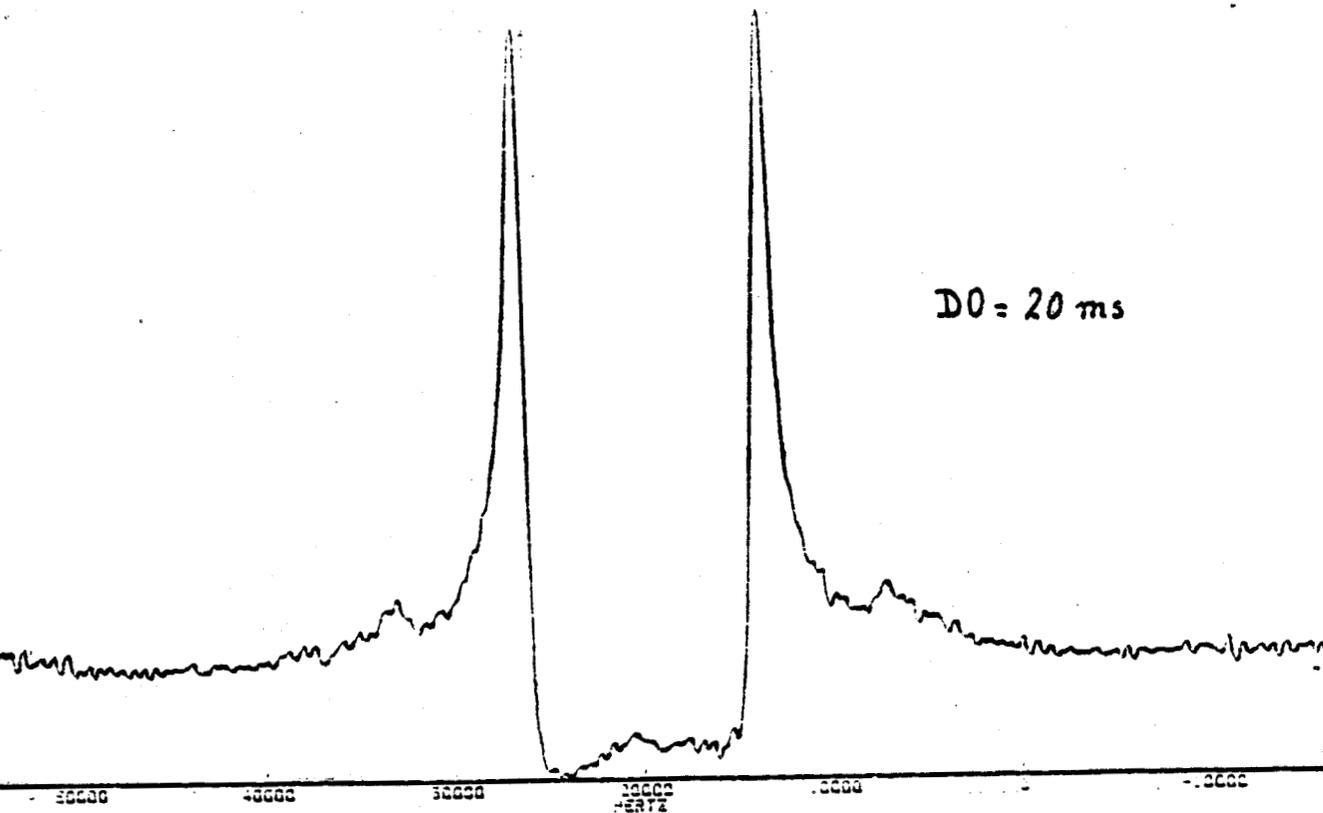
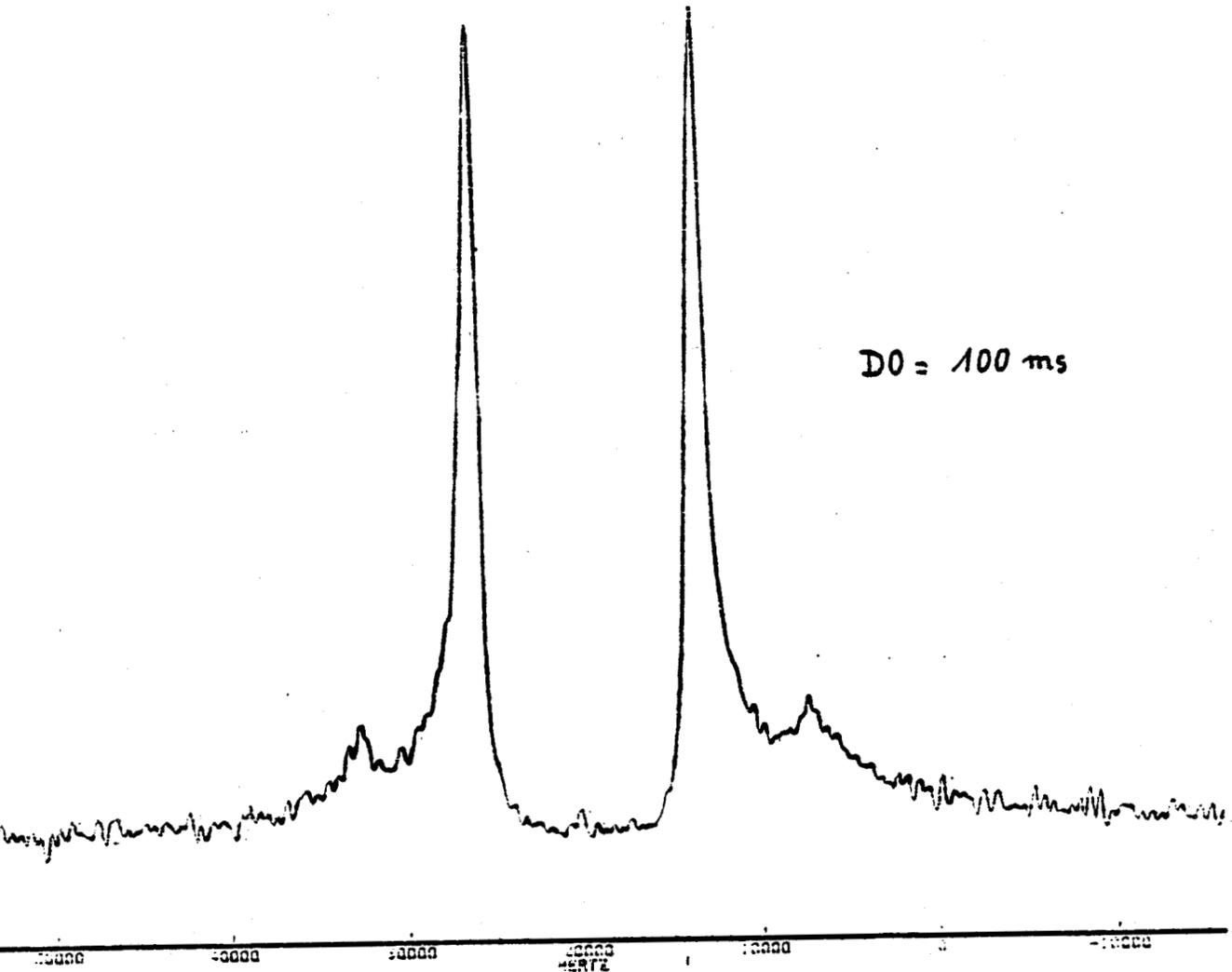


Figure VIII-19 : Spectres obtenus au cours de la séquence :

$[(\frac{\pi}{2})_x - \tau - \text{FID} - \text{DO}]_n$ dans le cas d'un ampli réel.

VII - CONCLUSION

Après avoir effectué toutes les expériences précédemment décrites, un certain nombre de conclusions peuvent être déduites des expériences d'échos quadrupolaires en deutérium :

- * Il est toujours opportun d'augmenter le champ magnétique RF au maximum. Ceci peut être obtenu en utilisant une sonde avec une bobine de petit diamètre. Une valeur de ν_1 de l'ordre de 120 kHz peut ainsi être obtenue.

- * Il est préférable d'utiliser 2 impulsions RF de $\pi/2$. Dans ce cas les 2 échos gênants à $\tau' \neq 0$ (S_x) et $-\tau$ (S_y) sont d'amplitudes très faibles.

- * Il est préférable d'utiliser une détection simple phase ($S_x = 0$), ce qui élimine l'écho gênant à $\tau' \neq 0$, celui fictif très faible suivant oy ayant une "queue" encore plus faible à $\tau' \neq \tau$. Cependant, la détection simple phase nécessite de placer la porteuse exactement au déplacement chimique car elle symétrise artificiellement le spectre.

- * Un temps d'attente moyen ou court (quelques dizaine de μs) doit être utilisé afin que le spectre ne soit pas déformé par les interactions "secondaires". Celle dipolaire hétéronucléaire ($^2D - ^1H$) peut être annulée par découplage du proton.

- * Dans ces conditions, on reste très près des conditions décrites par Véga et Luz [14], ce qui permet d'utiliser leur formalisme pour décrire les phénomènes dynamiques. Les amplitudes obtenues par ce formalisme devant simplement être corrigées par l'équation (VI-54).

CHAPITRE IX

COMPORTEMENT D'UN NOYAU DE
SPIN $3/2$ LORS D'UNE
EXPERIENCE D'ECHOS
QUADRUPOLAIRES

I - INTRODUCTION

II - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEULE IMPULSION

- A) Généralités
- B) Pendant l'impulsion
- C) Après l'impulsion
- D) Origine temporelle du FID
- E) Ampli parfait
- F) Ampli de puissance très faible

III - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEQUENCE D'ECHOS

- A) Pendant la 2^{ème} impulsion
- B) Après la 2^{ème} impulsion
- C) Ampli parfait
- D) Sommet de l'écho réel

IV - INFLUENCE DU T_{1Z} LORS D'UNE ACCUMULATION CLASSIQUE DE FIDS

- A) Interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre
- B) Interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre non exclusive

V - *Generalisation pour une impulsion aux spins semi-entiers $I > 3/2$*

- A) *Généralisation de IV-23*
- B) *Rephasages ou non*
 - 1 - $S_x = 0$
 - 2 - $S_x \neq 0$

VI - *Conclusions*

I - INTRODUCTION

La grande majorité des éléments de la table périodique est constituée de noyaux quadrupolaires possédant un spin semi-entier : $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$ et $\frac{9}{2}$.

C'est dans cette catégorie que l'on rencontre les éléments ayant le plus d'intérêt industriel, entre autre dans : les catalyseurs hétérogènes, les ciments, les argiles, les céramiques (tout particulièrement les supraconducteurs haute température).

Après avoir étudié le comportement d'un noyau de spin entier ($I = 1$) lors d'une séquence d'échos quadrupolaires, nous avons désiré analyser celui correspondant à un spin semi-entier.

Le comportement de ces noyaux est à priori différent de celui du deutérium, puisqu'ils possèdent une transition centrale ($\pm \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), ce qui n'est pas le cas des noyaux à spin entier.

Cette transition centrale a, rappelons le, un comportement très différent des autres transitions puisqu'elle ne s'élargit pas au 1^o ordre :

$$v'_{m,m-1} = \frac{\nu_Q}{4} (1 - 2m) [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha] \quad (\text{IX} - 1)$$

Les angles polaires α et β expriment l'orientation de \vec{B}_0 dans le système d'axes principaux du tenseur gradient de champ électrique. Cette transition ne s'élargissant qu'au 2^o ordre est donc beaucoup plus étroite que les autres.

Les échos quadrupolaires sont presque exclusivement utilisés avec le deutérium et il n'existe actuellement aucun formalisme concernant les autres spins. On peut donc se poser la question de l'intérêt de la mise au point du formalisme correspondant aux autres spins ($I \neq 1$) et en particulier aux spins semi-entiers. D'un point de vue général, cet intérêt est lié à la caractérisation de ces noyaux qui ont une très grande importance dans le domaine industriel :

* Avec l'augmentation très importante du champ magnétique \vec{B}_0 des spectromètres, la largeur de la transition centrale (proportionnelle à ν_Q^2/ν_0) devient de plus en plus faible. Si l'on prend en compte les interactions dipolaires (indépendantes de B_0), sur les spectromètres à très haut champ, la raie centrale peut n'apparaître que comme une courbe en cloche sans détail caractéristique. Cette raie étroite est très pratique pour la quantification (proportion), mais pas pour la caractérisation (ν_Q, η_Q) des différentes espèces. La seule façon d'obtenir ces paramètres est alors d'analyser les autres transitions qui, étant très larges, sont fortement déformées par le temps mort et donc seulement observables de façon correcte par la méthode des échos quadrupolaires.

* Indépendamment de la méthode des échos quadrupolaires, d'autres méthodes d'échos viennent d'être proposées par Haase et ses Collaborateurs [30] pour la caractérisation des noyaux de spin semi-entier dont la raie correspondant à la transition centrale est en forme de cloche étroite. Cependant ces nouvelles méthodes n'en sont qu'à leur début et pour l'instant n'arrivent pas à rendre compte des spectres expérimentaux. Avant de vouloir exploiter ces nouvelles méthodes d'échos, il nous semble logique de comprendre parfaitement ce qui se passe avec l'ancienne méthode : celle des échos quadrupolaires.

* Comme nous l'avons déjà vu pour le deutérium, la puissance limitée des impulsions déforme les raies. Pour éviter ce problème il semble que la solution soit dans les "multi-pulses". Ceci signifie le remplacement de chaque impulsion par un sandwich composé de plusieurs impulsions mises bout à bout. Cependant, si l'idée est là, il faut maintenant la concrétiser par de nombreux calculs théoriques. Si l'on annule le temps d'attente t de la méthode des échos, on obtient donc le plus simple des "multi-pulses" : un sandwich à 2 impulsions. Le formalisme des échos permet donc une première approche des "multipulses".

* Afin de mieux caractériser les noyaux quadrupolaires, une méthode a été proposée il y a quelques années par Samoson et Lipmaa

[31] : celle de la 2 dimensions de nutation. Cette méthode exploite le fait que lors d'une impulsion RF le comportement des diverses transitions varie très fortement suivant le rapport $\bar{\omega}_Q / \omega_1$. Cette méthode est très prometteuse, mais est pour l'instant un peu limitée, car elle ne fait pas appel à des formules analytiques mais à des diagonalisations numériques de l'Hamiltonien total (quadrupolaire et Radio Fréquence). Elle n'est pas de plus utilisable lorsque l'échantillon est en rotation (MAS, VAS ou DOR), car la diagonalisation numérique de l'Hamiltonien total devrait être moyennée sur un tour du rotor ; ce qui prendrait un temps de calcul d'ordinateur prohibitif. La seule solution consiste à d'abord obtenir des formules analytiques simples décrivant l'effet des champs RF sur un noyau quadrupolaire. Ces formules simples seront obtenues lors de la mise au point des équations correspondant à la méthode des échos : il suffira de ne considérer que la 1^o impulsion.

Les équations deviennent de plus en plus "lourdes à tracter" au fur et à mesure que la valeur du spin augmente. Il ne faut pas oublier en effet que pour chaque valeur de I correspondent $(2I+1)^2$ opérateurs représentés par des matrices de dimension $(2I+1, 2I+1)$. Il est donc certain que les spins $\frac{7}{2}$ et $\frac{9}{2}$ ne pourront être traités analytiquement complètement.

Nous avons donc décidé d'analyser le problème de 3 façons complémentaires et successives :

* mise au point analytique des calculs au 1^o ordre correspondant aux spins $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ (si possible).

Ces formules permettront de vérifier une partie des résultats donnés par les programmes informatiques et surtout elles permettront de les interpréter "physiquement".

* mise au point d'un programme de calcul numérique simulant les spectres en phase ou en quadrature de phase d'un échantillon de poudre ; ceci quelque soient le spin et le nombre ou la nature des impulsions RF réelles. De plus toutes les interactions monoatomiques doivent pouvoir être introduites dans le calcul (simultanément ou non) : CSA et quadrupolaire au 1^o et 2^o ordre. Bien entendu, ce

programme doit prendre en compte les contingences expérimentales : bandes passantes, temps de recouvrement entre deux scans consécutifs,...

* mise au point d'un programme similaire au précédent, mais prenant de plus en compte les interactions diatomiques dipolaires homo et hétéro-nucléaires. Dans ce cas, pour chaque orientation des cristallites, on doit diagonaliser une matrice carrée de dimension $(2I+1)^2$, c'est à dire (100 x 100) pour un spin 9/2. On doit ensuite effectuer ce calcul pour toutes les orientations des cristallites pour obtenir un spectre de poudre.

II - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEULE IMPULSION

A) Généralités

L'opérateur \hat{I}_z associé à un noyau de spin 3/2 possède les quatre valeurs propres suivantes : $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ et $-\frac{3}{2}$, auxquelles sont associés les quatre vecteurs propres désignés par les kets $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$. Etant en présence d'un système à quatre niveaux d'énergie, l'opérateur densité va s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire de 15 opérateurs hermitiques de trace nulle et de l'opérateur identité.

Outre l'accroissement de la dimension de l'espace dans lequel on travaille et outre l'existence d'une transition centrale, la différence essentielle avec l'étude précédemment menée sur le spin $I = 1$ réside dans la base d'opérateurs que l'on peut utiliser.

Rappelons que le principal critère dictant notre choix réside dans la possibilité d'appliquer la relation (IV - 11). Les opérateurs constituant la base doivent pour cela posséder entre eux, deux à deux, les relations de commutation (IV - 11). Dans le cas du spin $\frac{3}{2}$ il n'est pas possible, contrairement au cas du spin 1, de trouver une base dont les observables puissent être rattachées à des grandeurs physiques. Pour remédier à ce problème, on a recours au formalisme du spin fictif $\frac{1}{2}$ décrit au chapitre IV. Il faut alors exprimer les opérateurs de spin et celui quadrupolaire en fonction de ces opérateurs de spin fictif $\frac{1}{2}$.

On trouve ainsi :

$$\hat{I}_x = \sqrt{3} (\hat{I}_x^{12} + \hat{I}_x^{34}) + 2 \hat{I}_x^{23}$$

$$\hat{I}_y = \sqrt{3} (\hat{I}_y^{12} + \hat{I}_y^{34}) + 2 \hat{I}_y^{23} \quad (\text{IX} - 2)$$

$$\hat{I}_z = 3 \hat{I}_z^{14} + \hat{I}_z^{23}$$

$$\hat{Q}_z = 2(\hat{I}_z^{12} - \hat{I}_z^{34}) = 2(\hat{I}_z^{13} - \hat{I}_z^{24}) : \text{en raison de la}$$

dépendance linéaire des opérateurs \hat{I}_z^{rs}

B) Pendant l'impulsion

On suppose qu'à l'instant initial le système est en équilibre thermique, ce qui permet d'exprimer l'opérateur densité en $t = 0$ par :

$$\hat{\rho}_0 = \hat{I}_z \quad (\text{IX} - 3)$$

On envoie initialement suivant ox' , pendant le temps t , une impulsion RF de valeur nominale $\alpha = \omega_1 t$.

Pendant le temps de l'impulsion le système de spins évolue à la fois sous l'influence du champ RF et de l'interaction quadrupolaire, de sorte que l'Hamiltonien total agissant sur le système s'écrit dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor ω_0 ($\Delta \omega = 0$) :

$$\hat{H}_1 = \omega_1 \hat{I}_x + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{IX} - 4)$$

Rappelons que \hat{Q}_z est l'opérateur associé à l'interaction quadrupolaire au premier ordre, les termes du second ordre étant supposés négligeables devant \hat{Q}_z

A la fin de l'impulsion, l'opérateur densité s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t) &= e^{-i\hat{H}_1 t} \hat{\rho}_0 e^{i\hat{H}_1 t} \\ &= \bar{\bar{T}}_x e^{-i\hat{H}_D t} \bar{\bar{T}}_x^+ \hat{\rho}_0 \bar{\bar{T}}_x e^{i\hat{H}_D t} \bar{\bar{T}}_x^+\end{aligned}\quad (\text{IX - 5})$$

où $\bar{\bar{T}}_x$ est la matrice de passage dans la base où l'Hamiltonien \hat{H}_1 s'exprime sous sa forme diagonale \hat{H}_D :

$$\hat{H}_D = \bar{\bar{T}}_x^+ \hat{H}_1 \bar{\bar{T}}_x \quad (\text{IX - 6})$$

La matrice unitaire $\bar{\bar{T}}_x$ a été déterminée par Wokaun et Ernst [17] :

$$\bar{\bar{T}}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 & \cos \theta_2 & -\sin \theta_2 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & \sin \theta_2 & \cos \theta_2 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & -\sin \theta_2 & -\cos \theta_2 \\ \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 & -\cos \theta_2 & \sin \theta_2 \end{vmatrix} \quad (\text{IX - 7})$$

$$\text{Avec } \text{tg } 2\theta_1 = \frac{\sqrt{3}}{2y-1} \quad \text{tg } 2\theta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2y+1} \quad (\text{IX - 8})$$

Les 4 valeurs propres de l'Hamiltonien \hat{H}_1 valent :

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \omega_1 \left[\frac{1}{2} + D_1 \right] & \lambda_2 &= \omega_1 \left[\frac{1}{2} - D_1 \right] \\ \lambda_3 &= \omega_1 \left[-\frac{1}{2} + D_2 \right] & \lambda_4 &= \omega_1 \left[-\frac{1}{2} - D_2 \right]\end{aligned}\quad (\text{IX - 9})$$

$$\text{Avec} \quad D_1 = \sqrt{1-y+y^2} \quad D_2 = \sqrt{1+y+y^2} \quad (\text{IX} - 10)$$

$$\text{et} \quad y = \bar{\omega}_Q / \omega_1$$

Sous sa forme diagonale, l'Hamiltonien total agissant sur le système peut s'écrire en fonction des opérateurs de spin fictif :

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= \omega_1 \left[\hat{I}_z^{13} + \hat{I}_z^{24} + 2 D_1 \hat{I}_z^{12} + 2 D_2 \hat{I}_z^{34} \right] \\ &= \omega_1 \left[\hat{I}_z^{14} + \hat{I}_z^{23} + 2 D_1 \hat{I}_z^{12} + 2 D_2 \hat{I}_z^{34} \right] \end{aligned} \quad (\text{IX} - 11)$$

Le fait d'avoir exprimé \hat{H}_D de deux façons différentes permet de choisir celle qui est la mieux adaptée à l'application des règles de commutation intervenant lors du calcul.

A la fin de l'impulsion la matrice densité, obtenue à partir de l'équation (IX - 5), est une combinaison linéaire de 12 opérateurs :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= x_{12} (\hat{I}_x^{12} - \hat{I}_x^{34}) + x_{24} (\hat{I}_x^{24} - \hat{I}_x^{13}) + y_{12} (\hat{I}_y^{12} + \hat{I}_y^{34}) \\ &\quad + y_{24} (\hat{I}_y^{24} + \hat{I}_y^{13}) + y_{14} \hat{I}_y^{14} + y_{23} \hat{I}_y^{23} + z_{14} \hat{I}_z^{14} + z_{23} \hat{I}_z^{23} \end{aligned} \quad (\text{IX} - 12)$$

Les signaux suivant ox' et oy' sont égaux à :

$$S_i = \text{Trace} \left[\hat{I}_i, \hat{\rho}(t) \right] \quad (i = x' \text{ ou } y') \quad (\text{IX} - 13)$$

D'après les équations (IX - 2), les signaux suivant ox' (idem suivant oy') correspondant aux diverses transitions sont donc :

$$\begin{aligned} S_x \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) &= \frac{\sqrt{3}}{2} x_{12} & S_x (\pm 1/2) &= x_{23} = 0 \\ S_x \left(\frac{-1}{2}, \frac{-3}{2} \right) &= \frac{\sqrt{3}}{2} x_{34} = - \frac{\sqrt{3}}{2} x_{12} \end{aligned} \quad (\text{IX} - 14)$$

$$\text{car } \text{Tr} \left[\left(\hat{I}_x^{rs} \right)^2 \right] = \text{Tr} \left[\left(\hat{I}_y^{rs} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \quad (\text{IX} - 15)$$

D'après l'équation (IX - 12), on constate que pendant l'impulsion RF ($\alpha = \omega_1 t$) le signal reste toujours nul suivant ox' , ce qui n'est pas le cas suivant oy' :

$$S_x(t) = 0 \quad S_y(t) = \sqrt{3} y_{12} + y_{23} \quad (\text{IX} - 16)$$

Le signal correspondant à la transition central s'écrit comme une somme de quatre sinus [32]:

$$\begin{aligned} 4y_{23} &= \left[3\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 + (1 - \cos 2\theta_1)(1 - \cos 2\theta_2) \right] \sin(D_2 - D_1 - 1)\alpha \\ &- \left[3\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 + (1 + \cos 2\theta_1)(1 + \cos 2\theta_2) \right] \sin(D_2 - D_1 + 1)\alpha \\ &- \left[3\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 - (1 + \cos 2\theta_1)(1 - \cos 2\theta_2) \right] \sin(D_2 + D_1 - 1)\alpha \\ &+ \left[3\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 - (1 - \cos 2\theta_1)(1 + \cos 2\theta_2) \right] \sin(D_2 + D_1 + 1)\alpha \end{aligned} \quad (\text{IX} - 17)$$

Cette expression fait intervenir les angles θ_1 et θ_2 dont la détermination numérique sur un ordinateur, à partir de (IX - 8), pose problème. Si on développe (IX - 6), il est possible d'obtenir les $\sin 2\theta$ et $\cos 2\theta$ présents dans (IX - 17) :

$$\begin{aligned} \sin 2\theta_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2D_1} & \cos 2\theta_1 &= \frac{2y - 1}{2D_1} \\ \sin 2\theta_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2D_2} & \cos 2\theta_2 &= \frac{2y + 1}{2D_2} \end{aligned} \quad (\text{IX} - 18)$$

et S_y peut alors être obtenu numériquement sans indétermination.

C) Après l'impulsion.

Le champ magnétique RF étant supprimé, l'Hamiltonien total régissant le système pendant le temps d'attente τ est égal à $\bar{\omega}_Q \hat{Q}_z$. L'action de cet Hamiltonien peut facilement être expliquée par une rotation des opérateurs \hat{I}_x^{rs} et \hat{I}_y^{rs} dans le plan d'opérateurs $(\hat{I}_x^{rs}, \hat{I}_y^{rs})$:

$$\hat{I}_x^{12} \Rightarrow \hat{I}_x^{12} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau + \hat{I}_y^{12} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau \quad (\text{IX} - 19)$$

La vitesse de rotation est de $+2\bar{\omega}_Q$ si $r \equiv 1$ et de $-2\bar{\omega}_Q$ si $s \equiv 4$

Les opérateurs \hat{I}_z^{rs} restent inchangés ainsi que ceux $\hat{I}_x^{14}, \hat{I}_x^{23}, \hat{I}_y^{14}, \hat{I}_y^{23}$ qui correspondent à des différences de niveaux d'énergie invariant au 1^o ordre de la théorie de perturbation :

$$\left(\frac{3}{2}, \frac{-3}{2}\right) \text{ et } \left(\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\right)$$

Au bout du temps d'attente τ , la matrice densité est donc toujours (IX - 12) une combinaison linéaire de 12 opérateurs :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t, \tau) &= (x_{12} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau - y_{12} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau) (\hat{I}_x^{12} - \hat{I}_x^{34}) \\ &+ (x_{24} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau + y_{24} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau) (\hat{I}_x^{24} - \hat{I}_x^{13}) \\ &+ (y_{12} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau + x_{12} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau) (\hat{I}_y^{12} + \hat{I}_y^{34}) \\ &+ (y_{24} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau - x_{24} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau) (\hat{I}_y^{24} + \hat{I}_y^{13}) \\ &+ y_{14} \hat{I}_y^{14} + y_{23} \hat{I}_y^{23} + z_{14} \hat{I}_z^{14} + z_{23} \hat{I}_z^{23} \end{aligned} \quad (\text{IX} - 20)$$

Comme précédemment le signal suivant ox' reste toujours nul, ce qui n'est pas le cas suivant oy' :

$$S_x(t, \tau) = 0$$

$$S_y(t, \tau) = \sqrt{3} (y_{12} \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau + x_{12} \sin 2 \bar{\omega}_Q \tau) + y_{23} \quad (\text{IX} - 21)$$

Avec $\alpha_{e1} = \alpha D_1$; $\alpha_{e2} = \alpha D_2$; $\alpha = \omega_1 t$; $y = \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega_1}$

$$\frac{D_1 D_2}{\sqrt{3}} x_{12} = \sin \alpha [D_1 \sin \alpha_{e2} \cos \alpha_{e1} - D_2 \sin \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2}] \\ + y \cos \alpha \sin \alpha_{e1} \sin \alpha_{e2}$$

$$\frac{D_1 D_2}{\sqrt{3}} y_{12} = - \frac{\cos \alpha}{2} [D_1 \sin \alpha_{e2} \cos \alpha_{e1} + D_2 \sin \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2}] \\ - \sin \alpha \sin \alpha_{e1} \sin \alpha_{e2}$$

$$y_{23} = T_4 - T_3$$

$$D_1 D_2 T_4 = \sin \alpha [D_1 D_2 \cos \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2} + (y^2 - 1) \sin \alpha_{e1} \sin \alpha_{e2}] \\ - \cos \alpha [(1 - 2y) D_2 \sin \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2} + (1 + 2y) D_1 \sin \alpha_{e2} \cos \alpha_{e1}] \quad (\text{IX} - 22)$$

$$D_1 D_2 T_3 = \sin \alpha [2 D_1 D_2 \cos \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2} + (1 + 2y^2) \sin \alpha_{e1} \sin \alpha_{e2}] \\ - \cos \alpha [(1 - 2y) D_2 \sin \alpha_{e1} \cos \alpha_{e2} + (1 + 2y) D_1 \sin \alpha_{e2} \cos \alpha_{e1}]$$

On peut réécrire le signal (suivant oy') de façon beaucoup plus classique sous la forme d'une nutation de "l'aimantation" autour du champ RF :

$$S(t, \tau) = \sum_{i=1}^4 [(A_i^c + A_i^{Nc} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau) \sin \alpha F_i + B_i^{Nc} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau \cos \alpha F_i] / 8 D_1 D_2 \quad (\text{IX} - 23)$$

Avec $F_1 = 1 - D_1 + D_2$; $F_2 = -1 + D_1 + D_2$; $F_3 = 1 + D_1 - D_2$;
 $F_4 = 1 + D_1 + D_2 \quad (\text{IX} - 24)$

$$\begin{aligned}
A_1^c &= 2 D_1 D_2 + 2(2 + y^2) - (1 - 2y) D_2 + (1 + 2y) D_1 \\
A_2^c &= -2 D_1 D_2 + 2(2 + y^2) + (1 - 2y) D_2 + (1 + 2y) D_1 \\
A_3^c &= 2 D_1 D_2 + 2(2 + y^2) + (1 - 2y) D_2 - (1 + 2y) D_1 \\
A_4^c &= 2 D_1 D_2 - 2(2 + y^2) + (1 - 2y) D_2 + (1 + 2y) D_1 \quad (\text{IX} - 25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_1^{Nc} &= 3(2 + D_1 - D_2) & B_1^{Nc} &= 6(D_1 + D_2 - y) \\
A_2^{Nc} &= 3(2 + D_1 + D_2) & B_2^{Nc} &= 6(-D_1 + D_2 + y) \\
A_3^{Nc} &= 3(2 - D_1 + D_2) & B_3^{Nc} &= 6(-D_1 - D_2 - y) \\
A_4^{Nc} &= 3(-2 + D_1 + D_2) & B_4^{Nc} &= 6(D_1 - D_2 + y) \quad (\text{IX} - 26)
\end{aligned}$$

Le nombre de fréquences de nutation ($\omega_1 F_i$) autour du champ magnétique RF est ici de quatre. Il est facile de vérifier que ce nombre de fréquences de nutation est toujours égal à $I(I+1)$ si le spin est entier et $(I + \frac{1}{2})^2$ sinon.

Si la puissance de l'ampli est très grande, on a $y \ll 1$ et $D_1 \cong D_2 \cong 1$. Dans ce cas les valeurs précédentes tendent vers :

$$\begin{aligned}
F_1 &\cong F_2 \cong F_3 \cong 1 \\
F_4 &\cong 3 \\
A_2^{Nc} &\cong B_1^{Nc} \cong -B_3^{Nc} \cong 12 \\
A_1^c &\cong A_3^c \cong A_1^{Nc} \cong A_3^{Nc} \cong 6 \\
A_2^c &\cong 4 \\
A_4^c &\cong A_4^{Nc} \cong B_2^{Nc} \cong B_4^{Nc} \cong 0 \quad (\text{IX} - 27)
\end{aligned}$$

Dans ce cas ($\omega_1 \gg \bar{\omega}_Q$), la quantification de l'aimantation se fait suivant le champ magnétique RF. Au premier ordre de la théorie de perturbation correspondante, il y a donc trois niveaux d'énergie à peu près équidistants de ω_1 , avec des populations (A et B) importantes.

Au second ordre de cette théorie de perturbation effectuée selon le champ RF, on obtient la fréquence $\omega_1 F_4$, avec une amplitude beaucoup plus faible : $A_4 \approx B_4 \approx 0$.

Cette description de la nutation de "l'aimantation" sous forme de théorie de perturbation effectuée suivant le champ magnétique RF est générale. Pour un spin quelconque, les fréquences de nutation $\omega_1 F_i$ se décomposent en :

2I importantes correspondant à une perturbation au 1^o ordre
 2I-2 plus faibles correspondant à une perturbation au 3^o ordre
 2I-4 encore plus faibles correspondant à une perturbation au 5^o
 ordre

.....
 1(2) encore plus faibles correspondant à une perturbation au
 2I^o(2I^o-1) ordre

C'est ainsi que pour $I=9/2$ (^{93}Nb), les $25 = (I+1/2)^2$ fréquences de nutation se décomposent en 9 ($F_i \cong 1$) + 7 ($F_i \cong 3$) + 5 ($F_i \cong 5$) + 3 ($F_i \cong 7$) + 1 ($F_i \cong 9$). C'est ainsi que pour $I=5$ (^{138}La), les $30 = 5 \times 6$ fréquences de nutation se décomposent en : 10 ($F_i \cong 1$) + 8 ($F_i \cong 3$) + 6 ($F_i \cong 5$) + 4 ($F_i \cong 7$) + 2 ($F_i \cong 9$).

Lorsque l'on analyse l'équation (IX - 23), on constate des comportements, en fonction du temps d'impulsion t , différents pour les transitions centrales (C) ou non (NC). La transition centrale ne dépend de ce temps que par les $\sin(\omega_1 F_i t)$ alors que celles non centrales en dépendent par les $\sin(\omega_1 F_i t)$ et $\cos(\omega_1 F_i t)$. Ceci signifie qu'en RMN à deux dimensions de nutation, la transition centrale correspond à un terme d'absorption pur alors que celles non centrales correspondent à un mélange d'absorption et de dispersion.

Dans l'équation (IX - 23), le signal correspondant à la transition centrale est indépendant de τ . Ceci provient de ce que l'on a utilisé l'Hamiltonien quadripolaire uniquement au 1^o ordre. Si l'on veut obtenir

le signal correct correspondant à la transition centrale, il faut incorporer dans (IX - 23) l'Hamiltonien quadrupolaire au 2^o ordre ($v'' \propto v_Q^2/v_0$) :

$$8 D_1 D_2 S(t, \tau) = \sum_{i=1}^4 [(A_i^c \cos v''\tau + A_i^{Nc} \cos 2\bar{\omega}_Q \tau) \sin \alpha F_i + B_i^{Nc} \sin 2\bar{\omega}_Q \tau \cos \alpha F_i] \quad (\text{IX} - 28)$$

D) Origine temporelle du F I D.

Les équations (IX - 23 et 28) ne mettent pas directement en évidence l'origine du F.I.D., comme cela était le cas pour le spin $I = 1$.

Lorsque la puissance de l'ampli est suffisante ($y < 1$), on peut effectuer un développement limité du signal correspondant aux transitions non centrales :

$$S(t, \tau) (\text{NC}) = -3 \sin \alpha \left[1 + (3 \cos 2\alpha - 5 + 7\alpha \cot \alpha + 4\alpha^2) y^2/16 + \epsilon^3 \right] \cos 2\bar{\omega}_Q \left(\tau + \frac{t}{2} \right) \quad (\text{IX} - 29)$$

On constate donc sur cette équation que lorsque la puissance de l'ampli est suffisante, on peut encore considérer que l'origine du F I D est située approximativement au milieu de l'impulsion.

E) Ampli-parfait

Lorsque la puissance de l'ampli est infinie ($\omega_1 \gg \bar{\omega}_Q$, $y \neq 0$), l'expression (IX - 23) se simplifie :

$$S(t, \tau) \cong (2 + 3 \cos 2\bar{\omega}_Q \tau) \sin \alpha \quad (\text{IX} - 30)$$

On retrouve bien alors la rotation d'ensemble des transitions comme dans les liquides. La transition centrale représentant 40% du signal total.

F) Ampli de puissance très faible

Dans ce cas on a $\omega_1 \ll \bar{\omega}_Q$ et $y \gg 1$ et d'après les équations (IX - 23 à 26) on obtient :

$$S(t, \tau) \cong \sin 2\alpha \quad (\text{IX} - 31)$$

Les transitions non centrales disparaissent, et celle centrale tourne deux fois plus vite que nominalement et son amplitude maximum est divisée par deux.

III - EVOLUTION DU SYSTEME LORS D'UNE SEQUENCE D'ECHOS

A) Pendant la 2^o impulsion

On envoie ensuite pendant le temps t' une seconde impulsion RF appliquée suivant oy' de valeur nominale $\alpha' = \omega'_1 t'$. L'hamiltonien total régissant le système de spin s'écrit :

$$\hat{H}'_1 = \omega'_1 \hat{I}_y + \bar{\omega}_Q \hat{Q}_z \quad (\text{IX} - 32)$$

A la suite de la seconde impulsion, la matrice densité s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t, \tau, t') &= e^{-i\hat{H}'_1 t'} \hat{\rho}(t, \tau) e^{i\hat{H}'_1 t'} \\ &= \bar{T}_y e^{-i\hat{H}'_D t'} \bar{T}_y^+ \hat{\rho}(t, \tau) \bar{T}_y e^{i\hat{H}'_D t'} \bar{T}_y^+ \end{aligned} \quad (\text{IX} - 33)$$

La matrice diagonale \hat{H}'_D étant identique à celle \hat{H}_D (mais avec des '), les relations (IX - 11) restent vérifiées.

La matrice de passage $\bar{\bar{T}}_y$ diagonalisant \hat{H}'_1 s'écrit :

$$\bar{\bar{T}}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} i \cos \theta'_1 & i \sin \theta'_1 & \cos \theta'_2 & -i \sin \theta'_2 \\ -\sin \theta'_1 & \cos \theta'_1 & i \sin \theta'_2 & -\cos \theta'_2 \\ -i \sin \theta'_1 & i \cos \theta'_1 & \sin \theta'_2 & i \cos \theta'_2 \\ \cos \theta'_1 & \sin \theta'_1 & i \cos \theta' & \sin \theta'_2 \end{vmatrix} \quad (\text{IX} - 34)$$

La relation $\hat{H}'_1 = \bar{\bar{T}}_y \hat{H}'_D \bar{\bar{T}}_y^+$ permet de préciser les angles θ'_1 et θ'_2 :

$$\begin{aligned} \sin 2\theta'_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2D'_1} & \cos 2\theta'_1 &= \frac{2y'-1}{2D'_1} \\ \sin 2\theta'_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2D'_2} & \cos 2\theta'_2 &= \frac{2y'+1}{2D'_2} \end{aligned} \quad (\text{IX} - 35)$$

$$\text{Avec } D'_1 = \sqrt{1-y'+y'^2} \quad D'_2 = \sqrt{1+y'+y'^2} \quad (\text{IX} - 36)$$

$$\text{et } y' = \frac{\bar{\omega}_Q}{\omega'_1} \quad \alpha'_{e1} = \alpha' D'_1 \quad \alpha'_{e2} = \alpha' D'_2$$

Un calcul direct de la relation (IX - 33), utilisant celles (IX - 11, 34 à 36) permet alors d'obtenir l'opérateur densité à la fin de la seconde impulsion.

B) Après la 2° impulsion

On laisse ensuite évoluer le système librement pendant le temps τ' , sans champ RF. L'évolution des opérateurs est alors réglée par les relations (IX - 19). On observe alors deux signaux en quadrature de phase : S_x et S_y . L'expression du signal suivant oy' peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} D_1 D_2 S_y(t, \tau, t', \tau') &= T'_1(B_x \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau + B_y \sin 2 \bar{\omega}_Q \tau) \\ &+ T'_3(B_y \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau - B_x \sin 2 \bar{\omega}_Q \tau) + D_y + \frac{2}{3} (T'_4 - 2) G_y \\ &+ G_y (T'_3 \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau' + T'_1 \sin 2 \bar{\omega}_Q \tau') \quad (\text{IX} - 37) \\ &- T'_4 [B_y \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau) + B_x \sin 2 \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau)] \\ &+ (T'_2 B_x - T'_5 B_y) \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau' + \tau) + (T'_2 B_y + T'_5 B_x) \sin 2 \bar{\omega}_Q (\tau' + \tau) \end{aligned}$$

Avec (IV - 22) :

$$B_x = \frac{D_1 D_2}{\sqrt{3}} x_{12} ; B_y = \frac{D_1 D_2}{\sqrt{3}} y_{12} ; G_y = D_1 D_2 T_3 ; D_y = \frac{4}{3} D_1 D_2 T_4 \quad (\text{IX} - 38)$$

Les fonctions T' décrivent l'action de la seconde impulsion :

$$\begin{aligned} T'_1 &= \frac{\sin 2\alpha'_{e1}}{D'_1} - \frac{\sin 2\alpha'_{e2}}{D'_2} \\ T'_2 &= \frac{2y'-1}{D'_1} \sin 2\alpha'_{e1} + \frac{2y'+1}{D'_2} \sin 2\alpha'_{e2} \\ T'_3 &= (2y'-1) \frac{\sin^2 \alpha'_{e1}}{D'^2_1} - (2y'+1) \frac{\sin^2 \alpha'_{e2}}{D'^2_2} \quad (\text{IX} - 39) \\ T'_4 &= \frac{3}{2} \left[\frac{\sin^2 \alpha'_{e1}}{D'^2_1} + \frac{\sin^2 \alpha'_{e2}}{D'^2_2} \right] \\ T'_5 &= 4 - \frac{5-8y'+8y'^2}{2D'^2_1} \sin^2 \alpha'_{e1} - \frac{5+8y'+8y'^2}{2D'^2_2} \sin^2 \alpha'_{e2} \end{aligned}$$

L'analyse de la relation (IX - 37) nous montre que le F.I.D. suivant oy' peut être décomposé en deux parties :

* Les 4 premiers termes ne dépendent pas de τ' et correspondent donc au signal de la transition centrale qui ne se déphase pas au 1^o ordre. Les 2 premiers termes proviennent de la transformation des opérateurs \hat{I}^{12} et \hat{I}^{34} en \hat{I}^{23} au cours de la seconde impulsion car ils dépendent de $\sin 2\bar{\omega}_Q \tau$ et $\cos 2\bar{\omega}_Q \tau$. Sur un échantillon de poudre ces signaux s'annuleront de part les déphasages variables $2\bar{\omega}_Q \tau$ correspondant si le temps d'attente τ est suffisamment long. Les 3^e et 4^e termes ne dépendent pas de τ et τ' , ils correspondent donc à des termes d'opérateurs \hat{I}^{23} tout au long de l'écho quadrupolaire.

* Les 4 derniers termes dépendent de τ' et correspondent donc à des signaux des transitions non centrales. Ils donnent lieu à 3 échos :

- un écho fictif à $\tau' \equiv -\tau$, pendant la 1^o impulsion : 7^e et 8^e termes
- un écho réel à $\tau' \equiv 0$, pendant la 2^o impulsion : 5^e terme
- un écho réel à $\tau' \equiv \tau$, symétrique de la 1^o impulsion : 6^e terme.

De part les temps morts du spectromètre, seul le dernier écho réel nous intéresse. Cependant, il est malheureusement juxtaposé avec les "queues" des deux autres échos.

L'expression du signal suivant ox' est compliquée et ne sera donnée, par la suite, que dans le cas d'un ampli parfait. Cependant sa forme générale est absolument identique à celle précédente suivant oy' . $S_x(t, \tau, \tau', \tau')$ est composé d'un signal non refocalisant (au 1^o ordre) de la transition centrale et de trois échos des transitions non centrales, refocalisant à $\tau' \equiv 0, \pm \tau$.

C) Ampli parfait

Dans le cas d'un ampli de puissance infinie ($\omega_1, \omega'_1 \gg \bar{\omega}_Q$), toutes les expressions précédentes se simplifient :

$$y = y' = B_x = T_1 = T_2 = 0$$

$$D_1 = D_2 = D'_1 = D'_2 = 1$$

$$\alpha_{e1} = \alpha_{e2} = \alpha \quad \alpha'_{e1} = \alpha'_{e2} = \alpha' \quad (\text{IX} - 40)$$

$$B_y = G_y = - (3/4) \quad D_y = \sin \alpha$$

$$T_3 = - 2 \sin^2 \alpha' ; \quad T_4 = 3 \sin^2 \alpha' ; \quad T_5 = 4 - 5 \sin^2 \alpha'$$

Les signaux suivant ox' et oy' s'expriment alors très simplement :

$$S_x(t, \tau, t', \tau') = [2 + 3 \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau'] \cos \alpha \sin \alpha' \quad (\text{IX} - 41)$$

$$S_y(t, \tau, t', \tau') = \sin \alpha \left\{ 2 - 3 \sin^2 \alpha' \sin^2 \bar{\omega}_Q \tau \right. \\ \left. + (3/4) [(5 \cos^2 \alpha' - 1) \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau' + \tau) \right. \\ \left. + 2 \sin^2 \alpha' \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau' + 3 \sin^2 \alpha' \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau)] \right\} \quad (\text{IX} - 42)$$

On constate (IX - 41) que le signal suivant ox' ne comporte plus qu'un seul écho à $\tau' = 0$ et de plus s'annule lorsque la première impulsion α est un $\pi/2$.

Lorsque les deux impulsions α et α' sont des $\pi/2$ parfaits, on obtient :

$$S_y(t, \tau, t', \tau') = 3 \cos^2 \bar{\omega}_Q \tau - 1 \quad (\text{IX} - 43) \\ + (3/4) [3 \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau' - \tau) + 2 \cos 2 \bar{\omega}_Q \tau' - \cos 2 \bar{\omega}_Q (\tau', \tau)]$$

D) Sommet de l'écho réel

Lorsque la puissance de l'ampli est suffisante on peut effectuer un développement limité par rapport à y de l'écho des transitions non centrales à $\tau' \cong \tau$ suivant oy' :

$$S_y^{Nc} \cong \frac{1}{12} \left\{ \frac{3 \sin \alpha'}{D_1 D_2} \left[1 + \frac{y^2}{8} (3 \cos^2 \alpha + \alpha \cotg \alpha + 2\alpha^2) + \varepsilon^4 \right] \right\} \quad (\text{IX} - 44)$$

$$\left\{ \frac{3 \sin \alpha'}{D_1' D_2'} \left[1 + \frac{y'^2}{8} \left(4 - \alpha' \cotg \alpha' + \frac{\alpha'^2 \cos 2\alpha'}{\sin^2 \alpha'} \right) + \varepsilon^4 \right] \right\} \cos 2 \bar{\omega}_Q \left(\tau' - \tau - \frac{t}{2} \right)$$

On constate donc (IX - 29 et 44) que l'origine du F.I.D. "intéressant" est toujours décalé de la moitié de l'impulsion, dès que la puissance de l'ampli est suffisante. Cette loi était toujours vérifiée, quelle que soit la puissance de l'ampli, dans le cas d'un spin $I = 1$ (chapitre VI).

IV - INFLUENCE DU T_{1z} LORS D'UNE ACCUMULATION DE F.I.D.

La plupart du temps, le signal obtenu avec un seul FID est beaucoup trop faible pour être exploitable et il est donc nécessaire d'accumuler de nombreux scans séparés par le temps d'attente DO entre deux impulsions RF suivant Ox' (ω_1, t)

A) Interaction quadrupolaire au 1° ordre

Au début de l'accumulation, le système est à l'équilibre et la matrice densité est proportionnelle à \hat{I}_z . Après la première impulsion RF, la matrice est décrite par l'équation (IX - 20) dans laquelle les quatre premières lignes correspondent à des déphasages (quadrupolaire au premier ordre) et donc à une annulation très rapide pour un échantillon de poudre. On peut alors dire qu'environ 1 ms après la

première impulsion, l'opérateur densité d'un échantillon de poudre se réduit à la dernière ligne de (IX - 20).

Pendant le temps d'attente DO ($\gg 1$ ms), $\hat{\rho}$ relaxe vers l'équilibre (\hat{I}_z) avec la constante de temps T_1 .

On envoie ensuite une deuxième impulsion RF, identique à la première, qui agit donc sur les quatre opérateurs non annulés par déphasage : \hat{I}_y^{14} , \hat{I}_y^{23} , \hat{I}_z^{14} et \hat{I}_z^{23} . Après la seconde impulsion, on réobtient les mêmes douze opérateurs de (IX - 20), qui se réduisent au bout de 1 ms aux quatre mêmes opérateurs.

Lorsque $DO \gg 1$ ms, on peut affirmer que la matrice densité est toujours réduite aux quatre opérateurs précédents juste avant une nouvelle impulsion. Il est donc très important d'analyser le comportement de ces quatre opérateurs lors de l'impulsion RF précédente suivant Ox' .

Si l'on pose :

$$\begin{aligned}
 2K &= \cos(D_2 - D_1)t [\cos^2(\theta_2 - \theta_1) + \cos^2(\theta_1 + \theta_2)] \\
 &\quad + \cos(D_2 + D_1)t [\sin^2(\theta_2 - \theta_1) + \sin^2(\theta_1 + \theta_2)] \\
 2L &= \cos(D_2 - D_1)t [\cos^2(\theta_2 - \theta_1) - \cos^2(\theta_1 + \theta_2)] \\
 &\quad + \cos(D_2 + D_1)t [\sin^2(\theta_2 - \theta_1) - \sin^2(\theta_1 + \theta_2)] \\
 M &= \cos(\theta_2 - \theta_1) \cos(\theta_1 + \theta_2) \sin(D_2 - D_1)t \\
 &\quad - \sin(\theta_2 - \theta_1) \sin(\theta_1 + \theta_2) \sin(D_2 + D_1)t
 \end{aligned}
 \tag{IX - 45}$$

On obtient ($\alpha = \omega_1 t$) :

\hat{I}_y^{14}	\hat{I}_y^{23}	\hat{I}_z^{14}	\hat{I}_z^{23}	avant l'impulsion	
K	L	M		$\hat{I}_y^{14} \cos\alpha + \hat{I}_z^{14} \sin\alpha$	après l'impulsion
M		-K	-L	$\hat{I}_y^{14} \sin\alpha - \hat{I}_z^{14} \cos\alpha$	
L	K		-M	$\hat{I}_y^{23} \cos\alpha + \hat{I}_z^{23} \sin\alpha$	
	-M	-L	-K	$\hat{I}_y^{23} \sin\alpha - \hat{I}_z^{23} \cos\alpha$	



Il est alors possible de décrire l'état de pseudo-équilibre atteint au bout de quelques scans avec la méthode décrite au chapitre (VI - H). On suppose alors que pendant DO la matrice densité relaxe vers \hat{I}_z avec la constante de temps T_1 : \hat{I}_z^{14} vers 3, \hat{I}_z^{23} vers 1, \hat{I}_y^{14} et \hat{I}_y^{23} vers 0.

En posant :

$$\begin{aligned}
 N1 &= K \cos\alpha + M \sin\alpha & N3 &= K \sin\alpha + M \cos\alpha \\
 N2 &= K \cos\alpha - M \sin\alpha & N4 &= K \sin\alpha - M \cos\alpha \\
 LC &= L \cos\alpha & LS &= L \sin\alpha & A &= \exp\left(-\frac{DO}{T_1}\right) & (IX - 46)
 \end{aligned}$$

On obtient le système linéaire (44) décrivant l'état de pseudo-équilibre juste avant une impulsion :

$$\begin{aligned}
 y_{14} &= A[y_{14} N1 + y_{23} LC - z_{14} N4 - z_{23} LS] \\
 y_{23} &= A[y_{14} LC + y_{23} N2 - z_{14} LS - z_{23} N3] & (IX - 47) \\
 z_{14} &= A[y_{14} N4 + y_{23} LS + z_{14} N1 + z_{23} LC - 3] + 3 \\
 z_{23} &= A[y_{14} LS + y_{23} N3 + z_{14} LC + z_{23} N2 - 1] + 1
 \end{aligned}$$

B) Interaction quadrupolaire au premier ordre non exclusive

Le système d'équation précédent (IX - 47) est lourd à résoudre. En réalité, d'autres interactions "secondaires" déphasent les opérateurs I_{14} et I_{23} . Ceci est le cas pour l'interaction au 2^{ème} ordre qui fait varier les différents niveaux d'énergie $|1\rangle - |4\rangle$ et $|2\rangle - |3\rangle$. On peut montrer, par analogie avec les équations (VI - 88'), que l'interaction quadrupolaire au second ordre et le CSA correspondent à des rotations d'opérateurs aux vitesses :

$$3 \Delta\omega_\sigma + \frac{12 (V_2 V_{\bar{2}} - 2V_1 V_{\bar{1}})}{\omega_0} \left[\frac{e Q}{4I(2I-1)\hbar} \right]^2 : \text{plan } (\hat{I}_y^{14}, \hat{I}_x^{14})$$

$$\Delta\omega_\sigma + \frac{12 (V_2 V_{\bar{2}} - 2V_1 V_{\bar{1}})}{\omega_0} \left[\frac{e Q}{4I(2I-1)\hbar} \right]^2 : \text{plan } (\hat{I}_y^{23}, \hat{I}_x^{23})$$

(IX - 48)

On peut donc affirmer que l'opérateur densité se réduira à 2 opérateurs (\hat{I}_z^{14} et \hat{I}_z^{23}) juste avant les impulsions, sur un échantillon de poudre, cela dès que D_0 sera nettement supérieur à la milliseconde. Dans ce cas, il suffit d'annuler y_{14} et y_{23} dans le système d'équations (IX - 47) et l'on obtient:

$$z_{14} (\text{équilibre}) = 3(1-A) \frac{1-A N_2 + A LC/3}{(1-A N_1)(1-A N_2)-A^2 LC^2} \quad (\text{IX-49})$$

$$z_{23} (\text{équilibre}) = 3(1-A) \frac{1-A N_1 + 3A LC}{(1-A N_1)(1-A N_2)-A^2 LC^2} \quad (\text{IX-50})$$

V - GENERALISATION POUR UNE IMPULSION AUX SPINS SEMI-ENTIERES $I > 3/2$

A) Généralisation de IX-23

La formule (IX-23) peut facilement être généralisée aux autres spins semi-entiers. Dans ce cas, lorsque l'on envoie une impulsion RF ($\alpha = \omega_1 t$) suivant Ox' , on obtient au 1^{er} ordre :

$$Sx' (t, \tau) = 0$$

$$\begin{aligned}
 S_y'(t, \tau) = & \sum_{m=1/2}^I \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} \{A_i^m \cos(2m-1) \bar{\omega}_Q \tau \cdot \sin(\alpha F_i) + \\
 & + B_i^m \sin(2m-1) \bar{\omega}_Q \tau \cdot \cos(\alpha F_i)\} \quad (IX-51)
 \end{aligned}$$

$$\text{Avec } \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} A_i^m F_i = 1 \text{ et } \sum_{i=1}^{(I+1/2)^2} B_i^m = 0 \quad \forall m \quad (IX-52)$$

Les premiers termes correspondent à des signaux d'absorption ($\cos(2m-1) \bar{\omega}_Q \tau$) et les seconds à des signaux de dispersion ($\sin(2m-1) \bar{\omega}_Q \tau$). Ces signaux de dispersion sont nuls pour la transition centrale : $m = 1/2$. Ils n'ont une amplitude importante que pour les pics des transitions latérales si les impulsions RF sont très longues : RMN à deux dimensions de nutation.

Dans le cas d'expériences à 1 dimension effectuées "proprement" ($\alpha \leq \frac{\pi}{2I+1}$) ce terme de dispersion est très faible de par la relation (IX-52).

Dans le cas de spins $I=1$, il n'existe qu'une seule fréquence de nutation et le terme de dispersion est donc toujours nul (VI-46).

B) Rephasages ou non

Lorsque l'on analyse la matrice densité obtenue après une impulsion, on peut se poser le problème de l'amplitude du signal à prendre en considération ainsi que celui qui lui est lié du rephasage ou non des spectres. Deux cas opposés peuvent se présenter suivant qu'il existe ou non un signal suivant Ox' .

1) $S_{x'} = 0$

Dans ce cas (VI-46, IX-23 et IX-51) aucun rephasage expérimental n'est possible puisque $S_{x'} = 0$. Même si l'on peut dire que l'origine théorique du FID est située au milieu de l'impulsion, il n'est pas

possible d'en tenir compte simplement par un décalage temporel du FID, puisque cela reviendrait alors à un simple déphasage.

2) $S_x' \neq 0$

Dans ce cas, presque toujours S_x' et S_y' ont la même amplitude et se correspondent par un simple déphasage (VII-34). Lorsque le déphasage est linéaire (VII-35), on pourra l'annuler expérimentalement et l'amplitude du signal expérimental rephasé ne fera donc plus intervenir le déphasage (VII-37). On peut avoir le même phénomène dans le cas d'un écho (VII-43) et dans ce cas en rephasant légèrement les signaux ; on n'observera que 3 échos quasiment suivant Ox' ($\cong \frac{-t'}{2}$) ou Oy' ($\cong \tau + \frac{t}{2}$ ou $\cong -\tau$).

VI - CONCLUSIONS

Nous avons analysé les deux signaux S_x et S_y lors d'une séquence à une ou deux impulsions. Cependant cette analyse a été effectuée en négligeant les termes au second ordre de l'interaction quadrupolaire. Pendant la durée des impulsions, on peut en effet supposer ces termes très petits devant ceux associés au champ RF, une telle approximation étant alors indépendante de la transition étudiée. En revanche, pendant les temps d'attente suivant chaque impulsion, un calcul précis du signal passe par la prise en compte des termes du second ordre, surtout pour la transition centrale qui en dépend exclusivement. Ces termes du 2^o ordre ne sont pas diagonaux dans la base des kets propres de \hat{I}_z et il faudrait alors diagonaliser l'hamiltonien quadrupolaire pour mener le calcul. L'étude de l'évolution de l'opérateur densité ne se fait plus alors de façon simple pendant les temps d'attente et la complexité des résultats s'en trouverait très fortement accrue. Aussi on préférera à un calcul précis, mais très lourd du signal de la transition centrale, une simulation numérique qui pourra alors concerner tous les noyaux quadrupolaires de spin semi-entier.

CHAPITRE X

DYNAMIQUE D'UN SYSTEME
DE SPINS $I = 1$
DANS LE CAS D'UN AMPLI REEL

I - INTRODUCTION

II - L'ESPACE DE LIOUVILLE

III - DETERMINATION DES ELEMENTS DE L'ESPACE DE
LIOUVILLE

IV - PHENOMENES DE RELAXATION ET D'ECHANGES CHIMIQUES

A) Relaxation

B) Echanges chimiques (Réorientations)

V - APPLICATION A L'EVOLUTION DE $\hat{\rho}$ DURANT UNE
SEQUENCE D'ECHO QUADRUPOLAIRE

VI - CONCLUSIONS

I - INTRODUCTION

Nous avons constaté jusqu'à présent que l'évolution d'un système de spins pouvait s'étudier simplement, dans la mesure où l'Hamiltonien \hat{H} était indépendant du temps.

La généralisation du problème, en considérant les processus dynamiques, accroît grandement sa complexité. Aussi n'aborderons nous dans ce chapitre que les phénomènes d'échange chimique et de relaxation et ce, séparément.

Nous avons déjà vu de façon phénoménologique (II, 9), que la prise en compte dans les équations de Bloch des phénomènes de relaxation se traduit par l'introduction de termes supplémentaires dans l'équation d'évolution de l'aimantation $\vec{M}(t)$ caractérisés respectivement par les temps de relaxation T1 (longitudinal) et T2 (transversal).

On peut procéder de la même façon pour décrire l'évolution de l'opérateur densité. Celle-ci n'est plus alors définie par une équation de Liouville [34], mais par une équation plus générale qui doit toutefois conserver les propriétés de l'opérateur densité. Cette condition nous renseigne sur les formes possibles de l'équation d'évolution de l'opérateur densité. La solution la plus simple que l'on puisse envisager consiste à ajouter des termes linéaires identiques aux termes de relaxation des équations de Bloch à l'équation (IV - 7):

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] + \bar{\bar{R}} \hat{\rho} \quad (X-1)$$

où $\bar{\bar{R}}$ est appelée matrice de relaxation.

Cette forme ne permet désormais plus l'étude de l'évolution du système par l'application de la transformation unitaire $\hat{U}(t, t_0)$.

Cette équation peut toutefois se réécrire sous une forme beaucoup plus simple à l'aide de nouveaux outils mathématiques que l'on appelle "superopérateurs" qui agissent sur un superspace nommé espace de Liouville.

II - L'ESPACE DE LIOUVILLE

L'application de ce formalisme en RMN provient du fait que la description quantique d'un système en terme d'opérateur densité exclu l'utilisation des kets propres $|i\rangle$ qui sont alors remplacés par les projecteurs correspondants $|i\rangle\langle i|$.

La notion la plus importante qui se dégage de tous les calculs qui ont été présentés précédemment est celle de transformation : transformation de l'opérateur densité $\hat{\rho}(t_0)$ en $\hat{\rho}(t_1)$ ou en son commutateur avec l'hamiltonien \hat{H} .

Dans l'espace de Liouville, de telles transformations, représentées désormais par des superopérateurs, jouent le rôle qu'avaient les opérateurs dans l'espace de Hilbert, et les opérateurs, exprimés sous la forme de superkets, celui des kets. Les kets et les bras ont, quant à eux, totalement disparu dans cette nouvelle formulation.

Les propriétés et relations existant entre superopérateurs et superkets sont dans l'ensemble identiques à celles rencontrées pour les opérateurs et les kets. Si on note A et B deux opérateurs définis dans l'espace de Hilbert et $|A\rangle$ et $|B\rangle$ les superkets qui leur sont associés dans l'espace de Liouville, un superopérateur S agissant sur $|A\rangle$ transformera ce dernier en un superket $|B\rangle$:

$$S |A\rangle = |B\rangle \quad (\text{X} - 2)$$

De même on aura :

$$\langle A|S^+ = \langle B| \quad (\text{X} - 3)$$

Le produit scalaire défini dans l'espace de Liouville est un nombre complexe correspondant à l'opération trace de l'espace de Hilbert :

$$\langle A|B\rangle = \text{Tr} (A^+ B) \quad (\text{X} - 4)$$

Une base du superspace peut alors être contruite à partir d'un ensemble de superkets $|A_i\rangle$ orthogonaux entre eux et normalisés :

$$\langle A_i | A_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{X} - 5)$$

Un tel ensemble vérifiera alors la relation de fermeture :

$$\sum_i |A_i\rangle \langle A_i| = 1 \quad (\text{X} - 6)$$

D'après leur définition, les superkets vont être représentés sous la forme de vecteurs colonnes possédant n^2 composantes et les superopérateurs par des matrices $n^2 \times n^2$. L'espace de Liouville est donc de dimension n^2 et tout superket $|B\rangle$ appartenant à cet espace pourra donc s'exprimer comme une combinaison linéaire des n^2 superkets de base $|A_i\rangle$:

$$|B\rangle = \sum_{i=1}^{n^2} a_i |A_i\rangle \quad (\text{X} - 7)$$

L'action d'un opérateur A sur un opérateur B se traduit, dans l'espace de Hilbert par la transformation suivante :

$$B' = AB \quad (\text{X} - 8)$$

Dans l'espace de Liouville, on associe donc à A le superopérateur \mathcal{A} et à B et B' les superkets $|B\rangle$ et $|B'\rangle$ de sorte que cette transformation s'écrive :

$$|B'\rangle = \mathcal{A}^G |B\rangle \quad (\text{X} - 9)$$

L'indice supérieur G sert ici à indiquer que la transformation en B' se fait par l'action de \mathcal{A} à gauche de B.

Par opposition on aura :

$$B' = BA \quad (\text{X} - 10)$$

qui se représentera, dans le superespace par :

$$|B'\rangle = \mathcal{A}^D |B\rangle \quad (\text{X - 11})$$

où l'indice D indique maintenant que l'action de \mathcal{A} se fait à droite de B.

Il est donc possible d'exprimer de façon simple, des opérations plus complexes telles la commutation ou l'anticommutation.

$$B' = [A, B] = AB - BA \quad (\text{X - 12})$$

donnera dans l'espace de liouville :

$$|B'\rangle = \mathcal{A}^C |B\rangle \quad (\text{X - 13})$$

$$\text{avec} \quad \mathcal{A}^C = \mathcal{A}^G - \mathcal{A}^D \quad (\text{X - 14})$$

$$\text{et} \quad B' = \{A, B\} = AB + BA \quad (\text{X - 15})$$

$$\text{donnera :} \quad |B'\rangle = \mathcal{A}^A |B\rangle \quad (\text{X - 16})$$

$$\text{avec :} \quad \mathcal{A}^A = \mathcal{A}^G + \mathcal{A}^D \quad (\text{X - 17})$$

Les relations (X-12 à 14) sont particulièrement importantes pour décrire l'évolution de l'opérateur densité en termes de superopérateurs.

Dans l'espace de Hilbert, cette équation est représentée par l'équation de Liouville -Von Neuman :

$$i \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (\text{X - 18})$$

Elle va s'écrire, dans l'espace de Liouville :

$$i \frac{d| \hat{\rho} \rangle}{dt} = \mathcal{L} | \hat{\rho} \rangle \quad (\text{X - 19})$$

Où le superopérateur hermitique \mathcal{L} souvent appelé Liouvillien, joue le rôle du superopérateur du mouvement par analogie avec l'hamiltonien qui, dans l'espace de Hilbert, est associé à un opérateur de mouvement.

Les solutions de l'équation (X - 19) sont évidentes dans la mesure où le Liouvillien est indépendant du temps, c'est à dire pour des systèmes dont l'hamiltonien ne dépend pas du temps.

III - DETERMINATION DES ELEMENTS DE L'ESPACE DE LIOUVILLE.

L'espace de Liouville étant de dimension n^2 , on pourra construire une base de ce superespace à partir du produit tensoriel des vecteurs de base de l'espace de Hilbert \mathcal{H} par eux-mêmes.

Si on note $|mi\rangle$ les vecteurs de base de \mathcal{H} , on aura alors :

$$|mi, mi'\rangle = |mi\rangle \otimes |mi'\rangle \quad (\text{X} - 20)$$

Où l'ensemble des superkets $|mi, mi'\rangle$ constitue une base du superespace. On remarque une certaine analogie avec le problème étudié au chapitre VII concernant le couplage entre deux noyaux.

La construction de la base du superespace revient à considérer, mathématiquement, le couplage d'un noyau avec lui-même.

Les superopérateurs correspondant s'obtiendront de manière identique par produit tensoriel des opérateurs caractéristiques du problème avec l'identité. Ainsi, pour les opérateurs introduits en (X- 9,11,13 et 16) on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{A}} G &= \hat{A} \otimes \hat{I}_d \\ \hat{\mathcal{A}} D &= \hat{I}_d \otimes \hat{A} \\ \hat{\mathcal{A}} C &= \hat{A} \otimes \hat{I}_d - \hat{I}_d \otimes \hat{A} \\ \hat{\mathcal{A}} A &= \hat{A} \otimes \hat{I}_d + \hat{I}_d \otimes \hat{A} \end{aligned} \quad (\text{X} - 21)$$

Le Liouvillien qui vient d'être défini s'écrira alors :

$$\hat{\mathcal{L}} = \hat{H} \otimes \hat{I}_d - \hat{I}_d \otimes \hat{H} \quad (\text{X} - 22)$$

Nous avons déjà signalé qu' hamiltonien et Liouvillien ont ce point commun qu'ils sont tous deux générateurs de l'évolution temporelle du système. Une différence fondamentale les distingue toutefois puisque, contrairement à l'hamiltonien, le Liouvillien n'est pas directement associé à l'énergie. On introduit un superopérateur d'énergie, noté $\hat{\mathcal{E}}$, construit à partir de l'anticommutateur suivant :

$$\hat{\mathcal{E}} = \frac{1}{2} (\hat{H} \otimes \hat{I}_d + \hat{I}_d \otimes \hat{H}) \quad (\text{X} - 23)$$

Enfin, si l'évolution temporelle de l'opérateur densité peut être décrite dans l'espace de Hilbert à l'aide de la transformation unitaire $\hat{U}(t, t_0)$ par :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^+(t, t_0) \quad (\text{X} - 24)$$

Dans l'espace de Liouville, cette équation pourra se réécrire :

$$|\rho(t)\rangle = \hat{\mathcal{V}}(t, t_0) |\rho(t_0)\rangle \quad (\text{X} - 25)$$

Où le superopérateur d'évolution $\hat{\mathcal{V}}(t, t_0)$ s'exprime à l'aide de l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$ correspondant au même hamiltonien :

$$\hat{\mathcal{V}}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \otimes \hat{U}^+(t, t_0) \quad (\text{X} - 26)$$

IV - PHENOMENES DE RELAXATION ET ECHANGES CHIMIQUES

A) Relaxation [35]

L'équation (X - 1) décrivant la dynamique d'un système de spins sous l'influence des processus de relaxation va s'écrire, à l'aide du nouveau formalisme des superopérateurs :

$$\frac{d|\hat{\rho}\rangle}{dt} = \hat{\mathcal{L}}|\hat{\rho}\rangle + \bar{\mathcal{R}}|\hat{\rho}\rangle \quad (\text{X} - 27)$$

Où $\bar{\mathcal{R}}$ est désormais une supermatrice de relaxation.

Cette équation peut se réécrire sous la forme simplifiée suivante :

$$\frac{d|\hat{\rho}\rangle}{dt} = \hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}|\hat{\rho}\rangle \quad (\text{X} - 28)$$

Où $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}} = \hat{\mathcal{L}} + \hat{\mathcal{R}}$ représente un Liouvillien effectif.

Une telle équation peut s'intégrer facilement dans la mesure où le Liouvillien reste indépendant du temps.

On obtient alors :

$$|\hat{\rho}(t)\rangle = \exp[\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}(t - t_0)]|\hat{\rho}(t_0)\rangle \quad (\text{X} - 29)$$

La connaissance de l'opérateur densité passe alors par la diagonalisation du superopérateur $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}$ et par la détermination des valeurs propres et des superkets propres qui lui sont associés.

Le problème sera donc résolu si on connaît la forme des deux superopérateurs qui composent le Liouvillien effectif.

Le premier de ces deux superopérateurs, $\hat{\mathcal{L}}$, est directement relié à l'hamiltonien \hat{H} agissant sur le système. $\hat{\mathcal{L}}$ dépendra donc du type de noyau étudié, des différents termes d'interaction qu'il faudra prendre en compte, et de la nature de l'expérience (séquence d'impulsions).

La forme de la supermatrice de relaxation $\overline{\mathcal{R}}$ va quant à elle, être influencée par la nature et l'origine des phénomènes responsables de la relaxation du système de spins.

La théorie WBR (Wangness-Bloch-Redfield [36]) traite ces phénomènes comme résultant d'un couplage faible entre le système et un bain thermique.

B) Echanges chimiques.(réorientations) [37]

De tels processus se traitent de façon relativement similaire à celui de la relaxation. Ainsi, tout comme pour les phénomènes de relaxation, on introduit des termes supplémentaires dans l'équation d'évolution de la matrice densité $\hat{\rho}$. Ces termes vont tenir compte de la transformation de $\hat{\rho}$ sous l'action d'échanges chimiques :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] + \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right)_{\text{échange}} \quad (\text{X} - 30)$$

$$\text{où} \quad \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right)_{\text{échange}} = \frac{\hat{\rho}_{\text{après échange}} - \hat{\rho}_{\text{avant échange}}}{\tau} \quad (\text{X} - 31)$$

τ étant un temps caractéristique des mouvements d'échange.

$\hat{\rho}$ après échange est un opérateur densité dont la transformation peut être décrite à l'aide d'un opérateur \hat{P} unitaire :

$$\hat{\rho}_{\text{(après échange)}} = \hat{P} \hat{\rho}_{\text{(avant échange)}} \hat{P} \quad (\text{X} - 32)$$

L'équation (X - 30) va alors s'écrire (Kaplan et Alexander [37-38]) :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] + \frac{\hat{P} \hat{\rho} \hat{P} - \hat{\rho}}{\tau} \quad (\text{X} - 33)$$

Si on exprime cette dernière équation dans l'espace de Liouville, l'opérateur \hat{P} associé aux échanges chimiques va alors être représenté par un superopérateur d'échange $\hat{\mathcal{P}}$.

On obtient alors :

$$\frac{d|\hat{\rho}\rangle}{dt} = \hat{\mathcal{L}} |\hat{\rho}\rangle + [\hat{\mathcal{P}} |\hat{\rho}\rangle - |\hat{\rho}\rangle] / \tau \quad (\text{X - 34})$$

$$= \hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}} |\hat{\rho}\rangle \quad (\text{X - 35})$$

Où le Liouvillien effectif est la somme des trois termes suivant :

$$\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}} = \hat{\mathcal{L}} + [\hat{\mathcal{P}} - \hat{1}] / \tau \quad (\text{X - 36})$$

$\hat{1}$ étant le superopérateur identité.

Exprimé en fonction des différents opérateurs intervenant dans l'évolution du système $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}$ s'écrit :

$$\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}} = -i[\hat{H} \otimes \hat{I}_d - \hat{I}_d \otimes \hat{H}] + [\hat{P} \otimes \hat{P} - \hat{I}_d \otimes \hat{I}_d] / \tau \quad (\text{X - 37})$$

L'équation (X - 35) est similaire à l'équation (X - 28) et peut s'intégrer simplement pour un Liouvillien effectif indépendant du temps.

V - APPLICATION A L'EVOLUTION DE $\hat{\rho}$ DURANT UNE SEQUENCE D'ECHOS QUADRUPOLAIRE.

On supposera, pour simplifier, que le système ne relaxe ou n'est soumis à des processus d'échange chimique, que pendant les temps d'attente suivant chaque impulsion.

On peut ainsi décrire la transformation de l'opérateur densité durant chaque impulsion à l'aide de l'opérateur unitaire d'évolution

$\hat{U}(t)$. Pendant chacun des temps d'attente l'équation d'évolution de $\hat{\rho}(t)$ est décrite par (X - 28 ou 35) dont les solutions s'écrivent sous la forme (X - 29).

Pour se servir d'une telle équation, il est nécessaire de diagonaliser le Liouvillien effectif $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}$. On a alors :

$$\exp \hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}} t = \bar{T} \exp \hat{\Lambda} t \bar{T}^{-1} \quad (\text{X} - 38)$$

Où \bar{T} est une supermatrice de passage diagonalisant $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}$ et $\hat{\Lambda}$ est une supermatrice diagonale constituée des valeurs propres λ de $\hat{\mathcal{L}}_{\text{eff}}$.

Une fois connue l'expression de la supermatrice de passage \bar{T} et des valeurs propres du Liouvillien effectif, le problème est entièrement résolu et on peut alors déduire de l'opérateur densité la forme du signal observé.

Une détermination analytique de ce signal est possible dans les cas les plus simples de noyaux de spins $\frac{1}{2}$ isolés. On est en effet très vite limité par la dimension de l'espace de Liouville qui est de n^2 .

De part sa formulation, l'utilisation des superopérateurs est particulièrement bien adaptée à la conception de programmes de simulation numérique permettant la prise en compte des phénomènes dynamiques.

La difficulté majeure réside dans la détermination des matrices de relaxation puisque l'expression de ces dernières va dépendre des mécanismes responsables de la relaxation du système de spins.

VI - CONCLUSIONS

Nous venons de voir rapidement comment l'introduction de l'espace de Liouville permet l'analyse des processus dynamiques. Cependant, même dans le cas très simple ($I = 1$) du deutérium, ce formalisme est très lourd puisqu'il nécessite l'utilisation de 81 superopérateurs et il est donc très fortement conseillé de l'éviter (si possible).

Quelle méthode doit-on préconiser pour l'étude de la dynamique d'un deutérium par l'analyse de sa forme de raie enregistrée par la méthode des échos quadrupolaires ?

* Il faut tout d'abord utiliser un champ RF (ν_1) le plus important possible. Avec les spectromètres actuels, en utilisant une bobine de petit diamètre, on atteint facilement $\nu_1 = 100$ kHz. Pour une liaison C-D la valeur de ν_Q est de l'ordre de 200 kHz. Suivant que l'on considère le centre ou les bords du spectre, $|\nu_Q|$ et $|y|$ varient respectivement entre 0 et 100 kHz et entre 0 et 1 au maximum avec cette valeur de ν_1 .

* Il est préférable d'utiliser deux impulsions RF identiques de valeurs nominales $\alpha = \alpha' = \frac{\pi}{2}$ afin de pouvoir être proche des conditions idéales dans lesquelles les équations du chapitre IV s'appliquent. Dans ce cas en effet, les deux seuls opérateurs intervenant de façon conséquente sont \hat{I}_y et \hat{J}_y , les autres opérateurs ayant une contribution très faible. On appliquera donc le traitement dynamique de Vega et Luz [14] uniquement à \hat{I}_y et \hat{J}_y , laissant intacte la contribution minoritaire des autres opérateurs. Cette façon de procéder n'est pas très rigoureuse, mais elle a l'avantage d'éviter le formalisme des superopérateurs.

* Dans ces conditions, la puissance limitée de l'ampli a deux effets sur S_y (VI -54) :

- L'écho réel à $\tau' = \tau + \frac{t}{2}$ correspond à un spectre idéal très légèrement atténué aux fréquences extrêmes :
(bords) $0.75 \leq P^3 \# (1+y^2/4)^{-3/2} \leq 1$ (centre)
- L'écho fictif très faible ne correspond qu'à un petit signal sur les bords du spectre :
(centre) $0 \leq 1 - P^2 \leq 0.25$ (bords)

De cet écho fictif très faible, seule la "queue" ($2\tau + t$ après son début) est enregistrée dans S_y . Si de plus, l'on prend en compte les interactions autres que celle quadrupolaire (chapitre VII) cette "queue" d'écho fictif est encore atténuée par les déphasages supplémentaires correspondants et devient quasi négligeable.

* S'il est possible de phaser parfaitement le spectromètre avec une raie fine de liquide (obtenue soit avec une référence interne dans l'échantillon soit à l'aide d'une transition de phase (chapitre VIII)), on utilisera uniquement une détection en phase : S_y .

Sinon on utilisera par défaut une détection en quadrature de phase : S_x et S_y . En effet, pour les mêmes raisons que celles exposées pour l'écho fictif de S_y , le signal provenant de l'écho de S_x à $\tau' = 0$ sera très faible.

* On utilisera un temps d'attente τ moyen : pas trop court ($\geq 20 \mu s$) pour éviter le temps mort du spectromètre et pour que la "queue" de l'écho fictif soit négligeable, mais pas trop long ($\leq 200 \mu s$) pour que les interactions autres que celles quadrupolaires ne déforment que très peu le spectre. Ces interactions font en effet intervenir beaucoup de paramètres inconnus (chapitre VII) et pour les minimiser, il est recommandé de découpler les protons résiduels.

La meilleure façon est d'enregistrer à chaque température, comme Véga et Luz, une série de spectres pour τ variant de 20 à 200 μs . Cette façon de faire multiplie les données expérimentales, ce qui permet d'affiner beaucoup plus facilement les paramètres dynamiques.

Pour conclure, nous allons rappeler les procédures expérimentales et de simulation nécessaires à l'obtention d'une description dynamique correcte des spectres de deutériums :

Expérimentales

- Un champ RF maximum avec une bobine de petit diamètre.
- Deux impulsions RF identiques de valeur nominale $\frac{\pi}{2}$.
- Un temps d'attente pas trop long, variant de 20 à 200 μs environ.
- Une détection en phase si l'on sait rephaser parfaitement le spectromètre, sinon une détection en quadrature de phase.
- Un découplage des protons résiduels, surtout pour les temps d'attente supérieurs à 100 μs .

Simulations et affinements

- Appliquer le formalisme de Véga et Luz avec le modèle dynamique assumé. Ces calculs fournissent r amplitudes, fréquences et largeurs ($r = 3$: méthyl, $r = 9$: triméthyl).

- Multiplier ces r amplitudes par les atténuations RF calculées avec les r fréquences correspondantes.

- Introduire un déphasage phénoménologique des FID, lié aux interactions dipolaires.

- Prendre une moyenne de poudre, c'est à dire effectuer les calculs précédents pour toutes les orientations des deutériums.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce rapport nous avons abordé deux spectrométries complémentaires dans la caractérisation statique et dynamique des solides : la diffusion neutronique incohérente et la méthode des échos en RMN.

La diffusion neutronique quasi-élastique incohérente est une technique incomparable (mais très "lourde") pour l'analyse des mouvements de grande amplitude de fréquences comprises entre 10^9 et 10^{12} Hz. Cette technique s'est révélée parfaitement adaptée à l'étude du mouvement des chaînes alkyles. Nous avons pour cela élaboré un modèle de diffusion restreinte permettant la description dynamique de ces chaînes. Nous pouvons raisonnablement envisager l'utilisation d'un tel modèle à d'autres problèmes, notamment ceux ayant trait à la représentation du comportement des chaînes de réticulation des polymères.

Dans la seconde partie (la plus conséquente), nous nous sommes attachés à décrire les signaux détectés sur un spectromètre RMN moderne lors d'une expérience comportant 1 ou 2 impulsions Radio-Fréquence (RF). Ce travail a surtout été effectué pour les noyaux les plus abondants dans la nature : ceux quadrupolaires ($I > 1/2$). Il n'a été développé analytiquement que pour les spins $I = 1$ et $3/2$. Pour ces deux spins nous avons calculé les formes de raie réellement observées avec les amplis RF usuels des spectromètres et nous avons quantifié les déformations consécutives à l'utilisation d'un temps d'attente trop court entre deux accumulations.

Pour le spin $I = 1$, nous avons aussi calculé la transformation de tous les opérateurs de base sous l'effet d'impulsions suivant Ox' et Oy' . Les formules que nous avons déterminées permettent de décrire le signal mesuré lors de n'importe quelle séquence n'utilisant que des impulsions de ce type, notamment :

* Les séquences comportant plus de deux impulsions séparées [39]

* Les "sandwichs multipulses" dans lesquels on remplace une impulsion RF par une série d'impulsions juxtaposées. Ceci afin d'augmenter artificiellement la puissance de l'ampli [40-41]

Les calculs précédents nous ont permis de mettre au point un logiciel de simulation des spectres de poudre observés lors d'une séquence d'échos sur un noyau immobile de spin $I = 1$. Ce logiciel a été testé sur un composé étalon : l'acide pivalique partiellement deutéré $[(CD_3)_3 CCOOH]$.

La poursuite logique des travaux précédents comporte dans l'immédiat trois parties :

* La prise en compte dans le logiciel précédent des mouvements de rotation les plus courants : ordre 2, 3 (méthyls CD_3) et $3 \otimes 3$ (tertiobuthyls - C - $(CD_3)_3$). Nous pourrions vérifier et utiliser ce logiciel sur l'acide pivalique en basse température, lorsque les fréquences des deux types de rotations deviennent de l'ordre de 100 kHz. Bien évidemment, cette étude en deutérium des formes de raies sera effectuée concomitamment avec celle du $T_{1\rho}$.

* Une étude analytique, similaire à celle menée dans ce rapport, pour les noyaux de spin $I = 5/2$. Cette catégorie comporte en effet beaucoup de noyaux de très grand intérêt industriel, entre autre l'aluminium 27. Nous serons certainement très gênés par la "lourdeur" du calcul. En effet, la base de l'espace des états est alors constituée de 24 opérateurs hermitiques de trace nulle ainsi que de l'opérateur identité.

* Une analyse de ce type est impensable pour les spins $7/2$ et $9/2$ et dans ce but il nous faudra terminer la mise au point des deux logiciels prenant en compte numériquement soit uniquement les interactions monoatomiques (quadrupolaires au 1^o et au 2^o ordre et CSA) soit aussi celles diatomiques (couplage scalaire ou dipolaire homo et hétéro-nucléaires).

A plus longue échéance, nous utiliserons notre connaissance de l'effet des impulsions RF sur les noyaux quadrupolaires pour améliorer la méthode de la RMN à deux dimensions par nutation. En effet dans cette méthode, on exploite le fait que sous un champ RF les diverses transitions d'un spin $I > 1/2$ "tournent" à des vitesses variables en fonction de l'interaction quadrupolaire subie par ce noyau. On enregistre un grand nombre (128 ou 256) de FIDs correspondant à des temps d'impulsions variables. Deux transformées de Fourier consécutives (la 1^o suivant le

temps d'acquisition des FIDs et la 2° suivant les temps d'impulsions) permettent alors d'obtenir un spectre fréquentiel à deux dimensions, dit de nutation (autour du champ RF). Le fait de disposer d'un spectre à deux dimensions permet de séparer les raies d'absorption correspondant aux divers types de noyaux beaucoup plus facilement qu'à une dimension.

Cette technique de très grand avenir est actuellement bien maîtrisée théoriquement et expérimentalement lorsque l'échantillon est statique. On peut cependant fortement l'améliorer en affinant les raies par rotation de l'échantillon soit dans un seul rotor (techniques MAS ou VAS) soit dans deux rotors (technique DOR). Cependant pour ce faire, il est nécessaire d'analyser le comportement des diverses transitions sous l'influence du champ magnétique RF lorsque l'échantillon est en rotation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Bloch, Phys. Rev. , 70, 460, (1946).
- [2] M. L. Martin, J. J. Delpuech, G. J. Martin, "Practical N. M. R. spectroscopy", Heydon-London, 1980.
- [3] A. Abragam, "Principles of nuclear magnetism ", Clarendon-Press, Oxford, 1961.
- [4] M. Mehring, "High resolution NMR spectroscopy in solids", Springer-Verlag, 1976.
- [5] R. V. Pound, Phys. Rev. , 79, 685, (1950).
- [6] E. L. Hahn, Phys. Rev. , 80, 580, (1950).
- [7] I. Solomon, Phys. Rev. , 110, 61, (1957).
- [8] D. Ter Haar, "Theory and applications of the density matrix", Rept. Progr. Phys. , 24, 304, (1961).
- [9] A. Van Groenendael, "Usage de l'algèbre de Lie $su(n)$ dans l'étude des systèmes quantiques à n états", thèse d'état de l'université de Lille, (1987).
- [10] U. Fano, Rev. Mod. Phys. , 29, 74, (1957).
- [11] F. T. Hioe, J. H. Eberly, Phys. Rev. Lett. , 47, 838, (1981).

- [12] C. P. Slichter, "Principles of magnetic resonance", Springer-Verlag (1961)
- [13] S. Vega, J. Chem. Phys. , 68, 5518, (1978).
- [14] A. J. Vega, Z. Luz J. Chem. Phys. , 86, 1803, (1987).
- [15] E. O. Stejskal, J. Schaefer, J. Magn. Reson. , 14, 160, (1974).
- [16] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, "Experimental pulse NMR", Addison-Wesley , 1981.
- [17] A. Wokaun, R. R. Ernst, J. Chem. Phys. , 67, 1752, (1977).
- [18] S. Vega, A. Pines, J. Chem. Phys. , 66, 5624, (1977).
- [19] M. Bloom, J. H. Davis, M. I. Valic, Can. J. Phys. , 58, 1510, (1980).
- [20] R. Freeman, H. Hill, J. Magn. Reson. , 4, 366, (1980).
- [21] A. Keller, "Spin 1 behavior of systems of dipolar coupled pairs of spin 1/2 nuclei", Adv. Magn. Reson. , Vol 12, 183.
- [22] U. Fano, Rev. Mod. Phys. , 55, 855, (1983).
- [23] N. J. Heaton, R. R. Vold, R. L. Vold, J. Chem. Phys. , 91, 56, (1989).
- [24] N. Boden, P. K. Kahol, Molec. Phys. , 40, 1117, (1980).
- [25] W. Longueville, H. Fontaine, F. Baert, G. Odou, 11th International Congress of Crystallography, Warszawa, 1978.

- [26] M. Bee, C. Poinsignon, W. Longueville, J. P. Amoureux, *J. Physique*, 44, 215, (1983).
- [27] W. Longueville, M. Bee, J. P. Amoureux, R. Fouret, *J. Physique*, 47, 291, (1986).
- [28] M. Bee, W. Longueville, J. P. Amoureux, R. Fouret, *J. Physique*, 47, 305, (1986).
- [29] A. Abragam, "Principles of nuclear magnetism ", Clarendon-Press, Oxford, 1961, p 315.
- [30] J. Haase, H. Pfeifer, *J. Magn. Reson.* , 86, 217, (1990).
- [31] A. Samoson, E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.* ,100, 205, (1983).
- [32] A. P. M. Kentgens, "Two dimensionnal solid state NMR", Thèse de l'université de Nijmegen Hollande.
- [33] L. Pandey, S. Towta, D. G. Hughes, *J. Chem. Phys.* , 85, 6923, (1986).
- [34] J. Jeener, "Superopérateur in magnetic resonance", *Adv. Magn. Reson.* , Vol. 10, p. 1.
- [35] A. G. Redfield, "The theory of relaxation processes", *Adv. Magn. Reson.* , Vol. 1, p. 1.
- [36] R. K. Wangsness, F. Bloch, *Phys. Rev.* , 89, 728, (1953).

- [37] S. Alexander, J. Chem. Phys., 37, 967, (1962).
- [38] J. Kaplan, J. Chem. Phys. , 28, 278, (1958).
- [39] P. M. Henrichs, J. M. Levitt, M. Linder, J. Magn. Reson., 60, 280, (1984)
- [40] M. H. Levitt, D. Suter, E. R. Ernst, J. Chem. Phys., 80, 3064, (1984).
- [41] D. J. Siminovitch, D. P. Raleigh, E. T. Olejniczak, R. G. Griffin, J. Chem. Phys. 84, 2556, (1986).

