50376
1993
73

50376
1993
73

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Eric COCHON

APPLICATIONS DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ETAT SOLIDE, DOUBLE ROTATION ET ETUDES DYNAMIQUES DE CRISTAUX MOLECULAIRES.

UNIVERSITE DES Sc. et Techn. BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Soutenue le 12 Février 1993 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président	: J. Lefebvre	USTL
Rapporteurs	: B. Meurer	Institut C. Sadron, Strasbourg
	J. B'Nagy	FUNDP Namur (Belgique)
Examinateurs	: J. Virlet	CEA Saclay
	R. Decressain	USTL
	J.P. Amoureux	USTL

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires dirigé par Messieurs les Professeurs H. Fontaine puis J. Lefebvre. Je les remercie des moyens matériels mis à ma disposition pour leurs réalisations.

Je tiens en premier lieu à remercier le Professeur J. Virlet dont la compétence dans tous les domaines de la Résonance Magnétique Nucléaire est unanimement reconnue. Ma reconnaissance lui est très vive car il est à l'origine de tous les travaux présentés dans ce mémoire. C'est un trés grand honneur pour moi qu'il ait accepté de juger ce travail et je l'en remercie.

Monsieur B. Meurer, Docteur à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg nous a très chaleureusement accueillis dans son laboratoire. Il nous a offert d'excellentes conditions de travail sur son spectromètre à champ variable. De plus, il nous a ouvert des perspectives très intéressantes dans les applications de la dynamique moléculaire. Je suis très honoré qu'il ait accepté de juger ce travail et le prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur Y. B'Nagy de la Faculté Universitaire Notre de la Paix de Namur m'a accueilli pendant trois mois. Il m'a été très agréable de partager son expérience et ses compétences dans le domaine de la Résonance Magnétique Nucléaire et des multiples facettes de son application à la chimie des catalyseurs. Je suis sincèrement honoré qu'il ait accepté d'examiner ce travail.

J'exprime aussi mes plus sincères remerciements à Messieurs J.P. Amoureux et R. Decressain pour m'avoir fait partager leurs différents centres d'intérêt, et pour l'encadrement éclairé et patient qu'ils ont assurés à ces travaux.

Je suis infiniment redevable à L. Delmotte, Ingénieur de recherche CNRS à l'ENSC Mulhouse de nous avoir permis de réaliser dans d'excellentes conditions les expériences de double rotation.

Au cours de ces années de nombreux points ont été éclaircis par des discussions longues et fructueuses avec L. Carpentier. Son aide a été décisive pour la rédaction et la mise en forme de ce mémoire et je ne saurais trop le remercier de l'aide qu'il m'a apporté.

Je tiens aussi à remercier à toutes les personnes du laboratoire qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'UFR de Physique, et plus particulièrement à Monsieur Fauquembergue qui s'est chargé de la reproduction de ce mémoire.

PLAN

INTRODUCTION :5

I RESONANCE MAGNETIQUE DANS LES SOLIDES :6

1) Principes de base :9
- a) Introduction :11
- b) Interprétation dynamique :11
- c) Interprétation spectroscopique :21

2) Interactions :28
- a) Interaction dipolaire :29
- b) Interaction de déplacement chimique :31
- c) Interaction quadrupolaire :34

3) Formalismes et techniques de la RMN du solide :41
- a) Hamiltonien moyen :41
- b) Formalisme des tenseurs irréductibles :46
- c) Rotation à l'angle magique :60

Bibliographie :61

II DOUBLE ROTATION :63

1) Introduction :66
- a) Présentation :66
- b) Généralités :67

2) Aspects théoriques :73
- a) Calcul théorique du signal et du spectre en double rotation :73
- b) Intensité des bandes de rotation :90

3) Aspects expérimentaux :108
- a) Description technique :108
- b) Etude d'un composé test :120
- c) Composés divers :127

Annexe A :131
Annexe B :139

Bibliographie :148

III DYNAMIQUE MOLECULAIRE :151

1) Dynamique et RMN :154
- **a) Introduction** :154
- **b) Interaction, mouvement et relaxation** :154

2) Dynamique des adamantanes substitués :173
- **a) Présentation structurale** :173
- **b) Expériences de relaxation** :179
- **c) Conclusions** :207

Bibliographie :213

CONCLUSION :215

INTRODUCTION

Deux types de travaux sont présentés dans cette thèse, tout deux ayant trait à la Résonance Magnétique Nucléaire des matériaux en phase solide.

Le premier type de travaux, exposé dans les chapitres I et II concerne l'analyse des expériences de RMN des noyaux quadrupolaire à spin demi-entier dans les solides. Dans le premier chapitre nous rappelons les formalismes nécessaires à l'analyse des expériences de RMN, en insistant particulièrement sur le rôle de l'interaction quadrupolaire au second ordre.

Depuis 1988, de nouvelles techniques expérimentales permettent d'annuler les effets négatifs, en termes de résolution, de l'interaction quadrupolaire au second ordre. Le deuxième chapitre présente la première étape d'une étude théorique et expérimentale de la technique de double rotation. Le but de cette étude est de présenter des méthodes d'analyse directe (par interpolation graphique) ou indirecte (par simulation) des spectres issus d'expériences de double rotation. En dehors de ces méthodes d'analyse de spectres issus d'expériences supposées réalisées dans des conditions optimales, nous avons aussi essayé de cerner l'influence de réglages expérimentaux défectueux.

Les études de RMN portant sur les noyaux quadrupolaire, à l'exception notable du deutérium, sont dans leur immense majorité des études ayant pour finalité la caractérisation du composé étudié. La Résonance magnétique est aussi une technique de spectroscopie très performante pour l'étude des mouvements moléculaires. Cet aspect de la RMN est développé dans le chapitre III, dans lequel nous exposons les résultats de deux études menées sur des Adamantanes substitués, l'Adamantanone et le Chloroadamantane. Ces deux composés ont été étudiés en priorité dans leur phase à désordre orientationel, à l'aide d'un modèle adapté aux symétries et basé sur la théorie des groupes nous avons cherché à caractériser de façon détaillée les mouvements de réorientations moléculaires.

CHAPITRE I

L'impossible, à travers l'évident transparaît

Victor Hugo

RESONANCE MAGNETIQUE DANS LES SOLIDES

I Principes de base

a) Introduction :9

b) Interprétation dynamique :11

1) Généralités :11

2) Equations de Bloch :13

3) RMN en mode pulsé :18

c) Interprétation spectroscopique :21

1) Formalisme de l'opérateur densité :21

2) Effet Zeeman :24

3) Champs radiofréquence :25

II Interactions

a) Interaction dipolaire :29

b) Interaction de déplacement chimique :31

c) Interaction quadrupolaire :34

1) Généralités :34

2) Interaction quadrupolaire et effet Zeeman :39

III Formalismes et techniques de la RMN du solide

a) Hamiltonien moyen :41

b) Tenseurs irréductibles :45

1) Définitions :45

2) Interaction quadrupolaire :49

α) Hamiltonien moyen :49

β) Précession libre pour un spin 3/2 :52

c) Rotation à l'angle magique :59

Bibliographie :62

I PRINCIPES DE BASE

A INTRODUCTION

A la fin de l'année 1945, deux équipes de physiciens, Purcell, Torrey et Pound [1] d'une part, Bloch, Hansen et Packard [2] d'autre part observèrent les premiers signaux mesurables de résonance magnétique nucléaire en phases condensées. Ces expériences étaient l'aboutissement de plusieurs années de recherche dans l'adaptation aux milieux condensés de l'expérience de Rabi, introduisant dés 1937 [3] la méthode de résonance magnétique dans des jets moléculaires, dans le cadre d'études sur le moment magnétique intrinsèque du neutron puis des noyaux.

L'expérience de Rabi a été dés son origine interprétée de deux manières différentes. D'une part, d'un point de vue spectroscopiste, les particules du faisceau moléculaire absorbent de l'énergie d'un champ oscillant et entreprennent une transition d'un niveau quantique vers un autre. D'autre part, d'un point de vue dynamique, les particules du faisceau moléculaire tournent autour d'une direction définie par un champ magnétique permanent, direction pouvant être modifiée par un champ magnétique oscillant supplémentaire. Les interprétations dynamique ou spectroscopique de la RMN font appel à des concepts très différents. L'interprétation dynamique est conçue en terme classique de précession, de moments magnétiques et d'induction électromagnétique, reposant essentiellement sur l'électromagnétisme classique. L'interprétation spectroscopique, impliquant des échanges de quanta d'énergie entre un système, les noyaux, et son environnement, fait appel dans une très large mesure à la mécanique quantique.

Dans un premier temps nous allons développer l'interprétation dynamique fondée sur les équations de Bloch. Ces équations, malgré leur aspect phénoménologique renferment une grande richesse de comportement. En effet les équations de Bloch peuvent être étendues à une très grande variété de phénomènes physique, interactions atomes-laser [4] par exemple, dépassant ainsi le cadre de la RMN pour lesquelles elles avaient été conçues.

Après cette présentation des principes de bases, nous évoquerons les problèmes caractéristiques des expériences de RMN dans les milieux solides. Les très faibles énergies mises en jeu ($<10^{-22}$ J) associées à des fréquences de transitions dans la région des radiofréquences ($<10^{12}$ Hz) mènent à des différences de populations entre niveaux d'énergie peu importante ($<10^{-4}$). Le problème primordial de la spectroscopie RMN est donc celui de la sensibilité mis en évidence lorsque l'on remarque [5] que le seuil de détection d'un signal en RMN requiert au minimum 10^{18} atomes, alors que dans l'expérience de Rabi ou en spectroscopie optique le seuil de détection est de l'ordre de l'unité. Le remède le plus efficace à la faible intensité est l'augmentation des différences de population, augmentation qui peut être obtenue par une technique de couplage de différents systèmes de spins (polarisation croisée, Hartmann Hahn, effet NOE). En dehors de ces techniques classiques, et lorsque le noyau observé possède une transition optique que l'on peut exciter et détecter, les techniques d'excitation et détection laser sont beaucoup plus efficaces.

En matière de sensibilité les expériences de RMN dans les matériaux en phase solide sont sujettes à un second type d'inconvénient, le caractère anisotrope des interactions magnétique. Diverses procédures expérimentales, rotation à l'angle magique, découplage homonucléaire ou hétéronucléaire, permettent de moyenner les interactions anisotropes. Cependant pour la famille des noyaux de spin>1/2, sensible à l'interaction quadrupolaire électrique, aucun procédé ne permettait un gain décisif de résolution avant la mise au point par J. Virlet[6] et A. Pines[7] de nouvelles expériences impliquants plusieurs réorientations simultanées de l'échantillon. Nous insisterons donc, avant d'étudier dans le chapitre III la technique de double rotation, sur le rôle et la signification de l'interaction quadrupolaire électrique. Une brève introduction aux formalismes de l'Hamiltonien moyen et des tenseurs sphériques irréductibles permettra d'aborder la description de l'expérience de double rotation.

B INTERPRETATION DYNAMIQUE

1) Généralités [8]

Le phénomène de résonance magnétique est associé à l'existence du paramagnétisme nucléaire résultant de l'orientation des moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}$ sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ est proportionnel à l'opérateur de moment cinétique de spin **I** du noyau

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \qquad (1)$$

La constante γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau considéré. L'observation de la table périodique des éléments montre que la quasi totalité des atomes possède un isotope, voir plusieurs, de spin non nul, et est donc observable en RMN (tableau 1).

Les noyaux de spin non nul sont habituellement séparés en deux catégories, les noyaux dipolaires de spin 1/2, comprenant par exemple le proton ^{1}H, le fluor ^{19}F, le carbone ^{13}C ou le silicium ^{29}Si, et les noyaux quadrupolaires de spin I>1/2 comprenant la plus grande partie (75%) des éléments observables en RMN. Les noyaux quadrupolaires peuvent être classés en deux sous groupes, les noyaux de spin entier (par exemple I=1 ^{2}H,^{14}N; I=3 ^{10}B) très peu nombreux, et les noyaux de spin demi-entier (^{17}O,^{23}Na,^{27}Al), c'est à dire la situation la plus courante pour un noyau de spin non nul.

Elément	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor (MHz), B_0=2,35 T
e^-	1/2		$6,582*10^4$
^1H	1/2	99,980	100,000
^2H	1	0,015	15,351
^{10}B	3	19,580	10,746
^{11}B	3/2	80,420	32,084
^{13}C	1/2	1,108	25,144
^{14}N	1	99,630	7,224
^{15}N	1/2	0,370	10,133
^{17}O	5/2	0,037	13,557
^{19}F	1/2	100,000	94,077
^{23}Na	3/2	100,000	26,451
^{27}Al	5/2	100,000	26,057
^{29}Si	1/2	4,700	19,865
^{31}P	1/2	100,000	40,481

Tableau 1 : Liste des principaux isotopes observés en RMN

Dans le cas général d'un échantillon composé de N noyaux identiques de spin non nuls, les moments magnétiques de ceux-ci seront répartis entre les différents états accessibles dans la direction du champ magnétique permanent, selon une loi de Boltzman. Le système acquièrt alors une aimantation globale $\vec{M}$ telle que

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu_i} = \chi_o \vec{B_0} \qquad (2)$$

Où χ_o est la susceptibilité magnétique donnée par la loi de Curie

$$\chi_o = \frac{N \hbar^2 \gamma^2 I (I+1)}{3 k T} \qquad (3)$$

k étant la constante de Boltzman.

Cette équation met en lumière le fait que la sensibilité d'une expérience de RMN dépend en premier lieu de l'abondance naturelle de l'isotope observé, et de son rapport gyromagnétique. Pour ces raisons les expériences de RMN ont été longtemps limitées à l'étude des noyaux abondants, dotés de plus d'un rapport gyromagnétique élevé, comme l'hydrogène et le fluor.

2) Equations de Bloch

L'établissement des équations de Bloch est mené classiquement en partant du fait qu'un moment magnétique μ placé dans un champ magnétique permanent $\vec{B_0}$ subit un couple $\vec{\mu} \wedge \vec{B_0}$. Ce couple donne lieu à un mouvement de $\vec{\mu}$ dans le champ $\vec{B_0}$ caractérisé par l'équation 4

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B_0} \qquad (4)$$

Cette équation montre que $\vec{\mu}$ se déplace dans un plan perpendiculaire au plan définit par $\vec{\mu}$ et $\vec{B_0}$. L'amplitude de $\vec{\mu}$ étant constante, seule sa direction change. Le mouvement de $\vec{\mu}$ est alors une précession autour de $\vec{B_0}$ à la fréquence de Larmor égale à $\nu_0 = \omega_0/2\pi = \gamma B_0/2\pi$.

La détection du paramagnétisme nucléaire qui est d'une intensité très faible par rapport au paramagnétisme électronique, impose l'emploi d'une méthode de résonance plutôt qu'une méthode d'observation statique et directe. L'observation expérimentale du paramagnétisme nucléaire ne peut se faire que sur le principe de résonance, introduit par Rabi [3]. Il avait été démontré dans le cadre des expériences sur les jets moléculaires qu'il était possible de modifier l'aimantation macroscopique d'un échantillon par un champ magnétique $\vec{B_1}$ faible mais oscillant à une fréquence proche de la fréquence de Larmor.

En termes classiques le champ oscillant exerce un couple supplémentaire sur le moment magnétique en précession. Le champ $\vec{B_1}$ beaucoup plus faible que $\vec{B_0}$ ne peut avoir d'influence importante que si la pulsation ω de $\vec{B_1}$ est très proche de la pulsation de Larmor ω_0.

Généralement une expérience de RMN peut être représentée par le schéma de la figure 1. Les champs magnétiques $\vec{B_0}$ et $\vec{B'_1}$ sont choisis respectivement parallèles à Oz et Ox, le champ $\vec{B'_1}$ dépendant du temps peut être réécrit sous la forme de $2\vec{B_1}\cos(\omega t)$. Ce champ $\vec{B'_1}$ parallèle à Ox peut être décomposé en deux champs, de même amplitude B_1, tournant dans le plan xOy à la pulsation ω dans le sens direct et dans le sens inverse. Si $\omega=\omega_0$, la composante tournant dans le sens direct accompagne l'aimantation au cours de sa précession autour de $\vec{B_0}$ et peut donc agir efficacement sur elle

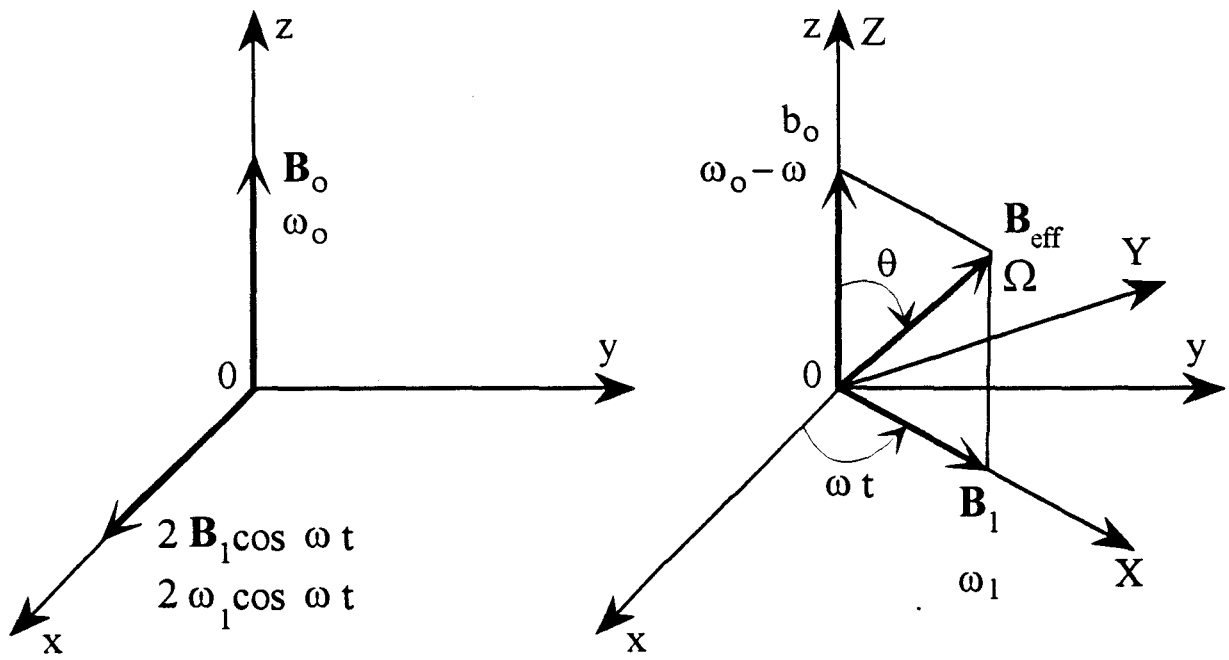


Figure 1 : Champs magnétiques agissants sur $\vec{\mu}$

a- Dans le référentiel du laboratoire Oxyz

b- Dans le référentiel OXYZ tournant autour de Oz à la fréquence ω_0

La deuxième composante tourne à la pulsation $-(\omega + \omega_0)$ par rapport à l'aimantation et ne peut avoir d'effet appréciable. L'approximation qui consiste à ne conserver que la composante tournant dans le même sens que le moment magnétique est appelée approximation du champ tournant.

Les équations de Bloch sont les solutions de (4) pour les composantes du vecteur aimantation. En présence d'un champ $\vec{B}_1$ perturbateur, l'équation 4 devient

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) \qquad (5)$$

Pour rendre compte des phénomènes de relaxation qui ramèneront l'aimantation vers sa valeur d'équilibre après une perturbation temporaire du champ magnétique, deux temps de relaxation T_1 et T_2 doivent être introduits dans cette équation. L'équation d'évolution de l'aimantation est alors régit dans le référentiel fixe xOy, par l'équation 6

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1) - \frac{\mu_x \vec{e}_x + \mu_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{\mu_z - \mu_0}{T_1} \vec{e}_z \qquad (6)$$

Le temps de relaxation transversal ou spin-spin, T_2 caractérise la relaxation des composantes transversales de l'aimantation et se fait sans échange d'énergie avec l'extérieur. Le temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau, T_1 ne concerne que le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, processus impliquant des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Dans le référentiel tournant XOY l'équation 6 devient

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu'_x}{dt} &= -\frac{\mu'_x}{T_2} + \Delta\omega\, \mu'_y \\
\frac{d\mu'_y}{dt} &= -\frac{\mu'_y}{T_2} - \Delta\omega\, \mu'_x - \omega_1 \mu_z \\
\frac{d\mu_z}{dt} &= -\frac{\mu_z - \mu_0}{T_1} + \omega_1 \mu'_y
\end{aligned} \qquad (7)$$

ou $\omega_1 = \gamma B_1$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ (l'écart à la résonance ou offset)

La composante tournante $2B_1\cos(\omega t)$ devient, dans ce référentiel, un champ stationnaire B_1 parallèle à OX, et le champ le long de OZ est réduit de B_0 à b_0, puisque la précession de Larmor de l'aimantation autour de OZ est réduite de ω_0 à $\omega_0 - \omega$. L'aimantation est sensible à un champ B_{eff} résultant de b_0 et B_1, appelé champ efficace, autour de laquelle elle précesse à la fréquence de Rabi

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2} \qquad (8)$$

Le champ B_{eff} fait un angle θ avec la direction de l'axe z, ou θ est tel que

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\omega_1}{\Delta\omega}\right) \qquad (9)$$

A la résonance $\omega = \omega_0$, $\Delta\omega = 0$, b_0 est nul et l'aimantation précesse autour de B_1 à la fréquence $\Omega = \omega_1$.

La solution générale des équations 7 est une somme d'exponentielles décroissantes, correspondant à un régime transitoire, et d'une solution stationnaire dans le régime permanent. L'étude des solutions en régime transitoire est assez complexe [9] et nous n'évoquerons que quelques cas limites.

- Si $\omega_1 \rightarrow 0$ et $\Delta\omega = 0$, c'est à dire aux intensités de champ radiofréquence très faibles et à la résonance, le régime transitoire est purement amorti.

- Si $\Delta\omega \gg \omega_1$, le champ efficace H_{eff} est pratiquement aligné sur l'axe OZ. Le mouvement de l'aimantation dans le plan XOY est une précession à la fréquence $\Delta\omega$, amortie avec un taux T_2, le mouvement le long de OZ est purement amorti avec un taux T_1.

La solution du régime stationnaire est obtenue très simplement à partir de l'équation 7, ou $\frac{d\mu'_x}{dt}$, $\frac{d\mu'_y}{dt}$ et $\frac{d\mu_z}{dt}$ sont nuls, on a alors

$$\mu'_x = \frac{\Delta\omega\,\gamma\,B_1 T_2^2}{1+(\Delta\omega\,T_2)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}\,\mu_0$$

$$\mu'_y = \frac{\gamma\,B_1\,T_2}{1+(\Delta\omega\,T_2)^2+\gamma^2 B_1^2\,T_1\,T_2}\,\mu_0 \qquad (10)$$

$$\mu_z = \frac{[1+(\Delta\omega\,T_2)^2]}{1+(\Delta\omega\,T_2)^2+\gamma^2 B_1^2\,T_1\,T_2}\,\mu_0$$

Ces équations sont celles du régime permanent atteint dans une expérience de RMN en balayage continu dans laquelle on observe l'aimantation μ en faisant varier soit la fréquence du champ B_1 soit l'intensité du champ statique B_0 . La composante en quadrature μ'_y varie avec l'écart à la résonance comme une courbe d'absorption centrée en $\Delta\omega = 0$ et de demi largeur à mi-hauteur $\frac{1}{T_2}$ lorsque le champ B_1 n'est pas trop intense (figure 2), alors que μ'_x varie comme une courbe de dispersion. Quand B_1 croît, μ'_x et μ'_y commencent par croître linéairement en B_1, puis μ'_y tend vers 0 alors que μ'_x tend asymptotiquement vers la valeur maximum de μ'_y.

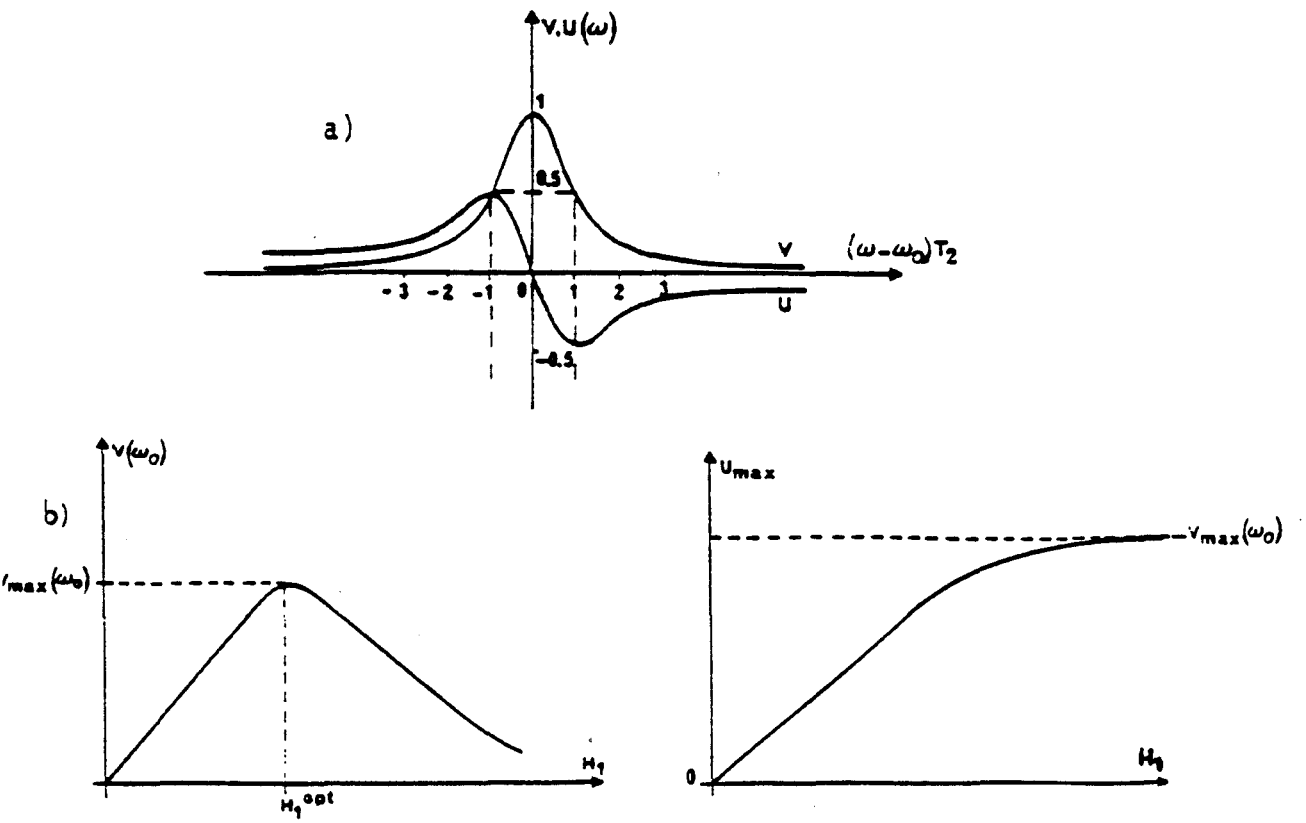


Figure 2 Courbes d'absorption et de dispersion

a- Courbes ou spectres d'absorption et de dispersion en fonction de la fréquence

b- Intensité de l'absorption et de la dispersion en fonction de B_1

Les équations de Bloch, si elles rendent bien compte de la réalité des expériences de RMN en mode continu dans les liquides, peuvent s'avérer inadéquates dans les solides où de fortes interactions entre spins sont présentes. Des théories plus complexes doivent alors être utilisées pour expliquer les courbes de dispersion ou le phénomène de saturation.

c) RMN en mode pulsé

Pendant les 25 premières années de la RMN, les expériences ont été menées en mode continu. Pour ne pas déformer le signal, ces expériences devaient être menées lentement et en appliquant des champs radiofréquence faibles. Ces contingences expérimentales étaient un inconvénient majeur à l'augmentation de la sensibilité de la RMN. La sensibilité intrinsèque pourrait être à priori, améliorée de deux façons simples

- Augmentation du champ magnétique permanent B_0, car la sensibilité est proportionnelle à $\gamma^{5/2}B_0{}^{3/2}$.
- Augmentation du volume de l'échantillon observé.

Mais ces deux méthodes ne peuvent permettre de résoudre toutes les situations, car il est difficile de créer des champs magnétique très intenses et très homogènes sur de grands volumes.

Dans les années 70, un deuxième type d'expériences s'est développé, la RMN en mode pulsé[10]. Le principe de cette méthode repose sur l'acquisition d'un signal temporel consécutif à une brève impulsion radiofréquence. Il est possible de démontrer que ce signal temporel, dénommé FID (Free Induction Decay), correspond après transformée de Fourier aux spectres d'absorption et de dispersion obtenus en mode continu. Le principal avantage en terme de sensibilité de cette méthode repose sur le fait que l'on peut accumuler un grand nombre d'expériences en un temps comparable à une expérience en mode continu, ce qui se manifeste par un gain très important du rapport signal/bruit.

Une expérience parfaite en mode pulsé est schématisée dans la figure 3. Un champ magnétique radiofréquence, de pulsation ω proche de la pulsation de Larmor du noyau étudié est appliqué pendant une durée τ dans la direction OX du référentiel tournant. Pendant le

temps τ l'aimantation μ_0 supposée initialement à l'équilibre dans la direction OZ, précesse autour du champ efficace, en l'occurrence aligné selon l'axe OX.

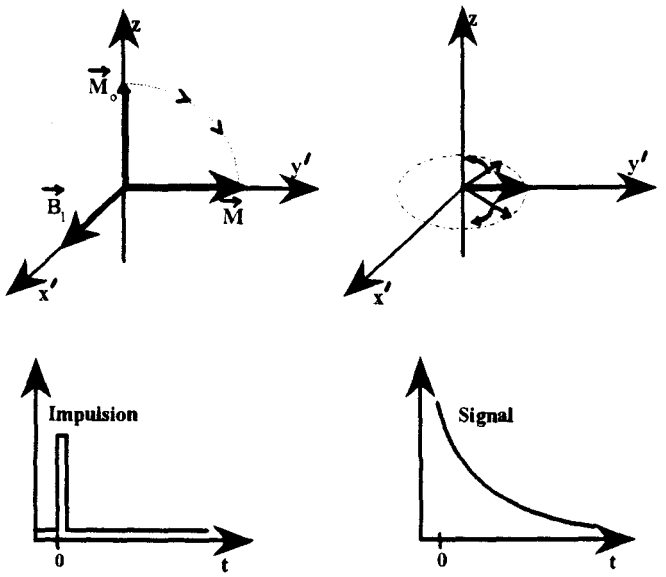


Figure 3 Expérience en mode pulsé

Dans le cas idéal ou le champ appliqué est assez intense pour que l'on puisse négliger les effets dus à l'offset pendant l'impulsion, c'est à dire si

$$\omega_1 = |\gamma \vec{B}_1| \gg \Delta\omega = |\omega_0 - \omega| \tag{11}$$

et en dehors de toutes autres considérations sur d'éventuelles contingences expérimentales que nous évoquerons ultérieurement, l'aimantation à la fin de l'impulsion est

$$\begin{aligned} \mu'_x(\tau) &= 0 \\ \mu'_y(\tau) &= \mu_0 \sin(\gamma B_1 \tau) \\ \mu'_z(\tau) &= \mu_0 \cos(\gamma B_1 \tau) \end{aligned} \tag{12}$$

Après cette impulsion l'aimantation évolue sous la seule influence de B_0 et relaxe vers sa valeur initiale μ_0 avec les temps de relaxation précédemment introduits.

$$\mu'_x(t) = \mu_0 \sin(\beta) \sin(\Delta\omega t)\, e^{-\frac{t}{T_2}}$$
$$\mu'_y(t) = \mu_0 \sin(\beta) \cos(\Delta\omega t)\, e^{-\frac{t}{T_2}} \qquad (13)$$
$$\mu'_z(t) = \mu_0 (1 + (\cos(\beta) - 1)\, e^{-\frac{t}{T_1}})$$

La quantité $\beta = \gamma B_1 \tau$ est l'angle qui caractérise la rotation apportée à l'aimantation lors de l'impulsion. Outre son intensité, le champ B_1 est aussi définit par un angle de phase ϕ qui représente son orientation par rapport à l'axe OX. En tenant compte de ce terme de phase les équations (13) deviennent

$$\mu'_x(t) = \mu_0 \sin(\beta) \sin(\Delta\omega t - \phi)\, e^{-\frac{t}{T_2}}$$
$$\mu'_y(t) = \mu_0 \sin(\beta) \cos(\Delta\omega t - \phi)\, e^{-\frac{t}{T_2}} \qquad (14)$$
$$\mu'_z(t) = \mu_0 (1 + (\cos(\beta) - 1)\, e^{-\frac{t}{T_1}})$$

D'un point de vue pratique le champ magnétique radiofréquence est crée par une bobine entourant l'échantillon. En général cette bobine mesure également le signal électrique créé par l'aimantation transversale . Ce signal n'est pas traité directement, mais dans un premier temps démodulé par rapport à la pulsation ω du signal d'excitation. Les courbes de dispersion et d'absorption se déduisent du signal temporel par transformée de Fourier.

De nombreux problèmes peuvent venir entacher cette expérience parfaite et donner ainsi un spectre notablement différent de la courbe d'absorption idéale de la figure 2. Les principaux problèmes susceptibles d'entacher une expérience de RMN en mode pulsé [11] sont, par exemples:

- Puissance trop faible ou offset trop important : si la fréquence γB_1 est inférieure à la largeur du spectre étudié, les effets d'offset, perte d'amplitude, déphasage, ne peuvent plus être négligés. Dans les solides où des interactions très importantes sont présentes, dipolaire homonucléaire ou quadrupolaire, cet effet est difficile à contrecarrer.

- Interférences entre FID successifs: si le temps entre deux acquisitions de FID n'est pas grand devant les temps T_1 et T_2, l'aimantation ne revient pas à sa valeur d'équilibre entre deux expériences, le signal est atténué et déformé.
- Inhomogénéité du champ radiofréquence : le champ magnétique créé par une bobine est inévitablement inhomogène. La dépendance spatiale de cette inhomogénéité peut être appréciée théoriquement à partir de la géométrie de la bobine[12].
- Erreur de phase : la phase du champ radiofréquence peut être variable dans le temps, ceci est généralement le cas au début et à la fin des impulsions.
- Erreur de forme : la montée, le maintien constant de l'intensité et de la phase, et la coupure instantanée de l'intensité du champ radiofréquence est évidemment difficile à réaliser[13]. D'un point de vue pratique, le temps des régimes transitoires associés à l'électronique est de l'ordre de la µs, ce qui pose peu de problèmes en RMN du liquide, mais est très gênant en RMN du solide ou des temps d'impulsions très brefs sont désirés.
- Temps mort : L'électronique de détection est aveuglée pendant quelques µs après les impulsions radio-fréquence. Le signal électrique dans la bobine passe en effet de plusieurs centaines de volts durant l'impulsion à quelques micro volts pendant l'évolution libre. Ce problème n'est véritablement une gène que pour les noyaux dont le FID est très court et dont une grande partie est perdue dans la période de temps mort. Cette difficulté peut être résolue par la méthode des échos de spin[14].

C INTERPRETATION SPECTROSCOPIQUE

a) Formalisme de l'opérateur densité

L'approche dynamique précédemment adoptée, permet souvent d'expliquer en termes géométriques simples, à l'aide de quantités macroscopiques bien établies, une expérience de RMN. Il est ainsi possible d'aborder de façon claire le principe de résonance en mode pulsé. Ce formalisme classique se révèle en revanche très difficile à généraliser à l'étude des interactions

locales d'origines multiples perçues par le noyau. A l'opposé, l'introduction des interactions locales ne pose guère de problème dans le formalisme de la mécanique quantique.

L'un des outils privilégiés pour la description d'un système quantique est l'opérateur densité élaboré par J. Von Neuman[15], et adapté au propos de la RMN dans de nombreuses publications [16] et ouvrages généraux[17].

La définition de l'opérateur densité ρ est liée au vecteur d'état du système $|\Psi(t)>$. L'évolution temporelle du vecteur d'état $|\Psi(t)>$ est régie par l'équation dépendante du temps de Schrödinger

$$\frac{d}{dt}|\Psi(t)> = -i\, H(t)\, |\Psi(t)> \qquad (15)$$

Ou H(t) est l'opérateur Hamiltonien total du système. La fonction d'état $|\Psi(t)>$ peut être développée dans une base complète orthonormée de vecteurs d'état $\{|i>, i=1,...,n\}$, ou $n = (2I+1)^2$ est la dimension de l'espace de Hilbert du système

$$|\Psi(t)> = \sum_{i=1}^{n} C_i(t)|i> \qquad (16)$$

Si le système est dans un état pur, c'est à dire s'il est décrit par une seule fonction d'onde normalisée $|\Psi(t)>$ alors

$$\rho(t) = |\Psi(t)><\Psi(t)| = \sum_i \sum_j C_i(t)C_j^*(t)\, |i><j| \qquad (17)$$

Dans le cas ou l'état du système n'est pas connu parfaitement comme précédemment, mais seulement de façon statistique, l'opérateur densité est définit par la moyenne pondérée sur les états k des produits des kets $|\Psi_k(t)>$ par les bras $<\Psi_k(t)|$

$$\rho(t) = \sum_k p^k\, |\Psi_k(t)><\Psi_k(t)| = \sum_k p^k \sum_i \sum_j C_i^k(t)C_j^{k*}(t)\, |i><j| \qquad (18)$$

Ou p^k est la probabilité ($p^k \in [0,1]$, $\sum_k p^k = 1$) que le système soit dans l'état k.

La représentation matricielle de l'opérateur densité possède des propriétés très importantes dont les principales sont l'hermiticité $\rho(t) = \rho^*(t)$, une trace unitaire $Tr(\rho) = 1$, et le fait que ρ soit une matrice définie positive.

Outre ces aspects purement mathématiques, dans la base des vecteurs propres de H, les éléments de la matrice ρ ont une interprétation particulière:

- Les éléments diagonaux $\rho_{ii} = \sum_k p^k |C_i^k(t)|^2$ sont les probabilités de trouver le système dans un état $|i\rangle$
- Les éléments non diagonaux $\rho_{ij} = \sum_k p^k C_i^k(t) C_j^{k*}(t)$ indiquent une certaine cohérence entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Cette cohérence se traduit en particulier par une transition entre les états propres $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Il est possible de montrer que seules les transitions pour lesquelles le nombre quantique magnétique est modifié d'une unité donnent lieu à un signal observable en RMN, les transitions entre niveaux magnétiques éloignés existent cependant mais ne peuvent être observées que par des voies indirectes.

La détermination de l'opérateur densité permet, outre le calcul des populations et des cohérences, le calcul de la valeur moyenne de toutes observables A. En effet la valeur moyenne de l'opérateur $\langle A \rangle$ est définie en mécanique quantique par

$$\langle A \rangle = \sum_k p^k \langle \Psi_k(t) | A | \Psi_k(t) \rangle = Tr\{A\, \rho(t)\} \qquad (19)$$

La dépendance temporelle de l'opérateur densité est régie par l'équation de Liouville-Von Neumann

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i\,[H(t)\,,\,\rho(t)] \qquad (20)$$

Cette équation différentielle admet pour solution

$$\rho(t) = U(t)\,\rho(0)\,U(t)^{-1}$$

$$U(t) = T \exp\{-i \int_0^t H(t')dt'\} \qquad (21)$$

L'opérateur de Dyson T apparaissant dans l'opérateur d'évolution U(t) définit certaines prescriptions dans l'évaluation de l'exponentielle lorsque l'Hamiltonien ne commute pas avec lui même au cours du temps. Nous reviendrons ultérieurement sur ce problème particulier lors de la classification des interactions dans une expérience de rotation à l'angle magique.

b) Effet Zeeman

Un échantillon placé dans un champ magnétique permanent à une température T, atteint un état d'équilibre décrit par l'opérateur densité ρ'_0. Des considérations de statistiques générales montrent qu'à l'équilibre thermique le système est dans un état définit par une loi de distribution de Boltzmann. L'opérateur densité à l'équilibre s'écrit alors

$$\rho'_0 = \frac{\exp\{-H/kT\}}{Tr\{\exp\{-H/kT\}\}} \qquad (22)$$

Dans la base des vecteurs propres de H, les éléments diagonaux de ρ représentent les populations des différents états propres $|k\rangle$. L'expression 22 peut être simplifiée en considérant que les énergies propres de H sont telles que pour toute température supérieure à 1^o K, l'exponentielle peut être remplacée par le premier terme de son développement de Taylor

$$\rho'_0 \cong (1 - H/kT)/n \qquad (23)$$

Où n est le nombre de niveaux d'énergie du système. Si l'Hamiltonien H ne contient que l'interaction Zeeman

$$\rho'_0 \cong (1 + \gamma\, h\, B_0\, I_z / k\, T)/n = \frac{1}{n} E + \frac{\gamma\, h\, B_0}{n\, k\, T} I_z \qquad (24)$$

L'opérateur unité E ne contribuant pas à la dépendance temporelle des quantités observables, un opérateur densité réduit ρ_0, de trace nulle, est généralement utilisé

$$\rho_0 \cong \frac{\gamma\, h\, B_0}{n\, k\, T} I_z \qquad (25)$$

Cet opérateur densité ρ_0 confirme qu'il existe, à l'équilibre thermodynamique, une aimantation orientée dans la direction du champ magnétique B_0 (Figure 4).

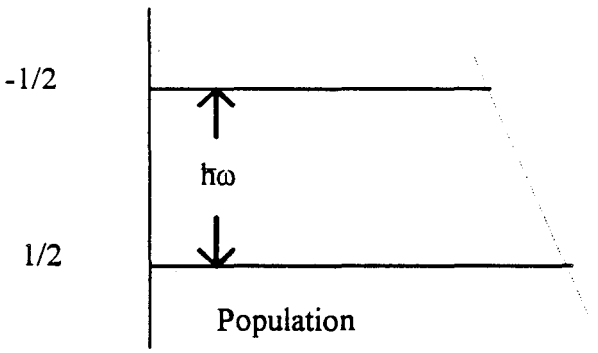


Figure 4 Diagramme de niveaux d'énergie et populations, d'un noyau de spin 1/2 à l'équilibre dans un champ B_0.

c) Champ radio fréquence

L'expérience de RMN en mode pulsé a été décrite précédemment. D'un point de vue formel nous pouvons suivre l'évolution de l'opérateur densité lorsque le système est soumis à un champ magnétique radio fréquence B_1 perpendiculaire au champ magnétique permanent :

$$B_1(t) = 2\, B_1 \cos(\omega t)(\cos(\phi)\, e_x + \sin(\phi)\, e_y) \qquad (26)$$

Le champ B_1 se décompose en deux contributions, l'une tournant à + ω et l'autre à - ω, dans le référentiel du laboratoire. Dans l'hypothèse où la pulsation de Larmor est très grande, il est

légitime de ne garder dans l'Hamiltonien radio fréquence que la composante de B_1 tournant à la pulsation ω proche de la pulsation de Larmor. Dans cette approximation l'hamiltonien radio fréquence est

$$H_{r.f.}(t) = - \gamma \mathbf{I} \vec{B_1}(t) = - \gamma B_1[\cos(\omega t + \phi)I_x + \sin(\omega t + \phi)I_y] \quad (27)$$

L'Hamiltonien total du système est alors

$$H(t) = -\gamma [B_0 I_z + B_1(\cos(\omega t + \phi)I_x + \sin(\omega t + \phi)I_y)] \quad (28)$$

L'évolution du système pendant la durée de l'impulsion peut maintenant être calculée à partir de l'équation de Liouville-Von Neumann, et de l'opérateur densité à l'équilibre ρ_0. Généralement ce calcul est mené dans le référentiel tournant de façon à rendre l'Hamiltonien H(t) indépendant du temps. En effet dans ce référentiel H(t) est transformé en H' tel que

$$\begin{aligned} H' &= U^+(t)\, H(t)\, U(t) - i\hbar U^+(t)\partial U(t)/\partial t \\ &= - \hbar(\omega_0 - \omega)I_z + \hbar\omega_1(\cos(\phi)\, I_x + \sin(\phi)\, I_y) \end{aligned} \quad (29)$$

ou $U(t) = e^{- i \omega I_z t}$ est l'opérateur unitaire de changement de référentiel. L'Hamiltonien de perturbation $H_{r.f.}$ est alors stationnaire, et l'Hamiltonien Zeeman est réduit à $\hbar(\omega_0 - \omega)I_z$. Si l'on suppose que l'amplitude ω_1 du champ magnétique radiofréquence est suffisamment importante pour négliger le terme d'écart à la résonance $(\omega_0 - \omega)$, l'équation d'évolution de l'opérateur densité dans le référentiel tournant est

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i [\omega_1(\cos(\phi)\, I_x + \sin(\phi)\, I_y), \rho(t)] \quad (30)$$

La solution de cette équation est après la formule 21

$$\rho(t) = U(t)\,\rho(0)\,U^{-1}(t)$$

où (31)

$$U(t) = \exp\{ - i\,[\omega_1(\cos(\phi)\,I_x + \sin(\phi)\,I_y)]t\}$$

Lorsque l'état initial est simplement proportionnel à I_z, l'opérateur densité à l'instant t est aisément calculé à l'aide de la relation de Baker-Campbell-Hausdorff. Si P et Q sont deux opérateurs, cette relation nous offre un développement limité de la solution à partir de laquelle il est parfois possible d'inférer une solution littérale de l'équation 31.

$$e^{-Q}\,P\,e^{Q} = P - [Q,P] + \frac{1}{2}[Q,[Q,P]] - \frac{1}{6}[Q,[Q,[Q,P]]] + \ldots \qquad (32)$$

Dans la situation la plus simple ou les opérateurs P et Q commutent, on a simplement

$$e^{-Q}\,P\,e^{Q} = P \qquad (33)$$

Une deuxième configuration d'opérateurs est particulièrement intéressante si les opérateurs P et Q vérifient les relations de commutations suivantes

$$i\,[Q,P] = nR \text{ et } i[R,P] = -nQ \qquad (34.a)$$

sous l'action de l'opérateur θQ, l'opérateur P est transformé en

$$e^{-i\theta Q}\,P\,e^{i\theta Q} = P\cos(n\theta) + R\sin(n\theta) \qquad (34.b)$$

Les relations de commutations de l'Hamiltonien de champ radiofréquence et de l'opérateur I_z vérifient ces conditions, en effet

$$[I_z\,,\,\cos(\phi)I_x + \sin(\phi)I_y] = \cos(\phi)[I_z,I_x] + \sin(\phi)[I_z,I_y] = i\cos(\phi)I_y - i\sin(\phi)I_x$$
$$[I_z\,,\,\cos(\phi)I_y - \sin(\phi)I_x] = -i\cos(\phi)I_x - i\sin(\phi)I_y \qquad (34.c)$$

L'opérateur densité à l'instant t peut donc être calculé à partir de l'équation 34.b

$$\rho(t) = I_z\cos(\omega_1 t) + (\cos(\phi)I_y - \sin(\phi)I_x)\sin(\omega_1 t) \qquad (35)$$

Cette expression est équivalente, aux termes d'offset et de relaxation près, à l'expression de l'évolution de l'aimantation précédemment calculée (éq. 14).

II INTERACTIONS

Dans le domaine de la résonance magnétique de l'état solide de nombreuses interactions noyaux-noyaux, noyaux-électrons, directes ou indirectes sont à priori à considérer. Nous nous limiterons cependant à la description des trois interactions principales en terme d'intensité, l'interaction dipolaire magnétique, l'interaction de déplacement chimique et l'interaction quadrupolaire électrique. A chacune de ces interactions λ on associera un Hamiltonien H^{λ} s'écrivant sous la forme d'un produit de tenseurs sphériques irréductibles de rang n, l'un de variables d'espace $R^{\lambda,n}$, et l'autre $T^{\lambda,n}$ d'opérateurs de spin.

$$H^{\lambda} = C^{\lambda} \sum_{n} \sum_{m=-n}^{n} (-1)^m R^{\lambda,n}_{-m} T^{\lambda,n}_{m} \qquad (36)$$

L'intérêt d'une telle notation apparaît clairement lorsque l'on réalise des changements de repères sur les variables d'espace ou de spin.

A INTERACTION DIPOLAIRE

L'interaction dipolaire a pour origine le couplage entre deux dipôles magnétiques, l'Hamiltonien caractéristique s'écrit classiquement sous la forme de

$$H^D = \sum_{j<k} \frac{\hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{r^3_{jk}} \{ \mathbf{I}_j \mathbf{S}_k - 3 \frac{(\mathbf{I}_j \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{S}_k \mathbf{r}_{jk})}{r^2_{jk}} \} \qquad (37)$$

ou γ_j et γ_k sont les rapports gyromagnétiques des noyaux j et k, r_{jk} étant le vecteur internucléaire joignant les noyaux j et k. Exprimé en termes de tenseurs irréductibles et entre deux noyaux de spin **I** et **S** seulement, l'Hamiltonien H^D devient:

$$H^D = C^D \sum_{m=-2}^{2} (-1)^m R^{D,n}_{-m} T^{D,n}_{m}$$

$$C^D = -2 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S$$

$$R^{D,2}_{\pm 2} = \frac{1}{r^3} \frac{3}{4} \sin^2\theta \, e^{\pm 2i\varphi} \qquad T^{D,2}_{\pm 2} = -\frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm} \qquad (38)$$

$$R^{D,2}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{r^3} \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\varphi} \qquad T^{D,2}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{2} (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z)$$

$$R^{D,2}_{0} = \frac{1}{r^3} \sqrt{\frac{3}{8}} (3\cos^2\theta - 1) \qquad T^{D,2}_{0} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3 I_z S_z - \mathbf{IS})$$

où $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$

Les angles θ et φ repèrent le vecteur internucléaire r dans le référentiel du laboratoire. L'interaction dipolaire, par une simple analyse des formes des raies de résonance, pourrait se révéler extrêmement utile pour des analyses structurales en phases solides, puisque son intensité dépend de distances interatomiques. Dans la pratique, il est difficile d'exploiter cette aspect de l'interaction dipolaire, car de nombreux noyaux d'une molécule ou de molécules voisines sont couplés. Dans ce cas, pour un échantillon non monocristallin, l'interaction dipolaire se manifeste seulement par un élargissement des raies de résonance. Le lien entre interaction dipolaire et structure moléculaire ou cristalline peut aussi être appréhendé dans les études de dynamique moléculaire exposées dans le chapitre III.

L'interaction dipolaire est généralement très faible (≤100kHz) par rapport à l'interaction Zeeman (≥10MHz) dans un aimant supraconducteur courant. Dans ces conditions, il est alors possible d'utiliser l'approximation des champs forts, équivalente à une théorie de perturbation de premier ordre, consistant à ne conserver dans les Hamiltoniens de perturbation que la partie commutant avec l'Hamiltonien principal, la partie séculaire. On démontre que seul les commutateurs $[T^{D,2}_0, I_z]$ ou $[T^{D,2}_0, S_z]$ sont nuls, l'Hamiltonien dipolaire est alors seulement fonction des éléments de tenseurs d'ordre 0:

$$H^D = C^D R^{D,2}_0 T^{D,2}_0 = \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{2r^3}(3\cos^2\theta - 1)(3 I_z S_z - \mathbf{IS}) \qquad (39)$$

Lorsque l'interaction dipolaire couple des noyaux différents, l'équation 39 se simplifie pour nous donner l'expression de l'interaction dipolaire hétéronucléaire

$$H^D = \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) I_z S_z \qquad (40)$$

Dans les conditions précédentes d'une interaction dipolaire faible devant l'interaction Zeeman, il est possible de décrire la forme de raie par une fonction $f(\omega)$ normalisée à l'unité et dont le maximum est à la fréquence de résonance ω_0. Le second moment de cette raie est défini par

$$M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 f(\omega) d\omega \qquad (41)$$

D'après la théorie de Van Vleck, pour l'interaction dipolaire entre spins identiques le second moment s'écrit

$$M_2 = \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2}{r^6_{jk}} \qquad (42)$$

et si l'échantillon est une poudre

$$M_2 = <\Delta\omega^2> = \frac{3}{5}\hbar^2\gamma_I^4 I(I+1)\sum_k \frac{1}{r^6_{jk}} \qquad (43)$$

Pour des noyaux sensibles prioritairement à une interaction dipolaire hétéronucléaire, le second moment des noyaux I s'écrit

$$M_2 = <\Delta\omega^2> = \frac{1}{3}\hbar^2\gamma_I^2\gamma_S^2 S(S+1)\sum_k \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2}{r^6_{jk}} \qquad (44)$$

et pour un échantillon de poudre

$$M_2 = <\Delta\omega^2> = \frac{4}{15}\hbar^2\gamma_I^2\gamma_S^2 S(S+1)\sum_k \frac{1}{r^6_{jk}} \qquad (45)$$

Le second moment total, somme des contributions homonucléaires et hétéronucléaires, est un paramètre sensible aux mouvements moléculaires sur lequel nous reviendrons dans le chapitre III.

B INTERACTION DE DEPLACEMENT CHIMIQUE

Dans une molécule, les électrons créent des champs magnétiques faibles modifiant les fréquences de résonance des noyaux. Cette interaction électons-noyau se décompose en plusieurs composantes

- Contribution diamagnétique : le diamagnétisme des couches électroniques crée un champ magnétique induit s'opposant au champ magnétique extérieur. Cet effet a été formalisé dés 1941 par Lamb [19].

- Contribution paramagnétique : La théorie développée par Lamb ne s'applique rigoureusement qu'aux noyaux isolés. Dans les molécules, un effet paramagnétique du second ordre du à l'anisotropie du nuage électronique [20] induit un champ magnétique dans la direction du champ permanent.

L'interaction de déplacement chimique, somme de ces deux contributions est proportionnelle au champ magnétique. Cette interaction se caractérise par les déplacements chimiques δ exprimés en parties par millions (ppm)

$$\delta = \frac{\upsilon_{obs} - \upsilon_{ref}}{\upsilon_{ref}} \cdot \tag{46}$$

ou υ_{obs} est la fréquence de résonance mesurée et υ_{ref} est la fréquence de résonance d'un composé de référence. Cette interaction motive quasiment à elle seule l'intérêt de la chimie pour la RMN. En effet il est apparu très tôt que les déplacements chimiques étaient caractéristiques des liaisons chimiques dans lesquels le noyau observé est impliqué. Par nature l'interaction de déplacement chimique est anisotrope (Chemical Shift Anisotropy, CSA) car son intensité est fonction de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique. La dépendance spatiale de l'Hamiltonien de CSA est décrite par un tenseur cartésien de rang 2, mais en termes de tenseurs sphériques irréductibles cet Hamiltonien s'écrit

$$H^{csa} = C^{csa} \sum_{n=0}^{2} \sum_{m=-n}^{n} (-1)^m R_{-m}^{csa,n} T_{m}^{csa,n}$$

$$C^{csa} = \gamma B_0 \; ; \; \delta = \frac{2}{3}\sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{3} \; ; \; \eta = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\delta} \tag{47}$$

$$T_{0}^{csa,0} = -\frac{1}{\sqrt{3}} I_z \; ; \; T_{0}^{csa,1} = T_{\pm 2}^{csa,2} = 0 \; ; \; T_{\pm 1}^{csa,1} = -\frac{1}{2} I_{\pm} \; ; \; T_{0}^{csa,2} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z \; ; \; T_{\pm 1}^{csa,2} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm}$$

$$R_{0}^{csa,0} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \qquad R_{0}^{csa,2} = \sqrt{\frac{3}{8}}\delta(3\cos^2\theta - 1) + \sqrt{\frac{3}{8}}\delta\,\eta\sin^2\theta\cos 2\alpha$$

$$R_{\pm 1}^{csa,1} = \{(\sigma_{xz} \pm i\sigma_{yz})\cos^2\frac{\theta}{2} e^{-\pm i\alpha} + (\sigma_{xz} - \pm i\sigma_{yz})\sin^2\frac{\theta}{2} e^{\pm i\alpha} \pm i\sigma_{yz}\sin\theta\} e^{\pm i\varphi}$$

$$R_{\pm 1}^{csa,2} = -(\pm\frac{3}{2}\delta \sin\theta\cos\theta \pm \frac{1}{4}\delta\,\eta\sin\theta((\cos\theta + 1)e^{-\pm 2i\alpha} + (\cos\theta - 1)e^{\pm 2i\alpha})e^{\pm i\varphi}$$

où les éléments σ_{ij} sont les éléments du tenseur cartésien. Ce tenseur n'étant à priori, ni de trace nulle, ni symétrique, le tenseur de déplacement chimique est fonction de tenseurs sphériques irréductibles de rang 0, 1 et 2. L'Hamiltonien de CSA est généralement simplifié par la non prise en compte de la partie antisymétrique du tenseur de déplacement chimique, soit des éléments tensoriels de rang 1 [21]. L'intensité généralement faible de l'interaction de CSA devant l'interaction Zeeman autorise aussi une approximation semblable à celle introduite précédemment pour l'interaction dipolaire, consistant à ne conserver en première approximation que la partie séculaire de l'Hamiltonien de CSA

$$H^{csa} = C^{csa}(R^{csa,0}_{0}T^{csa,0}_{0} + R^{csa,2}_{0}T^{csa,2}_{0}) \qquad (48)$$

La première composante de l'Hamiltonien de CSA est en fait une composante isotrope, c'est à dire indépendante de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique. Cette composante est la seule observée dans les échantillons liquides car la composante anisotrope est moyennée par le mouvement Brownien. Dans les solides la composante tensorielle de rang 2 se manifeste par des formes de raies sensibles aux paramètres δ et η (fig. 5)

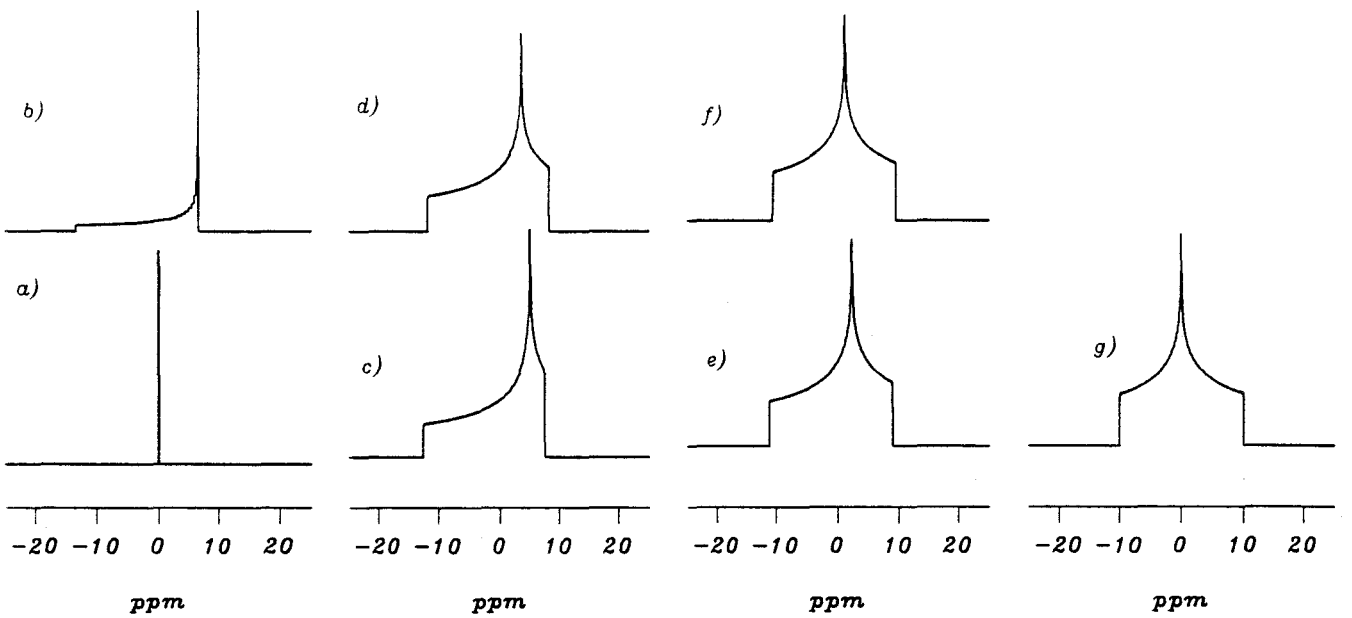


Figure 5 : Formes de raies pour différents paramètres δ et η a)$\delta = 0$, b) $\delta \neq 0$, $\eta = 0$, c) $\eta = 0.2$, d) $\eta = 0.4$, e) $\eta = 0.6$, f) $\eta = 0.8$, g) $\eta = 1$

C INTERACTION QUADRUPOLAIRE ELECTRIQUE

1. Généralités

L'étude de l'interaction du noyau avec les champs extranucléaires est une source d'information précieuse sur l'environnement nucléaire local. Les noyaux de spin>1/2 sont dotés d'un moment quadrupolaire électrique, ce moment quadrupolaire électrique interagit avec la distribution de charges au voisinage du noyau par l'interaction quadrupolaire électrique [22]. Cette interaction est susceptible d'être observée par de nombreuses techniques expérimentales, résonance Mössbauer, perturbations de corrélations angulaires de radiations émises, orientation nucléaire basse température. La résonance magnétique nucléaire ou la résonance quadrupolaire nucléaire sont cependant les techniques les plus utilisées en matière d'étude de l'interaction quadrupolaire.

De façon générale l'énergie d'interaction entre la distribution nucléaire de charge et un champ électrostatique externe est donnée par l'opérateur Hamiltonien

$$H = \frac{1}{6}\sum_{ij} Q_{ij}\, V_{ij} \qquad (49)$$

définit par le produit de tenseurs cartésiens de rang 2. Le premier, le tenseur Q_{ij} est définit par une intégrale sur le volume du noyau de la densité de charge $\rho_n(r)$

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(3x_i x_j - r^2\delta_{ij})dr \qquad (50.a)$$

ou en termes d'opérateurs de spin

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)}\{\frac{3}{2}(I_iI_j + I_jI_i) - \delta_{ij}I(I+1)\} \qquad (50.b)$$

où Q est le moment quadrupolaire du noyau. Cette expression fonction de tenseurs cartésiens se réécrit encore en fonction de tenseurs sphériques irréductibles en

$$Q_0^2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)}[3I_z^2 - I(I+1)]$$
$$Q_{\pm 1}^2 = -\frac{\pm\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)}[I_z I_\pm + I_\pm I_z] \qquad (50.c)$$
$$Q_{\pm 2}^2 = \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} I_\pm^2$$

Le moment quadrupolaire électrique Q est exprimé en barn (1 barn = 10^{-24} cm^2), ce moment varie de quelques dixième de barn dans les noyaux quasi-sphériques à quelques barns dans les noyaux très déformés. Les valeurs des moments quadrupolaires de la plupart des noyaux sont maintenant bien connus et tabulés(tableau 2).

Isotope	**Spin**	**Moment quadrupolaire (barn)**
^2H	1	$2.73 * 10^{-3}$
^7Li	3/2	$-4.75* 10^{-2}$
^{11}B	3/2	$3.55* 10^{-2}$
^{14}N	1	$1.60* 10^{-2}$
^{17}O	5/2	$-2.60* 10^{-2}$
^{23}Na	3/2	0.12
^{27}Al	5/2	0.149
^{51}V	7/2	$-5.20* 10^{-2}$

Tableau 2 : Moments quadrupolaire [23]

Le tenseur de gradient de champ électrique V_{ij} est définit par la dérivée seconde du potentiel électrostatique évaluée au site occupé par le noyau

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \, \partial x_j} \qquad (51)$$

De par sa définition même, il est clair que ce tenseur est symétrique. Si l'on admet de plus que les électrons qui créent le gradient de champ électrique ne pénètrent pas à l'intérieur du noyau, alors la loi de Poisson, $\nabla^2 V = 0$, implique que la trace du tenseur V_{ij} est nulle. En termes de tenseurs sphériques irréductibles le tenseur V_{ij} ne comprend alors qu'un tenseur de rang 2. Si ce tenseur est diagonalisé et écrit dans son référentiel d'axes propres, il a pour composantes

$$\begin{aligned} V^2_0 &= \frac{1}{2} V_{zz} \\ V^2_{\pm 1} &= 0 \\ V^2_{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy}) \end{aligned} \qquad (52)$$

L'opérateur Hamiltonien (eq. 49) se réécrit en fonction des tenseurs sphériques irréductibles en

$$H = \sum_{m=-2}^{2} (-1)^m Q^2_m \; V^2_{-m} \qquad (53)$$

La composante principale du gradient de champ électrique V_{zz} est souvent transformée en la quantité $eq = V_{zz}$, où q à la dimension d'un volume inverse. Les valeurs habituelles de eq sont de l'ordre de 10^{17} V/cm^2, l'énergie de l'interaction quadrupolaire $\approx e^2qQ$ est donc de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} eV, correspondant à des fréquences e^2qQ/h variant de 1 à 500 MHz. L'ordre de grandeur des gradients de champs électrique au voisinage du noyau empêche évidemment toute influence notable de champs électrostatiques macroscopiques pouvant être créé expérimentalement.

L'interaction quadrupolaire électrique est particulièrement sensible à la symétrie de l'environnement nucléaire. Par exemple, un noyau situé en un site de symétrie cubique sera soumis à un gradient de champ électrique nul. En effet dans un tel environnement, les directions x, y et z sont équivalentes, ce qui implique que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, et le fait que V_{ij} soit un tenseur de trace nulle entraîne dans ce cas que toutes ses composantes le soient.

Deux autres situations sont à distinguer en matière de symétrie pour l'interaction quadrupolaire, la symétrie axiale et les symétries inférieures à celle ci. Dans le cas d'un environnement nucléaire de symétrie axiale, les directions x et y sont équivalentes, la composante d'ordre 2 du tenseur de gradient de champ électrique est alors nulle. Dans ces conditions particulières, la matrice représentative de l'Hamiltonien H est diagonale dans la base d'états propres |Im> de l'opérateur I_z , les valeurs propres de l'Hamiltonien sont alors simplement égales à

$$E_m = e^2qQ \frac{3\,m^2 - I(I+1)}{4\,I(2\,I-1)} \qquad (54)$$

L'interaction quadrupolaire lève donc en partie la dégénérescence des niveaux d'énergies magnétiques (Figure 6). Il est à noter que le signe de e^2qQ détermine si les niveaux d'énergies

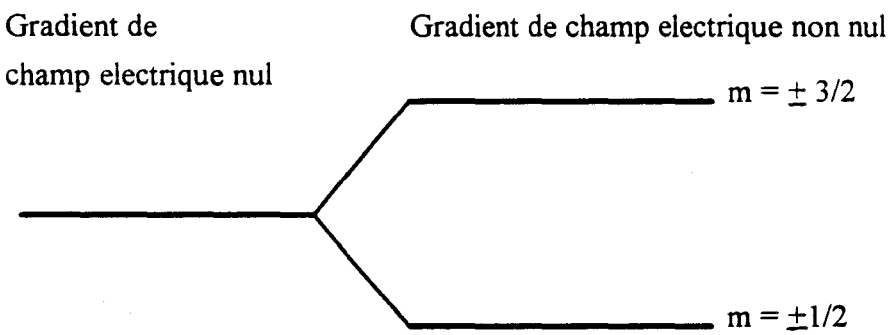


Figure 6 : Niveaux d'énergie d'un spin 3/2 dans un gradient de champ électrique tel que $e^2qQ>0$

élevés sont les niveaux associés aux fortes ou faibles valeurs de |m|. Si l'environnement du noyau n'a ni la symétrie cubique, ni une symétrie axiale, la composante d'ordre 2 du tenseur de gradient de champ électrique n'est plus nulle. Dans cette situation la matrice représentative de H n'est plus diagonale dans le système d'axes propres. Dans la plupart des cas, le calcul des valeurs propres de H ne peut plus être mené que par le calcul numérique. Lorsque la composante principale V_{zz} ne suffit plus à décrire le gradient de champ électrique, Il est d'usage d'introduire un paramètre d'asymétrie axiale η définit par

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \qquad (55)$$

Si les axes principaux sont choisis de telle façon que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, le paramètre d'asymétrie varie entre 0 et 1. Les valeurs propres de H dépendent donc de deux paramètres, V_{zz} et η , les variations de ces valeurs propres sont schématisées dans la figure 7.

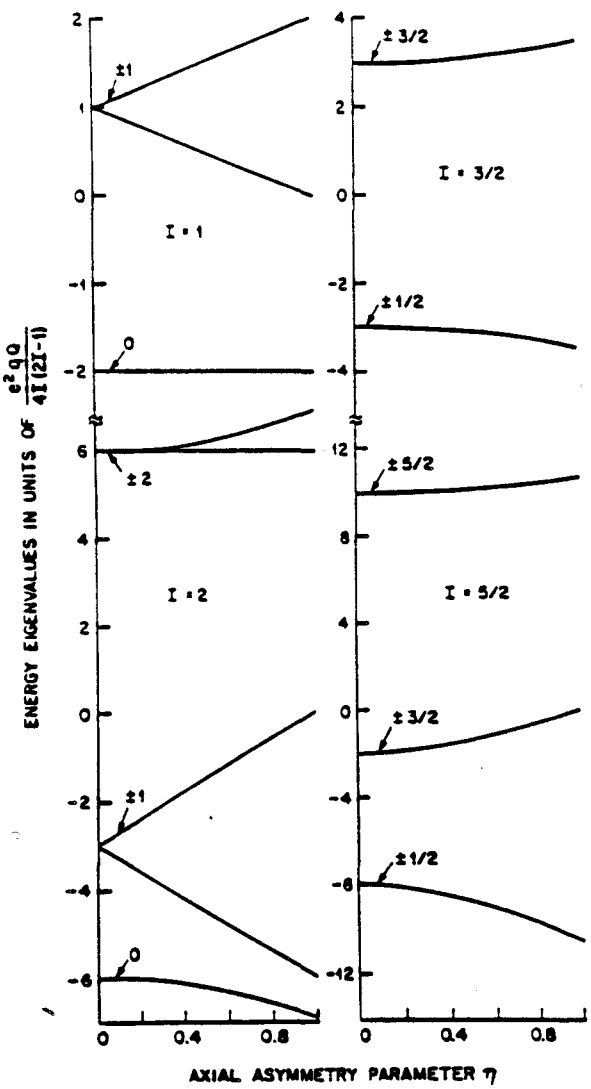


Figure 7: Exemples de variation des niveaux d'énergie en fonction de η, pour les spins 1, 3/2, 2, 5/2

Le fait le plus notable visible dans les diagrammes de la figure 7 est que l'asymétrie axiale lève la dégénérescence des niveaux d'énergies magnétiques pour les spins entiers, mais non pour les spins demi-entiers.

L'interprétation de l'interaction quadrupolaire électrique, l'influence respective des électrons de conduction ou de valence, l'influence de paramètres tels que la pression ou la température, le rôle des impuretés, sont des sujets complexes et ouverts[24]. Il serait hors de propos de développer ici tous ces aspects de l'interaction quadrupolaire électrique, mais il est intéressant de souligner que le calcul de gradients de champ électrique, et leurs comparaisons avec les données expérimentales, est un test fondamental pour la description de la distribution électronique totale.

2 Interaction quadrupolaire et effet Zeeman

Des expériences de résonance magnétique nucléaire permettent d'accéder aux paramètres quadrupolaires, e^2qQ et η, dans certaines limites d'ordre de grandeur de la constante quadrupolaire. Ces limites s'imposent par la comparaison de l'intensité de l'interaction quadrupolaire et de l'interaction Zeeman, le phénomène de résonance magnétique ne pouvant être observé que dans la limite ou l'interaction Zeeman est beaucoup plus grande que les interactions perturbant les niveaux d'énergies magnétiques. Dans cette situation, l'Hamiltonien quadrupolaire peut être considéré comme une perturbation devant l'Hamiltonien Zeeman et les niveaux d'énergies Zeeman $E_m = m\hbar\omega_0$ sont modifiés de E_m^1 tel que

$$E_m^1 = \langle m-1|H|m-1\rangle - \langle m|H|m\rangle = \frac{\nu_Q}{2}(m-\frac{1}{2})\{(3\cos^2\beta - 1) + \eta\sin^2\beta\cos 2\alpha\} \qquad (56)$$

où

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{h2I(2I-1)}$$

Les angles (α,β) repèrent le champ magnétique permanent dans le référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire. Pour les noyaux quadrupolaires à spin demi entier, cette

correction au premier ordre est nulle pour la transition centrale ($m = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$), il faut alors considérer la correction au deuxième ordre dont nous donneront l'expression ultérieurement. Les niveaux d'énergies, les spectres de monocristal et de poudre sont schématisés pour un spin 1 et un spin $\frac{3}{2}$ dans la figure 8.

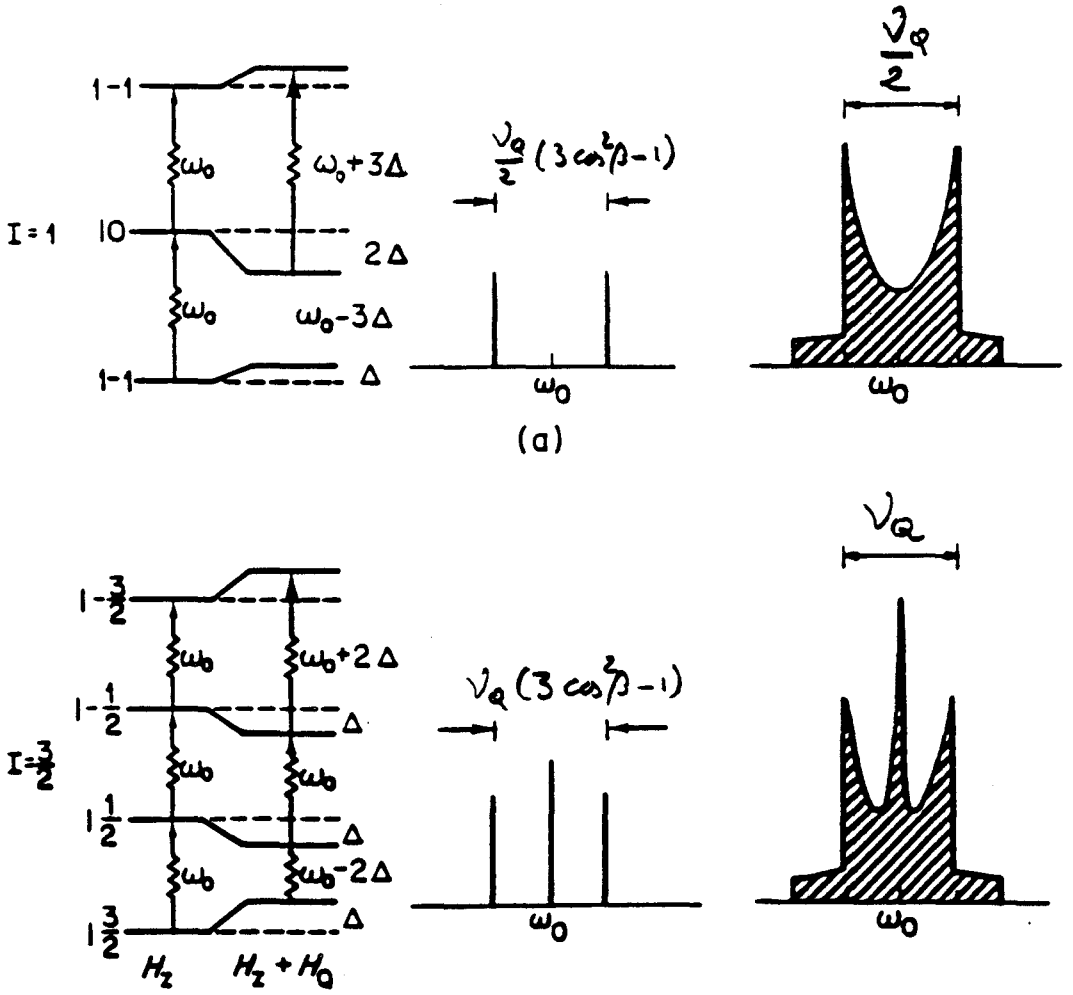


Figure 8 : Niveaux d'énergie Zeeman, spectre de monocristal, spectre de poudre (η=0)

III FORMALISMES ET TECHNIQUES DE LA RMN DU SOLIDE

A HAMILTONIEN MOYEN

Le formalisme de l'Hamiltonien moyen joue un rôle primordial dans la description de toutes les techniques de haute résolution dans les solides. La caractéristique commune de toutes les techniques de haute résolution, à base d'impulsions radiofréquences où de réorientations de l'échantillon, est d'introduire une dépendance temporelle dans les interactions anisotropes. Cependant cette dépendance temporelle n'est pas sans poser de difficultés dans une analyse théorique. L'évolution d'un système, appréhendée à l'aide de l'opérateur densité ρ, soumis à une interaction caractérisée par un opérateur Hamiltonien H(t), est régie par l'équation de Liouville-Von Neumann

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i[H(t)\,,\,\rho(t)] \qquad (57)$$

dont la solution est

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t) \qquad (58)$$
$$U(t) = T\exp\{-i\int_0^t H(t')dt'\}$$

Transformer cette solution formelle en une solution utile ou littérale peut s'avérer un problème très difficile. Si l'Hamiltonien H est effectivement dépendant du temps deux stratégies sont disponibles pour calculer l'opérateur d'évolution U(t).

La première solution est de remplacer l'Hamiltonien H(t) par un Hamiltonien H_f indépendant du temps mais de représentation matricielle infinie. Ce formalisme ayant pour source le théorème de Floquet sur les systèmes d'équations différentielles, et dénommé pour cette raison formalisme de Floquet, a été introduit dans le champ de la RMN par Schirley[25]

en 1965. Depuis cette date, ce formalisme n'est appliqué que de façon ponctuelle, par exemple dans l'interprétation d'expériences multi-quanta[26] ou de rotation[27].

La deuxième solution, consiste à recourir au formalisme de l'Hamiltonien moyen, développé à partir de 1968 par Haeberlen et al[28]. Le but poursuivi par ce formalisme est le remplacement sur un temps t, de l'Hamiltonien H(t) par un Hamiltonien moyen $\tilde{H}$ indépendant du temps. Il apparaît que cet objectif ne peut être réalisé que si la perturbation et l'observation sont périodiques et synchronisés. L'évaluation de l'Hamiltonien moyen fait appel au développement de Magnus[29], mais plutôt que de partir de ce développement il est intéressant de suivre la démarche de la référence [30] afin de retrouver simplement les termes du développement de l'Hamiltonien moyen.

Si l'on considère que l'Hamiltonien H(t) est constant sur des petits intervalles de temps

$$H(t) = H_k \text{ pour } t_1 + t_2 + \ldots + t_{k-1} < t < t_1 + t_2 + \ldots + t_k \tag{59}$$

Après un certain temps $t = \sum t_k$, l'opérateur densité est simplement

$$\rho(t) = U(t)\, \rho(0)\, U^{-1}(t)$$
$$U(t) = \exp(-i H_n t_n) \exp(-i H_{n-1} t_{n-1}) \ldots\ldots \exp(-i H_1 t_1) = \exp(-i \tilde{H} t) \tag{60}$$

L'Hamiltonien moyen $\tilde{H}$ peut être calculé par la diagonalisation directe de U(t), ou plus aisément en développant l'opérateur d'évolution à l'aide d'une formulation de la relation de Baker-Campbell-Hausdorf

$$e^B e^A = \exp(A + B + \frac{1}{2}[B,A] + \frac{1}{12}([B,[B,A]] + [[B,A],A]) + \ldots.) \tag{61}$$

Appliquée à l'opérateur d'évolution cette relation amène à

$$U(t) = \exp(-i (H_1 t_1 + H_2 t_2 + ... + H_n t_n) \qquad (62)$$
$$- \frac{1}{2}([H_n t_n, H_{n-1} t_{n-1}]+[H_n t_n, H_{n-2} t_{n-2}]+...+[H_3 t_3, H_1 t_1]+[H_2 t_2, H_1 t_1]) +...)$$

Cette dernière équation illustre la fonction de l'opérateur de Dyson et donne accès au développement de l'Hamiltonien moyen

$$\tilde{H} = \tilde{H}^1 + \tilde{H}^2 +... \qquad (63)$$
$$\tilde{H}^1 = \frac{1}{t}(H_1 t_1 + H_2 t_2 + ... + H_n t_n)$$
$$\tilde{H}^2 = - \frac{i}{2t} ([H_n t_n, H_{n-1} t_{n-1}]+[H_n t_n, H_{n-2} t_{n-2}]+...+[H_3 t_3, H_1 t_1]+[H_2 t_2, H_1 t_1])$$

Ces expressions obtenues par une discrétisation du temps, sont généralisables au cas d'une dépendance temporelle continue, l'opérateur d'évolution retrouve la forme

$$U(t) = \exp(- i \tilde{H} t) = T \exp(- i \int_0^t H(\tau) d\tau) \qquad (64)$$

L'Hamiltonien moyen $\tilde{H}$ admet un développement en termes d'influences décroissantes, qui par analogie avec l'équation 62 sont

$$\tilde{H}^1 = \frac{1}{t_c} \int_0^{tc} H(t_1) dt_1$$
$$\tilde{H}^2 = - \frac{i}{2t_c} \int_0^{tc} \int_0^{t2} [H(t_2), H(t_1)] dt_1 \, dt_2 \qquad (65)$$

L'opérateur d'évolution aux temps t multiples de la période t_c est simplement

$$U(nt_c) = \exp\{-i H n t_c\} \qquad (66)$$

L'opérateur densité est alors parfaitement déterminé pour les temps $t = nt_c$

$$\rho(nt_c) = U(nt_c)\ \rho(0)\ U^{-1}(nt_c) \tag{67}$$

Le seul inconvénient de l'approche Hamiltonien moyen, est qu'il n'est possible de prendre en compte que des interactions stationnaires ou périodiques, et que l'opérateur densité n'est connu que de façon stroboscopique.

Dans la pratique, le formalisme de l'Hamiltonien moyen est souvent utilisé dans des systèmes où plusieurs interactions indépendantes du temps, dont l'une est prédominante, sont présentes. Ces interactions sont décrites par l'opérateur H dans le référentiel d'observation

$$H = H_0 + H_1 \tag{68}$$

Dans le référentiel de l'interaction dominante H_0 , l'Hamiltonien H_1 devient $\tilde{H}_1(t)$ dépendant du temps et tel que

$$\tilde{H}_1(t) = \exp\{i\ H_0 t\}\ H_1\ \exp\{-i\ H_0 t\} \tag{69}$$

Si l'évolution du système est périodique sous l'action de l'Hamiltonien H_0, il est possible de transformer $\tilde{H}_1(t)$ en un Hamiltonien moyen $\bar{H}_1$ dont les premiers termes sont

$$\bar{H}_1^1 = \frac{1}{tc}\int_0^{tc} \tilde{H}_1(t1)\ dt1 \tag{70}$$

$$\bar{H}_1^2 = -\frac{i}{2t_c}\int_0^{tc}\int_0^{t2} [\tilde{H}(t_2),\tilde{H}(t_1)]dt_1\ dt_2$$

Cette situation est rencontrée par exemple lorsque l'on considère l'interaction Zeeman et une interaction de perturbation, telle l'interaction dipolaire ou l'anisotropie de déplacement chimique.

Les expressions 69 et 70 ont déjà été appliquées lors de la présentation des interactions, en effet la relation 69 consiste, lorsque H_0 est l'Hamiltonien Zeeman, à se placer dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor autour de B_0, et l'expression 70 consiste à prendre au premier ordre la partie de H_1 commutant avec H_0 c'est à dire la partie séculaire.

Remarques :

- La théorie de l'Hamiltonien au premier ordre est similaire à une théorie de perturbation de premier ordre. Dés le deuxième ordre, ces théories divergent. En fait, la partie séculaire de l'Hamiltonien moyen d'ordre n est égale à une théorie de perturbation d'un ordre équivalent.
- Le développement de $\bar{H}_1$ n'est à priori à utiliser que pour des temps multiples de t_c. Pratiquement, si cette période t_c est suffisamment courte, c'est à dire si l'Hamiltonien H_0 est beaucoup plus grand que toutes les autres interactions, cette contingence peut ne pas être respectée[30].

B TENSEURS IRREDUCTIBLES

1. Définitions

Le formalisme de la matrice densité peut être développé dans plusieurs bases d'opérateurs différentes, la relative liberté de choix offre l'opportunité d'utiliser une base d'opérateurs adaptée aux problèmes que l'on cherchera à résoudre. Pour notre part, dans l'étude de l'interaction quadrupolaire, son développement en terme d'Hamiltonien moyen, son influence dans la précession libre ou son comportement dans les expériences de rotation, il nous semble judicieux de développer l'opérateur densité dans une base de tenseurs irréductibles.

Par définition[31] les (2k +1) opérateurs T^k_q (q=-k ...,k) sont les composantes d'un tenseur irréductible de rang k, T^k s'ils se transforment sous l'effet des rotations en

$$R\,T^k_q\,R^{-1} = \sum_{q'=-k}^{k} D^k_{q'q}\,T^k_{q'} \qquad (71)$$

où les $D^k_{q'q}$ sont les éléments de matrice de Wigner de rang k, fonctions des angles d'Euler qui caractérisent la rotation. Les tenseurs irréductibles d'opérateurs de spin sont définit à l'aide des coefficients de Clebsh-Gordon et des symboles 3j, et l'on peut les trouver dans la référence [32] par exemple.

Le formalisme des tenseurs irréductibles a été appliqué à l'étude de nombreux problèmes de la RMN du solide par Sanctuary [33], nous avons cependant préféré adopter la démarche et les notations de Bowden et Hutchinson [34].

Pour un spin I, isolé, l'opérateur densité est développé dans un espace de dimension $(2I+1)^2$, en fonction des tenseur irréductibles T^k_q, k variant de 0 à 2I, q variant de -k à k. Les tenseurs T^k_q d'ordre inférieur à 3 sont présentés dans la table 1. Les tenseurs T^k_q ne sont pas unitaires ce qui pose souvent des problèmes lors des calculs. Il est donc utile d'introduire les tenseurs $\tilde{T}^k_q$ unitaires proportionnels à T^k_q (table 1)

$$T^0_0 = 1$$

$$T^1_0 = I_z$$

$$T^1_{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{1}{2}} I_\pm$$

$$T^2_0 = \sqrt{\frac{1}{6}}[3I_z^2 - I(I+1)]$$

$$T^2_{\pm 1} = \mp\frac{1}{2}[I_z, I_\pm]_+$$

$$T^2_{\pm 2} = \frac{1}{2} I_\pm^2$$

$$T^3_0 = \sqrt{\frac{1}{10}}[5I_z^3 - (3I(I+1) - 1)I_z)]$$

$$T^3_{\pm 1} = \mp\frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{10}}[(5I_z^2 - I(I+1) - 1/2), I_\pm]_+$$

$$T^3_{\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{4}}\frac{1}{2}[Iz, I_\pm^2]_+$$

$$T^3_{\pm 3} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}} I_\pm^3$$

$$\tilde{T}^n_q = \frac{1}{n!}\left(\frac{(2n+1)(2I-n)!2^n(2n)!}{(2I+n+1)!}\right)^{1/2} T^n_q$$

Table 1 tenseurs irréductibles de rang n≤3 et relation avec les tenseurs unitaires.

La notation $[A, B]_+$ désigne l'anticommutateur de A et B, c'est à dire AB + BA.

Les opérateurs de spin I_x, I_y et I_z sont dans cette notation fonctions des tenseurs irréductibles de rang 1.

$$I_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}\{T^1_1 + T^1_{-1}\}$$
$$I_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\{T^1_1 - T^1_{-1}\} \qquad (72)$$
$$I_z = T^1_0$$

Quelques propriétés mathématiques des tenseurs irréductibles sont particulièrement importantes à souligner :

- Relation d'orthogonalité

$$Tr[\tilde{T}^n_q(\tilde{T}^{n'}_{q'})^+] = \delta_{nn'}\delta_{qq'} \qquad (73)$$

$$\text{où } (\tilde{T}^n_q)^+ = (-1)^q\tilde{T}^n_{-q} \qquad (74)$$

- Le produit de deux tenseurs irréductibles est une somme de tenseurs irréductibles

$$\tilde{T}^n_q\tilde{T}^{n'}_{q'} = \sum_{N,Q}\sqrt{[(2n+1)(2n'+1)]}(-1)^{N+2I}\begin{Bmatrix} n & n' & N \\ I & I & I \end{Bmatrix}\langle NQ|nqn'q'\rangle\tilde{T}^N_Q \qquad (75)$$

où les notations $\begin{Bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{Bmatrix}$ et <..|....> désignent les symboles 3j et les coefficients de Clebsh-Gordon.

- Le commutateur de $\tilde{T}^1_0$ avec tout opérateur $\tilde{T}^n_q$ est de la forme

$$[\tilde{T}^1_0, \tilde{T}^n_q] = 2q\sqrt{\frac{3(2I-1)!}{(2I+2)!}}\tilde{T}^n_q \qquad (76)$$
$$[T^1_0, T^n_q] = q\,T^n_q$$

Les tenseurs irréductibles unitaires forment une base complète de l'espace de Hilbert, l'opérateur densité ρ peut donc être développé sous la forme de

$$\rho = \sum_{n,q} \rho_q^n \, \tilde{T}_q^n \tag{77}$$

où les coefficients ρ_q^n sont tels que

$$\rho_q^n = Tr[(\tilde{T}_q^n)^+ \rho] \tag{78}$$

Cette notation permet en particulier de calculer aisément l'effet d'impulsions parfaites sur tout opérateur irréductible T_q^n. Une impulsion parfaite est une impulsion de phase ϕ et d'intensité ω_1 constante, telle que l'on puisse négliger toutes autres interactions durant son application. Dans ces conditions, cette impulsion peut être considérée comme une rotation d'un angle $\omega_1 t$ autour d'une direction repérée par l'angle ϕ dans le référentiel tournant dont l'effet sur un tenseur T_q^n est donné par la formule suivante

$$R^{-1} \, T_q^n \, R = \sum_{q'} D^n_{q'q}(\phi \, , \omega_1 t \, , -\phi) T_{q'}^n \tag{79}$$

On constate après une impulsion (parfaite) que le rang n des tenseurs irréductibles de spin a été conservé, mais que l'ordre q de ces tenseurs peut prendre toutes les valeurs entre -n et +n.

Le calcul de l'effet des interactions anisotropes, en dehors des impulsions est quand à lui d'une difficulté variable, ce que nous allons illustrer par le calcul de l'opérateur densité pour un spin 3/2 soumis à une interaction quadrupolaire du premier et du deuxième ordre. D'un point de vue technique les règles du calcul à base de tenseurs irréductibles sont très simples, cependant, l'évaluation répétée de produits de tenseurs (ou de commutateurs) ou de produits de matrices de Wigner est un travail assez rébarbatif. L'emploi d'un logiciel de calcul formel permet de surmonter aisément ces difficultés.

2. Interaction quadrupolaire

α Hamiltonien moyen

Un noyau de spin nucléaire >1/2 dans un champ magnétique permanent B_0 est soumis à l'action d'un Hamiltonien H tel que

$$H = -\omega_0 I_z + H_Q \tag{80}$$

où

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q V_q^2 T_{-q}^2 \tag{81}$$

L'Hamiltonien quadrupolaire est adapté de la formule 53, les opérateurs T_q^2 sont définis dans la table 1, le tenseur V_q^2 a pour composantes dans le référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire

$$v_0^2 = \sqrt{6} \qquad v_{\pm1}^2 = 0 \qquad v_{\pm2}^2 = \eta \tag{82}$$

où η est le paramètre d'asymétrie quadrupolaire. Dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor, l'Hamiltonien d'interaction devient

$$H(t) = H_Q(t) = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q V_q^2 \, e^{i\omega_0 I_z t} T_{-q}^2 \, e^{-i\omega_0 I_z t}$$

$$H(t) = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q V_q^2 T_{-q}^2 \, e^{iq\omega_0 I_z t} \tag{83}$$

L'établissement de cette formule est une conséquence directe de l'équation 76. Cet Hamiltonien est périodique, il est donc possible de définir un Hamiltonien moyen H sur une période de Larmor.

$$H = H^1 + H^2 + \ldots$$

$$H^1 = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} V_0^2 T_0^2$$

$$H^2 = -\frac{1}{\omega_0}\left(\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar}\right)^2 \{V_1^2 V_{-1}^2 [T_1^2 , T_{-1}^2] + \frac{1}{2} V_2^2 V_{-2}^2 [T_2^2 , T_{-2}^2] + \sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \frac{V_0^2 V_q^2}{2q} [T_0^2 , T_{-q}^2]\} \quad (84)$$

Les différents commutateurs apparaissant dans cette équation sont (pour un spin I>1)

$$[T_1^2 , T_{-1}^2] = -\frac{2}{5}(I^2 - \frac{3}{4}) T_0^1 - \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{5}} T_0^3$$

$$[T_2^2 , T_{-2}^2] = \frac{4}{5}(I^2 - \frac{3}{4}) T_0^1 - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} T_0^3$$

$$[T_0^2 , T_{\pm 1}^2] = \pm\frac{2\sqrt{3}}{5}(I^2 - \frac{3}{4}) T_{\pm 1}^1 \pm \frac{4}{\sqrt{5}} T_{\pm 1}^3 \quad (85)$$

$$[T_0^2 , T_{\pm 2}^2] = \pm 2\sqrt{2}\, T_{\pm 2}^3$$

Les produits de tenseurs $V_1^2 V_{-1}^2$, $V_2^2 V_{-2}^2$ ou $V_0^2 V_q^2$ peuvent se développer en somme de tenseurs différents

$$V_1^2 V_{-1}^2 = -\frac{1}{5} R_0^0 - \frac{1}{7} R_0^2 + \frac{12}{35} R_0^4$$

$$V_2^2 V_{-2}^2 = \frac{1}{5} R_0^0 - \frac{2}{7} R_0^2 + \frac{3}{35} R_0^4 \quad (86)$$

$$V_0^2 V_{\pm 1}^2 = \frac{1}{7} R_{\pm 1}^2 + \frac{3\sqrt{6}}{7\sqrt{5}} R_{\pm 1}^4$$

$$V_0^2 V_{\pm 2}^2 = -\frac{2}{7} R_{\pm 2}^2 + \frac{3\sqrt{3}}{7\sqrt{5}} R_{\pm 2}^4$$

ou R^0, R^2 et R^4 sont des tenseurs de rang 0, 2 et 4 caractéristiques de l'interaction quadrupolaire au deuxième ordre définis dans le référentiel d'axes propres comme

$$
\begin{aligned}
R^0 :\quad & r_0^0 = 2(\eta^2 + 3) \\
R^2 :\quad & r_0^2 = -2(\eta^2 - 3) \qquad r_{\pm 1}^2 = 0 \\
& r_{\pm 2}^2 = -2\eta\sqrt{6} \\
R^4 :\quad & r_0^4 = \frac{1}{3}(\eta^2 + 18) \qquad r_{\pm 1}^4 = r_{\pm 3}^4 = 0 \\
& r_{\pm 2}^4 = \sqrt{10}\eta \\
& r_{\pm 4}^4 = \frac{\sqrt{35}}{3\sqrt{2}}\eta^2
\end{aligned}
\tag{87}
$$

La partie séculaire de l'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre, fonction des tenseurs d'ordre 0 seulement, s'écrit maintenant

$$
H^2 = -\frac{1}{\omega_0}\left(\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar}\right)^2 \{R_0^0\left(\frac{4}{25}(I^2 - \frac{3}{4})T_0^1 + \frac{3\sqrt{2}}{5\sqrt{5}}T_0^3\right) + R_0^2\left(-\frac{2}{35}(I^2 - \frac{3}{4})T_0^1 + \frac{6\sqrt{2}}{7\sqrt{5}}T_0^3\right)
$$
$$
+ R_0^4\left(-\frac{18}{175}(I^2 - \frac{3}{4})T_0^1 - \frac{51\sqrt{2}}{35\sqrt{5}}T_0^3\right)\} \tag{88}
$$

La première partie de cet Hamiltonien, proportionnelle au tenseur R_0^0 est l'équivalent d'un déplacement chimique isotrope de la fréquence de résonance. Pour préciser le rôle de ce déplacement quadrupolaire induit, il est utile de le calculer sur les différents niveaux d'énergie magnétique. Si l'on ne considère que la partie de rang 0 dans l'Hamiltonien quadrupolaire, pour la transition centrale $m = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$, on a

$$
\delta_{iso}^{Q2} = \langle\tfrac{1}{2}|(H^2)_{iso}|\tfrac{1}{2}\rangle - \langle-\tfrac{1}{2}|(H^2)_{iso}|-\tfrac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{10\omega_0}\left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \frac{(I^2 - \frac{3}{4})}{(2I(2I-1))^2}(\eta^2 + 3) \tag{89}
$$

et sur une transition latérale, $m \rightarrow m-1$

$$
\delta_{m,iso}^{Q2} = \langle m-1|(H^2)_{iso}|m-1\rangle - \langle m|(H^2)_{iso}|m\rangle = -\frac{1}{10\omega_0}\left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \frac{(I^2 - 9m(m-1) - 3)}{(2I(2I-1))^2}(\eta^2 + 3) \tag{90}
$$

Les deux autres composantes, fonctions des tenseurs V_0^2 et V_0^4 confèrent une anisotropie de nature complexe à l'interaction quadrupolaire.

On notera que l'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre (éq.88) n'est plus le produit de tenseurs de variables d'espaces et d'opérateurs de spin de même rang.

La dépendance spatiale de l'Hamiltonien quadrupolaire dans le référentiel tournant peut être schématisée à l'aide des harmoniques sphériques de rang 0, 2 et 4.

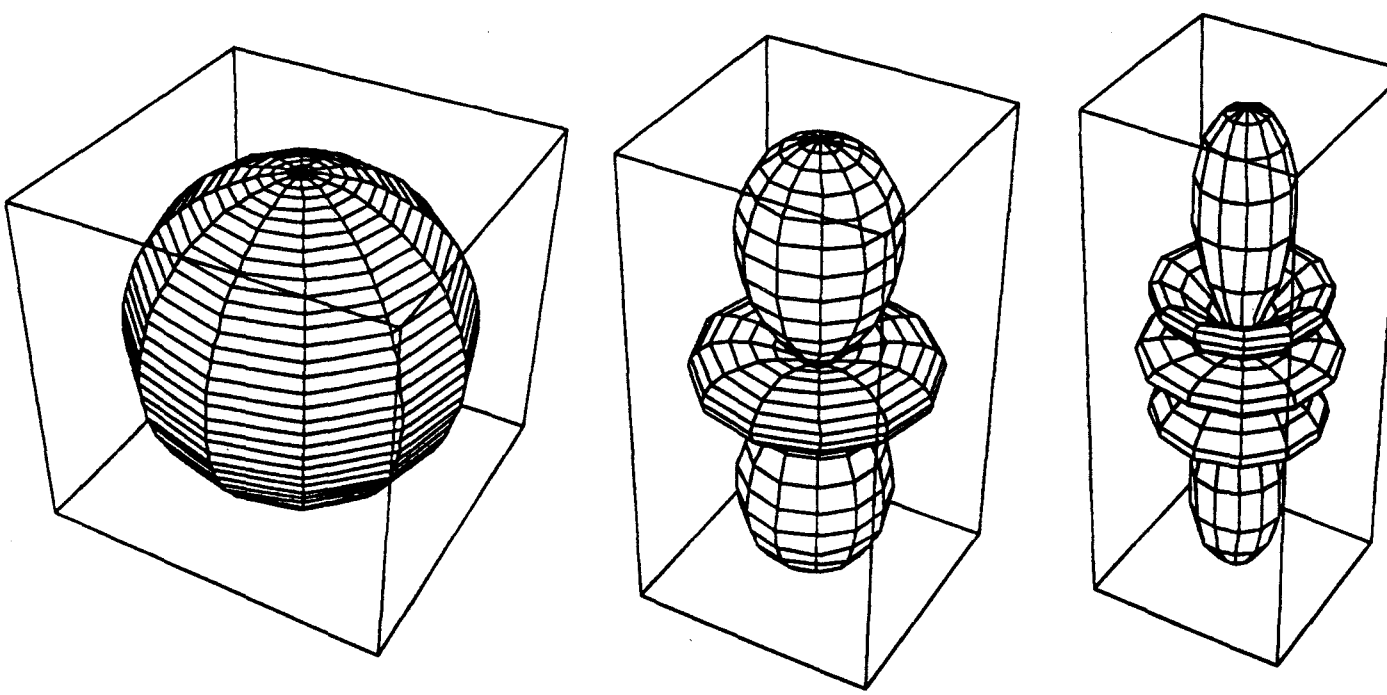


Figure 9 : Dépendance spatiale de l'interaction quadrupolaire ~ harmoniques sphériques de rang 0 (à gauche), 2 et 4 (à droite), $\eta = 0$.

β Précession libre pour un spin 3/2

L'évolution de la matrice densité lors d'impulsions parfaites peut être calculée aisément dans le formalisme des tenseurs irréductibles. La prise en compte d'interactions anisotropes

durant les périodes d'impulsion est par contre un problème très complexe car généralement les Hamiltoniens d'interactions ne commutent pas avec l'Hamiltonien de champ radiofréquence. Concernant les noyaux quadrupolaires il apparaît que seul le cas des noyaux de spin 1 ou 3/2 soumis à une impulsion radiofréquence et à une interaction quadrupolaire du premier ordre, d'asymétrie nulle est soluble analytiquement [35]. En dehors des problèmes associées aux impulsions radiofréquences, il n'existe en fait qu'une situation claire où le calcul de l'évolution de l'opérateur densité puisse être entrepris, correspondant à l'évolution sous l'action d'un Hamiltonien commutant avec lui même au cours du temps. Ceci est le cas de tous les Hamiltoniens moyens d'interaction dans le référentiel tournant dont on ne considérerait que la partie séculaire.

Pour illustrer les difficultés qui peuvent survenir même dans cette configuration favorable nous avons calculé l'évolution de l'opérateur densité d'un noyau de spin 3/2 lors de la période de précession libre. Nous prenons pour hypothèse qu'à l'instant initial l'opérateur densité est proportionnel à Iy, et qu'il n'évolue ultérieurement que sous l'action de l'interaction quadrupolaire au premier et deuxième ordre.

$$\rho(0) \approx Iy \approx i\frac{1}{\sqrt{2}}[\tilde{T}^1_1 + \tilde{T}^1_{-1}] \tag{91}$$

Pour le spin 3/2 les tenseurs unitaires $\tilde{T}$ et non unitaires T s'expriment les uns en fonction des autres par

$$\begin{aligned}
\tilde{T}^1_q &= \frac{1}{\sqrt{5}} T^1_q \\
\tilde{T}^2_q &= \frac{1}{\sqrt{6}} T^2_q \\
\tilde{T}^3_q &= \frac{\sqrt{2}}{3} T^3_q
\end{aligned} \tag{92}$$

Dans un premier temps nous allons considérer seulement l'effet de l'interaction quadrupolaire au premier ordre dont l'Hamiltonien est de la forme

$$H^{Q1} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}V_0^2T_0^2 = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\sqrt{6}V_0^2\tilde{T}_0^2 = \omega_Q\,\tilde{T}_0^2 \qquad (93)$$

Après un temps t l'opérateur densité est donné par

$$\rho(t) = \exp(-i\,\omega_Q\,\tilde{T}_0^2 t)\rho(0)\exp(i\,\omega_Q\,\tilde{T}_0^2 t) \qquad (94)$$

Les opérateurs $\tilde{T}_0^2$ et $\tilde{T}_{\pm1}^{\ 1}$ ne commutent pas entre eux et ils ne vérifient pas les équations 34.a, en fait la situation est formellement du type

$$\begin{aligned} &i[P,\dot{Q}] = nR \\ &i[R,Q] = -nP - n'R' \\ &i[R',Q] = n'R \quad \text{ou} \quad n^2 + n'^2 = 1 \end{aligned} \qquad (95)$$

Dans cette configuration d'opérateurs il est possible à partir de l'équation 32 de montrer que l'on a

$$e^{-i\theta Q}\,P\,e^{i\theta Q} = P(1 - n^2\,(1-\cos(\theta)) + nR\sin(\theta) + nn'R'(\cos(\theta) - 1) \qquad (96)$$

Nous pouvons maintenant utiliser cette formule avec

$$Q = \tilde{T}_0^2 \qquad P = \tilde{T}_1^1 \qquad R = -i\tilde{T}_1^2 \qquad R' = \tilde{T}_1^3 \qquad n = \sqrt{\frac{3}{5}} \qquad n' = \sqrt{\frac{2}{5}}$$

et (97)

$$Q = \tilde{T}_0^2 \qquad P = \tilde{T}_{-1}^{\ 1} \qquad R = -i\tilde{T}_{-1}^{\ 2} \qquad R' = \tilde{T}_{-1}^{\ 3} \qquad n = \sqrt{\frac{3}{5}} \qquad n' = \sqrt{\frac{2}{5}}$$

L'opérateur densité $\rho(t)$ est alors

$$\rho(t) = I_y\,\frac{1}{5}(3\cos\omega_Q t + 2) + \sqrt{3}\,(\tilde{T}_1^2 - \tilde{T}_{-1}^{\ 2})\sin\omega_Q t + \frac{i\sqrt{6}}{\sqrt{5}}(\tilde{T}_1^3 + \tilde{T}_{-1}^{\ 3})(\cos\omega_Q t - 1) \qquad (98)$$

On constate que pendant la période d'évolution libre le rang n des tenseurs $\tilde{T}_q^n$ n'est pas conservé, contrairement à l'ordre q. Cette constatation est en fait tout à fait générale, il y a modification du rang des tenseurs irréductibles lors des périodes d'évolution libre (sous l'action d'Hamiltonien d'interaction d'ordre 0 et de rang >1), et non de l'ordre de ces tenseurs. Pendant les impulsions radiofréquences parfaites, la situation est tout à fait opposée, il y a conservation du rang et non de l'ordre des tenseurs irréductibles.

L'équation 98 peut être illustrée en un seul schéma car l'évolution de l'opérateur densité ne dépend que de trois catégories de tenseurs irréductibles (figure 10).

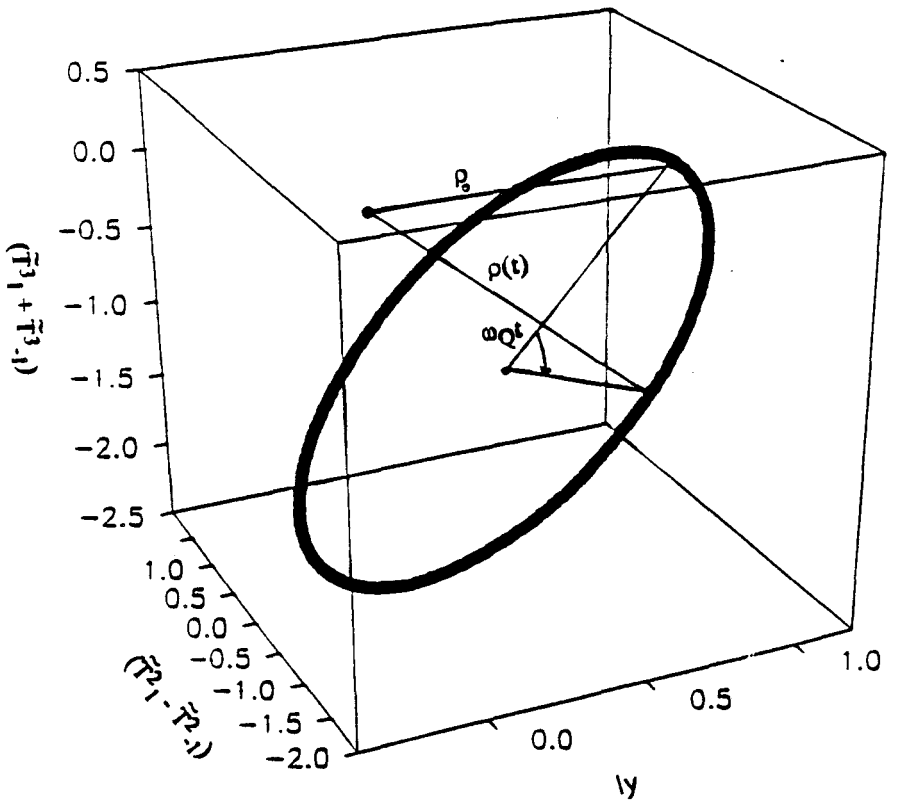


Figure 10 :Evolution de l'opérateur densité

Le calcul de l'évolution de l'opérateur densité sous l'action de l'Hamiltonien quadrupolaire au premier et au deuxième ordre peut être entrepris à partir du résultat précédent. L'Hamiltonien quadrupolaire au premier et au deuxième ordre est en premier lieu réécrit en

$$H = \omega_Q \tilde{T}_0^2 + \sqrt{5}B\tilde{T}_0^1 + \frac{3}{\sqrt{2}}C\tilde{T}_0^3 = \frac{\omega_Q}{\sqrt{6}} T_0^2 + BT_0^1 + CT_0^3 \qquad (99)$$

Les tenseurs irréductibles d'ordre 0 sont diagonaux dans la base des états propres de l'interaction Zeeman, ceci a pour conséquence que tout les opérateurs de type $\tilde{T}_0^n$, $\tilde{T}_0^{n'}$ commutent entre eux. L'action de l'Hamiltonien H peut donc être scindée en une étude de l'action des différents opérateurs qui le composent. L'effet du terme en $\tilde{T}_0^2$ a déjà été étudié, donnant lieu à la formule 98. L'action du tenseur T_0^1 est quand à elle très facile à apprécier car quelque soit l'opérateur T_q^n on a

$$\begin{aligned} i[T_q^n , T_0^1] &= -iqT_q^n \\ i[-iT_q^n , T_0^1] &= qT_q^n \end{aligned} \qquad (100.a)$$

L'équation 34.a montre alors que

$$\exp(-iBT_0^1 t)\, T_q^n \exp(iBT_0^1 t) = T_q^n \exp(-iqBt) \qquad (100.b)$$

Le problème est donc maintenant de calculer l'effet du tenseur $\tilde{T}_0^3$ sur une combinaison de tenseurs $\tilde{T}_{\pm1}^1$, $\tilde{T}_{\pm1}^2$, et $\tilde{T}_{\pm1}^3$ issus de la formule 98. Il se trouve, qu'opportunément, ces combinaisons de tenseurs facilitent les calculs et l'on montre (toujours à l'aide de la relation 34.a) que

$$\begin{aligned} &\exp(-i\,C\,\tilde{T}_0^3 t)\{\tfrac{2}{5}\tilde{T}_{\pm1}^1 - \tfrac{\sqrt{6}}{5}\tilde{T}_{\pm1}^3\}\exp(i\,C\,\tilde{T}_0^3 t) = \{\tfrac{2}{5}\tilde{T}_{\pm1}^1 - \tfrac{\sqrt{6}}{5}\tilde{T}_{\pm1}^3\}\exp(\pm i\tfrac{3}{\sqrt{5}}Ct) \\ &\exp(-i\,C\,\tilde{T}_0^3 t)\{\tfrac{3}{5}\tilde{T}_{\pm1}^1 + \tfrac{\sqrt{6}}{5}\tilde{T}_{\pm1}^3\}\exp(i\,C\,\tilde{T}_0^3 t) = \{\tfrac{3}{5}\tilde{T}_{\pm1}^1 + \tfrac{\sqrt{6}}{5}\tilde{T}_{\pm1}^3\}\exp(-\pm i\tfrac{2}{\sqrt{5}}Ct) \\ &\exp(-i\,C\,\tilde{T}_0^3 t)\{\tilde{T}_{\pm1}^2\}\exp(i\,C\,\tilde{T}_0^3 t) = \tilde{T}_{\pm1}^2 \exp(-\pm i\tfrac{2}{\sqrt{5}}Ct) \end{aligned} \qquad (101)$$

La combinaison des expressions 98, 100 et 101 permet d'obtenir la forme littérale de l'opérateur densité, initialement égal à I_y, après l'évolution pendant un temps t sous l'effet de l'interaction quadrupolaire.

$$\rho(t) = I_y \frac{1}{5}\{2\cos(Bt - \frac{9}{\sqrt{10}}Ct) + 3\cos(\omega_Q t)\cos(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\} +$$
$$I_x \frac{1}{5}\{2\sin(-Bt + \frac{9}{\sqrt{10}}Ct) - 3\cos(\omega_Q t)\sin(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\} -$$
$$i(\tilde{T}_1^3 + \tilde{T}_{-1}^3)\sqrt{\frac{3}{5}}\{\cos(Bt - \frac{9}{\sqrt{10}}Ct) - \cos(\omega_Q t)\cos(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\} + \quad (102)$$
$$(\tilde{T}_1^3 - \tilde{T}_{-1}^3)\sqrt{\frac{3}{5}}\{\sin(-Bt + \frac{9}{\sqrt{10}}Ct) + \cos(\omega_Q t)\sin(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\} -$$
$$i(\tilde{T}_1^2 + \tilde{T}_{-1}^2)\sqrt{\frac{3}{2}}\{\sin(\omega_Q t)\sin(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\} + (\tilde{T}_1^2 - \tilde{T}_{-1}^2)\sqrt{\frac{3}{2}}\{\sin(\omega_Q t)\cos(Bt + \frac{6}{\sqrt{10}}Ct)\}$$

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant cette expression:

- L'opérateur densité $\rho(t)$ contient les quantités observables I_y et I_x, les coefficients de ces deux opérateurs représentent les deux composantes d'absorption et de dispersion du signal de précession libre observées expérimentalement en quadrature de phase.

- Les opérateurs de rang supérieur à 1 n'ont aucune influence mesurable dans l'expérience que nous décrivons: l'observation d'un signal après une seule impulsion. Cependant dans des expériences constituées de plusieurs pulses consécutifs ces opérateurs ont une influence indirecte puisque les périodes successives d'impulsion et d'évolution libre vont mélanger rang et ordre de tous les opérateurs.

- L'opérateur densité contient l'opérateur I_x, alors que lorsque que l'on ne considérait que l'interaction quadrupolaire au premier ordre il n'y avait qu'une composante proportionnelle à I_y. La première conséquence de ce terme en I_x est que le spectre n'est plus symétrique par rapport à la fréquence de Larmor.

- Le signal n'est pas limité dans le temps, cependant si l'échantillon présente une dispersion des valeurs ω_Q, ce qui est le cas si l'échantillon est une poudre, il y aura une interférence destructrice du signal. Pour illustrer ce point nous avons simulé à l'aide de la formule 102, le FID (figure 11) en prenant pour paramètres ν_0 = 105MHz,

$C_q = e^2qQ/h = 2.43MHz$, $\eta = 0.77$. La transformée de Fourier de ce signal donne le spectre de la figure 11, dont nous n'avons représenté que la partie centrale, correspondant au spectre de la transition centrale élargie par l'interaction quadrupolaire au deuxième ordre.

- L'équation 102 est utilisable que l'échantillon soit statique ou en mouvement. Lorsque l'échantillon est mis en mouvement les termes ω_Q, B, C deviennent dépendant du temps, il suffit alors de remplacer $\omega_Q t$, Bt, Ct par $\int_0^t \omega_Q(t')dt'$, $\int_0^t B(t')dt'$ et $\int_0^t C(t')dt'$.

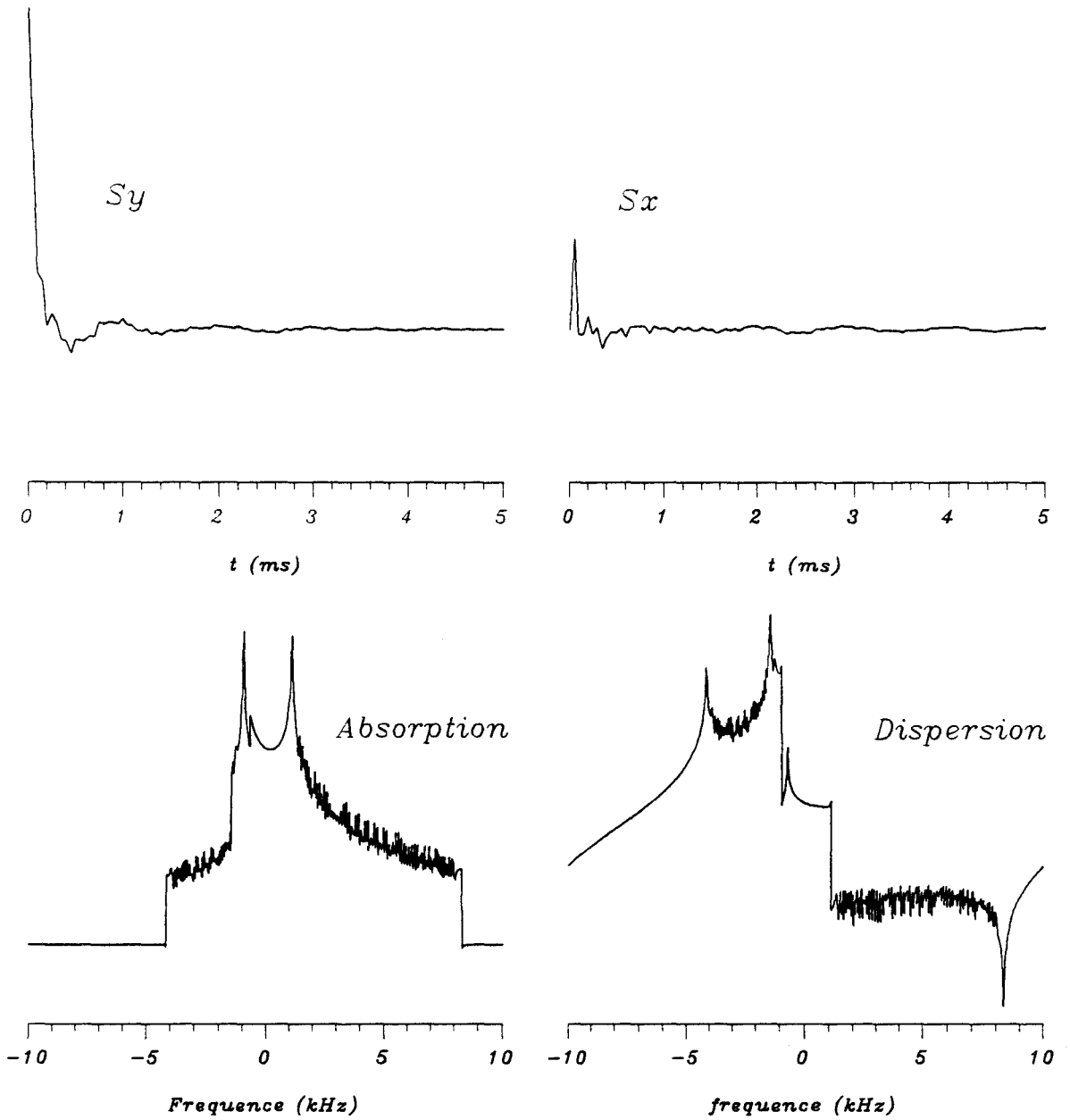


Figure 11 : FID et spectre d'un noyau de spin 3/2

C ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE

La technique de rotation à l'angle magique qui consiste à faire tourner l'échantillon observé autour d'un angle incliné de 54.74° par rapport à la direction du champ magnétique permanent, a été mise au point dix ans à peine après la découverte de la RMN [36,37]. A ses tous débuts la rotation à l'angle magique était utilisée pour lutter contre les élargissements dus à l'interaction dipolaire homonucléaire, mais le gain en résolution n'était pas très élevé. Par contre pour les interactions dipolaires hétéronucléaires ou d'anisotropies de déplacement chimique le résultat était bien supérieur. Ce comportement différent selon les interactions a pu être expliqué par la théorie de l'Hamiltonien moyen [38].

Pour pouvoir apprécier l'effet de la rotation à l'angle magique il est utile de calculer l'Hamiltonien moyen $\bar{H}$ sur une période de rotation des Hamiltoniens d'interactions anisotropes dépendant du temps.

$$\bar{H} = H^1 + H^2 + \ldots$$
$$H^1 = \frac{\omega_r}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_r} H(t_1)dt_1 \qquad (103)$$
$$H^2 = -\frac{i\omega_r}{4\pi} \int_0^{2\pi/\omega_r} \int_0^{t_2} [H(t_2),H(t_1)]dt_1\, dt_2$$

D'après cette dernière équation, les interactions sont classifiées en deux catégories, les interactions homogènes et inhomogènes.

Les interactions inhomogènes sont celles représentées par un Hamiltonien H(t) commutant avec lui même au cours du temps, dans ce cas tous les termes supérieurs à l'ordre 1 sont nuls dans l'équation 103. Les interactions inhomogènes les plus courantes sont l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire hétéronucléaire, l'interaction quadrupolaire au premier ordre. La caractéristique principale des interactions inhomogènes est de rendre dépendantes du temps les valeurs propres de l'opérateur densité tout en conservant les états propres stationnaires. La conséquence pratique de l'inhomogénéité d'une interaction

(dont la dépendance spatiale est un tenseur de rang 2) est que le spectre obtenu en rotation à l'angle magique est constitué d'une série de raies étroites situées tous les ω_r autour d'une raie centrale située au déplacement chimique isotrope.

Le rôle des interactions homogènes est plus difficile à cerner, l'influence de ces interactions est de moduler temporellement les valeurs propres mais aussi les états propres de l'opérateur densité. La plus courante des interactions homogènes est l'interaction dipolaire homonucléaire, mais l'interaction quadrupolaire au second ordre est aussi une interaction homogène. Cet aspect de l'interaction quadrupolaire est souvent masqué théoriquement par la seule prise en compte dans l'Hamiltonien quadrupolaire au deuxième ordre de la partie séculaire.

Les méthodes d'analyse des spectres de double rotation sont en grande partie similaire à celles développées pour l'étude des spectres de rotation à l'angle magique. Pour cette raison, le sujet de la rotation à l'angle magique ne sera pas développer plus intensivement ici.

Il est cependant intéressant de noter que si les expériences de rotation à l'angle magique sont menées depuis 1958, de nouveaux développements et de nouvelles applications continuent à être basés sur cette technique. Une grande partie de ces développements devrait être une source logique de recherche à court et moyen terme dans le domaine des techniques de rotation DAS et DOR. Il convient à titre d'information et de manière non exhaustive, de citer:

- La technique de polarisation croisée appliquée aux noyaux quadrupolaires [39,40].

- La suppression des bandes de rotation par l'application de séquences de pulses [41].

- Les techniques à deux dimensions faisant apparaître simultanément les aspects isotropes et anisotropes des interactions [42].

- L'influence des mouvements moléculaires sur l'intensité des bandes de rotation [43].

- L'observation d'interaction scalaire non observable en phase liquide, pour des noyaux couplés par l'interaction dipolaire homonucléaire [44, 45].

- L'obtention de spectres de type champ nul en champ fort [46].

Bibliographie

1. F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, Phys. Rev. 70, 474 (1946).

2. E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, Phys. Rev. 69, 37 (1946).

3. I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg and J. R. Zacharias, Phys. Rev. 53, 318 (1938).

4. C. Cohen Tannoudji, J. Dupont Roc, G. Grynberg, Processus d'interaction entre photons et atomes, Editions du CNRS (1988).

5. D. Suter, J. Mynek, Adv. Magn. Opt. Res. 16, 1 (1991).

6. A. Llor, J. Virlet, ninth EENC, Bad Aussee, Autriche (1988).

7. A. Pines, ninth EENC, Bad Aussee, Autriche (1988).

8. A. Abragam, Principes du magnétisme nucléaire, PUF (1961).

9. H. C. Torrey, Phys. Rev. 76, 1059 (1949).

10. R.R. Ernst, Adv. Magn. Reson., 2, 1 (1966).

11. M. H. Levitt, Prog. Nuc. Magn. Reson. Spectrosc. 18(2), 61 (1986).

12. B. C. Gernstein, C. R. Dybowski, Transient techniques in NMR of solids, Academic Press Orlando (1985).

13. M. Mehring and J. S. Waugh, Rev. Sci. Instr., 43, 4 (1972).

14. E. L. Hahn, Phys. Rev., 79, 685 (1950).

15. J. Von Neumann, Mathematical foundations of Quantum mechanics, Princeton University Press (1955).

16. U. Fano, Rev. Mod. Phys. 29, 74 (1957).

17. C. P. Schlichter, Principles of magnetic resonance, 2nd Ed., Springer-Verlag (1980).

18. Mehring, High resolution NMR spectroscopy in solids (1976).

19. W. E. Lamb, Phys. Rev. 60, 817 (1941).

20. N. F. Ramsey, Phys. Rev. 78(6), 699 (1950).

21. U. Haeberlen, High resolution in solids: Selective averaging, Academic Press, New York (1976).

22. R. V. Pound, Phys. Rev. 79(4), 685 (1950).

23. R. K. Harris, Nuclear magnetic resonance spctroscopy, Pitman, London (1983).

24. E. N. Kaufmann and R. J. Vianden, Rev. Mod. Phys. 51(1), 161 (1979).

25. J. H. Shirley, Phys. Rev. B, 138 (4), 979 (1965).

26. Y. Zur, M.H. Levitt and S. Vega, J. Chem. Phys. 78 (9), 5293 (1983).

27. S. Vega, E. T. Olejniczak and R. G. Griffin, J. Chem. Phys. 80 (10), 4832 (1984).

28. U. Haeberlen and J. S. Waugh, Phys. Rev. 175 (2), 453 (1968).

29. W. Magnus, Commun. Pure and Aplli. Math. 7, 649 (1954).

30. R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaum, Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimension (Clarendon Press, Oxford).

31. A. Messiah, Mecanique quantique II, Dunod (1961).

32. H. A. Buckmaster, R. Chatterjee and Y. H. Shing, Phys. Status Solidi 13, 9 (1972).

33. B. C. Sanctuary and T. K. Halstead, Adv. Magn. Opt. Res. ,79 (1990).

34. G. J. Bowden and W. D. Hutchinson, J. Magn. Res. 67, 403 (1986).

35. A. Wokaum and R. R. Ernst, J. Chem. Phys. 67, 1752 (1977).

36. E. R. Andrew, A. Brabury and R. G. Eades, Nature 182, 1659 (1958).

37. I. J. Lowe, Phys. Rev. Lett. 2, 285 (1959).

38. M. M. Maricq and J. S. Waugh, J. Chem. Phys. 70(7), 3300 (1979).

39. A. J. Vega, J. Magn. Res., 96 50 (1992).

40. A. J. Vega, Sol. State Magn. Res., 1, 17 (1992).

41. D. P. Raleigh, E. T. Olejniczak and R. G. Griffin, J. Chem. Phys., 89(3), 1333 (1988).

42. A. C. Kolbert, D. P. Raleigh, M. H. Levitt and R. G. Griffin, J. Chem. Phys., 90(2), 679 (1989).

43. A. Schmidt and S. Vega, J. Chem. Phys. 87(12), 6895 (1987).

44. D. P. Raleigh, M. H. Levitt and R. G. Griffin, Chem. Phys. Letters, 146(1,2), 71 (1988).

45. T. Nakai and C. A. McDowell, Mol. Phys., 77(3), 569 (1992).

46. R. Tycko, J. Chem. Phys., 92(10), 5776 (1990).

CHAPITRE II

Did you ever see such a thing

as a drawing of a muchness?

Lewis Carroll

DOUBLE ROTATION

I INTRODUCTION

a) Présentation :66

b) Généralités :67

II ASPECTS THEORIQUES

a) Calcul théorique du signal et du spectre en double rotation :73

1) Référentiels :73

2) Interactions :76

α) Interaction de déplacement chimique :76

β) Interaction quadrupolaire au premier ordre :78

δ) Interaction quadrupolaire au deuxième ordre :79

3) Signal et spectre :80

α) Périodicité du signal :81

β) Influence des différents angles :84

b) Intensité des bandes de rotation :90

1) Cas général :90

2) Approximation de la vitesse de rotation interne infinie :94

α) Méthode d'interpolation des paramètres quadrupolaires:96

III ASPECTS EXPERIMENTAUX

a) Description technique :108

1) Sonde DOR :108

2) Réglages des angles de rotation :110

3) Acquisition synchronisée :114

b) Etude d'un composé test :120

1) Nombre d'expériences :120

2) Conditions d'impulsions :122

3) Temps d'attente :125

c) Composés divers :127

1) YAG :127

2) Zéolites et Argiles :128

Annexe A :131

Annexe B :139

Bibliographie :148

I INTRODUCTION

A Présentation

Le but de ce chapitre est de présenter le principe, l'intérêt, les difficultés théoriques et expérimentales, de la technique de double rotation (Double Orientation Rotation = DOR).

Le principe fondamental de ce nouveau type d'expériences est de rendre dépendante du temps la partie anisotrope de l'interaction quadrupolaire au second ordre, d'une telle façon que la moyenne temporelle de cette interaction devienne nulle. Ce principe général est décliné de manières différentes dans toutes les techniques de RMN haute résolution. L'objectif recherché, annuler les effets d'une interaction anisotrope, peut être atteint par deux types de manipulations expérimentales distinctes, séries judicieuses d'impulsions radiofréquences ou réorientations de l'échantillon dans le champ magnétique permanent. La dualité de ces techniques doit évidemment être rapprochée de la dualité des Hamiltoniens d'interaction, produit de tenseurs de variables d'espace, sensibles aux mouvements, et de tenseurs d'opérateurs de spin, sensibles aux champs magnétiques. Ces considérations ont menées depuis les tous débuts de la RMN aux découvertes de techniques visant à limiter l'influence indésirable des interactions anisotropes.

La mise en mouvement de l'échantillon est une idée qui a été exploitée très tôt dans l'histoire de la RMN. En effet dés 1953 il avait été perçu [1] que la rotation d'un échantillon liquide dans le champ magnétique permanent remédiait en partie aux inhomogénéités spatiales de celui ci. Quelques années plus tard, deux équipes [2,3] démontrèrent indépendamment que les interactions anisotropes dont le tenseur de variables d'espace est de rang 2, pouvaient être moyennées par la rotation de l'échantillon autour d'un axe incliné de 54.74°, l'angle magique, par rapport au champ magnétique permanent. La technique de rotation à l'angle magique donne d'excellents résultats pour les interactions telles l'anisotropie de déplacement chimique, l'interaction dipolaire hétéronucléaire, ou l'interaction quadrupolaire électrique au premier ordre. De plus, combinée avec des impulsions radiofréquence il est possible de moyenner

efficacement l'interaction homonucléaire, technique CRAMPS (Combined Rotation And Multi Pulses Sequence)[4]. Durant ces trente dernières années, la technique de rotation fut essentiellement améliorée par une augmentation importante des vitesses de rotations, de l'ordre du kHz initialement, plus de 26 kHz actuellement. Les noyaux quadrupolaires de spin demi entier posaient cependant un problème auquel la rotation à l'angle magique apportait une solution modeste, réduisant d'un facteur 3 seulement la largeur de raie liée à l'anisotropie de l'interaction quadrupolaire au second ordre.

Le seul espoir d'amélioration de résolution pour ces noyaux a été la technique de rotation à des angles différents de l'angle magique [5]. Cette technique apporte en fait, une assez faible amélioration de la résolution et ne peut constituer la solution ultime au problème de l'interaction quadrupolaire au second ordre. Les applications actuelles de cette technique sont plutôt à rechercher dans le fait que la rotation à des angles différents de l'angle magique réintroduit de façon très caractéristique dans le spectre, l'anisotropie des interactions dipolaires hétéronucléaires ou de déplacement chimique [6].

B Généralités

Une analyse fine de l'interaction quadrupolaire électrique a permis la découverte d'une nouvelle gamme d'expériences permettant en premier lieu, et sans préjuger d'autres développements, de moyenner cette interaction très anisotrope. Dans les premières publications [7-11], les conditions formelles d'une annulation de l'interaction quadrupolaire au second ordre ont été décrites. A partir de ces solutions formelles deux types d'expériences nouvelles ont put être mises en oeuvre, les expériences de double rotation (DOR Double Orientation Rotation) et les expériences de réorientation en rotation (DAS Dynamic Angle Spinning).

Avant d'entreprendre une analyse détaillée des expériences de double rotation, nous allons faire un rapide résumé du problème posé par l'interaction quadrupolaire au second ordre, et des solutions apportées par les techniques DAS et DOR.

L'élargissement des pics de résonance dans un spectre de RMN est du au fait qu'un cristallite est soumis à des interactions anisotropes, représentées par un opérateur Hamiltonien $H(\alpha,\beta,\gamma)$, ou les angles (α,β,γ) repère l'orientation du champ magnétique permanent dans un référentiel lié au cristallite. Dans un échantillon non monocristallin il y a une distribution de ces angles, entraînant une distribution des fréquences de résonance. En donnant un certain mouvement à l'échantillon, l'Hamiltonien de chacun des cristallites devient dépendant du temps $H(\alpha,\beta,\gamma,t)$, il est alors possible d'annuler les élargissements si la moyenne temporelle de $H(\alpha,\beta,\gamma,t)$ devient indépendante des angles α,β,et γ.

Le seul mouvement susceptible de moyenner une interaction quelconque est un mouvement isotrope très rapide, ce qui est le cas du mouvement Brownien dans les liquides. La reproduction mécanique de ce mouvement semble très difficile à réaliser, il n'y a donc pas de solution unique aux problèmes des élargissement en RMN du solide. Des solutions particulières existent, adaptées à un type d'interaction anisotrope.

Si l'Hamiltonien responsable de l'interaction anisotrope a une dépendance spatiale caractérisée par un seul tenseur sphérique irréductibles de rang n et d'ordre 0, il existe un angle θ_n tel que la rotation de l'échantillon autour d'un axe incliné de θ_n par rapport au champ magnétique permanent moyenne l'anisotropie de cette interaction. Cet angle θ doit simplement être la solution de l'équation

$$d^n_{00}(\theta_n) = 0 \qquad (1)$$

où d^n_{00} est un élément de matrice de Wigner réduit de rang n.

Si n est pair il existe n/2 angles θ_n différents solution de cette équation.

La simple rotation autour d'un seul angle ne peut toutefois jamais moyenner une interaction dont l'Hamiltonien représentatif est une combinaison de tenseurs de rang différents ou de tenseurs d'ordre non tous nul.

L'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre est la somme de trois tenseurs de rang 0, 2 et 4, et d'ordres variables (Chapitre I). La première hypothèse qu'il est nécessaire d'effectuer

concernant cette interaction est que les tenseurs d'ordre non nul ont une influence négligeable sur le spectre observé, hypothèse qui n'a semble t'il jamais été mise en défaut expérimentalement. Cette hypothèse étant posée, l'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre n'en reste pas moins non moyennable par une simple rotation. Il est maintenant clairement établi [8,10] que des mouvements de rotation autour d'axes se réorientant de façon discrète ou continue permettent de moyenner ce type d'anisotropie, et donne lieu aux expériences de types DAS et DOR. Avant d'évoquer l'expérience de double rotation qui a focalisé notre intérêt, nous pouvons faire un bref rappel sur les expériences de type DAS.

L'expérience de type DAS [12,13] consiste à faire tourner l'échantillon dans un rotor incliné d'un angle θ_1 pendant un temps t_1, puis de réorienter N fois l'angle de rotation à des angles θ_i pendant des temps t_i. Si les angles θ_i et les temps t_i sont choisis tels que

$$\sum_{i=1}^{N} d^2_{00}(\theta_i)t_i = \sum_{i=1}^{N} d^4_{00}(\theta_i)t_i = 0 \qquad (2)$$

Alors au temps $t = \sum_{i=1}^{N} t_i$, l'interaction quadrupolaire au second ordre est moyennée. L'expérience de DAS la plus simple consiste à prendre N =2, dans ce cas les angles θ_1 et θ_2 doivent vérifier la relation

$$d^2_{00}(\theta_1) = - k\, d^2_{00}(\theta_1)$$
$$d^4_{00}(\theta_2) = - k\, d^4_{00}(\theta_2) \qquad (3)$$

où k est le rapport des temps passés aux angles θ_1 et θ_2, $k = t_2/t_1$(figure 1). Quelques remarques s'imposent en ce qui concerne cette technique:

- le temps de commutation t_h d'un angle vers un autre est actuellement de l'ordre de 25 à 35 ms, ces temps de commutation ne sont pas négligeables pour l'évolution du système. Pour circonvenir ce problème, l'aimantation est envoyée dans la direction du champ magnétique permanent, pendant t_h à l'aide d'impulsions $\pi/2$ sélectives. Pendant ce temps l'aimantation s'atténue avec le temps de relaxation T_{1Z}, vérifiant généralement $T_{1Z} \gg t_h$.

- l'interaction quadrupolaire est moyennée pour un seul temps t, la technique DAS est donc par essence une technique à deux dimensions. D'expériences en expériences les temps t_i sont incrémentés pour obtenir un signal temporel non soumis à l'anisotropie de l'interaction quadrupolaire au second ordre.

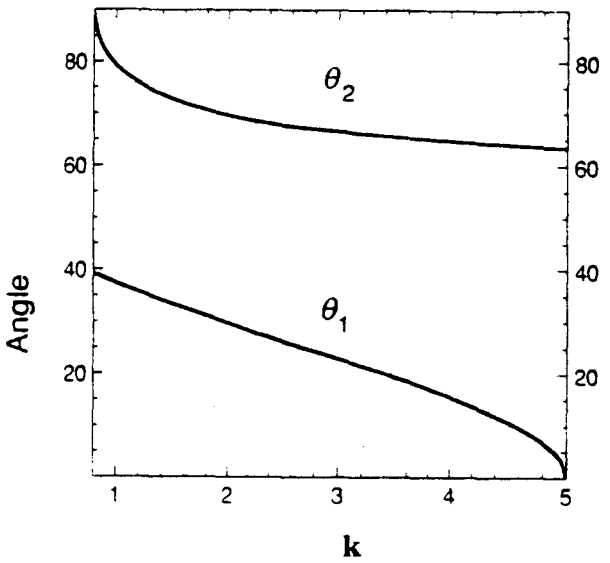


Figure 1 : Angles complémentaires de l'expérience DAS, en fonction du rapport k passé en chaque angle

Ces deux particularités des expériences de type DAS peuvent être sources de problèmes expérimentaux et sont responsables d'un temps d'expérience élevé. Les expériences de réorientation dynamique offrent cependant l'avantage d'être effectuées à des vitesses de rotation élevées (de 6 à 7 KHz) permettant ainsi de moyenner efficacement les interactions de déplacement chimique ou dipolaires.

Les expériences de double rotation et de réorientation en rotation n'ont d'influence que sur la partie anisotrope de l'interaction quadrupolaire composée de tenseurs de rang 2 et 4. La composante de rang 0 de l'interaction quadrupolaire est en fait une composante isotrope, insensibles aux mouvements de l'échantillon, dont l'effet vient se superposer au déplacement chimique isotrope. Le déplacement isotrope de la fréquence de résonance sera donc la somme du déplacement chimique isotrope δ_{iso}^{csa} et de la contribution quadrupolaire induite $\delta_{iso}^{quad.}$, dont l'expression pour un noyau de spin I est (pour la transition centrale)

$$\delta_{iso}^{quad.} = -\frac{C_q^2}{10\omega_0}\frac{I^2 - \frac{3}{4}}{(2I(2I-1))^2}(\eta^2 + 3) \qquad (4)$$

ou C_q est la constante quadrupolaire, et ω_0 la fréquence de Larmor du noyau considéré. La majorité des études concernant les noyaux quadrupolaires étant des études de caractérisation des matériaux, la mesure du déplacement chimique isotrope δ_{iso}^{csa} est essentielle. Cependant le déplacement quadrupolaire induit fait qu'une détermination correcte du déplacement chimique requiert la détermination préalable de la constante quadrupolaire et du paramètre d'asymétrie η. En dehors de la détermination du déplacement chimique, la constante quadrupolaire et l'asymétrie du gradient de champ électrique représentent intrinsèquement une information très importante sur l'environnement électronique des noyaux. En particulier, ces paramètres sont extrêmement sensibles aux défauts cristallin, au désordre et aux processus dynamiques.

La dépendance en $1/\omega_0$ du déplacement quadrupolaire induit permet sa détermination expérimentale en réalisant simplement les expériences dans différents champs magnétiques [14,15]. Il existe une alternative à cette méthode, la détermination par le calcul ou la simulation de spectres, des paramètres quadrupolaires.

Si l'on se réfère à la technique de rotation à l'angle magique il y a au moins 3 approches possibles pour déterminer les paramètres significatifs d'une interaction anisotrope:

- Calcul des moments: La méthode des moments peut être adaptées aux expériences de rotation [16], mais les mesures expérimentales précises de moments sont difficiles à réaliser.
- Analyse des formes des raies de résonance: Si une interaction n'est pas parfaitement moyennée par la rotation à l'angle magique [17] ou si l'angle de rotation n'est pas parfaitement réglé, les raies de résonance et les bandes de rotation auront une certaine largeur et un aspect caractéristique fonction des divers paramètres d'anisotropies.
- Analyse de l'intensité des bandes de rotation: L'intensité des bandes de rotations est une fonction complexe de tous les paramètres d'anisotropie possibles. Pour l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique Herzfeld et Berger [18] ont développés une

méthode d'interpolation graphique simple permettant de déterminer l'anisotropie et l'asymétrie de CSA à partir de l'intensité de quelques bandes de rotation.

De ces trois techniques, seule l'analyse de formes de raies semble inapplicable, à priori, aux spectres obtenues lors d'expériences de double rotation. L'acquisition des paramètres d'anisotropie quadrupolaire à partir de l'analyse des moments est difficile tant d'un point de vue théorique, que pratique. La seule technique pouvant permettre la détermination des paramètres d'anisotropie dans une expérience de double rotation semble donc l'analyse de l'intensité des bandes de rotation. Dans le but de disposer d'une méthode d'analyse tant qualitative que quantitative des spectres de double rotation, nous avons étudier l'influence des interactions anisotropes et de divers aspects expérimentaux sur l'intensité des bandes de rotation.

II ASPECTS THEORIQUES

A Calcul théorique du signal et du spectre en double rotation

1 Référentiels

La description d'une expérience de double rotation consiste en premier lieu à exprimer les interactions en y apportant la dépendance temporelle caractéristique de cette expérience. Si l'on considère une seule interaction λ, 3 changements de référentiels permettent de passer du référentiel d'axes propres de λ, au référentiel d'observation, par le biais de deux repères liés au rotor interne et au rotor externe. Ces différents référentiels sont repérés l'un par rapport à l'autre par 3 angles d'Euler (figure 2).

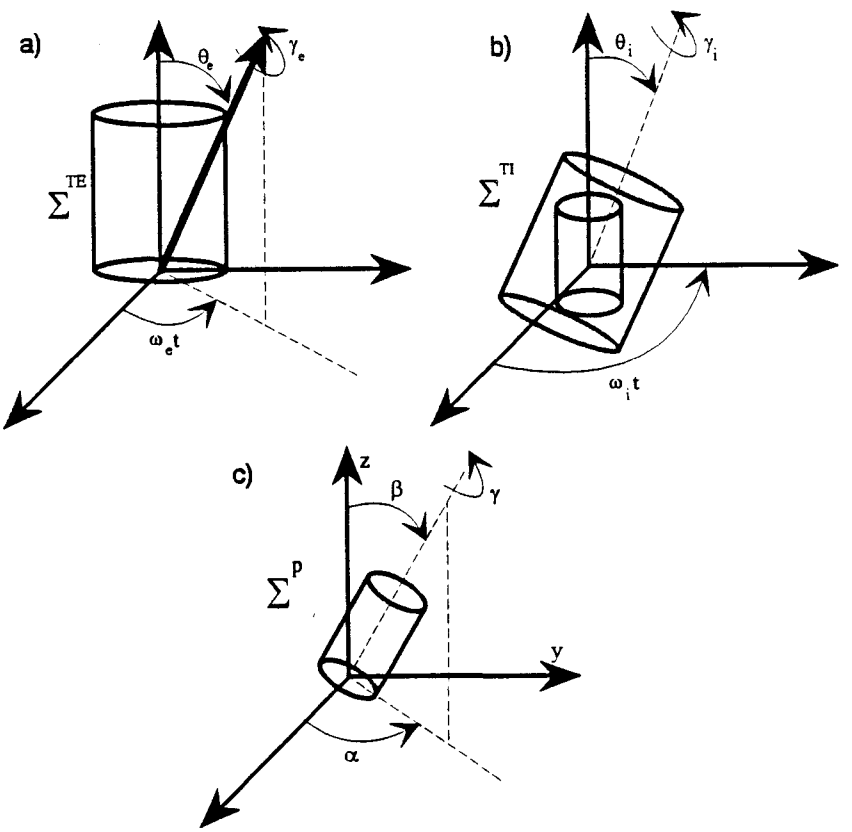


Figure 2 : Les différents angles d'Euler utilisés pour la description de l'expérience de double rotation. a) Référentiel du rotor externe. b) Référentiel du rotor interne. c) Référentiel d'axes principaux de l'interaction λ.

De manière générale, les angles d'Euler (α,β,γ) repèrent un référentiel d'arrivée dans un référentiel de départ, et permettent d'exprimer simplement un élément $(V_k^{\lambda n})^A$ du tenseur sphérique irréductibles $V^{\lambda n}$, dans le référentiel d'arrivée, en fonction des éléments du tenseur $(V^{\lambda n})^D$ dans le référentiel de départ. Dans le choix de conventions de Mehring [19], on a

$$(V_k^{\lambda n})^A = \sum_{l=-n}^{n} D_{lk}^n(\alpha^\lambda,\beta^\lambda,\gamma^\lambda)\,(V_l^{\lambda n})^D = \sum_{l=-n}^{n} e^{-il\alpha^\lambda} d_{lk}^n(\beta^\lambda) e^{-ik\gamma^\lambda} (V_l^{\lambda n})^D \qquad (5)$$

Les fonctions $D_{lk}^n(\alpha^\lambda,\beta^\lambda,\gamma^\lambda)$ sont les éléments de matrice de Wigner de rang n, et les fonctions $d_{lk}^n(\beta^\lambda)$ les éléments de matrice de Wigner réduits. L'expression dans le référentiel d'observation des éléments du tenseur $V^{\lambda n}$, en fonction de ses valeurs propres $v_r^{\lambda n}$, dans une expérience de double rotation, fait simplement appel à une suite de changement de référentiel successifs.

$$(V_k^{\lambda n})^{obs} = \sum_{p=-n}^{n}\sum_{q=-n}^{n}\sum_{r=-n}^{n} D_{pk}^n(\omega_e t,\theta_e,\gamma_e) D_{qp}^n(\omega_i t,\theta_i,\gamma_i) D_{rq}^n(\alpha^\lambda,\beta^\lambda,\gamma^\lambda) v_r^{\lambda n} \qquad (6)$$

$$= \sum_{p=-n}^{n}\sum_{q=-n}^{n}\sum_{r=-n}^{n} \exp(-i(p(\omega_e t+\gamma_i)+q(\omega_i t+\gamma^\lambda)) d_{pk}^n(\theta_e) d_{qp}^n(\theta_i) d_{rq}^n(\beta^\lambda) \exp(-i(k\gamma_e+r\alpha^\lambda)) v_r^{\lambda n}$$

La combinaison de deux angles fonction du temps, $\omega_e t$ et $\omega_i t$ donne à l'élément de tenseur $(V_k^{\lambda n})^{obs}$ une dépendance temporelle complexe. Les angles d'Euler indépendants du temps sont de natures différentes :

- Les angles θ_e et θ_i sont fixés par la géométrie de la sonde. Dans la pratique ces angles sont tels que θ_i = 30.555° et θ_e= 54.736°, d'autres combinaisons d'angles de rotations peuvent être envisager (θ_i = 70.12°, θ_e= 54.736° par exemple), mais la configuration de rotor tels que θ_i = 30.555° et θ_e= 54.736° offre le meilleur facteur de remplissage et la meilleure sensibilité [20].
- Les angles α^λ, β^λ, γ^λ représentent l'orientation du référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire dans le référentiel du rotor interne, lors d'expériences réalisées sur un échantillon non monocristallin, il y a une pondération sur ces angles.

- L'angle γ_i est lié à l'orientation du rotor interne dans le rotor externe à l'instant t = 0 (figure 3), ce temps t = 0, sera pris comme l'origine du FID. L'angle γ_i varie de manière aléatoire lors d'accumulations multiples, mais il peut aussi être contrôlé pour prendre toutes valeurs désirées par l'expérimentateur grâce à un dispositif de synchronisation des impulsions et de la rotation du rotor externe.

- L'angle γ_e n'a quand à lui aucune influence dans les applications qui nous intéresserons, ou les éléments de tenseur sont toujours d'ordre 0, ($V_0^{\lambda n}$).

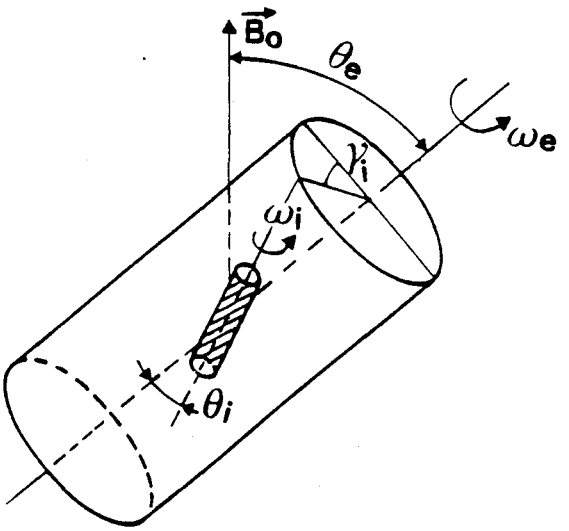


Figure 3 : Angles d'Euler liés aux rotations.

Dans une expérience sur monocristal ou sur un échantillon orienté et quelque soit le type d'expériences, statique, rotation à l'angle magique, ou double rotation, il serait nécessaire d'introduire un référentiel intermédiaire, lié aux axes cristallographiques, entre le référentiel d'axes propres et le référentiel d'observation. Le spectre obtenue sur monocristal permet ainsi d'accéder à une information structurale très importante, l'orientation du référentiel d'axes propres d'une interaction par rapport au repère cristallin ou aux liaisons chimiques au sein de la molécule.

Lorsque l'échantillon ne se prête pas à ce type d'expériences, ce qui est généralement le cas, l'information sur l'orientation relative des interactions par rapport aux axes cristallographiques ou moléculaires est perdue.

Une situation complexe est souvent rencontrée dans la pratique, l'existence simultanée pour un noyau de plusieurs interactions anisotropes de même ordre de grandeur. Les référentiels d'axes propres d'interactions d'origines physiques différentes n'ont pas à priori à être orientés de la même manière par rapport à un référentiel extérieur. Pour décrire cette situation il est utile d'exprimer l'orientation des référentiels d'axes propres des différentes interactions par rapport à celui d'une interaction particulière. La présence simultanée pour une espèce de noyaux de plusieurs interaction anisotropes, dipolaire, scalaire, de déplacement chimique, quadrupolaire,..., se manifeste par des formes de raies caractéristiques, qui dans les cas favorables permettent de préciser l'orientation relative des référentiels d'axes propres [21]. Dans le cadre des expériences de double rotation, nous avons choisis de prendre comme référentiel principal le référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire. Outre cette interaction nous avons aussi étudié l'interaction de déplacement chimique, qui sera donc exprimé dans le référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire au prix d'un changement de référentiel supplémentaire.

2 Interactions

α Interaction de déplacement chimique

L'anisotropie de déplacement chimique est moyennée par la rotation à l'angle magique ou par la double rotation. Cependant dans la situation ou cette anisotropie exprimée en fréquences ne serait pas faible devant les vitesses de rotations, elle contribuera à l'intensité des bandes de rotation. L'Hamiltonien de l'interaction de déplacement chimique est

$$H^{csa} = \omega_0(V_0^{0\ csa} + \sqrt{\frac{2}{3}} V_0^{2\ csa}) I_z \qquad (8)$$

Dans le référentiel d'observation le tenseur $V^{2,csa}$ est dépendant du temps, et s'exprime en fonction des paramètres d'anisotropie $\Delta\sigma$, d'asymétrie η_σ, et des angles d'Euler $(\alpha_\sigma,\beta_\sigma,\gamma_\sigma)$, (α,β,γ), $(\omega_i t,\theta_i,\gamma_i)$, et $(\omega_e t,\theta_e,0)$.

$$V_0^{2\,csa}(t) = \sum_{p=-2}^{2}\sum_{q=-2}^{2}\sum_{r=-2}^{2}\sum_{s=-2}^{2} D_{p0}^{2}(\omega_e t,\theta_e,\gamma_e) D_{qp}^{2}(\omega_i t,\theta_i,\gamma_i) D_{rq}^{2}(\alpha,\beta,\gamma) D_{sr}^{2}(\alpha_\sigma,\beta_\sigma,\gamma_\sigma) v_s^{2\,csa}$$

$$= \sum_{p=-2}^{2}\sum_{q=-2}^{2}\sum_{r=-2}^{2}\sum_{s=-2}^{2} \exp\{-i(p(\omega_e t+\gamma_i)+q(\omega_i t+\gamma))\} d_{p0}^{2}(\theta_e) d_{qp}^{2}(\theta_i) d_{rq}^{2}(\beta) d_{sr}^{2}(\beta_\sigma) \exp\{-i(r(\alpha+\gamma_\sigma)+s\alpha_\sigma)\} v_s^{2\,csa} \qquad (9)$$

Les éléments $v^{n,csa}$ sont définis par

$$v_0^{2\,csa} = \sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\sigma \qquad v_{\pm1}^{2\,csa} = 0$$
$$v_{\pm2}^{2\,csa} = \Delta\sigma\,\eta_\sigma/3 \qquad v_0^{0\,csa} = \delta_{iso}^{csa} \qquad (10)$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de

$$V_0^{2\,csa}(t) = \sum_{l=0}^{2}\sum_{m=-2}^{2} \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) A_\sigma^{lm} + \sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) B_\sigma^{lm} \qquad (11)$$

Les coefficients A_σ et B_σ (au nombre de 30), de cette équation ont une expression analytique complexe, dont le développement est reporté à l'annexe A de ce chapitre. En fait, nous n'avons pas essayer d'obtenir analytiquement tous ces coefficients comme cela était généralement le cas pour l'analyse théorique des expériences de rotation à l'angle magique, mais seulement leurs expressions sous la forme de sommes, fonction des paramètres $\Delta\sigma$, η_σ, α_σ, β_σ, γ_σ, α, β, θ_e et θ_i. Les propriétés de symétrie des éléments de matrice de Wigner permettent de démontrer que ces coefficients sont réels, et que quelques simplifications peuvent se présenter:

- Si le paramètre d'asymétrie de CSA est nul, les coefficients A_σ et B_σ sont indépendants de l'angle α_σ.
- Si le paramètre d'asymétrie quadrupolaire est nul, les coefficients A_σ et B_σ sont indépendants de l'angle α.

β Interaction quadrupolaire au premier ordre

Les transitions latérales ((m,m-1), m ≠ 1/2) d'un noyau quadrupolaire sont soumises à l'interaction quadrupolaire au premier ordre dont l'Hamiltonien représentatif est

$$H^{Q1} = \frac{C_q}{4I(2I-1)\sqrt{6}} V_0^Q[3I_z^2 - I(I+1)] \tag{12}$$

Cette interaction est caractérisée par deux paramètres, la constante quadrupolaire C_q et un paramètre d'asymétrie η. Les valeurs propres de V^Q sont

$$v_0^Q = \sqrt{6} \qquad v_{\pm1}^Q = 0$$
$$v_{\pm2}^Q = \eta \tag{13}$$

Lors d'une expérience de double rotation le tenseur acquièrt une dépendance temporelle de la forme

$$V_0^Q(t) = \sum_{p=-2}^{2}\sum_{q=-2}^{2}\sum_{r=-2}^{2} D_{p0}^2(\omega_e t,\theta_e,\gamma_e)D_{qp}^2(\omega_i t,\theta_i,\gamma_i)D_{rq}^2(\alpha,\beta,\gamma)v_r^Q \tag{14}$$
$$= \sum_{p=-2}^{2}\sum_{q=-2}^{2}\sum_{r=-2}^{2} \exp\{-i(p(\omega_e t+\gamma_i)+q(\omega_i t+\gamma))\}d_{p0}^2(\theta_e)d_{qp}^2(\theta_i)d_{rq}^2(\beta)\exp\{-ir\alpha\}v_r^Q$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de

$$V_0^Q(t) = \sum_{l=0}^{2}\sum_{m=-2}^{2} \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma)A_{Q1}^{lm} + \sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma)B_{Q1}^{lm} \tag{15}$$

Les coefficients A_{Q1} et B_{Q1} sont développés dans l'annexe A. Des remarques similaires au cas précédents peuvent être émises

- Les coefficients A_{Q1}^{lm} et B_{Q1}^{lm} sont réels.
- Tous les coefficients du type B_{Q1}^{l0} sont nuls.
- Si l'angle θ_e est égal à l'angle magique les coefficients A_{Q1}^{0m} et B_{Q1}^{0m} sont égaux à zéro.

- Si le paramètre d'asymétrie quadrupolaire est nul, les coefficients A_{Q1} et B_{Q1} sont indépendants de l'angle α.

δ) Interaction quadrupolaire au second ordre

L'interaction quadrupolaire au second ordre est représentée par un opérateur Hamiltonien ou les tenseurs de rang 2 de variable d'espace sont multipliés entre eux. Ce produit de tenseur peut être développé en une somme de tenseurs de rang 0, 2 et 4. Ce développement est important pour la compréhension des expériences de double rotation ou de réorientation dynamique, cependant pour ce qui est de l'étude de l'interaction quadrupolaire en double rotation nous avons préférés utiliser la forme non développée de l'Hamiltonien quadrupolaire au deuxième ordre (partie séculaire de la formule 84, chapitre I)

$$H^{Q2} = -\frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 \{V^Q_{-1}V^Q_1 I_z[2I(I+1) - 4I_z^2 - \frac{1}{2}] + \frac{1}{2}V^Q_{-2}V^Q_2 I_z[2I(I+1) - 2I_z^2 - 1]\} \qquad (16)$$

Dans une expérience de double rotation cet opérateur Hamiltonien est modulé temporellement par le biais des tenseurs $V^Q_{-k}(t)V^Q_k(t)$ qui peuvent s'exprimer comme

$$V^Q_{-k}(t)V^Q_k(t) = \sum_{l=0}^{4}\sum_{m=-4}^{4} \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma)A^{lm}_k + \sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma)B^{lm}_k \qquad (17)$$

Les coefficients A^{lm}_k et B^{lm}_k de cette expression sont des fonctions des paramètres quadrupolaires, et des angles α, β, θ_e et θ_i. Les remarques concernant les coefficients précédents sont toujours justifiées:

- Les coefficients A^{lm}_k et B^{lm}_k sont réels.
- Les coefficients B^{l0}_k sont nuls pour toutes valeurs des angles α, β, θ_e et θ_i.
- Si le paramètre d'asymétrie est nul les coefficients A^{lm}_k et B^{lm}_k sont indépendants de l'angle α.

3 Signal et spectre

La seule définition des Hamiltoniens d'interaction ne permet pas de décrire tous les phénomènes associés à l'expérience de double rotation. Il est nécessaire maintenant de réaliser le calcul de l'évolution de l'opérateur densité ou du moins de l'évolution des termes observables I_x et I_y. Le calcul analytique du signal temporel ne peut être poursuivi que dans une seule situation, l'évolution libre sous l'action d'interactions séculaires. Dans toutes autres situations, en particulier l'évolution pendant les périodes d'impulsions radiofréquence, la seule solution semble le recours au calcul numérique.

Dans l'hypothèse d'une impulsion parfaite ayant amenée l'opérateur densité selon $-I_y$ à l'instant initial, la contribution d'un cristallite au signal d'induction libre observé en quadrature de phase décrite par le signal S(t) tel que [22]

$$S(t) = \langle I_- \rangle(t) = Tr\{\rho(t)\,(I_-)^+\} = \sum_{m=-I+1}^{I} p_m \exp\{i\phi_m(t)\} \qquad (18)$$

où

$$\phi_m(t) = \int_0^t \{\langle m-1|\, H(t')\, |m-1\rangle - \langle m|\, H(t')\, |m\rangle\}\, dt' \qquad (19)$$

$$p_m = |\langle m|\, I_-\, |m-1\rangle|^2 = I(I+1)-m(m-1)$$

Chaque transition m-1 $\rightarrow$ m est la source d'un signal dont la phase est $\phi_m(t)$ et l'amplitude p_m. L'Hamiltonien H regroupe les interactions, CSA, quadrupolaire au premier ordre et au deuxième ordre. Pour simplifier les notations, nous allons étudié en premier lieu le signal s(t) de la transition centrale seule, avant de préciser ultérieurement ce que l'on peut attendre des transitions latérales.

La différence entre les niveaux d'énergie de la transition $\langle -\frac{1}{2}|H|-\frac{1}{2}\rangle - \langle \frac{1}{2}|H|\frac{1}{2}\rangle$ est égale à

$$\omega(t) = \frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 (I^2 - \tfrac{3}{4})(2V_{-1}^Q(t)V_1^Q(t) + V_{-2}^Q(t)V_2^Q(t)) + \omega_0\left(V_0^{0\,csa} + \sqrt{\tfrac{2}{3}}\,V_0^{2\,csa}(t)\right) \qquad (20)$$

Cette équation peut être réécrite en faisant apparaître explicitement la dépendance temporelle des fonctions V(t)

$$\omega(t) = \delta + \sum_{\substack{l=0 \\ l,m\neq 0,0}}^{4} \sum_{m=-4}^{4} A^{lm}\cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) + B^{lm}\sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) \qquad (21)$$

où

$$\delta = \omega_0 V_0^{0\,csa} + \frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 (I^2 - \frac{3}{4})(2A_1^{00}+A_2^{00}) = \delta_{iso}^{csa} + \delta^{quad}$$

$$A^{lm} = \omega_0\sqrt{\frac{2}{3}}\, A_\sigma^{lm} + \frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 (I^2 - \frac{3}{4})(2A_1^{lm} + A_2^{lm}) \qquad (22)$$

$$B^{lm} = \omega_0\sqrt{\frac{2}{3}}\, B_\sigma^{lm} + \frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 (I^2 - \frac{3}{4})(2B_1^{lm} + B_2^{lm})$$

Le déplacement quadrupolaire induit δ^{quad} n'est égal au déplacement quadrupolaire induit isotrope δ_{iso}^{quad} que si les deux angles de rotation θ_e et θ_i sont parfaitement réglés. Si ces angles ne sont pas parfaitement réglés les coefficients A_1^{00}, A_2^{00} sont des fonctions des angles (α, β).

L'intégrale de 0 à t de $\omega(t)$ représente la phase $\phi(t)$ du signal de la transition centrale

$$\phi(t) = \delta t + \sum_{\substack{l=0 \\ l,m\neq 0,0}}^{4} \sum_{m=-4}^{4} \tilde{A}^{lm}\{\sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i + m\gamma) - \sin(l\gamma_i + m\gamma)\} +$$

$$\tilde{B}^{lm}\{\cos(l\gamma_i + m\gamma) - \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i + m\gamma)\} \qquad (23)$$

où

$$\tilde{A}^{lm} = \frac{A^{lm}}{l\omega_e+m\omega_i} \qquad \tilde{B}^{lm} = \frac{B^{lm}}{l\omega_e+m\omega_i} \qquad (24)$$

L'intégrale de $\omega(t)$ ne donne l'expression 23, qu'à la seule condition qu'il n'y ait aucun terme vérifiant $l\omega_e+m\omega_i = 0$ dans l'expression 21[20, 33]. Si les vitesses de rotation ω_e, ω_i sont telles qu'une telle occurence puisse se présenter il faudrait ajouter à la partie indépendante du temps δ, le coefficient $\{A^{lm}\cos(l\gamma_i+m\gamma)+B^{lm}\sin(l\gamma_i+m\gamma)\}t$. Ce terme est anisotrope et pourrait être responsable d'un trés grand élargissement des raies de résonance. Dans la pratique cependant la géométrie des sondes DOR est telle, que le rapport des vitesses interne et externe

est toujours supérieur à 5, ce phénomène n'a donc semble t'il jamais été observé expérimentalement.

α Périodicité du signal et emplacement des bandes de rotations

L'expression 23 suffit à priori pour calculer le signal d'induction libre de la transition centrale. Cependant le calcul direct (Annexe B) du signal à partir de cette équation est une tâche assez longue lorsqu'il est nécessaire de réaliser une moyenne de ce signal sur les angles d'Euler α, β, γ, et γ_i. De plus l'expression de s(t) n'offre pas immédiatement d'informations sur l'emplacement, l'intensité et la phase des bandes de rotation d'un spectre de double rotation.

En vue d'obtenir des informations tant qualitative que quantitative sur les spectres de double rotation nous allons poursuivre le calcul théorique de l'intensité des bandes de rotation. La première étape de ce calcul consiste à déterminer la périodicité du signal temporel en DOR.

Lors d'une expérience de simple rotation, le terme de phase φ(t) s'écrit généralement sous une forme telle que

$$\phi(t) = \delta t + \sum_{m=1} \tilde{A}^m\{\sin(m\omega_r t + m\gamma) - \sin(m\gamma)\} + \tilde{B}^m\{\cos(m\gamma) - \cos(m\omega_r t + m\gamma)\} \qquad (25)$$

La partie dépendante de la vitesse de rotation de la phase φ(t) est une fonction périodique dans le temps, dont la période est simplement $T_r = \frac{1}{\omega_r}$. La transformée de Fourier de $\exp\{i\phi(t)\}$ est alors une série de raies de résonance centrées en δ et séparées de ω_r.

Dans une expérience de double rotation le signal est modulé par deux fréquences ω_e et ω_i. Si les fréquences ω_e et ω_i sont des quantités rationnelles $\omega_e = \frac{N_e}{D_e}$, $\omega_i = \frac{N_i}{D_i}$ (N et D sont des nombres entiers), on montre mathématiquement que la période de la phase φ(t) (éq.23) est définit par

$$T_c = \frac{PPCM(D_e, D_i)}{PGCD(N_e, N_i)} \qquad (26)$$

Cette expression peut être simplifiée si l'on considère que la fréquence de rotation interne est telle que $\omega_i = \frac{N_i}{D_i}\omega_e$ (dans la pratique $\frac{N_i}{D_i}>1$), la période est alors

$$T_c = \frac{1}{\omega_e} D_i \qquad (27)$$

Quelques exemples permettent d'apprécier les implications de cette équation:

- Si les fréquences sont proportionnelles $\omega_i = k\omega_e$ (k entier, $D_i = 1$) la périodicité du signal n'est pas affectée par la rotation interne.
- Si les fréquences ne sont pas proportionnelles, on peut définir une fréquence $\omega_c = 1/T_c$ qui est la fréquence caractéristique du signal, par exemple si:

$\omega_e = 1000$ Hz, $\omega_i = 5500$ Hz $\rightarrow \omega_c = 500$ Hz

$\omega_e = 1000$ Hz, $\omega_i = 5250$ Hz $\rightarrow \omega_c = 250$ Hz

$\omega_e = 1000$ Hz, $\omega_i = 5001$ Hz $\rightarrow \omega_c = 1$ Hz

Ces exemples montrent que la période du signal peut être très longue par rapport aux périodes associées aux deux fréquences de rotation interne et externe, de plus cette période fluctue beaucoup pour de faibles variations relatives de ω_i où ω_e.

Dans les expériences de simple rotation l'expression théorique de la transformée de Fourier du signal temporel peut être obtenue à l'aide des fonctions de Bessel de première espèce [18] qui vérifient:

$$\exp\{i\, z \sin(\phi)\} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\{ik\phi\}\, J_k(z) \qquad (28)$$

$$\exp\{i\, z \cos(\phi)\} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} i^k \exp\{ik\phi\}\, J_k(z)$$

Si ces relations sont appliquées au signal d'une expérience de double rotation, on montre que

$$s(t) = \exp\{i\,\phi(t)\} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k(\tilde{A}^{10}) \ldots \sum_{l=-\infty}^{\infty} J_l(\tilde{A}^{rs}) \ldots \sum_{p=-\infty}^{\infty} J_p(\tilde{B}^{r's'}) \ldots \sum_{k'=-\infty}^{\infty} J_{k'}(\tilde{B}^{44})$$

$$\exp\{i(\delta t + \omega_e t(k+\ldots lr+pr'+\ldots+4k') + \omega_i t(\ldots+ls+ps'+4k') +$$

$$\text{(termes indépendants du temps}(\gamma, \gamma_i))\ \} \qquad (29)$$

En regroupant les termes dépendant du temps, ce signal peut être réécrit sous une forme plus explicite

$$s(t) = \exp\{i\delta t\} \sum_{N=-\infty}^{\infty} a_N \exp\{iN\omega_c t\} \qquad (30.a)$$

où

$$s(t) = \exp\{i\delta t\} \sum_{K,L=-\infty}^{\infty} a_{K,L} \exp\{i(K\omega_e + L\omega_i)t\} \qquad (30.b)$$

Ces équations montrent que la transformée de Fourier du signal s(t) est un spectre g(ω) constitué d'une raie centrale située en $\omega = \omega_0 + \delta$, entourée de bandes de rotation séparées les unes des autres de ω_c. Les coefficients a_N représentant l'intensité la bande de rotation située en $K\omega_c$ sont des nombres complexe, fonctions des paramètres d'anisotropie, des vitesses de rotations, et des angles d'Euler α, β, γ, γ_i, θ_i et θ_e.

Les bandes de rotations peuvent être repérées de deux manières, soit à l'aide d'un seul indice N, les bandes de rotation étant situées tous les $N\omega_c$ autour de δ_{iso}, soit par un double indice K L, les bandes de rotation étant alors situées tous les $K\omega_e + L\omega_i$. De ces deux systèmes de repérage des bandes de rotation nous utiliserons le second qui ne fait pas apparaître explicitement la fréquence ω_c.

β <u>Influence des différents angles d'Euler</u>

Le calcul de l'intensité des bandes de rotation à partir des formules 30 n'est pas possible pratiquement, cependant ces formules permettent de discerner le rôle des différents angles d'Euler α, β, γ et γ_i. Pour illustrer l'influence de ces angles d'Euler nous avons simuler une série

de spectres de monocristaux en faisant varier chacun de ces paramètres (figures 4 et 5). Les paramètres de simulations sont en dehors de spécifications contraires:

- Paramètres quadrupolaires du sodium ^{23}Na dans le sulfate de sodium Na_2SO_4, C_q=2.6MHz, η_Q=0.6, et ν_0=79.388MHz, et absence d'anisotropie de déplacement chimique.
- Les angles d'Euler ont pour valeurs initiales $\alpha = 25°$, $\beta = 35°$, $\gamma = 120°$, $\gamma_i = 40°$.
- Les vitesses de rotations sont de 1.000 kHz pour le rotor externe et 5.250 kHz pour le rotor interne.
- Les angles de rotation θ_e et θ_i sont supposés parfaitement réglés. Sur les spectres, la fréquence égale à zéro repère la raie centrale.
- Le FID calculé est multiplié par une exponentielle décroissante avant de subir une transformée de Fourier, cette multiplication est responsable d'un élargissement gaussien des raies de résonance de 50Hz à mi-hauteur.

Les différentes simulations des figures 4 et 5 permettent d'établir plusieurs constatations:

- Les bandes de rotations sont situées tous les 250Hz, cette fréquence de 250Hz étant bien la fréquence caractéristique du signal de double rotation.
- Les bandes de rotations d'intensité les plus importantes sont celles situées en $\pm N\omega_e$ et en $\pm\omega_i \pm N'\omega_e$ (N, N' variant de 0 à ≈ 4).
- Les variations des divers angles d'Euler se manifestent par deux effets, modification de l'intensité et modification de la phase des bandes de rotations. L'examen des spectres simulés permet de préciser que des variations dans les angles α et β n'agissent que sur l'intensité des bandes de rotation, inversement des variations des angles γ et γ_i n'entraînent que des modifications dans la phase des bandes de rotations.
- Les spectres sont beaucoup plus sensibles aux variations de l'angle β que de l'angle α.
- Les spectres moyennés sur les variations de α ou β sont composés de raies qui sont un mélange d'absorption et de dispersion.

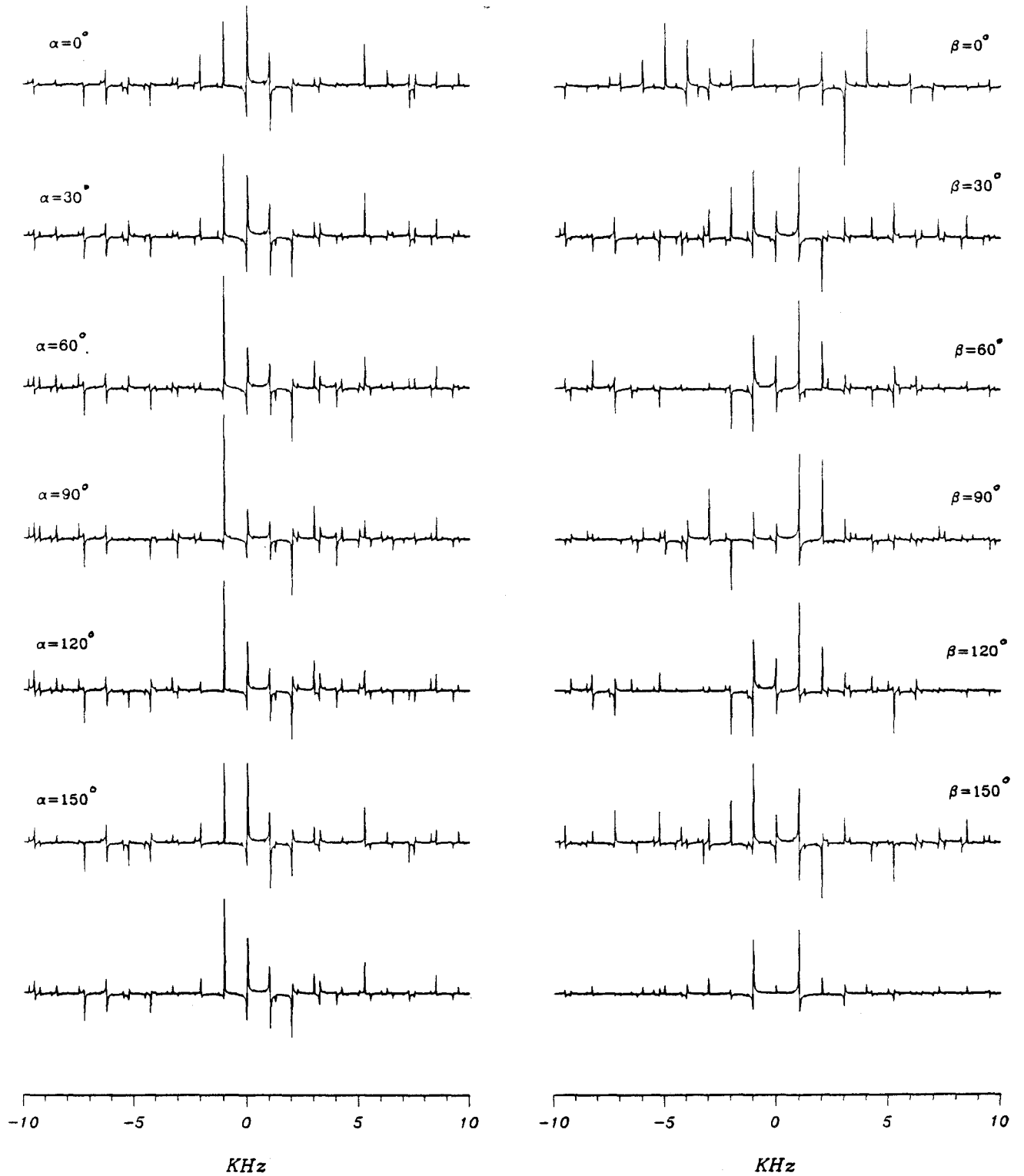


Figure 4 : Influence des angles α et β, les spectres inférieurs sont les moyennes sur α et sur β.

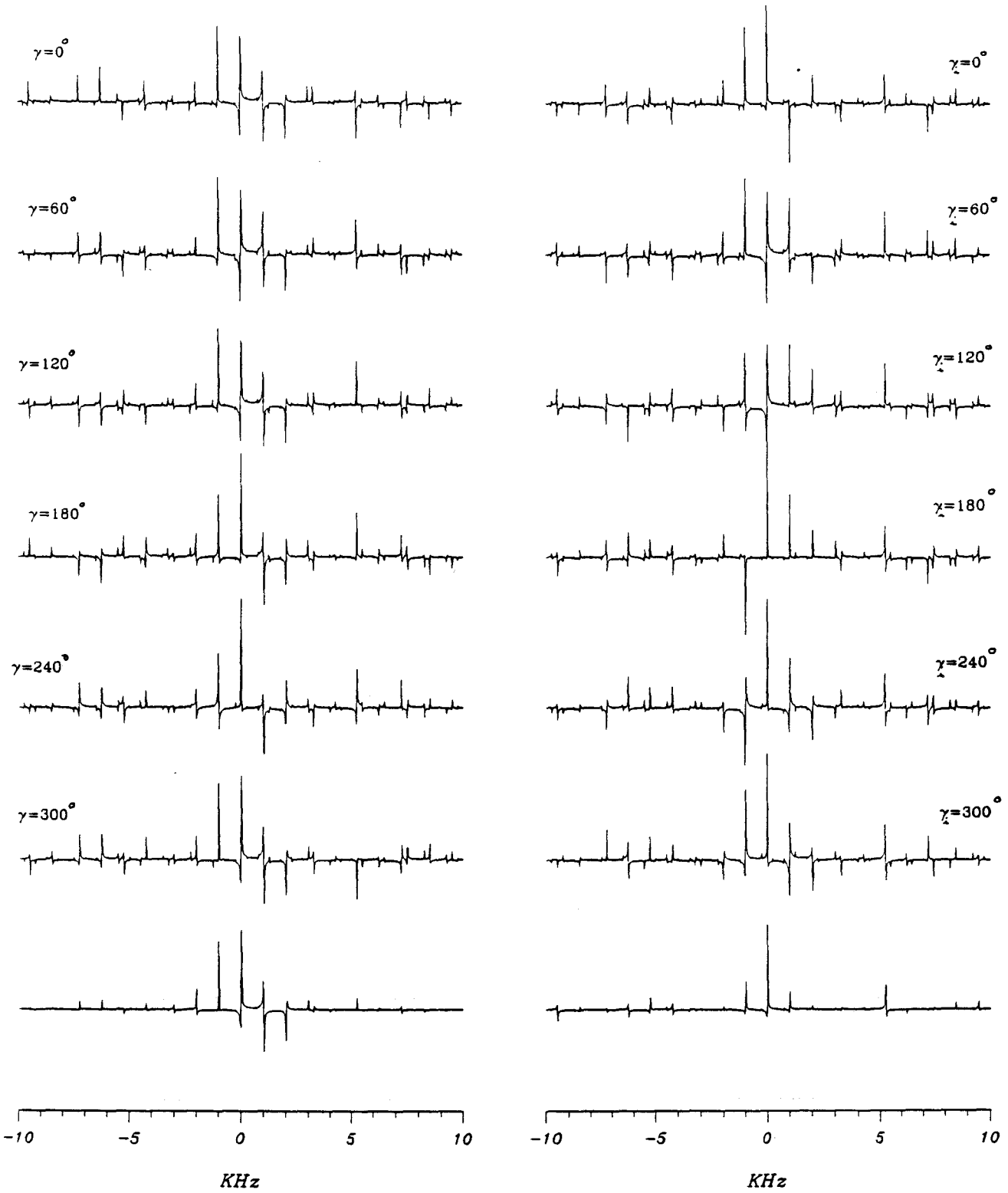


Figure 5 : Influence des angles γ et γ_i, les spectres inférieurs sont les moyennes sur γ et sur γ_i.

- L'influence de l'angle γ est importante sur la phase de la raie centrale et des bandes de rotations en $\pm N\omega_i$. Par contre l'angle γ_i est déterminant dans la phase de toutes les bandes de rotations sauf celles en $\pm N\omega_i$. Il est visible sur les spectres moyennés sur γ et γ_i que les variations de phases entraînent une très nette atténuation du caractère dispersif des bandes de rotations.

Les simulations précédentes permettent de comprendre l'effet de l'expérience de double rotation sur des monocristaux. Dans la pratique les expériences sont généralement réalisées sur des échantillons non monocristallin et il faut analyser des spectres issus d'une pondération sur toutes les orientations possibles des angles d'Euler α β et γ. Si les expériences de double rotation sont réalisées sans synchronisation les unes par rapport aux autres, l'angle γ_i a une valeur aléatoire pour chaque FID accumulé. Dans ce type d'expériences non synchronisées, la pondération sur l'angle γ_i n'est assurée que par le nombre de spectres accumulés. L'angle γ_i peut néanmoins être facilement contrôlé expérimentalement pour ne prendre que certaines valeurs prédéterminées.

Les simulations de spectres de monocristaux permettent de prévoir l'aspect de spectres effectués sur des échantillons de poudre pour les différents types d'expériences, synchronisées où non.

En premier lieu, la phase des bandes de rotation étant déterminée en priorité par l'angle γ_i, les spectres issus d'expériences réalisées à γ_i constant seront constitués de raies de résonance de phase variable. Les spectres pondérés sur quelques orientations de γ et γ_i semblent atténuer fortement le caractère dispersif des bandes de rotation. Le caractère dispersif des bandes de rotation peut aussi être fortement atténué lorsque l'on considère la somme de deux spectres de monocristaux repérés par les angles d'Euler (α, β, γ, γ_i) et ($-\alpha$, β, $-\gamma$, $-\gamma_i$) (figure 6). Le spectre 6.b nous assure en fait que pour un échantillon de poudre dans une expérience composée de nombreuses accumulations non synchronisées, le spectre devrait être purement d'absorption. Il est par contre difficile de prédire si l'intensité des bandes de rotation sera toujours positives à partir des simulations précédentes.

Les spectres 6.c et 6.d, sont la somme de deux spectres réalisés à $\gamma_i = 0°$ et $\gamma_i = 180°$, et montre l'effet de la synchronisation sur les bandes de rotations.

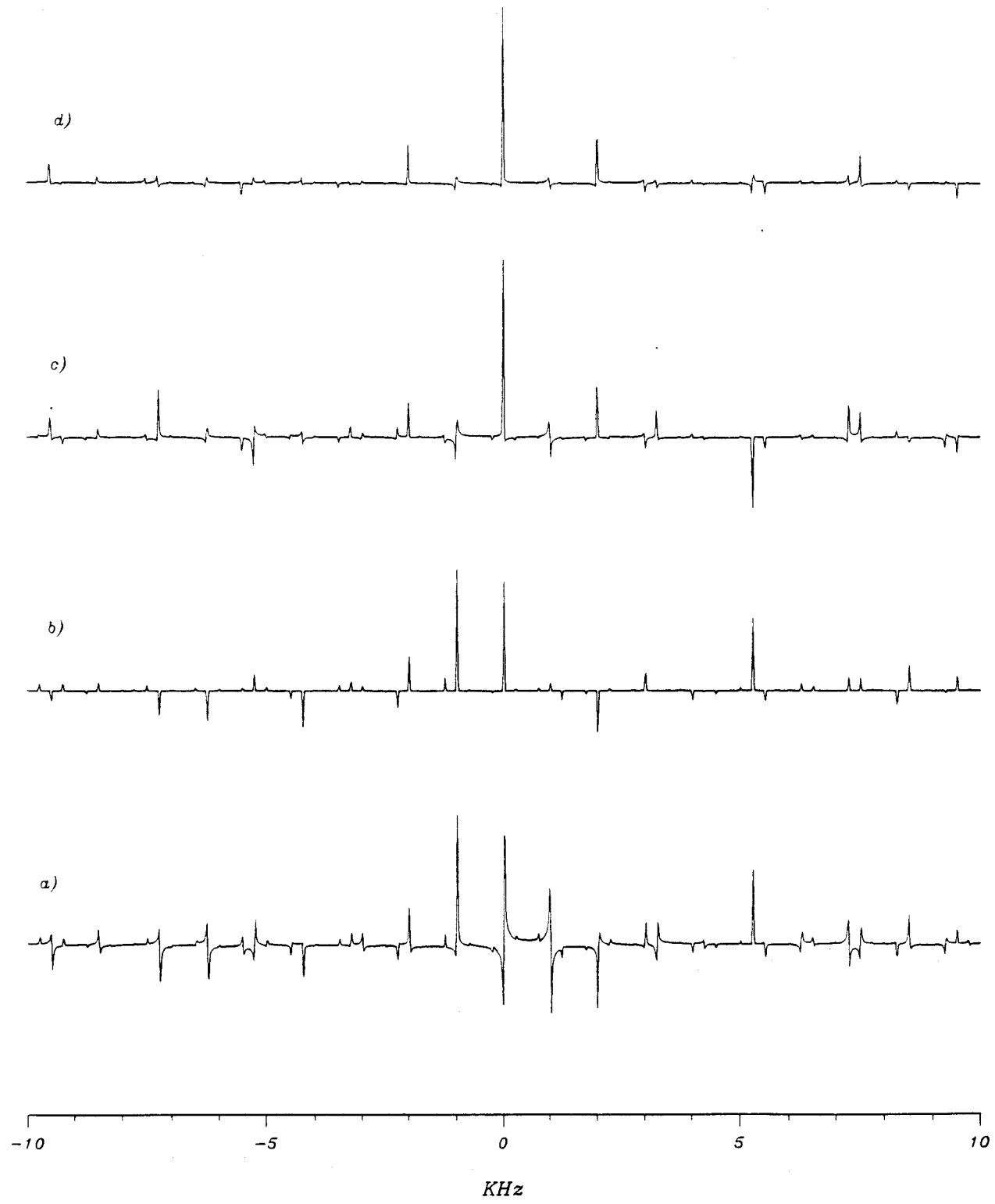


Figure 6 : a) $(\alpha, \beta, \gamma, \gamma_i) = (25°, 35°, 120°, 40°)$. b) $(\alpha, \beta, \gamma, \gamma_i) + (-\alpha, \beta, -\gamma, -\gamma_i)$.

c) $(\alpha, \beta, 0°, 0°) + (\alpha, \beta, 180°, 0°)$. d) $(\alpha, \beta, 0°, 0°)+(\alpha, \beta, 0°, 180°)+(\alpha, \beta, 180°, 0°)+(\alpha, \beta, 180°, 180°)$.

Dans le spectre 6.c la raie centrale et les premières bandes de rotations en $\pm 2n\omega_e$ sont apparemment d'absorption et d'intensité positive, par contre les bandes de rotation en $\pm(2n+1)\omega_e$ ne présentent quasiment que de la dispersion. Une légère pondération sur l'angle γ (fig 6.c) montre que les bandes de rotations en $\pm(2n+1)\omega_e$ s'atténue fortement par rapport à la raie centrale où les bandes de rotations en $\pm 2\omega_e$.

Il nous faut souligner pour conclure ces remarques sur l'influence des différents angles que le rôle de l'angle γ est lié à la vitesse du rotor interne et décroît lorsque le rapport entre les vitesses de rotation interne et externe croît.

B Intensité des bandes de rotation

1) Cas général

Le calcul de l'intensité des bandes de rotation des spectres de double rotation peut être mené à partir des techniques développées pour le calcul de l'intensité des bandes de rotations des spectres MAS. Les bases théoriques de ces calculs sont exposées dans plusieurs publications [16, 18, 22, 23]. L'application de certaines démarches, telle l'utilisation des fonctions de Bessel (formule 29) ne mène cependant pas à des solutions utilisables pratiquement.

La méthode la plus simple pour déterminer l'intensité des bandes de rotation en DOR est de suivre la démarche de la référence 23. Nous avons précédemment montré que le signal temporel s(t) de la transition centrale pouvait être développé sous la forme de

$$s(t) = s(t, \gamma, \gamma_i) = \exp\{i\delta t\} \sum_{K,L=-\infty}^{\infty} a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) \exp\{i(K\omega_e + L\omega_i)t\} \qquad (31)$$

Lorsque l'échantillon observé est une poudre et que de nombreuses accumulations ont été réalisées sans synchronisation, le signal observé est le résultat d'une pondération sur les angles $\{\alpha, \beta, \gamma, \gamma_i\}$. Il est utile de réaliser l'intégration du signal s(t) sur les différents angles

d'Euler en deux temps, en considérant d'abord l'intégrale sur les angles γ et γ_i, puis l'intégrale sur les angles α et β.

Soit $\bar{s}(t)$ le résultat de l'intégration de s(t) sur les angles γ et γ_i

$$\bar{s}(t) = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} s(t)d\gamma\, d\gamma_i = \exp\{i\delta t\} \sum_{K,L=-\infty}^{\infty} \bar{a}_{K,L} \exp\{i(K\omega_e + L\omega_i)t\} \qquad (32)$$

$$\bar{a}_{K,L} = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} a_{K,L}(\gamma, \gamma_i)d\gamma\, d\gamma_i$$

Le terme $\bar{a}_{K,L}$ est l'intensité de la bande de rotation située en $K\omega_e + L\omega_i$ par rapport à la raie centrale, cette intensité est encore fonction des angles α et β, mais est moyennée sur les angles γ ,γ_i.

Il est possible de démontrer que les coefficients $\bar{a}_{K,L}$ sont réels et positifs. Cette démonstration est simplement basée sur une propriété de la phase $\phi(t)$ (éq. 23) vis à vis des angles γ et γ_i, en effet cette expression peut être réécrite (si $\delta = 0$)

$$\phi(t) = \phi(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i) = \phi(\omega_i t + \gamma, 0, \omega_e t + \gamma_i, 0) - \phi(\gamma, 0, \gamma_i, 0) \qquad (33)$$

Le signal s(t) est alors

$$s(t) = s(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i) = \exp\{i\,\phi(\omega_i t + \gamma, 0, \omega_e t + \gamma_i, 0)\}\, \exp\{i\,\phi(\gamma, 0, \gamma_i, 0)\}^* \qquad (34)$$

Soit encore

$$s(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i) = s(\omega_i t + \gamma, 0, \omega_e t + \gamma_i, 0)\, s^*(\gamma, 0, \gamma_i, 0) \qquad (35)$$

Si les différents termes de cette dernière équation sont développés en fonction de l'équation 30

$$s(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i) = \sum_{K,L=-\infty}^{\infty} a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) \exp\{i(K\omega_e + L\omega_i)t\} =$$

$$\sum_{K,L=-\infty}^{\infty} \sum_{K',L'=-\infty}^{\infty} a_{K,L}(0,0) a^*_{K',L'}(0,0) \exp\{i((K\omega_e + L\omega_i)t + K\gamma_i - K'\gamma_i + L\gamma - L'\gamma)\} \qquad (36)$$

L'intensité $a_{K,L}(\gamma, \gamma_i)$ de la bande de rotation en $K\omega_e + L\omega_i$ peut donc être réexprimée comme

$$a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) = \sum_{K',L'=-\infty}^{\infty} a_{K,L}(0,0) a^{*}_{K',L'}(0,0) \exp\{i((K-K')\gamma_i + (L-L')\gamma)\} \quad (37)$$

Lorsque $a_{K,L}(\gamma, \gamma_i)$ est exprimé de cette sorte, le calcul de l'intégrale dc $a_{K,L}(\gamma, \gamma_i)$ sur les angles γ et γ_i est immédiat et l'on a

$$\bar{a}_{K,L} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) d\gamma \, d\gamma_i = |a_{K,L}(0,0)|^2 \quad (38)$$

Cette équation montre que le résultat de la moyenne de l'intensité sur les angles γ et γ_i est réel et positif quels que soient les deux autres angles d'Euler α et β, impliquant ainsi que d'une manière générale que l'intensité des bandes de rotation d'un spectre de poudre en DOR ne présentent pas de dispersion et sont toujours d'intensité positive. Ce résultat n'est vrai que si il y a effectivement une pondération efficace sur l'angle γ_i, c'est à dire si de nombreuses accumulations ont été réalisées sans synchronisation.

L'expression 38 est importante d'un point de vue théorique, mais elle est aussi très intéressante pour le calcul numérique puisqu'elle supprime deux intégrales sur quatre dans le calcul de l'intensité des bandes de rotation.

Les coefficients $a_{K,L}$ n'ont pas été explicités jusqu'à présent, et nous allons maintenant établir plus précisément leur formulation. Les équations 30.a ou 30.b sont simplement le développement en une série de Fourier d'une fonction périodique, le signal, dont les coefficients sont les intensités de bandes de rotation a_N ou $a_{K,L}$. A ce titre les coefficients $a_{K,L}$ peuvent être déterminés par une transformée de Fourier inverse du signal, c'est à dire

$$a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) = \frac{\omega_c}{2\pi} \int_{\frac{-\pi}{\omega_c}}^{\frac{\pi}{\omega_c}} \exp\{i(-(K\omega_e + L\omega_i)t + \phi(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i))\} dt \quad (39)$$

L'intensité moyennée sur les angles γ et γ_i est donc

$$\bar{a}_{K,L} = \left(\frac{\omega_c}{2\pi}\right)^2 \left| \int_{\frac{-\pi}{\omega_c}}^{\frac{\pi}{\omega_c}} \exp\{i(-(K\omega_e + L\omega_i)t + \phi(\omega_i t, 0, \omega_e t, 0))\} dt \right|^2 \quad (40)$$

Cette intégrale est assez simple à calculer lorsque ω_c est de l'ordre de ω_e. Par contre si $\omega_c \ll \omega_e$ l'intégrale de la formule 40 doit être évaluée sur un temps très long, posant ainsi un problème pratique de temps de calcul.

Le calcul de l'intensité totale de la bande de rotation nécessite encore l'intégration de $\bar{a}_{K,L}$ sur les angles α et β.

$$I_{K,L} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \bar{a}_{K,L} \sin\beta d\alpha d\beta \qquad (41)$$

Le domaine de variation de l'angle α est à priori de $[0, 2\pi]$, mais il est réduit ici à $[0, \pi]$, car il apparaît que dans les coefficients A^{lm} ou B^{lm} l'angle α est toujours présent sous la forme de $\cos(2\alpha)$ ou $\sin(2\alpha)$. Ceci est du au fait que dans les interactions que nous avons considérées, seules les valeurs propres d'ordre 0 ou 2 des tenseurs de variables d'espace sont non nuls.

L'intégrale sur les angles d'Euler α et β, ne peut être réalisée que numériquement et ce de plusieurs manières différentes [22]. Pour notre part nous avons utilisé la procédure mise au point par Aldermann et Grant [24]. Cette procédure comprend deux aspects, une méthode de sélection des angles α et β, et une méthode d'interpolation du spectre à partir des fréquences et des intensités des raies de résonance des différents cristallites. La méthode d'interpolation n'a pas d'intérêt lorsque les bandes de rotation n'ont pas de largeur intrinsèque ce qui est le cas des bandes de rotation en DOR, et n'a pas à être utilisée dans le cas présent.

Quelques informations générales sur l'intensité des bandes de rotation peuvent encore être déterminées directement à partir des équations 39 et 40. En particulier la formule 39 montre que pour de grandes vitesses de rotation interne et externe, l'intensité tend vers 0, sauf pour la raie centrale dont l'intensité tend vers 1.

$$a_{0,0}(\gamma, \gamma_i) = 1$$

$$\text{si } \omega_e \text{ et } \omega_i \rightarrow \infty \qquad (42)$$

$$a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) = 0$$

Il peut aussi être établi facilement que l'intensité des bandes de rotation tend vers zéro lorsque l'ordre de ces bandes de rotation devient très important

$$\lim_{K,L\to\infty} I_{K,L} = \lim_{K,L\to\infty} a_{K,L}(\gamma, \gamma_i) = 0 \qquad (43)$$

Les notions de vitesse infinie ou d'ordre très grand des bandes de rotation sont relatives à l'anisotropie des interactions. Le critère mathématique permettant de vérifier que les vitesses ω_e et ω_i peuvent être considérées comme infinie où que les indices K et L soient suffisamment grand pour assurer que $I_{K,L} \approx 0$ est simplement que quel que soit le temps $0<t \leq T_c$, on ait

$$(K\omega_e + L\omega_i)t \gg \phi(\omega_i t, \gamma, \omega_e t, \gamma_i) \qquad (44)$$

Exceptées ces considérations générales, il est difficile d'étudier de façon beaucoup plus explicite l'influence des paramètres d'anisotropie sur l'intensité des bandes de rotation.

2) Approximation de la vitesse interne infinie

Cette approximation introduite par Samoson et Lippmaa [25] a l'avantage de réduire le nombre des paramètres significatifs d'une expérience de DOR. Si la vitesse de rotation interne ω_i est très grande, c'est à dire si elle est telle que tous les coefficients $\tilde{A}^{lm}$ et $\tilde{B}^{lm}$ où m est non nul puissent être négliger, il s'en suit une simplification drastique du terme de phase $\phi(t)$ (éq.23, δ=0)

$$\phi'(t) = \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0}\{\sin(l(\omega_e t + \gamma_i)) - \sin(l\gamma_i)\} \qquad (45)$$

Cette formule montre que les bandes de rotation sont situées tous les ω_e, et que leurs phases ne sont plus fonction que de l'angle γ_i. Le signal de la transition centrale est une forme simplifiée de l'expression 31

$$s(t) = s(t, \gamma_i) = \sum_{K=-\infty}^{\infty} a_K(\gamma_i) \exp\{iK\omega_e t\}$$

où (46)

$$a_K(\gamma_i) = \frac{\omega_e}{2\pi} \int_{\frac{-\pi}{\omega_e}}^{\frac{\pi}{\omega_e}} \exp\{i(-K\omega_e t + \phi'(\omega_e t, \gamma_i))\} dt$$

L'intégrale sur l'angle γ_i de $a_K(\gamma_i)$ est alors simplement

$$\bar{a}_K = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} a_K(\gamma_i)\, d\gamma_i = |a_K(0)|^2 \qquad (47)$$

L'intensité des bandes de rotation, intégrée sur les angles α et β est donc

$$I_K = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left| \frac{\omega_e}{2\pi} \int_{\frac{-\pi}{\omega_e}}^{\frac{\pi}{\omega_e}} \exp\{i(-K\omega_e t + \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(l\omega_e t))\} dt \right|^2 \sin\beta\, d\alpha\, d\beta \qquad (48)$$

Les bandes de rotation sont donc toujours d'absorption et d'intensité positive, et ont le même comportement aux limites que ce qui avait été établi dans le cas général.

Le premier intérêt de cette approximation est qu'elle permet de démontrer l'effet de suppression des bandes de rotations impaires par l'expérience d'acquisition synchronisée. Dans une expérience synchronisée la pondération sur l'angle est simplement une sommation de deux expériences réalisées à $\gamma_i = 0$ et $\gamma_i = \pi$.

$$\bar{a}_K = a_K(0) + a_K(\pi) \qquad (49)$$

Un changement de variable permet de montrer que cette somme s'annule si K est impair. Si l'on pose $u = \omega_e t + \gamma_i$ dans l'équation 46, $a_K(\gamma_i)$ se réécrit

$$a_K(\gamma_i) = \frac{1}{2\pi} \exp\{i(K\gamma_i - \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(l\gamma_i))\} \int_{-\pi}^{\pi} \exp\{i(-Ku + \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(lu))\} du \qquad (50)$$

Dans cette expression l'intégrale sur u représente l'amplitude de la bande de rotation et la première exponentielle son terme de phase. Si cette expression est évaluée pour les angles γ_i= 0 et $\gamma_i = \pi$

$$a_K(0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \exp\{i(-Ku + \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(lu))\}du$$

$$a_K(\pi) = \frac{1}{2\pi}(-1)^K \int_{-\pi}^{\pi} \exp\{i(-Ku + \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(lu))\}du \qquad (51)$$

L'intensité des bandes de rotation dans une expérience synchronisée est donc telle que

$$I_K = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \exp\{i(-Ku + \sum_{l=1}^{4} \tilde{A}^{l0} \sin(lu))\} \sin\beta \, du \, d\alpha \, d\beta \quad \text{si K est pair} \qquad (52)$$

$$I_K = 0 \quad \text{si K est impair}$$

α) <u>Méthode d'interpolation des paramètres quadrupolaires</u>

Lorsque seule l'interaction quadrupolaire au second ordre est impliquée dans l'intensité des bandes de rotation, celles ci dépendent à priori de trois paramètres la constante quadrupolaire, le paramètre d'asymétrie quadrupolaire et la vitesse de rotation du rotor externe. Ces trois paramètres peuvent en fait être réduit à deux car l'intensité des bandes de rotation est fonction des coefficients $\tilde{A}^{l0}$ (éq. 48 ou 52) eux même fonction du paramètre d'asymétrie quadrupolaire et d'un paramètre proportionnel à $C_q^2/(\omega_0\omega_e)$. La situation est donc formellement identique à celle considérée par Herzfeld et Berger [17], et il est dés lors envisageable d'utiliser leur méthode d'interpolation graphique.

L'utilisation d'une méthode d'interpolation graphique des paramètres quadrupolaires nécessite le calcul de l'intensité des bandes de rotation en fonction de η et d'un paramètre Δ_q, où Δ_q est choisi tel que

$$\Delta_q = \frac{C_q^2}{10\omega_0\omega_e} \frac{I^2 - \frac{3}{4}}{(2I(2I-1))^2} \qquad (53)$$

Si ce paramètre Δ_q peut être déterminé expérimentalement, la constante quadrupolaire ou le déplacement quadrupolaire induit peuvent en être infére.

$$C_q = \frac{2I(2I-1)\sqrt{10}}{\sqrt{I^2 - \frac{3}{4}}} \sqrt{\Delta_q \omega_0 \omega_e} \qquad (54.a)$$

$$\delta_{iso}^{quad.} = -\omega_e \Delta_q (\eta^2 + 3) \quad \text{(Hz)} \qquad (54.b)$$

$$= -\frac{\omega_e}{\omega_0} \Delta_q (\eta^2 + 3)\, 10^6 \quad \text{(ppm)}$$

Le calcul numérique des intensités a été réalisé par intégration par la méthode des trapèzes des équations 48 et 52 sur les trois variables α, β et u. Des essais successifs nous ont montré que l'intégration par pas de 2° sur les différents angles était d'une précision tout à fait suffisante pour obtenir une convergence satisfaisante des intégrales. L'intensité des bandes de rotation a été calculée pour les bandes -4 à 4 pour les expériences non synchronisées et de -6 à 6 pour les expériences synchronisées. Les intensités ont été calculées pour 50 valeurs de η entre 0 et 1, et 100 valeurs de Δ_q entre 0 et 2.222 pour une expérience non synchronisée mais seulement 70 valeurs entre 0 et 1.555 pour une expérience synchronisée. La valeur maximum de Δ_q a été limitée à 1.555 pour les intensités de bandes de rotation synchronisées, car pour une valeur légèrement supérieure à celle ci et $\eta \approx 0$, l'intensité de la bande centrale devient négative ce qui entraîne une très grande divergence dans les rapports $\frac{I_N}{I_0}$.

A partir de ces calculs nous avons pu établir les cartes d'intensité de bandes de rotation sous forme de courbes de niveaux établies par interpolation des intensités calculées (figure 7).

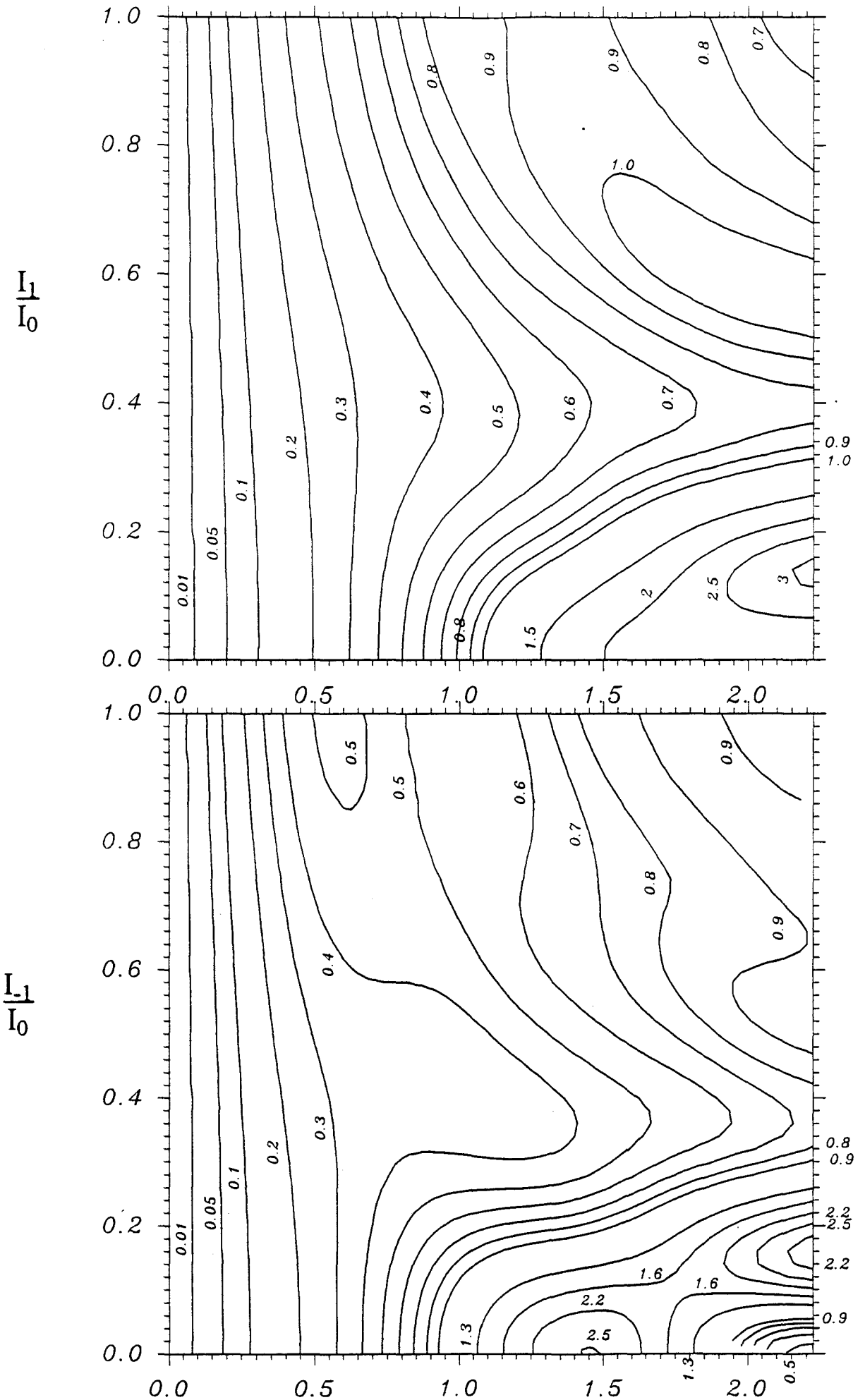


Figure 7 : Intensité des bandes de rotation -1 et +1

BU LILLE

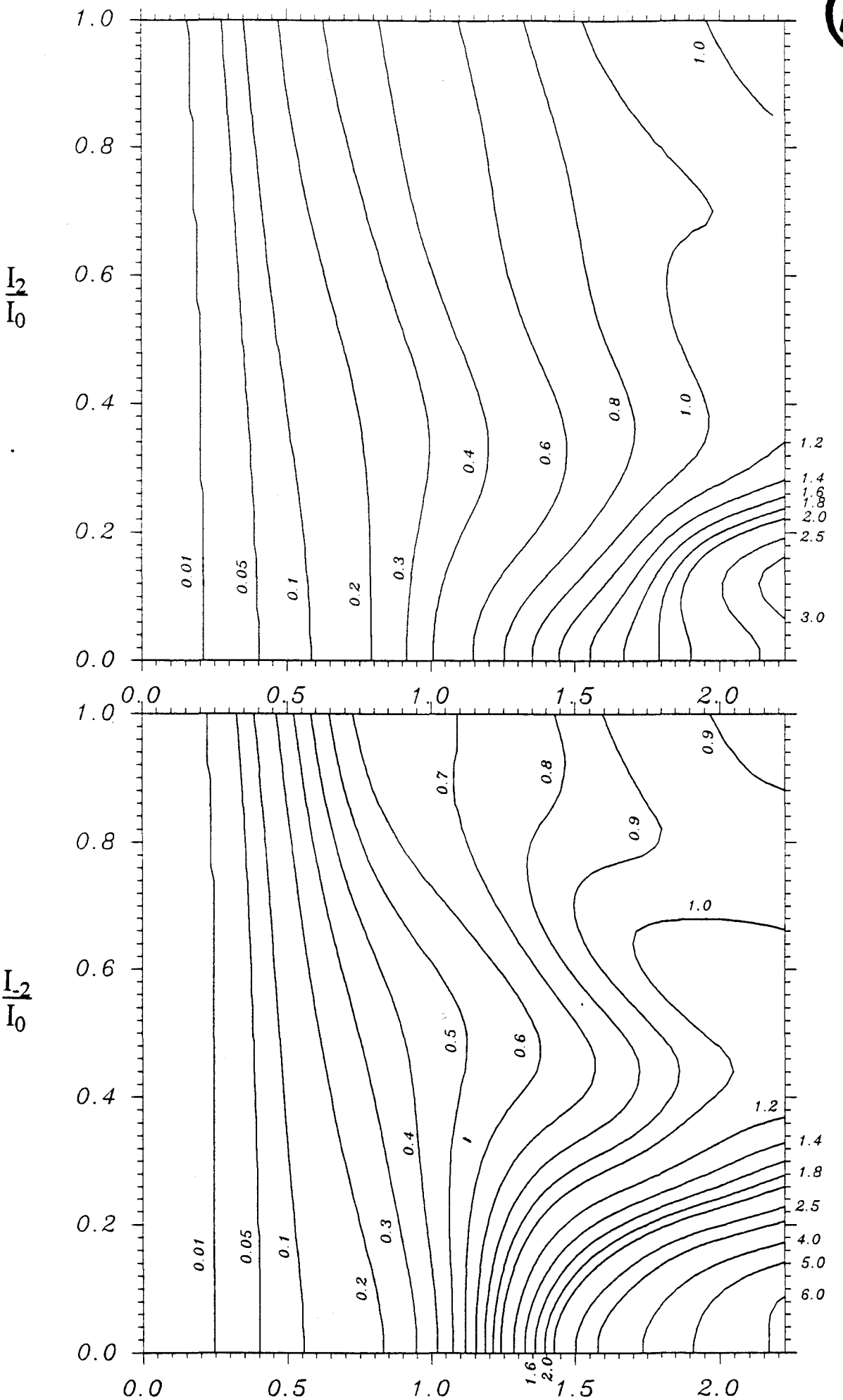


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -2 et +2

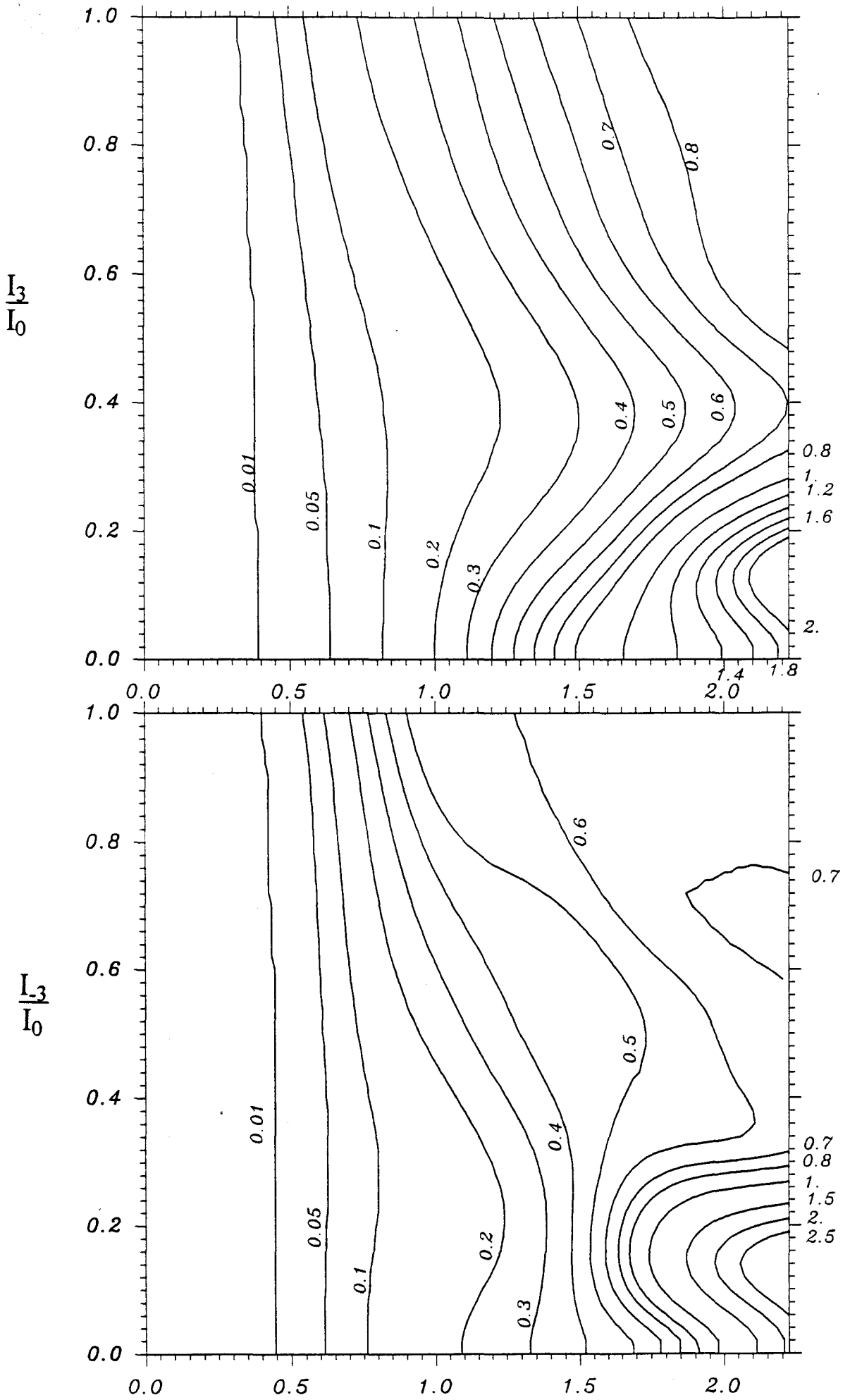


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -3 et +3

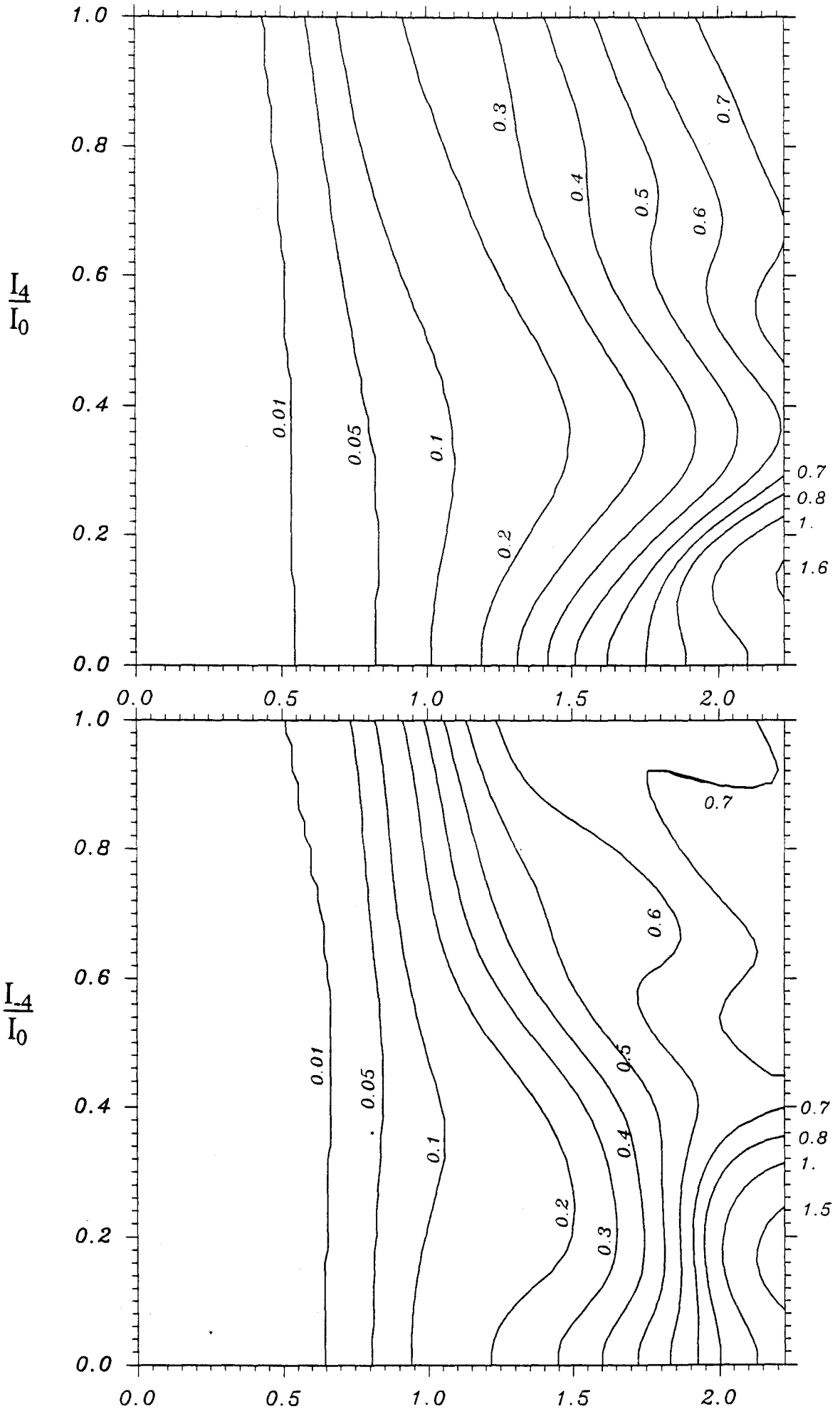


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -4 et +4

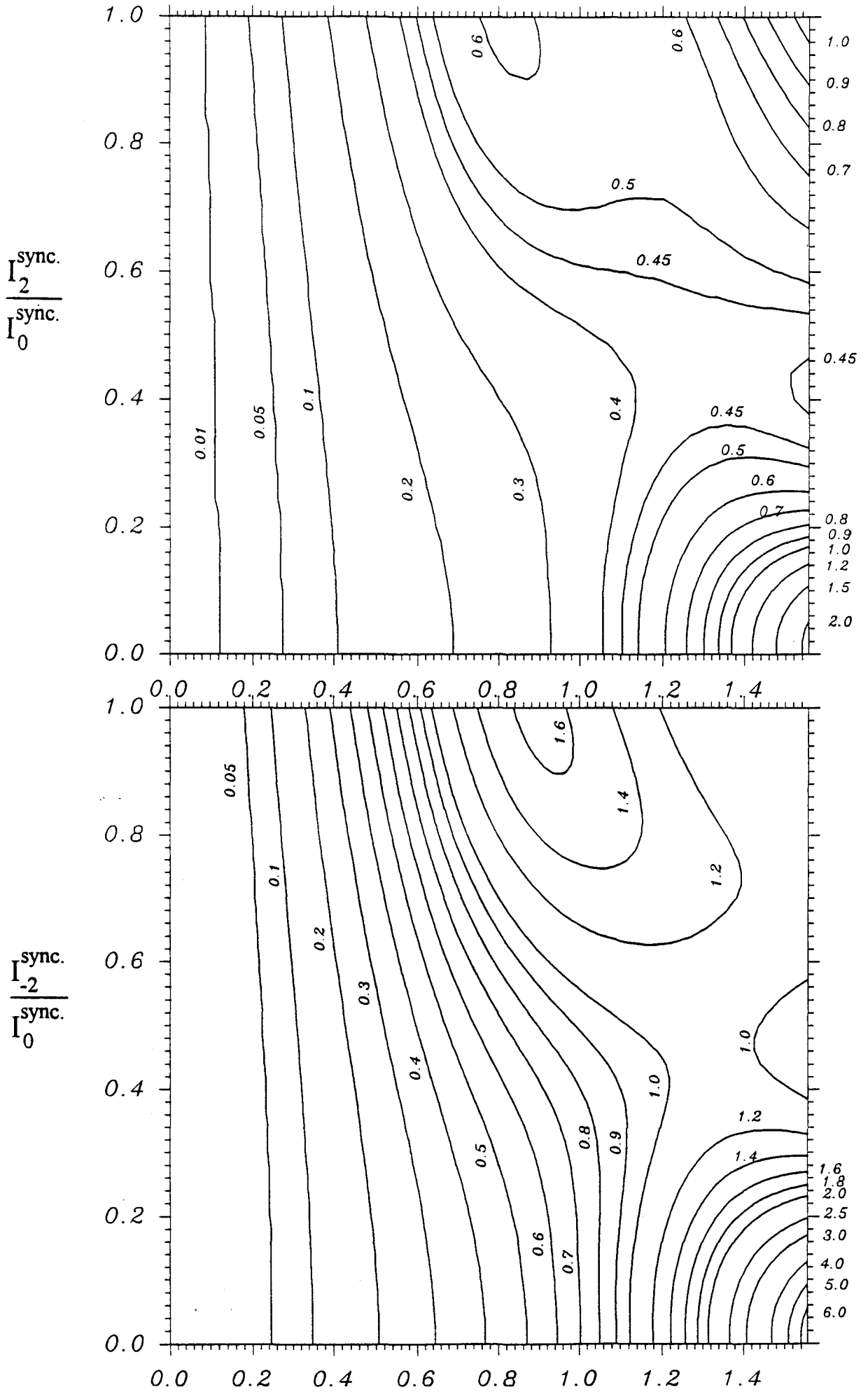


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -2 et +2, acquisition synchronisée

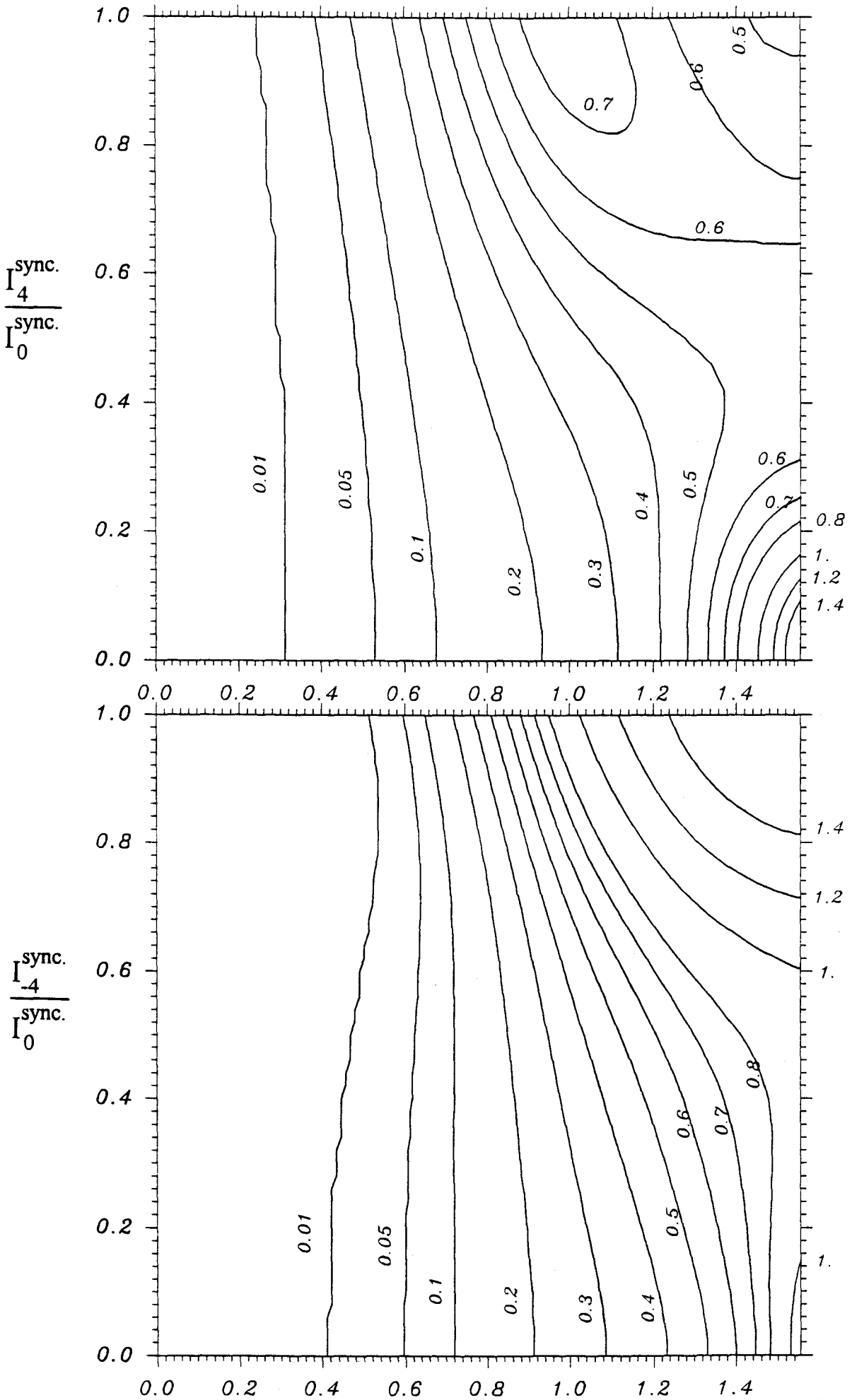


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -4 et +4, acquisition synchronisée

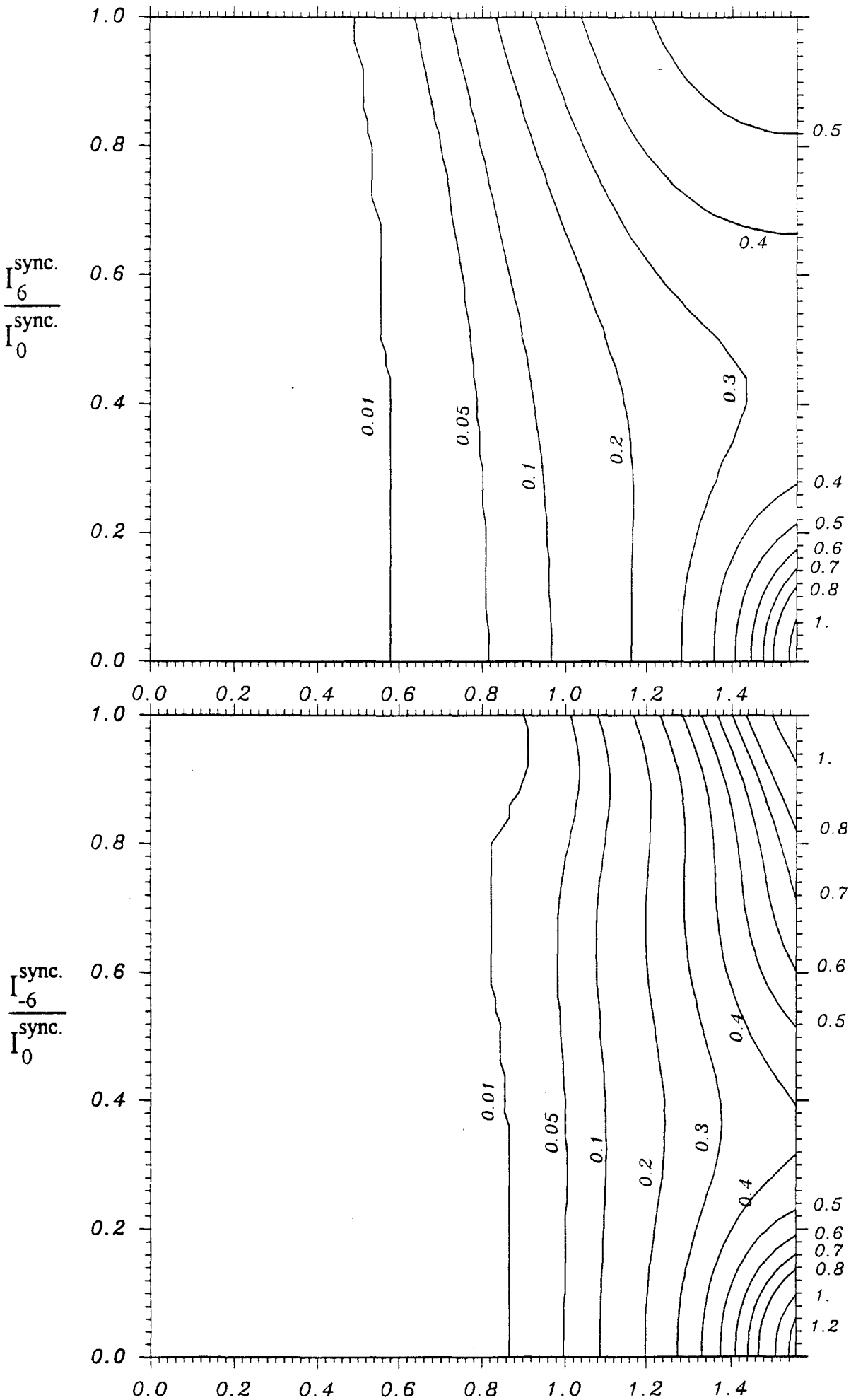


Figure 7 : (Suite) Intensité des bandes de rotation -6 et +6, acquisition synchronisée

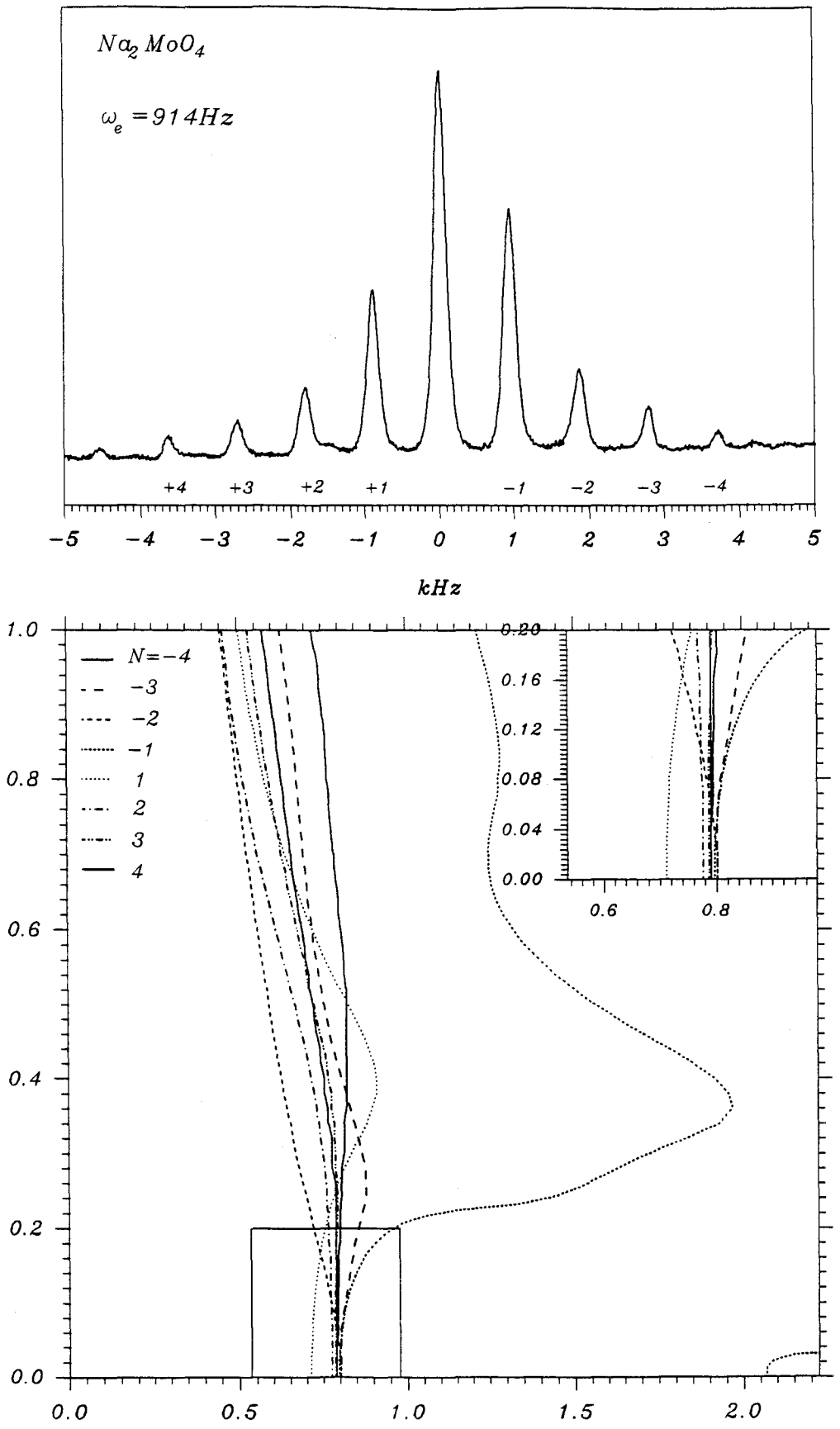


Figure 8 : Spectre DOR de Na_2MoO_4 et courbes de niveaux des intensités relatives $\frac{I_N}{I_0}$.

Ces cartes sont dessinées à l'aide d'un programme qui nous a été fourni par F. Baert et initialement adapté au dessin des densités électronique.

Les cartes d'intensité de bande de rotation permettent si l'on connaît a priori la constante quadrupolaire et le paramètre d'asymétrie de vérifier que l'intensité des bandes de rotation est due à l'interaction quadrupolaire seule et non à l'interaction de CSA par exemple.

Les cartes permettent aussi une première détermination graphique de la constante quadrupolaire et du paramètre d'asymétrie, entraînant ainsi une détermination du déplacement quadrupolaire induit. Un exemple assez favorable permet d'illustrer cette méthode (figure 8). Le composé étudié est le molybdate de sodium Na_2MoO_4, le spectre en sodium a été réalisé à l'ENSC de Mulhouse sur un spectromètre MSL300 (ω_0=79.388MHz) en double rotation, la vitesse du rotor externe étant de 914Hz.

Les courbes de niveaux associées aux intensités relatives des bandes de rotation ne présentent pas de points d'intersections communs, mais on observe une nette convergence de ces courbes aux alentours de Δ_q=0.79±0.01 et η<0.04.

La constante quadrupolaire C_q = 2.63±0.03 MHz déterminée à partir de Δ_q et le paramètre d'asymétrie sont en excellent accords avec les valeurs généralement attribuées à ce composé, C_q = 2.6 MHz et η = 0.

La situation n'est pas toujours aussi favorable, par exemple pour un composé relativement similaire tel Na_2SO_4, l'analyse des courbes de niveaux associées aux intensités relative des bande de rotation d'une expérience en acquisition synchronisée ne révèlent qu'une zone d'intersection très grande, $\Delta_q \in [0.76, 0.92]$ et $\eta \in [0.56,0.86]$.

Les valeurs moyennes ainsi déterminées C_q = 2.7 ±0.13 MHz, η = 0.71 ±0.15 conduisent à un déplacement quadrupolaire induit de -34.34 ±5.3 ppm. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs généralement admises C_q = 2.6 MHz et η = 0.6 qui impliquent un déplacement quadrupolaire induit de -30.03 ppm.

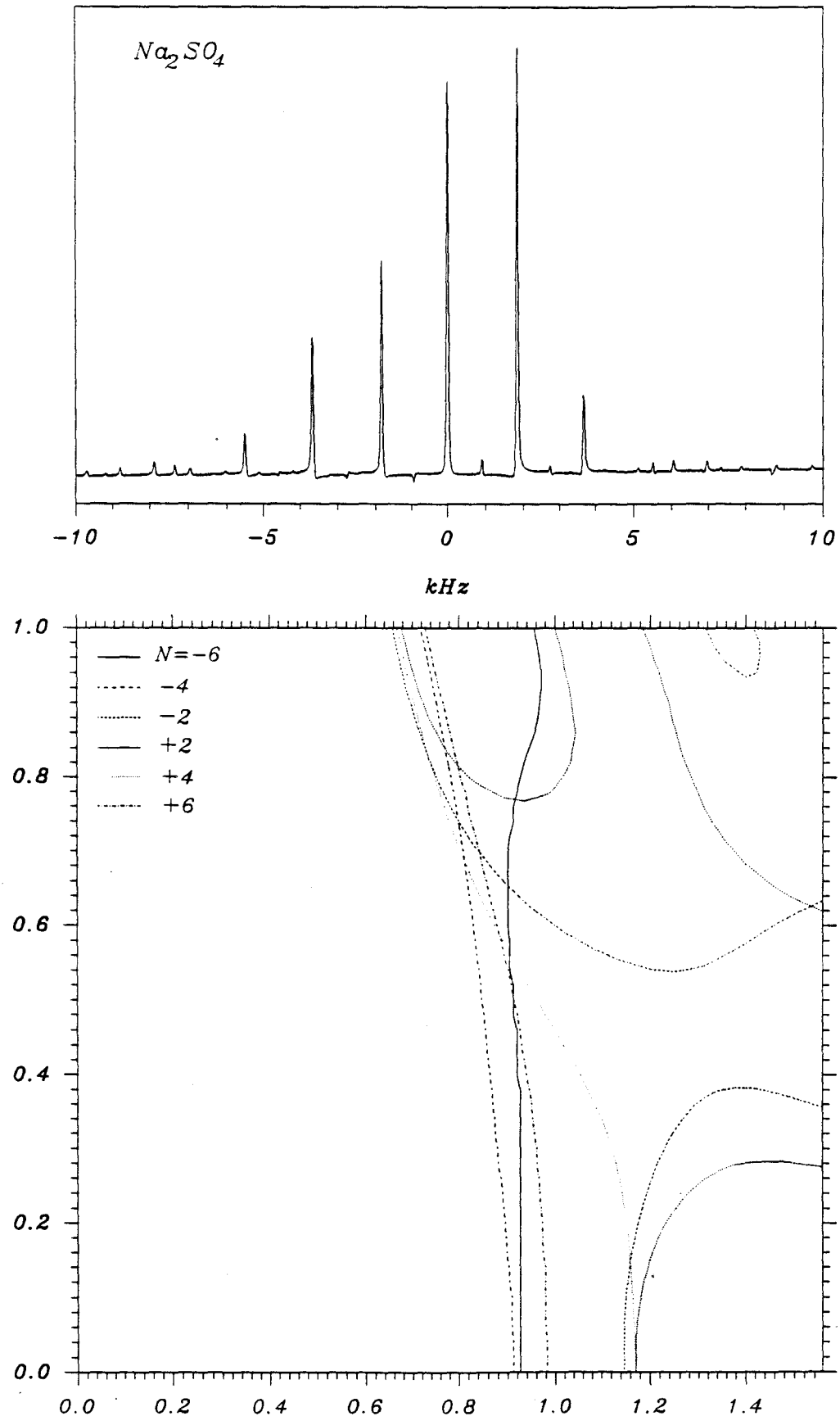


Figure 9 : Spectre DOR synchronisé de Na_2SO_4 et courbes de niveaux des intensités relatives $\frac{I_N}{I_0}$.

Trois sources d'erreurs possibles peuvent être identifiées, un mauvais réglage de la séquence d'acquisition synchronisée, l'influence de la rotation interne et l'existence d'une interaction de CSA beaucoup plus forte que pour Na_2MoO_4. De ces trois sources d'erreurs, la principale semble être l'influence d'une interaction d'anisotropie de déplacement chimique notable. En effet le désaccord est toujours important entre spectre expérimental et spectre simulé (sans CSA) sur ce composé, ceci indépendamment du type d'expérience réalisée et des vitesses de rotation.

L'étude de l'intensité des bandes de rotation en fonction des paramètres quadrupolaires et des vitesses de rotation interne et externe est un problème difficile à quantifier. Il semble en particulier difficile de trouver un paramétre réduit tel Δ_q. Des études ponctuelles et préliminaires montrent cependant que si les intensités sont fortement affectées par l'effet de la rotation interne, les intensités relatives $\frac{I_N}{I_0}$ des raies de résonance situées en $N\omega_e$ ne varient pas de plus de 20% par rapport au cas où la vitesse interne est supposée trés grande, pour des paramètres $\Delta_q<2$ et des rapports de vitesses réalistes. Néanmoins ce sujet est toujours en cours d'étude mais nécessite une trés nette optimisation de nos programmes pour permettre le calcul de l'intensité de nombreuses bandes de rotation lorsque la vitesse caractéristique ω_c devient trés petite devant ω_e et ω_i.

III ASPECTS EXPERIMENTAUX

A Description technique

1) Sonde DOR

Les premières sondes DOR expérimentales ont été mises au point en 1988 [19], et sont disponibles commercialement depuis 1991. Ces sondes sont encore l'objet d'une évolution technologique rapide allant de l'augmentation des vitesses de rotation, l'augmentation de la

de la durée des expériences, l'adjonction du découplage, de la température variable, ou la simplification de la mise en oeuvre expérimentale.

Les sondes DOR actuelles sont techniquement décrites dans les références 20 et 26. La composante fondamentale et originale d'une sonde DOR est le rotor externe, dont un schéma est représenté dans la figure 10. Ce rotor externe comprend un second rotor contenant l'échantillon, incliné de 30.556° par rapport à l'axe du rotor externe.

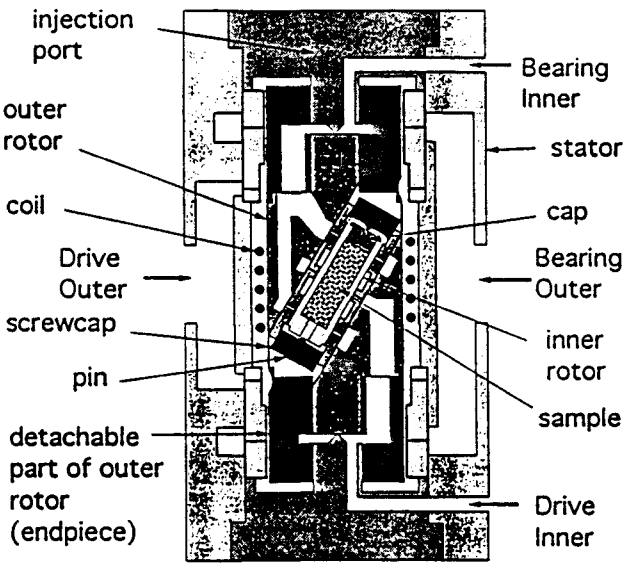


Figure 10: Schéma du rotor externe d'une sonde DOR.

La rotation de chacun des deux rotors est assurée de la même manière que dans les sondes MAS classiques par deux flux d'air, l'un de "drive", et le second de "bearing". On remarque sur la figure 10 que les rotors externes et internes sont maintenus en place par des aiguilles, ceci afin de s'assurer d'un positionnement correct et stable des axes de rotation.

Le lancement effectif de la double rotation est pour l'instant un art difficilet, même si la méthode de lancement semble simple. Il s'agit dans un premier temps de faire tourner le rotor interne avec une pression de bearing interne de 2 bars et une pression faible de drive. Si dans ces conditions le rotor interne est en rotation, la pression de bearing externe est portée à 3 bars et les pressions de drive interne et externe sont augmentées simultanément pour arriver aux vitesses maximum de rotation externe et interne. Cependant il est très courant que la

première étape du lancement, la simple rotation du rotor interne, ne puisse être franchie. Dans ce cas il est nécessaire de reprendre le processus de remplissage du rotor interne pour s'assurer de sa parfaite homogénéité. Après plusieurs essais négatifs il peut être utile d'essayer de mélanger le produit étudié avec une poudre très fine comme de la silice, ce que nous avons du réaliser pour obtenir le spectre DOR du carborane par exemple.

La sonde DOR Bruker de l'ENSC de Mulhouse sur laquelle nous avons pratiqués les expériences n'étant pas équipée d'un mécanisme de mesure de la vitesse du rotor interne, il était difficile de savoir si le rotor interne était effectivement en rotation. Dans ces conditions il est nécessaire de lancer la double rotation en dehors de l'aimant supraconducteur pour pouvoir juger, au son, de la plus ou moins bonne qualité de la rotation. Lorsque la double rotation semble bien assurée en dehors de l'aimant, l'expérience est arrêtée pour placer la sonde dans l'aimant puis relancée. Il est alors beaucoup plus difficile de juger au son si le processus de double rotation est effectif lorsque la sonde est dans l'aimant supraconducteur. Par contre pour des composés tels les sels de sodium ou le carborane, l'acquisition d'un signal temporel durant la mise en route de la double rotation se traduit par un FID très long présentant des échos rotatoires même pour les vitesses de rotations basses. Il est alors possible sur de tels composés de vérifier, à tout instant, que le processus de double rotation est effectif.

L'arrêt du rotor interne est assez courant lors de la montée en vitesse, cet arrêt peut être perçu par un accroissement de la vitesse externe, mais pratiquement cette variation est difficile à percevoir. Pour des composés ne présentant qu'un signal très faible, c'est à dire sur lesquels il est impossible de vérifier en un spectre si la double rotation est effective, la mesure de la vitesse de rotation interne est une nécessité.

2) Réglages des angles de rotation

Un certain nombre de contingences expérimentales influent sur la qualité d'une expérience de double rotation. En premier lieu, il est nécessaire de s'assurer que les angles de rotation sont effectivement les angles magiques des polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4. Un mauvais réglage de l'un des deux angles de rotation a pour effet de réintroduire un élargissement des raies de résonance.

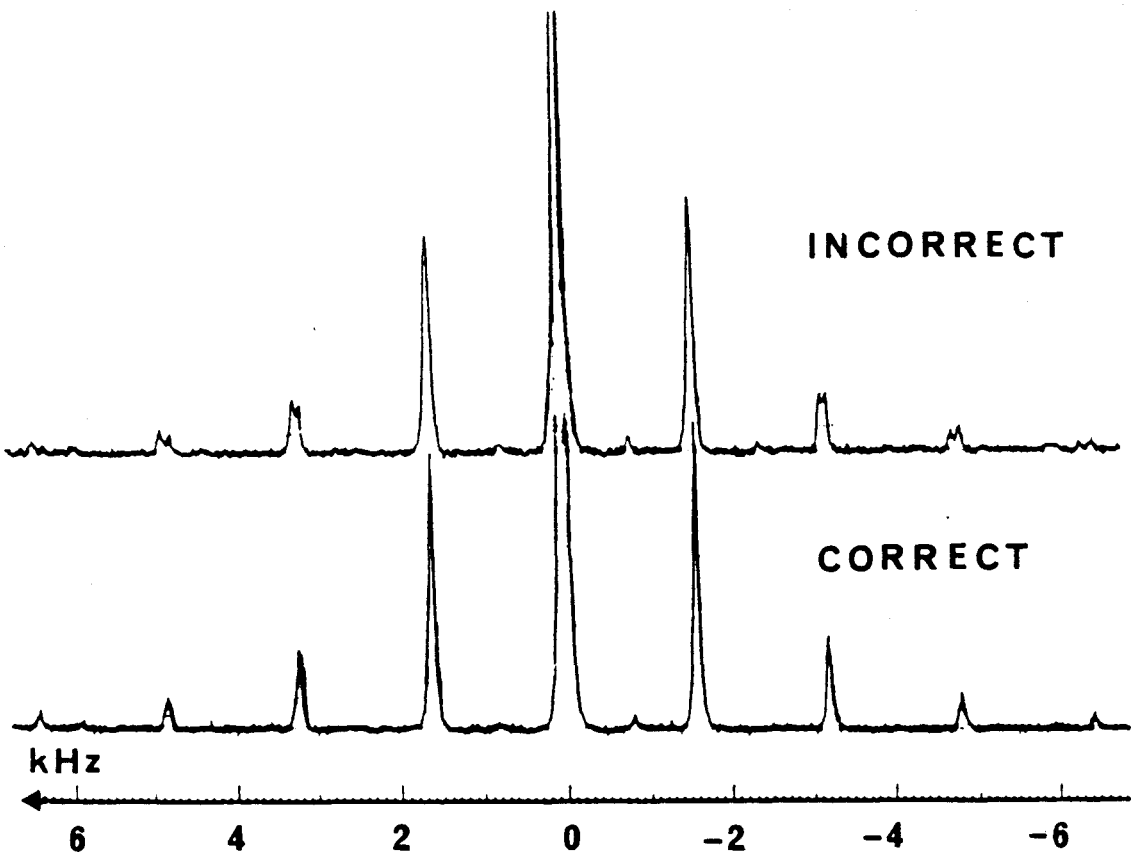


Figure 11: Spectres expérimentaux illustrant le déréglement de l'angle de rotation externe.

Expérimentalement il serait difficile de modifier l'angle de rotation du rotor interne, par contre il est possible de régler où dérégler l'angle de rotation du rotor externe. Pour notre part, les essais de rotation aprés déréglage de l'angle de la rotation externe ont été négatifs. Des résultats expérimentaux sont néamoins présentés dans la documentation technique de la sonde DOR Bruker (figure 11). Pour des déréglements suffisement importants, des formes de raies sont visibles dans les bandes de résonance. Par le biai de la simulation, il est possible d'appréhender plus exactement l'influence du déréglement de l'angle de rotation externe (figure 12; paramètres de simulation: noyau de sodium dans l'oxalate, C_q=2.43, η=0.77, ω_0=105.808MHz, ω_e=1kHz, ω_i=∞).

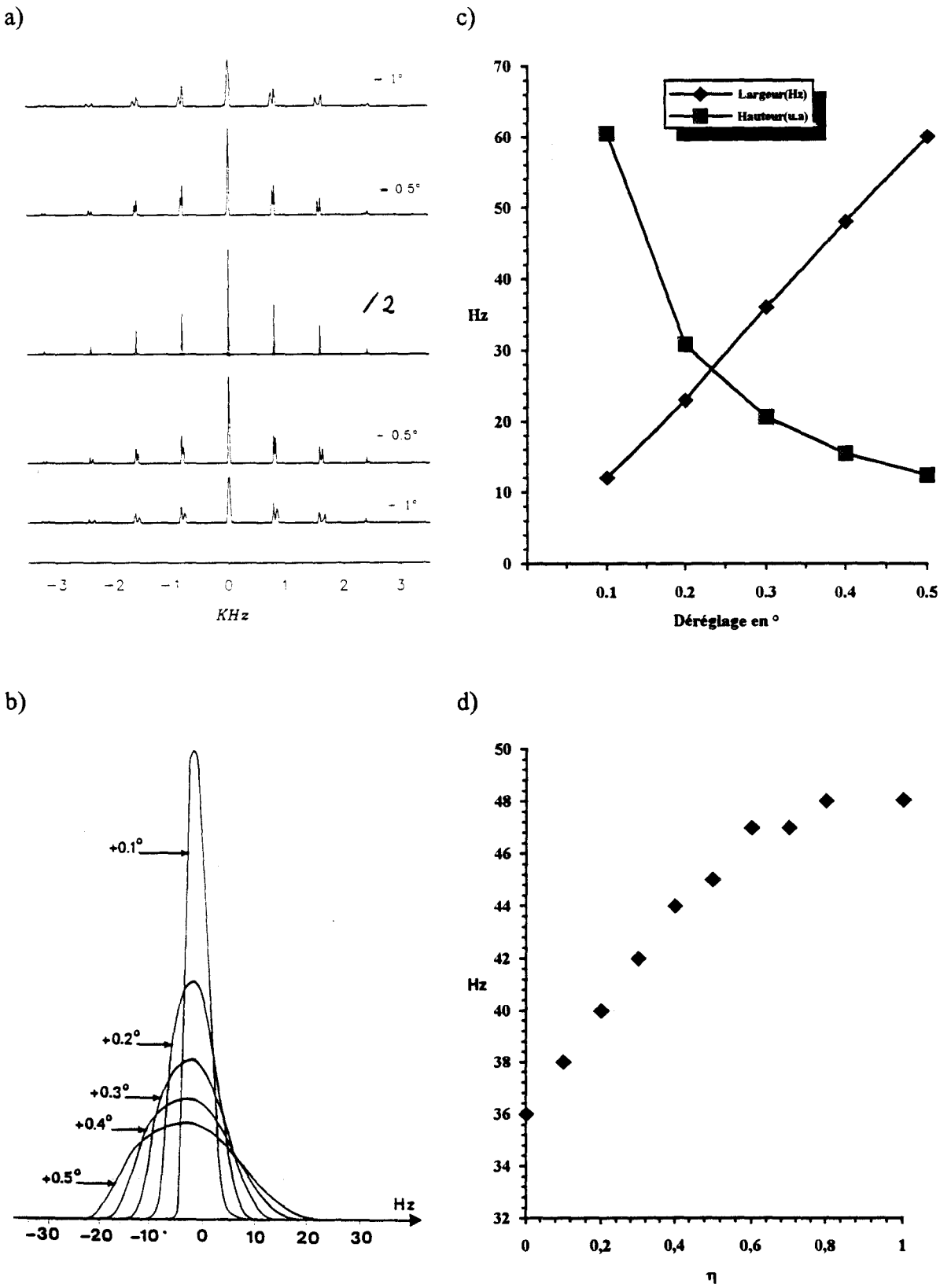


Figure 12: a) Spectres théoriques pour différents déréglages $\Delta\theta_e$. b) Raie centrale en fonction du paramètre d'assymétrie, $\Delta\theta_e$= -0.4°. c) Largeur et hauteur de la raie centrale en fonction de $\Delta\theta_e$. d) Largeur à la base en fonction du paramètre d'assymétrie.

Les principales constatations résultantes de l'observation des spectres simulés sont:

- Lorsque le paramètre d'assymétrie quadrupolaire est nul les raies de résonance sont élargies, à la base, d'un facteur $f(\Delta\theta_e)$ ($\Delta\theta_e$ est l'écart de θ_e par rapport à l'angle magique θ_m) tel que

$$f(\Delta\theta_e) \approx \frac{C_q^2}{2\omega_0} \frac{I^2 - \frac{3}{4}}{(2I(2I-1))^2} |\Delta\theta_e| \qquad (55)$$

- Cette élargissement à la base ne permet pas de préjuger de l'élargissement à mi-hauteur qui pourrait être effectivement mesuré, car la raie centrale et les bandes de rotation développent des formes complexes.

- La largeur à la base des raies de résonance croît avec le paramètre d'assymétrie.

- La hauteur (≠ intensité) de la raie centrale décroît en $\frac{1}{\Delta\theta_e}$, pour $\Delta\theta_e \geq 0.1°$.

- Le déréglage de l'angle magique à un effet d'atténuation trés important sur les transitions latérales (figure 13). Cette effet est du à un élargissement des raies de résonance proportionnel à $C_q\Delta\theta_e$. L'interaction quadrupolaire au premier ordre par contre serait très peu sensible à un déréglage de l'angle θ_i.

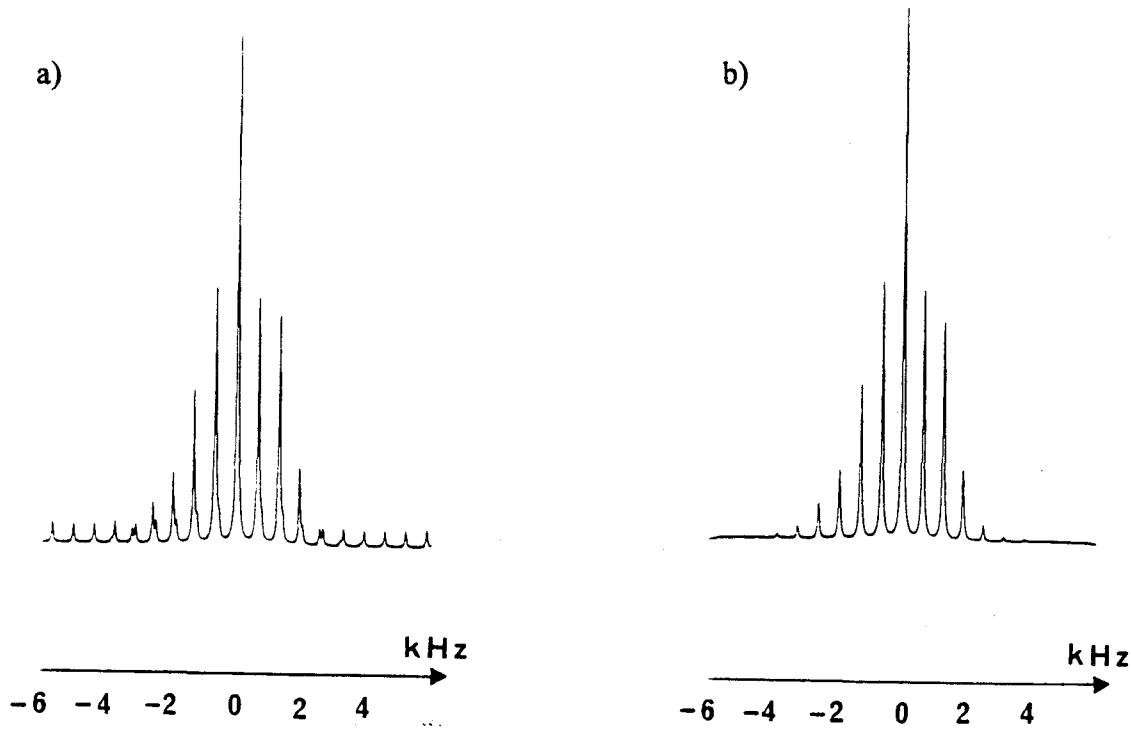


Figure 13: Simulation des transitions latérales, a) angle $\theta_e = \theta_m$. b) angle θ_e déréglé, θ_e=54.8°.

3) Acquisition synchronisée

Les bandes de rotation en DOR sont fonctions de 4 angles d'Euler indépendants du temps, trois d'entre eux repèrent l'orientation du référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire dans le référentiel du rotor interne, et un seul, γ_i, repère l'orientation du rotor interne dans le rotor externe au temps t=0. Ce dernier angle définit une orientation macroscopique et en tant que tel il est possible de le contrôler expérimentalement. Il a été perçu très tôt [25] après la mise au point des premières expériences de double rotation que l'acquisition synchronisée permet une simplification des spectres de double rotation.

Le principe de l'expérience de double rotation est simplement de contrôler l'angle γ_i et d'accumuler le signal pour les valeurs de γ_i égale à zéro et à π. Le schéma de cette expérience synchronisée est présenté dans la figure 14. Deux types de temps sont à déterminer pour une bonne mise en oeuvre de cette expérience. Le premier est le temps de décalage, t_a.(D5) entre le moment où la marque sur le rotor extérieur est aperçue et le moment ou le rotor interne est effectivement situé dans une position repérée par γ_i=0 ou π. Le second t_c est simplement un temps sucessivement égal à zéro et à une demie période du rotor externe.

Ces deux durées doivent être réglées précisément avant le début d'une expérience synchronisée. L'effet de déréglage d'un de ces deux temps peut être simulé (figure 15). La forme caractéristique des bandes de rotation situées en $\pm(2n+1)\omega_e$ permet de déterminer si les temps t_a. et t_c sont trop longs ou trop courts. En fait seul le réglage du temps t_a. est réellement nécessaire puisque la vitesse du rotor externe est mesurée précisément. Il est à noter que le réglage du temps t_a. est à reprendre pour chaque expérience où pour toute variation importante de la vitesse externe.

L'expérience synchronisée peut être aisément modifiée pour permettre une accumulation à γ_i constant et déterminé (figure 16). Pour réaliser cette expérience il est nécessaire de régler le temps t_a préalablement de façon qu'au temps t_a^0 l'on ait γ_i=0. Il ne reste alors qu'à incrémenter le temps t_a^0 d'une durée $\tau = \frac{\theta}{2\pi}\frac{1}{\omega_e}$ (où ω_e est exprimé en Hz) en prenant t_c toujours égal à 0 ou à $\frac{1}{\omega_e}$ pour s'assurer d'une accumulation de FID à $\gamma_i = \theta$ constant.

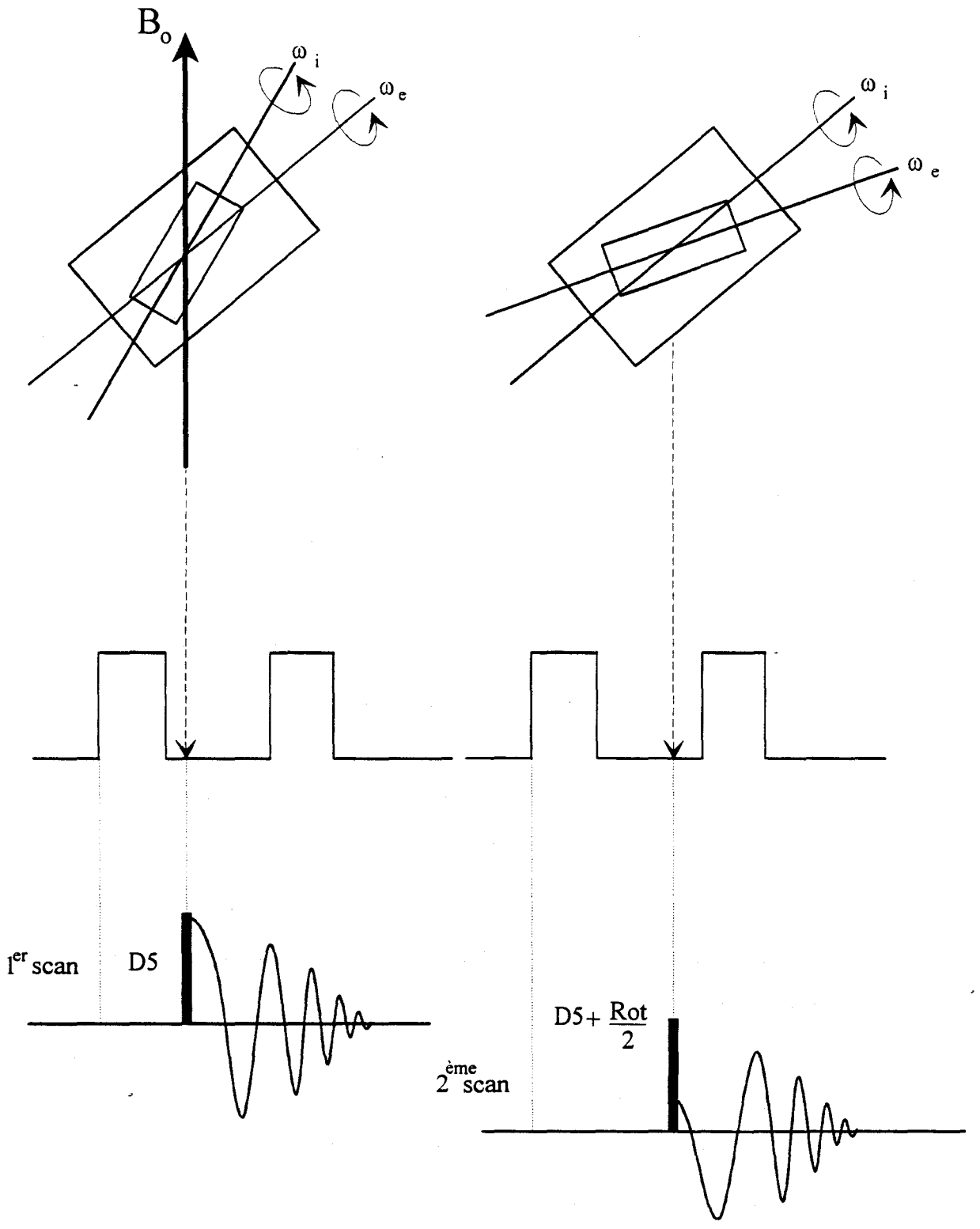


Figure 14: Acquisition synchronisée.

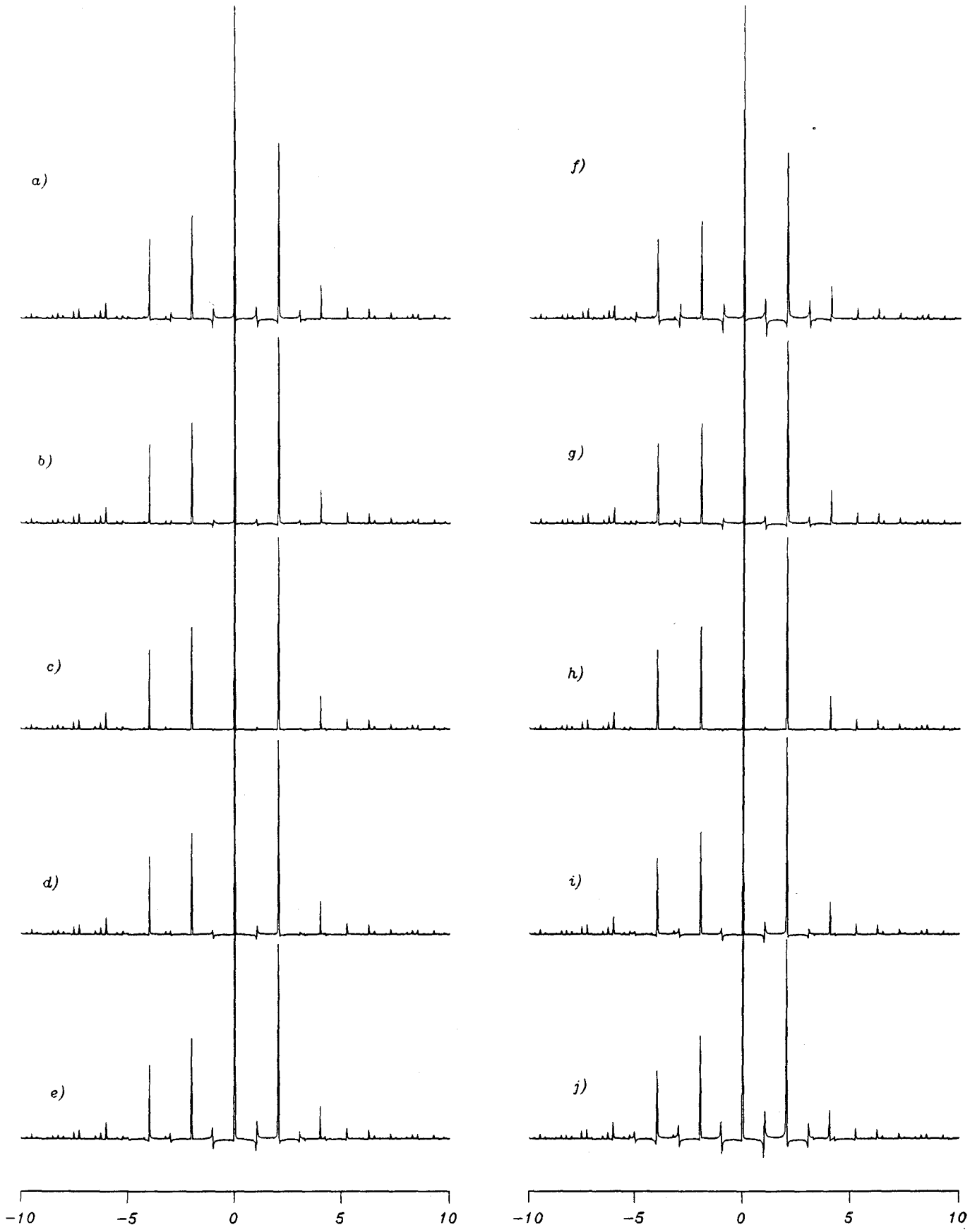


Figure 15: Déréglage de la période, a) γ_i=(0°,185°), b)γ_i=(0°,182°), c)γ_i=(0°,180°), d)γ_i=(0°,178°), e)γ_i=(0°,175°

Deréglage de l'angle γ_i initial, f)γ_i=(5°,185°), g)γ_i=(2°,182°), h)γ_i=(0°,180°), i)γ_i=(-2°,178°), j)γ_i=(-5°,175°).

L'intérêt d'une série d'expériences en acquisition synchronisée à angle γ_i constant est de permettre une plus grande sélectivité de l'intensité des bandes de rotation vis à vis des divers paramètres d'anisotropie (figures 17 et 18). Les paramètres de simulation des figures 17 et 18 sont mis à part le paramètre d'asymétrie variable, ceux du noyau de sodium dans le sulfate de sodium à 300MHz. Les vitesses de rotation sont ω_e=1kHz et ω_i=∞, la raie centrale est toujours située en zéro de par la non prise en compte du déplacement quadrupolaire induit et du déplacement chimique, l'angle γ_i est égal à 0.

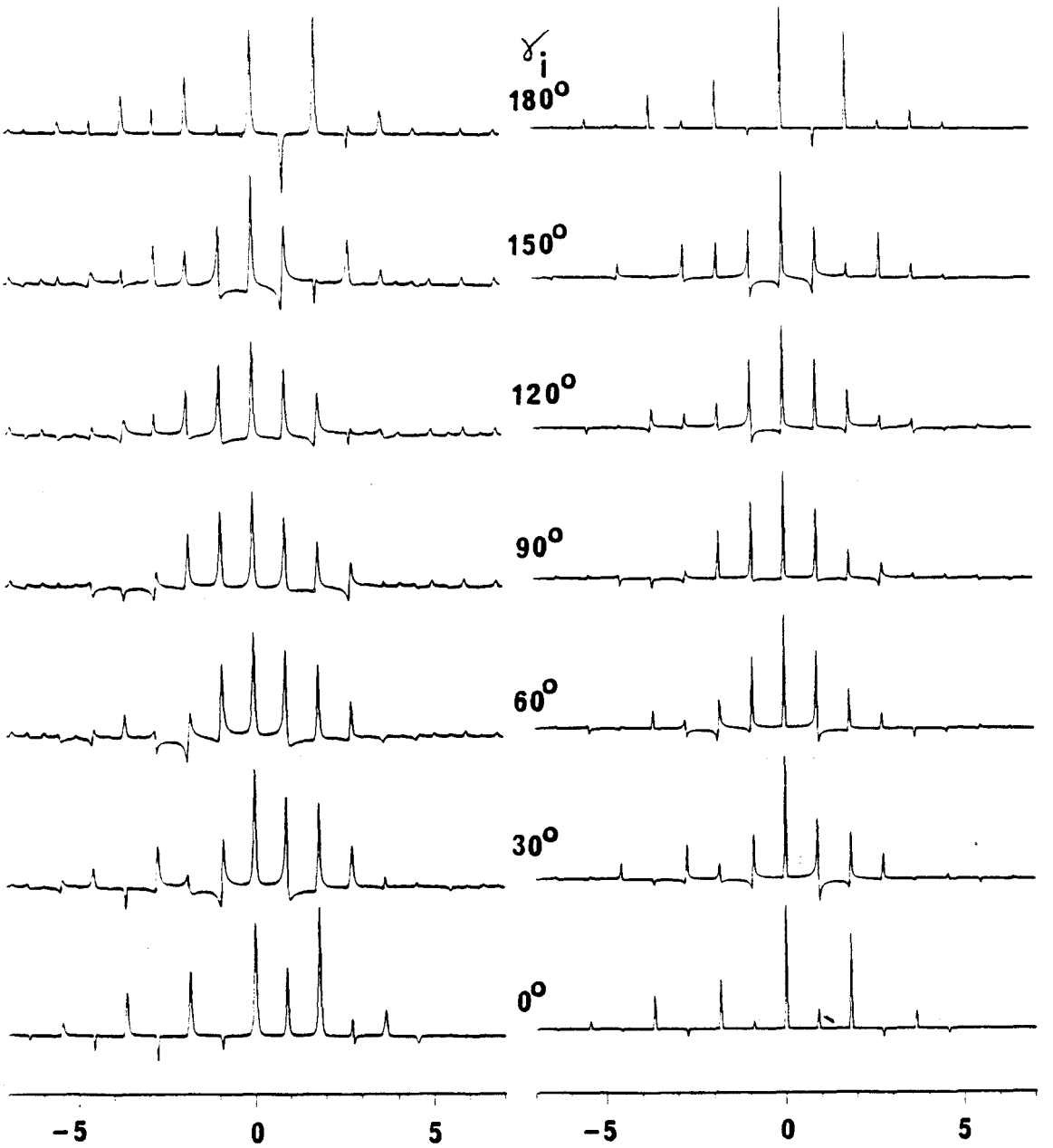


Figure 16 : Spectres de sulfate de sodium en acquisition synchronisée à γ_i constant, à gauche les spectres expérimentaux, à droite les spectres simulés.

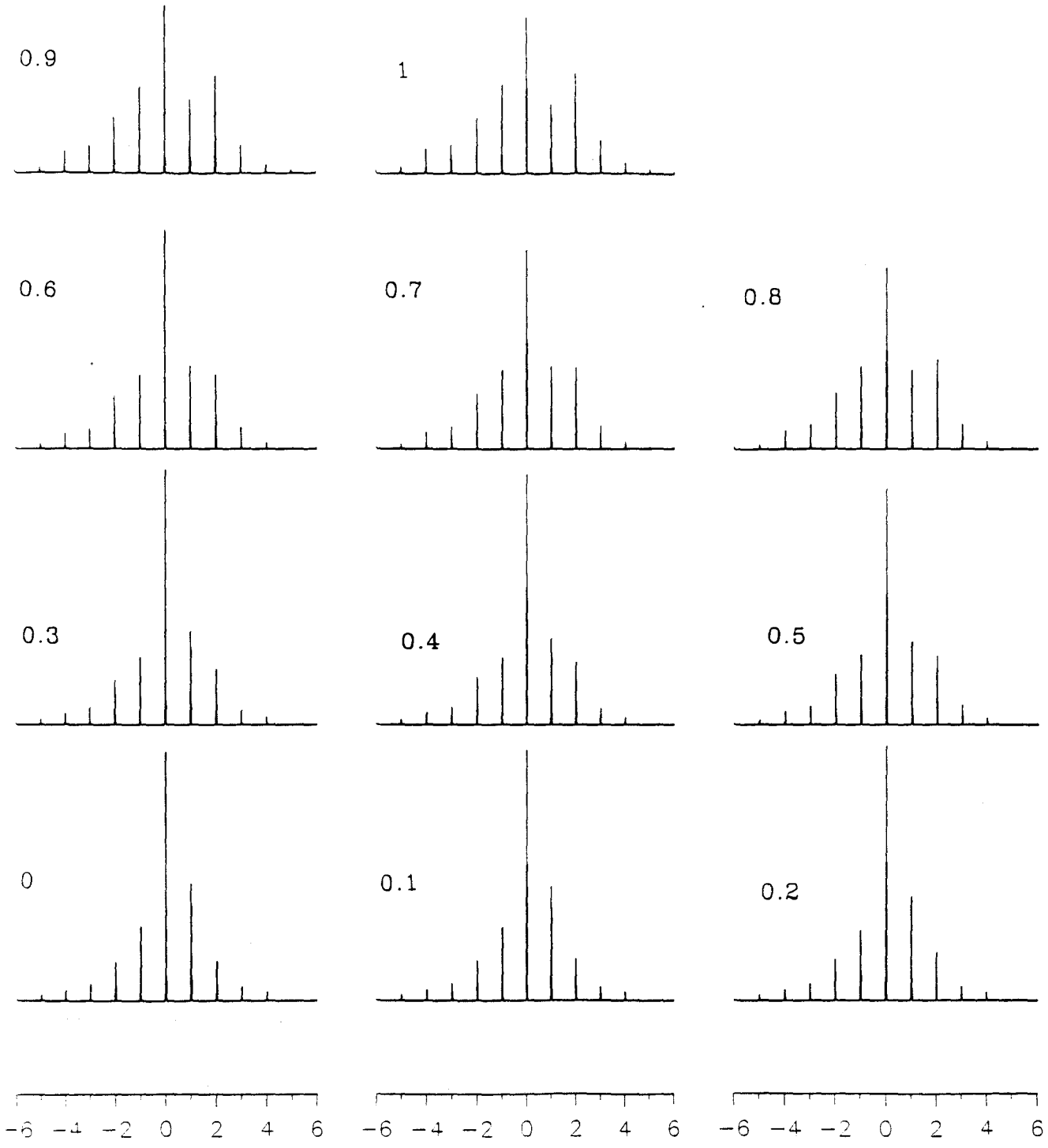


Figure 17 : Variation de la forme de spectres en fonction du paramètre d'asymétrie quadrupolaire en acquisition non synchronisée.

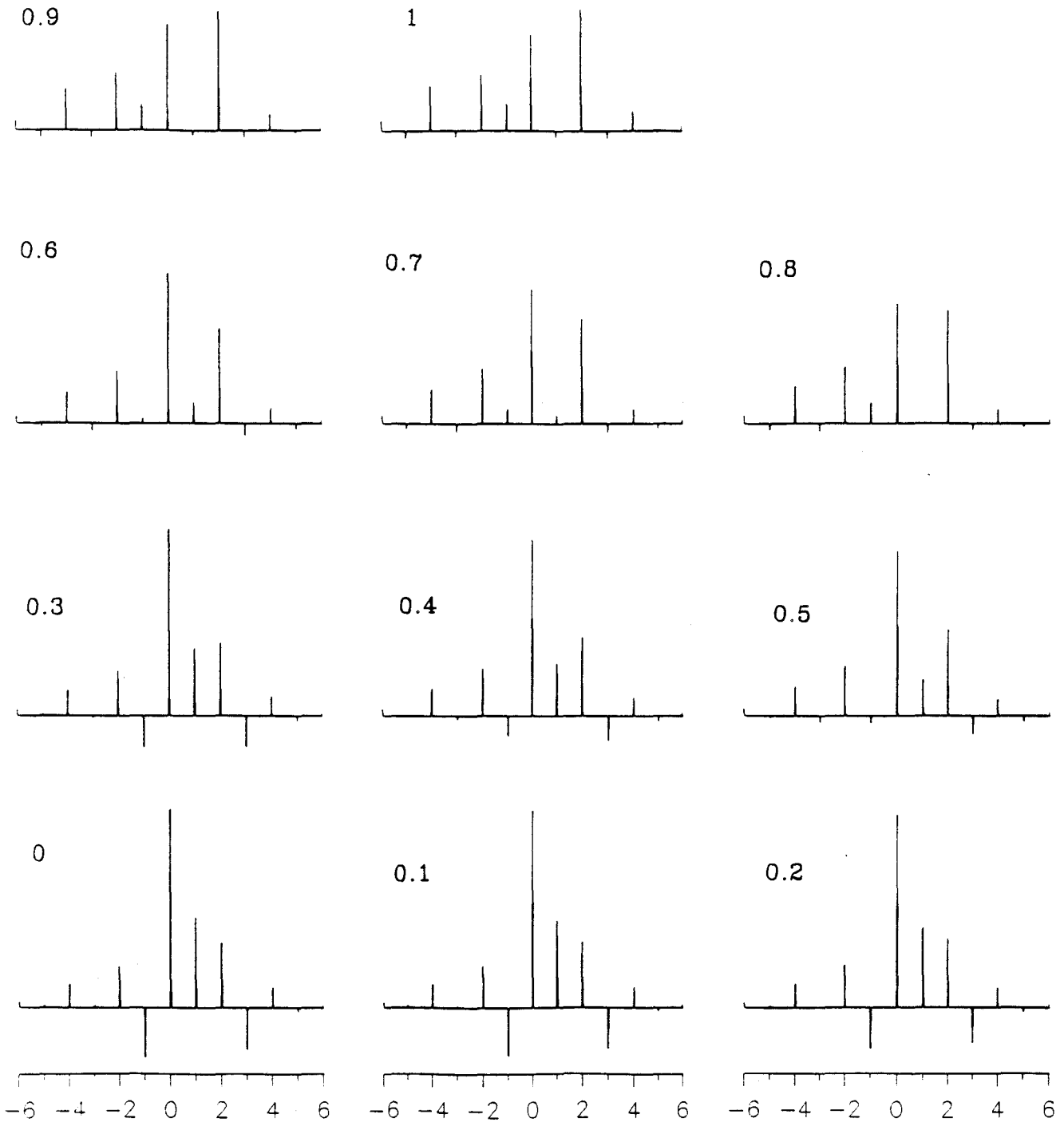


Figure 18 : Variation de la forme de spectres en fonction du paramètre d'asymétrie quadrupolaire, acquisition synchronisée γ_i=0.

Ce type d'expérience en acquisition synchronisée sur un angle γ_i déterminé peut être d'une aide précieuse pour le recouvrement des paramètres d'anisotropie. En outre il est tout à fait possible de développer une méthode d'interpolation graphique semblable à celle précédemment exposée. Pour les cas complexes, présence de plusieurs interactions, bandes de rotation fonctions de ω_e et ω_i, l'analyse de tel spectre par simulation gagnerait certainement beaucoup en rapidité et en précision.

B Etude d'un composé test

Dans le but de préciser l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les spectres DOR, nous avons entrepris une étude de l'influence du temps d'impulsion radio-fréquence et du temps de recyclage sur l'intensité des bandes de rotation, en sodium dans le sulfate de sodium Na_2SO_4. Un troisième paramètre, spécifique aux expériences de DOR non synchronisées, le nombre d'expériences a aussi été étudié. Le choix de Na_2SO_4 en tant qu'échantillon test est du au fait que ce composé présente un signal très important et que les raies de résonance expérimentales ont la largeur à mi-hauteur la plus faible que nous ayons observé.

1) Nombre d'expériences

Le nombre d'expériences réalisées lors d'une acquisition non synchronisée de spectre DOR est une donnée importante. En effet il a été établi précédemment que l'observation de raies de résonance purement d'absorption et positive, est liée à une intégration du signal sur les angles γ et γ_i. Dans la pratique la pondération sur l'angle γ est assurée par le caractère polycristallin où amorphe de l'échantillon, la pondération sur l'angle γ_i n'est quand à elle assurée que par un nombre suffisant d'accumulations(figure 19). Les spectres expérimentaux de la figure 19 sont tous rephasés d'aprés les paramètres de phase du spectre issus de 32 accumulations. Les spectres réalisés en 1, 2 ou 4 scans présentent des bandes de rotation fortement déphasées, les spectres en 8 ou 16 scans présentent une faible dispersion mais les intensités relatives des bandes de rotation sont éloignées des intensités relatives observées dans une expérience à très nombreux scans. Les simulations montrent qu'une centaine

d'accumulations non synchronisées permettent d'obtenir des raies de rotation présentant très peu de dispersion et dont les intensités relatives n'évoluent plus notablement en fonction du nombre de scans.

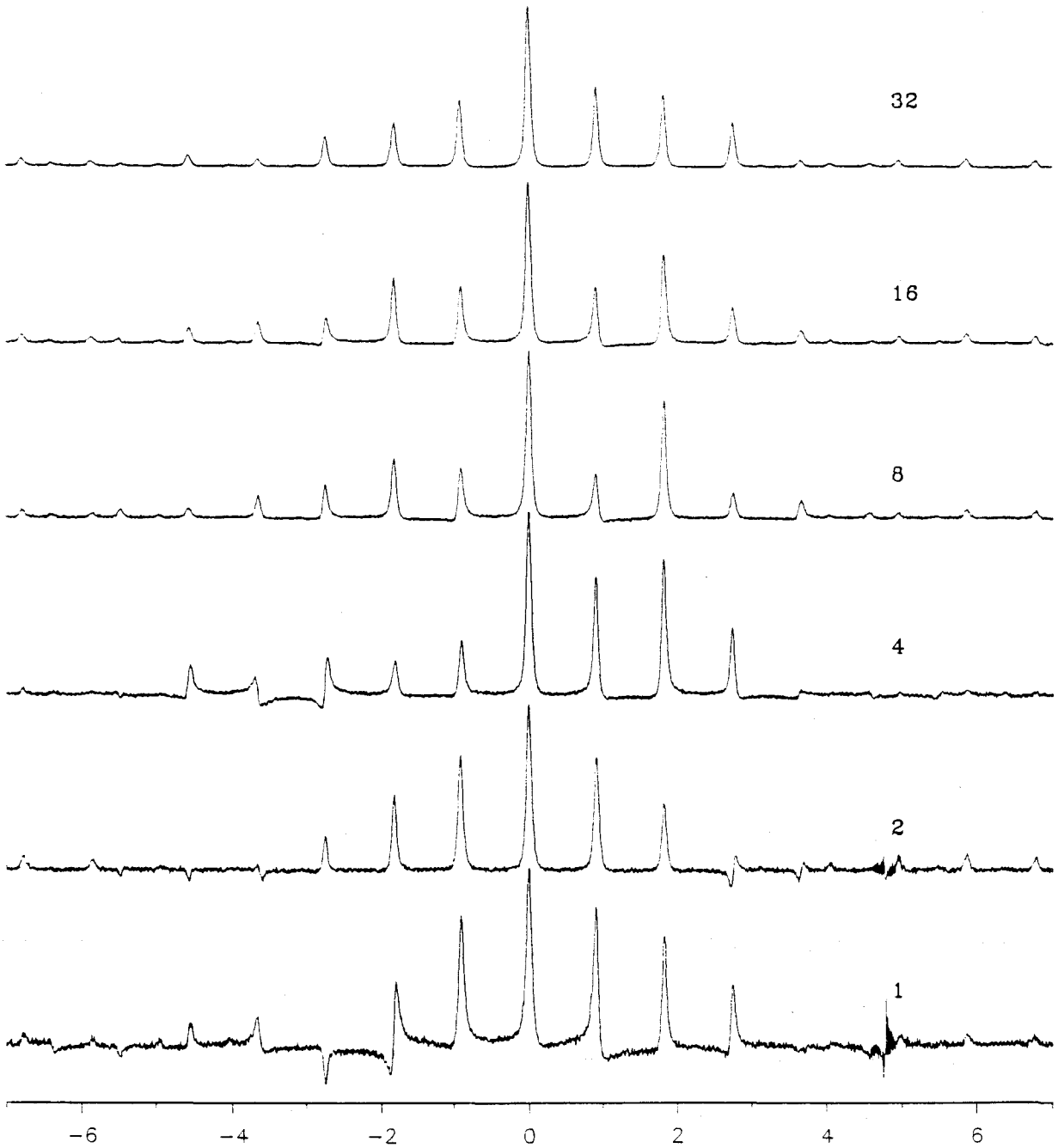


Figure 19 : Influence du nombre d'accumulations, de bas en haut 1, 2, 4, 8, 16, 32 accumulations.

L'analyse de l'intensité des bandes de rotation d'une expérience non synchronisée requiert donc un nombre minimum d'accumulations. Ce nombre d'accumulations minimum n'était pas respecté lors des premières expériences de double rotation car la double rotation était très instable et les expériences était réalisées en quelques secondes [27]. Ce problème de stabilité est maintenant résolu et les expériences peuvent être menées sur plusieurs heures.

2) Conditions d'impulsions

Le problème de l'évolution de l'opérateur densité soumis à une interaction quadrupolaire au premier et deuxième ordre, à un champ magnétique radio-fréquence et à des mouvements macroscopiques ou microscopiques est un problème éminement complexe. Afin de vérifier si les expériences de DOR présentaient des particularités vis à vis des impulsions radio-fréquence nous avons réalisé une série d'expériences ou le FID était observé aprés une impulsion dont la durée a été augmentée de $0{,}6.10^{-6}$ à 18.10^{-6}s (figure 20). Le champ radio-fréquence avait été étalonné avant cette expérience par la mesure du temps d'inversion de l'aimantation du sodium dans une solution de NaCl ($t_{\frac{\pi}{2}}^{liq.} = 11{,}75.10^{-6}$ s $\Rightarrow$ $\upsilon_1 = 21{,}27$ kHz). La valeur de υ_1 est telle que l'impulsion est de type sélective, dans ce cas la durée d'impulsion rendant le signal de la transition centrale maximum est [28]

$$t_{\frac{\pi}{2}}^{sél.} = \frac{1}{2\upsilon_1(I+\frac{1}{2})} = \frac{t_{\frac{\pi}{2}}^{liq.}}{I+\frac{1}{2}} \qquad (56)$$

L'évolution de l'intensité des bandes de rotation en fonction du temps d'impulsion t_1 semble suivre une loi du type $\sin(2\pi\upsilon_1(I+\frac{1}{2})t_1)$ amortie et déformée pour les temps $t_1 \leq 4.10^{-6}$s (figure 21). Pour caractériser cet amortissement il aurait été utile de continuer à incrémenter le temps d'irradiation, nous aurions disposés de plus à ce moment de données permettant la construction d'un spectre DOR en nutation.

L'agrandissement de la région de -10 à -4 kHz montre que les bandes de rotation en $\omega_i \pm n\omega_e$ ont le même comportement que la raie centrale et les bandes de rotation en $\pm n'\omega_e$.

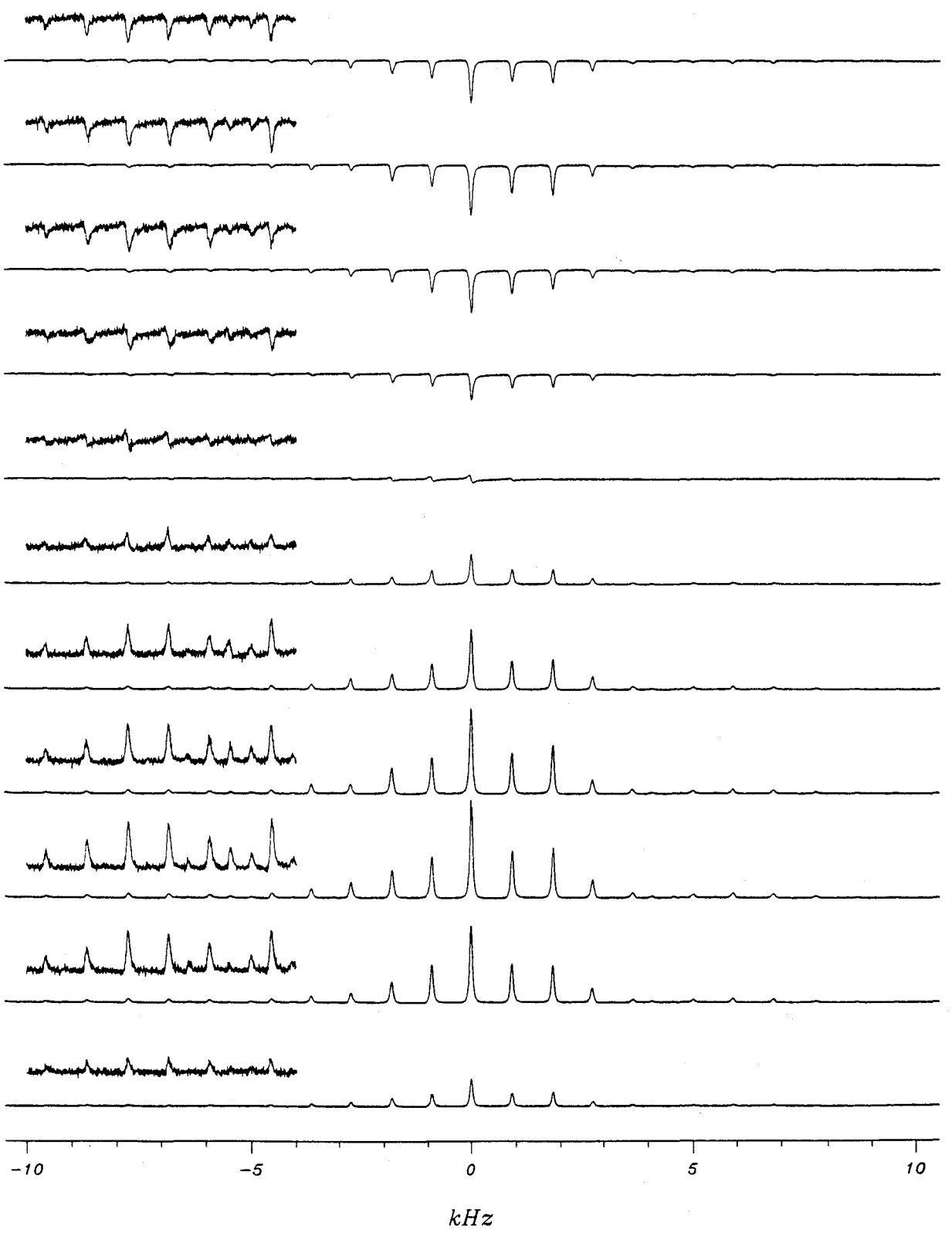


Figure 20 : Influence du temps de pulse, de bas en haut (0.6, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) 10^{-6}s, et agrandissement *10 de la région [-10, -4] kHz. Temps de recyclage 1seconde.

La faible intensité du champ radio-fréquence ($\upsilon_1 \approx 20$kHz) n'induit pas de déformations notables (relatives, entre les différentes expériences à durée d'impulsion variable), en intensité ou en phase, dans la zone spectrale ou l'intensité des bandes de rotation de ce composé est observable (20kHz). Une série d'expériences réalisées sur un échantillon test, de paramètres quadrupolaires connus, en fonction de l'intensité du champ radio-fréquence permettrait de cerner les conditions optimales d'irradiation. Cette étude préliminaire semble un préalable nécessaire à toutes études quantitatives de spectres DOR.

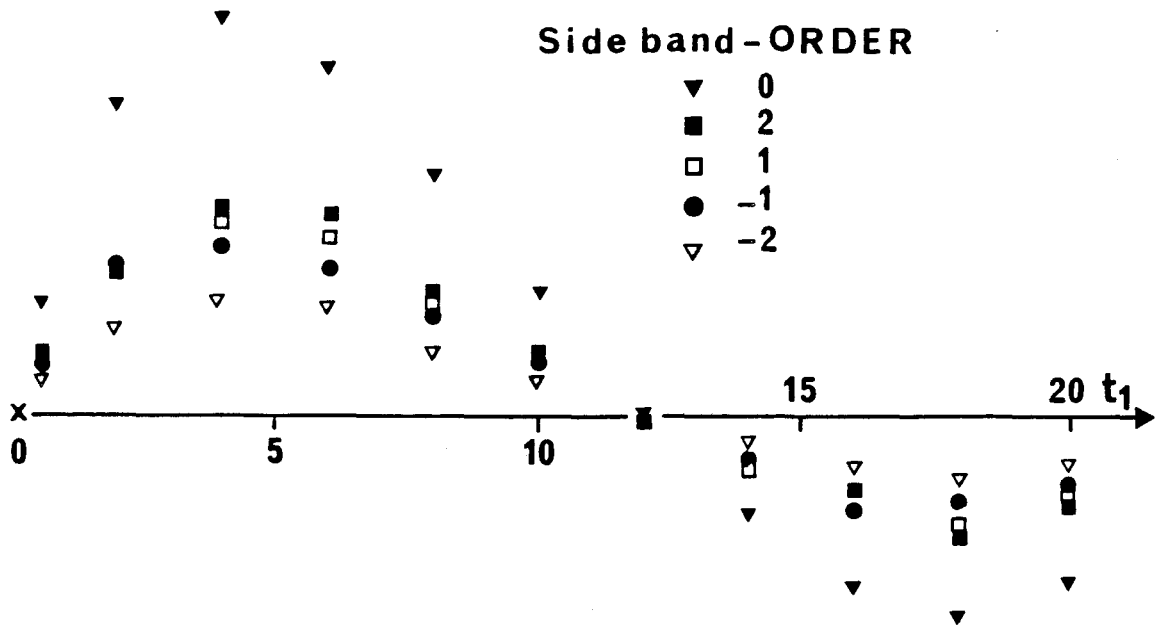


Figure 21 : Intensités des bandes de rotation en fonction du temps d'irradiation t_1 (en 10^{-6}s).

Le champ radio-fréquence créé par la bobine d'une sonde DOR, d'un diamètre de l'ordre de 1 centimètre, sera toujours plus faible que les champs radio-fréquence accessibles avec une sonde statique ou MAS. L'observation des transitions latérales ne pourrait donc se faire qu'avec des durées d'irradiations très brèves et aucun exemple n'en a encore été reporté à ce jour.

3) Temps d'attente

Lorsque des expériences sont répétées à un rythme de l'ordre voir supérieur au temps de relaxation Zeeman, le système ne rejoint pas l'équilibre thermodynamique entre deux expériences successives. Aprés quelques expériences le système trouve un nouvel état d'équilibre, cet état d'équilibre dépend de nombreux facteurs [29], T_1, T_2, offset... . Pour étudier l'effet de temps de recyclage trop brefs, une série d'expériences a été réalisées sur Na_2SO_4 (figure 22).

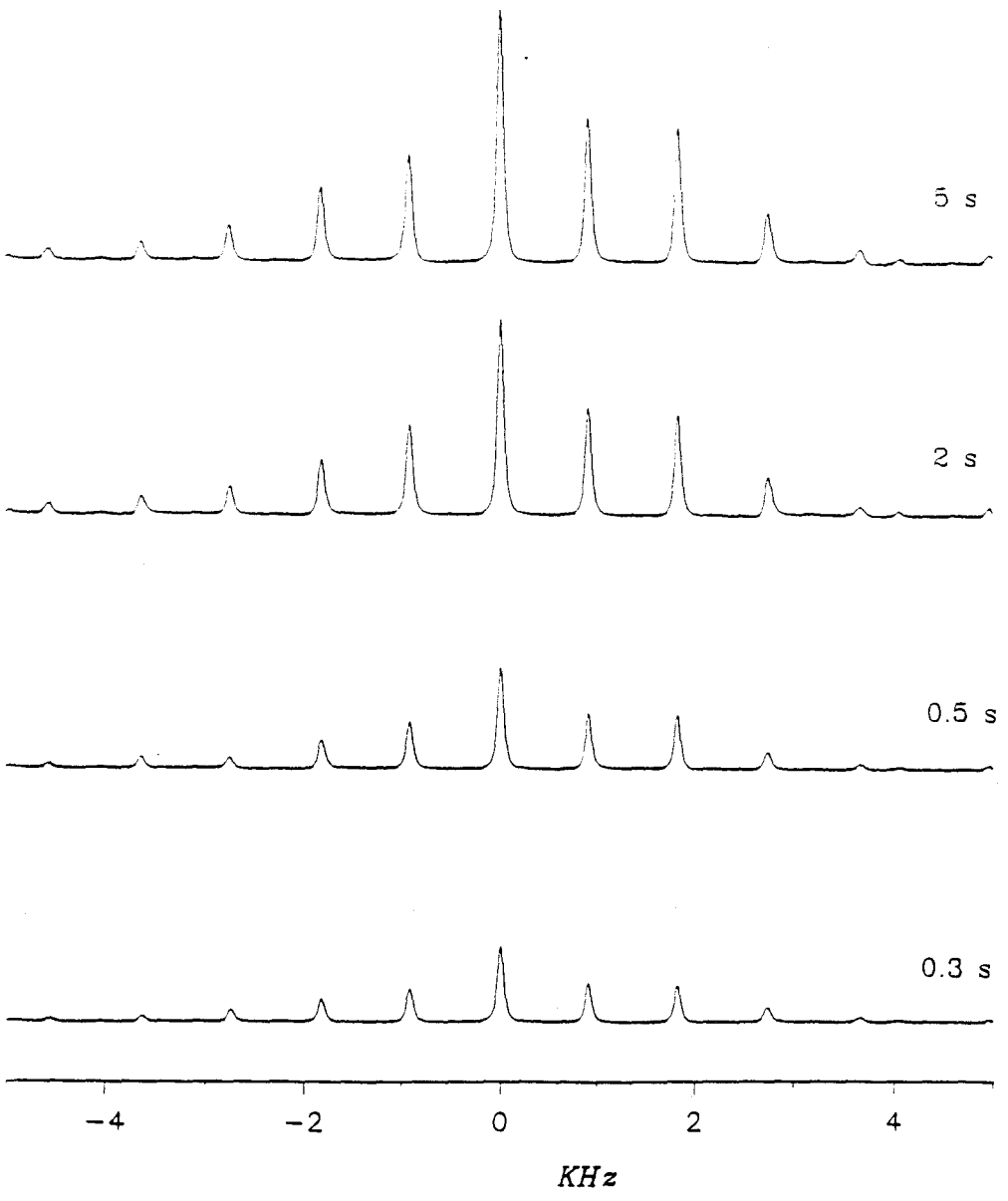


Figure 22 : Influence du temps de recyclage T, de bas en haut 0.3, 0.5, 1, et 5 secondes, temps de pulse $t_1 = 6.10^{-6}$ s .

Ces différents spectres montrent que le temps de relaxtion Zeeman du sodium dans Na_2SO_4 est de l'ordre de la seconde. Un affinement de l'intensité de la raie centrale et de quelques bandes de rotation avec la formule

$$I_N = I_N^{\infty} (1 - e^{-\frac{T}{T_1}}) \qquad (57)$$

méne à un temps de relaxation de 1,03 seconde. Les spectres réalisés pour étudier l'influence du temps de pulse ont donc été réalisés dans des conditions telles que $T \approx T_1$. Cette constatation permet de comprendre en grande partie la déformation vers les temps courts des courbes d'intensités (figure 21) des bandes de rotation en fonction du temps d'irradiation. En effet il est établi que le temps de basculement optimal diminue avec le temps de recyclage. Une loi de Freeman-Hill adaptée [30] peut rendre compte très précisément des données observées, cette loi doit cependant être adaptée sur deux points, le champ radio-fréquence effectif n'est pas $\omega_1 t_1$ mais $(I+\frac{1}{2})\omega_1 t_1$ et il faut y adjoindre un terme d'amortissement.

$$I = I^{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{T}{T_1}}}{1 - e^{-\frac{T}{T_1}} \cos((I+\frac{1}{2})\omega_1 t_1)} \sin((I+\frac{1}{2})\omega_1 t_1)\, e^{-\frac{t_1}{T'_2}} \qquad (58)$$

La figure 23 illustre le bon accord de l'intensité de la raie centrale en fonction du temps d'irradiation, les deux temps caractéristiques du calcul sont $T_1 = 0{,}87s$ et $T'_2 = 2.018.10^{-5}s$. Des études ultérieures seront entreprises pour cerner précisément l'influence des paramètres d'offset et de phase des impulsions radio-fréquence, du temps de recyclage par rapport aux temps de relaxation T_1 et T_2 ou la nature du temps d'amortissement T'_2 .

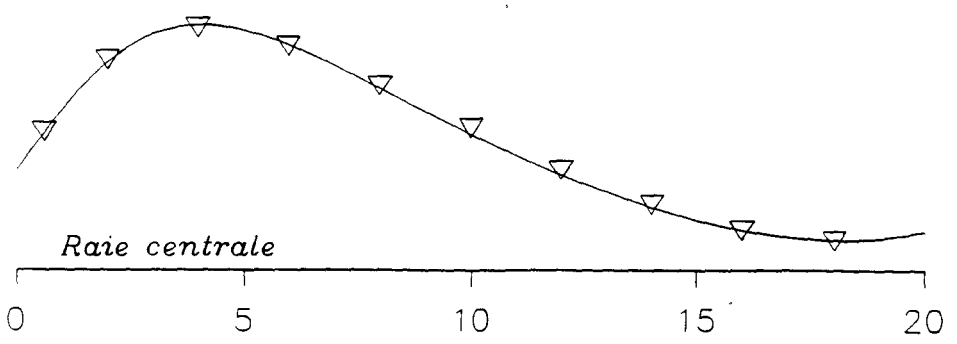


Figure 23 : Intensité de la raie centrale en fonction du temps de pulse (10^{-6}s). T=1s, intensités mesurées (triangle) et courbe calculée d'aprés la formule 58.

C Composés divers

1) YAG

Les cristaux de YAG ont été étudiés très minutieusement en RMN de l'Aluminium [31] en rotation à l'angle magique. Dans ce composé les atomes d'aluminium sont répartis sur deux sites de type octahédrique ou tétrahédrique. L'observation de la transition centrale ou des transitions latérales a permis de déterminer les paramètres quadrupolaires de l'aluminium selon leurs sites, octahédrique correspondant à une constante quadrupolaire de 0.6MHz, ou tétreahédrique correspondant à une constante quadrupolaire de 6.0MHz, dans les deux cas l'assymétrie quadrupolaire est nulle. Un spectre DOR synchronisé de YAG a été réalisé sur un spectromètre MSL300 [32]. Il est assez surprenant de constater sur ce spectre (figure 24) que l'aluminium en site octahédrique est signalé par une raie très intense au voisinage de 0 ppm, mais de plus est entouré de deux bandes de rotation. L'interaction quadrupolaire ne semble pas être responsable de l'intensité de ces bandes de rotation puisque le paramètre réduit Δ_q de l'aluminium en site octahédrique est égal à $9{,}3.10^{-3}$ ce qui d'aprés les cartes d'intensités $I_{-2}^{sync.}/I_0^{sync.}$ et $I_2^{sync.}/I_0^{sync.}$ (page 102) ne peut rendre compte des intensités observées. L'origine de l'intensité de ces bandes de rotation peut être attribuée à une interaction de déplacement chimique relativement faible et dont l'effet ne se manifeste guère dans les

expériences de rotation rapide à l'angle magique. Des spectres réalisés à plusieurs champs magnétiques permettraient de valider cette hypothèse. Le spectre obtenu sur le MSL300 peut être simulé à l'aide d'une interaction de déplacement chimique d'anisotropie $\Delta\sigma$ variant de 53ppm à 60ppm et de paramètre d'assymétrie variant dans le même temps 0 à 1. Au vu de ces données déja imprécises, il n'a pas été essayé de tenir compte de l'orientation respectives des tenseurs d'axes propres de l'interaction quadrupolaire et de l'interaction de déplacement chimique.

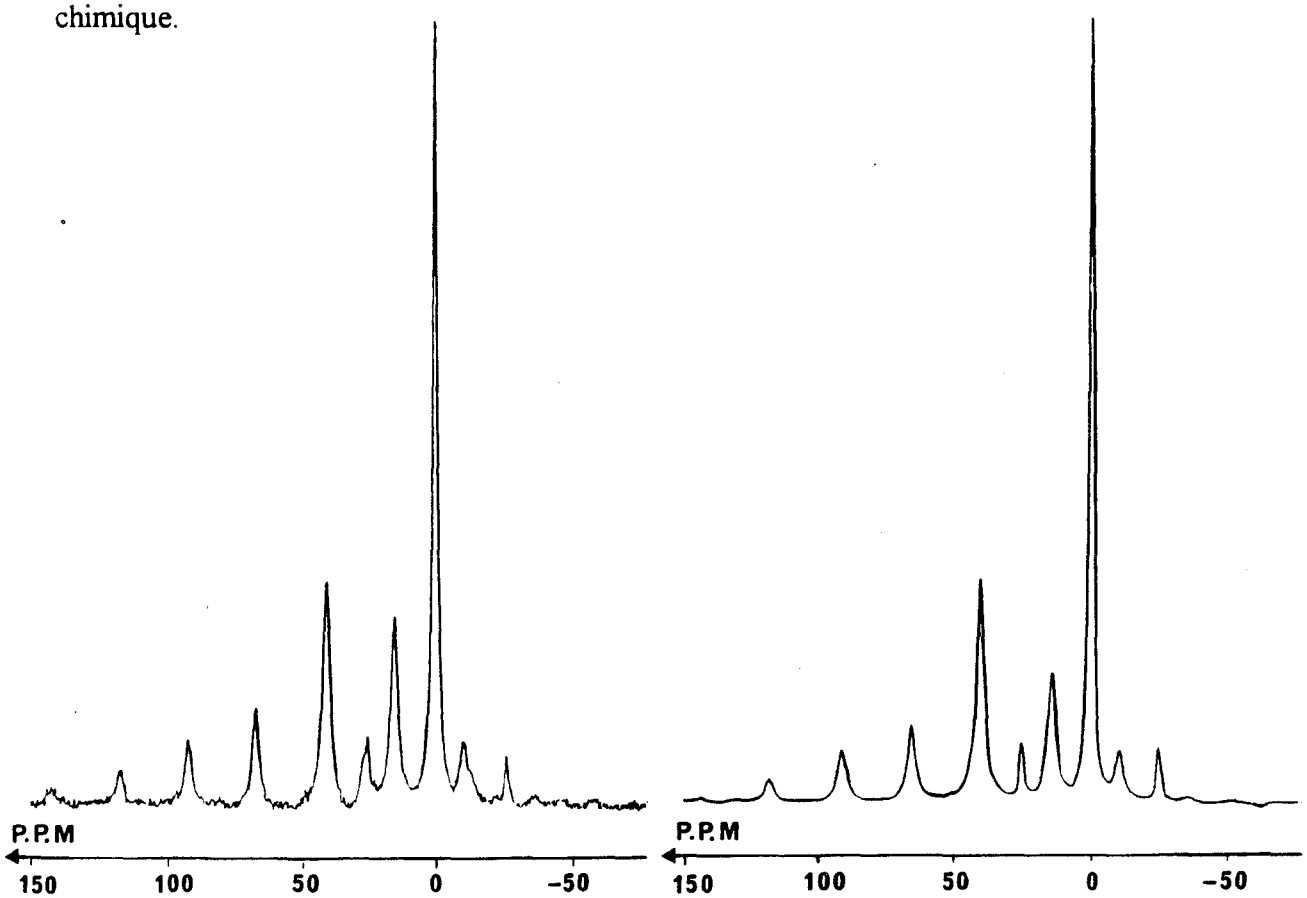


Figure 24 : Spectres DOR synchonisés de YAG, à gauche spectre expérimental, à droite spectre simulé $\Delta\sigma$ =60ppm et η_σ =1.

2) Zéolites et Argiles

Le laboratoire des matériaux minéraux de l'ENSCM ayant pour domaine d'activité principale la synthèse et la caractérisation des catalyseurs, des spectres DOR en aluminium ont été réalisés sur quelques échantillons de type zéolite ou argile. La figure 25 illustre les problèmes rencontrés sur ces composés.

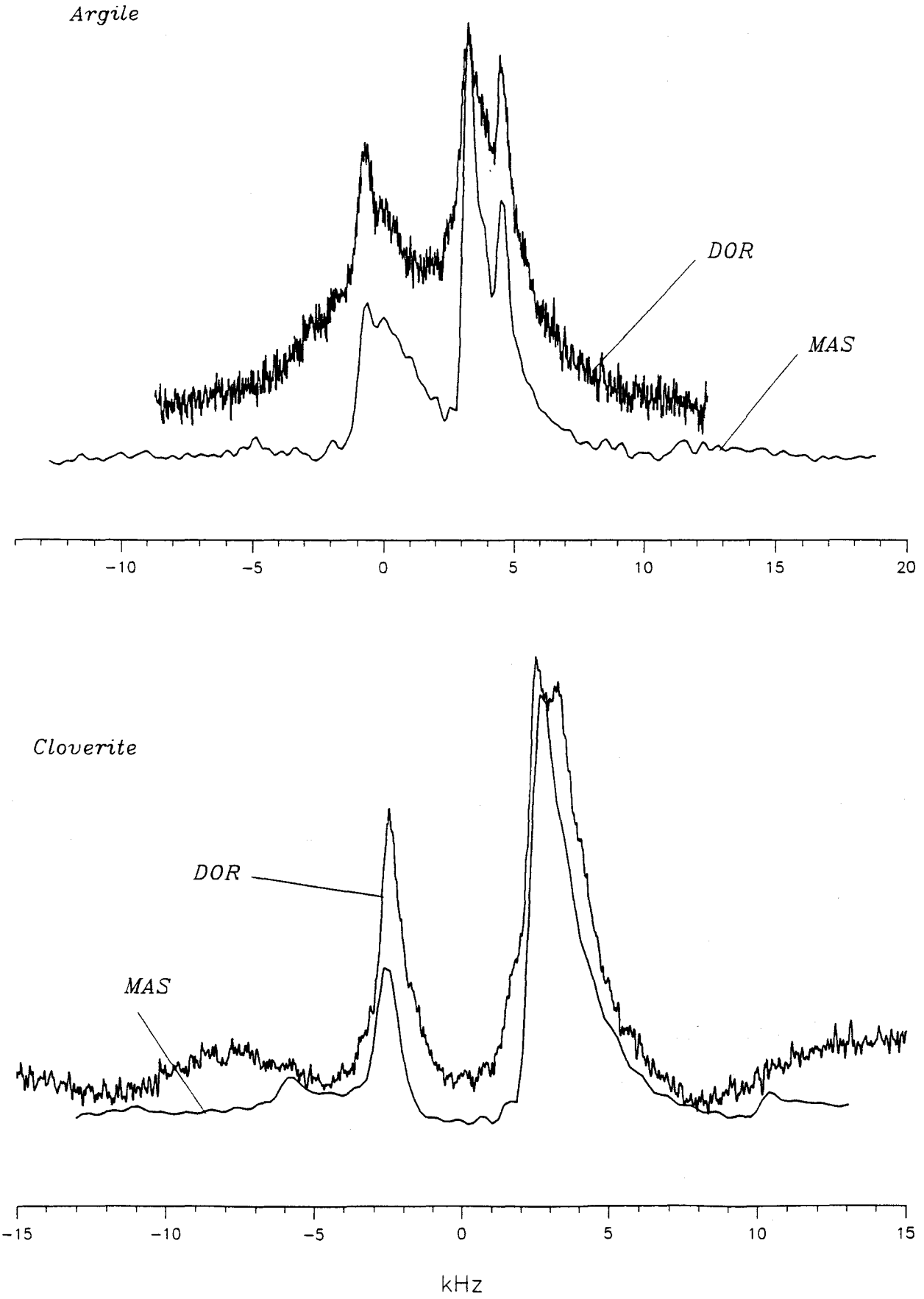


Figure 25 : Spectres DOR et MAS en aluminium de Cloverite et d'une argile.

La résolution atteinte par les expériences de DOR est toujours inférieure, dans les cas observés, à la résolution d'une expérience de rotation à l'angle magique à haute vitesse et découplage du proton. Les problèmes de résolution des expériences de DOR sur ces composés doivent être dus en priorité à des distributions des paramètres quadrupolaires et à des interactions dipolaires hétéronucléaires et de CSA peu moyennées par la faible vitesse de la rotation à l'angle magique.

Si le problème du découplage hétéronucléaire semble aisément résolvable, l'augmentation de vitesse de la rotation du rotor externe est techniquement beaucoup plus difficile à réaliser. Une réduction du rapport longueur/diamètre du rotor interne permettrait une double rotation stable pour des rapports de vitesses plus faibles que ceux actuellement observés (>6.5) ce qui pourrait permettre d'accéder à des vitesses de rotation du rotor externe supérieures.

ANNEXE A

EXPRESSION DES COEFFICIENTS A^{lm} ET B^{lm}

I INTERACTION QUADRUPOLAIRE AU PREMIER ORDRE

Dans cette annexe nous n'avons pour objet que de développer de façon explicite les divers coefficients introduits dans la formule 21. Quelques propriétés permettant de vérifier rapidement ces expressions sont signalées, mais en général les calculs ne font guère appel qu'à une seule propriété des éléments de matrices de Wigner (relation I.9) et ne posent donc aucunes difficultés.

L'Hamiltonien quadrupolaire au premier ordre a pour expression

$$H^{Q1} = \frac{C_q}{4I(2I-1)\sqrt{6}} V_0^Q[3I_z^2 - I(I+1)] \qquad (I.1)$$

L'élément de tenseur $V_0^Q(t)$ en double rotation est tel que

$$\begin{aligned} V_0^Q(t) &= \sum_{l=-2}^{2}\sum_{m=-2}^{2}\sum_{n=-2}^{2} D^2_{l,0}(\omega_e t,\theta_e,\gamma_e) D^2_{m,l}(\omega_i t,\theta_i,\gamma_i) D^2_{n,m}(\alpha,\beta,\gamma) v_n^Q \\ &= \sum_{l=-2}^{2}\sum_{m=-2}^{2}\sum_{n=-2}^{2} \exp\{-i(l(\omega_e t+\gamma_i)+m(\omega_i t+\gamma))\} d^2_{l,0}(\theta_e) d^2_{m,l}(\theta_i) d^2_{n,m}(\beta) \exp\{-in\alpha\} v_n^Q \end{aligned} \qquad (I.2)$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de

$$V_0^Q(t) = \sum_{l=0}^{2}\sum_{m=-2}^{2} \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) A_{Q1}^{lm} + \sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) B_{Q1}^{lm} \qquad (I.3)$$

Les coefficients A_{Q1}^{lm} et B_{Q1}^{lm} sont définis par

$$\begin{aligned} A_{Q1}^{0m} &= d^2_{0,0}(\theta_e) d^2_{m,0}(\theta_i)\, A^Q(m) \\ A_{Q1}^{lm} &= \{d^2_{l,0}(\theta_e) d^2_{m,l}(\theta_i)\, A^Q(m) + d^2_{-l,0}(\theta_e) d^2_{-m,-l}(\theta_i)\, A^Q(-m)\} \quad (\text{si } l\neq 0) \\ B_{Q1}^{0m} &= -i\, d^2_{0,0}(\theta_e) d^2_{m,0}(\theta_i)\, A^Q(m) \\ B_{Q1}^{lm} &= i\,\{d^2_{-l,0}(\theta_e) d^2_{-m,-l}(\theta_i)\, A^Q(m) - d^2_{l,0}(\theta_e) d^2_{m,l}(\theta_i)\, A^Q(-m)\} \quad (\text{si } l\neq 0) \end{aligned} \qquad (I.4)$$

Où les fonctions $A^Q(m)$ sont telles que

$$A^Q(m) = \sum_{n=-2}^{2} \exp\{-in\alpha\} d^2_{n,m}(\beta) v^Q_n \qquad (I.5)$$

Ces fonctions $A^Q(m)$ sont des nombres complexes et peuvent s'exprimer en fonction de leur partie imaginaire $I^Q(m)$ et réelle $R^Q(m)$.

$$A^Q(m) = R^Q(m) + i\, I^Q(m) \qquad (I.6)$$

Pour être plus explicite il est utile de développer ces fonctions en fonction des valeurs propres de l'interaction quadrupolaire et des angles α et β.

$$\begin{aligned}
A^Q(-2) &= \{\tfrac{1}{2}\eta\cos(2\alpha)(1+\cos^2\beta) + \tfrac{3}{2}\sin^2\beta + i\,\eta\sin(2\alpha)\cos\beta\} \\
A^Q(2) &= \{\tfrac{1}{2}\eta\cos(2\alpha)(1+\cos^2\beta) + \tfrac{3}{2}\sin^2\beta - i\,\eta\sin(2\alpha)\cos\beta\} \\
A^Q(-1) &= \{\eta\cos(2\alpha)\cos\beta\sin\beta - \tfrac{3}{2}\sin(2\beta) + i\,\eta\sin(2\alpha)\sin\beta\} \\
A^Q(1) &= \{-\eta\cos(2\alpha)\cos\beta\sin\beta + \tfrac{3}{2}\sin(2\beta) + i\,\eta\sin(2\alpha)\sin\beta\} \\
A^Q(0) &= \{\tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2}}\eta\cos(2\alpha)\sin^2\beta + \sqrt{\tfrac{3}{2}}(3\cos^2\beta - 1)\}
\end{aligned} \qquad (I.7)$$

Ce développement illustre clairement une propriété fondamentale des fonctions $A^Q(m)$, qui peut par ailleurs se démontrer à l'aide des propriétés de symétrie de matrice de Wigner.

$$A^Q(-m) = (-1)^m\{ R^Q(m) - i\, I^Q(m)\} \qquad (I.8)$$

Cette propriété, conjuguée avec la relation de symétrie des matrices de Wigner

$$d^k_{-i,-j}(\theta) = (-1)^{i+j} d^k_{i,j}(\theta) \qquad (I.9)$$

montre que les coefficients A_{Q1}^{lm} et B_{Q1}^{lm} s'expriment comme

$$\begin{aligned} A_{Q1}^{0m} &= d_{0,0}^{2}(\theta_e) d_{m,0}^{2}(\theta_i)\, A^{Q}(m) \\ A_{Q1}^{lm} &= 2\, d_{l,0}^{2}(\theta_e) d_{m,l}^{2}(\theta_i)\, R^{Q}(m) \qquad (\text{si } l \neq 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_{Q1}^{0m} &= -i\, d_{0,0}^{2}(\theta_e) d_{m,0}^{2}(\theta_i)\, A^{Q}(m) \\ B_{Q1}^{lm} &= 2\, d_{l,0}^{2}(\theta_e) d_{m,l}^{2}(\theta_i)\, I^{Q}(m) \qquad (\text{si } l \neq 0) \end{aligned} \tag{I.10}$$

Ces expressions permettent un calcul numérique aisé de l'interaction quadrupolaire au premier ordre en DOR, et établissent que:

- Les coefficients A_{Q1}^{lm} et B_{Q1}^{lm} sont réels si $m \neq 0$.

- Les coefficients A_{Q1}^{0m} et B_{Q1}^{0m} sont complexes si $m \neq 0$, mais les combinaisons $A_{Q1}^{0m}+A_{Q1}^{0\,-m}$ ou $B_{Q1}^{0m}-B_{Q1}^{0\,-m}$ sont réelles. L'équation I.3 ne comprend donc pas de composante imaginaire, pratiquement il est possible de ne considérer que la partie réelle des coefficients A_{Q1}^{0m} et B_{Q1}^{0m}.

- Les coefficients A_{Q1}^{0m} et B_{Q1}^{0m} sont égaux à zéro si l'angle θ_e est exactement l'angle magique.

- Les coefficients B_{Q1}^{l0} sont tous égaux à zéro (car $I^{Q}(0) = 0$).

La table I permet d'obtenir des expressions entièrement explicites des coefficients A_{Q1}^{lm} et B_{Q1}^{lm}

II <u>INTERACTION QUADRUPOLAIRE AU SECOND ORDRE</u>

Le déplacement de fréquence de la transition entre deux niveaux voisins $m \rightarrow m-1$ dû à l'interaction quadrupolaire au second ordre est égal à

$$\begin{aligned} \omega_{m,m-1}(t) = -\frac{1}{\omega_0}\left(\frac{C_q}{4I(2I-1)}\right)^2 \{ & V_{-1}^{Q} V_{1}^{Q} [12m(m-1) - 2I(I+1) + \frac{9}{2}] + \\ & \frac{1}{2} V_{-2}^{Q} V_{2}^{Q} [6m(m-1) - 2I(I+1) + 3]\} \end{aligned} \tag{I.11}$$

Les produits de tenseurs $V^Q_{-1}V^Q_1$ ou $V^Q_{-2}V^Q_2$ ont une dépendance temporelle en DOR telle que

$$V^Q_{-k}V^Q_k = \sum_{l=-2}^{2}\sum_{l'=-2}^{2}\sum_{m=-2}^{2}\sum_{m'=-2}^{2} \exp\{-i((l+l')(\omega_e t+\gamma_i)+(m+m')(\omega_i t+\gamma))\}$$
$$d^2_{l,k}(\theta_e)d^2_{l',-k}(\theta_e)d^2_{m,l}(\theta_i)d^2_{m',l'}(\theta_i)A^Q(m)A^Q(m') \qquad (I.12)$$

où les coefficients $A^Q(m)$ sont ceux qui ont été introduits précédemment pour l'interaction quadrupolaire au premier ordre. Le produit $V^Q_{-k}V^Q_k$ peut se réexprimer en

$$V^Q_{-k}V^Q_k = \sum_{L=0}^{4}\sum_{M=-4}^{4} A^{LM}_k\cos((L\omega_e+M\omega_i)t+L\gamma_i+M\gamma) + B^{LM}_k\sin((L\omega_e+M\omega_i)t+L\gamma_i+M\gamma) \quad (I.13)$$

Après quelques transformations, il est possible d'établir que l'expression des coefficients A^{LM}_k et B^{LM}_k est

$$A^{0M}_k = \sum_{l=-2}^{2}\sum_m d^2_{l,k}(\theta_e)d^2_{-l,-k}(\theta_e)d^2_{m,l}(\theta_i)d^2_{M-m,-l}(\theta_i)\{A^Q(m)A^Q(M-m)\}$$
$$A^{LM}_k = 2\sum_l\sum_m d^2_{l,k}(\theta_e)d^2_{L-l,-k}(\theta_e)d^2_{m,l}(\theta_i)d^2_{M-m,L-l}(\theta_i)Re\{A^Q(m)A^Q(M-m)\} \quad (\text{si } L\neq 0)$$

(I.14)

$$B^{0M}_k = -i\sum_{l=-2}^{2}\sum_m d^2_{l,k}(\theta_e)d^2_{-l,-k}(\theta_e)d^2_{m,l}(\theta_i)d^2_{M-m,-l}(\theta_i)\{A^Q(m)A^Q(M-m)\}$$
$$B^{LM}_k = 2\sum_l\sum_m d^2_{l,k}(\theta_e)d^2_{L-l,-k}(\theta_e)d^2_{m,l}(\theta_i)d^2_{M-m,L-l}(\theta_i)Im\{A^Q(m)A^Q(M-m)\} \quad (\text{si } L\neq 0)$$

Dans ces différentes expressions les fonctions *Re*{} et *Im*{} désignent la seule prise en compte de la partie réelle ou imaginaire de la quantité entre crochet. Les coefficients A^{0M}_k et B^{0M}_k sont des nombres complexes, mais leurs contributions à une composante imaginaire de l'équation I.13 s'annulent. Dans les différentes sommes, les indices de bornes ne sont pas toujours précisés mais de façon générale l'indice l varie entre le maximum de -2 et L-2 et le minimum de 2 et L+2, l'indice m varie quand à lui entre le maximum de -2 et M-2 et le minimum de 2 et M+2. Quelques remarques générales peuvent être émises au sujet des coefficients A^{LM}_k et B^{LM}_k

- Les coefficients A^{LM}_k et B^{LM}_k sont réels (si $L\neq 0$).

- Les coefficients B_k^{L0} sont nuls (car $Im\{A^Q(m)A^Q(-m)\}=0$).

III INTERACTION DE DEPLACEMENT CHIMIQUE

Ayant pris le parti d'exprimer l'Hamiltonien de déplacement chimique dans le référentiel d'axes propres de l'interaction quadrupolaire et non directement dans le référentiel du rotor interne nous sommes confrontés à un changement de référentiel supplémentaire par rapport aux deux cas précédents.

Soit la composante de rang 2 de l'Hamiltonien de déplacement chimique

$$H^{csa} = \omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} V_0^{2\,csa} I_z \tag{I.15}$$

le tenseur de variables d'espace $V_0^{2\,csa}$ a une dépendance temporelle en DOR telle que

$$V_0^{2\,csa}(t) = \sum_{l=-2}^{2} \sum_{m=-2}^{2} \sum_{n=-2}^{2} \exp\{-i(l(\omega_e t+\gamma_i)+m(\omega_i t+\gamma))\} \\ d_{l,0}^2(\theta_e) d_{m,l}^2(\theta_i) d_{n,m}^2(\beta) \exp\{-i(n(\alpha+\gamma_\sigma)\} A^\sigma(n) \tag{I.16}$$

Les fonctions $A^\sigma(n)$ ont pour définition

$$A^\sigma(n) = \sum_{p=-2}^{2} \exp\{-ip\alpha_\sigma\} d_{p,n}^2(\beta_\sigma) v_p^\sigma \tag{I.17}$$

Ces fonctions $A^\sigma(n)$ sont équivalentes aux fonctions $A^Q(m)$ et vérifient les mêmes propriétés, en particulier

$$A^\sigma(-n) = (-1)^n \{Re\{A^\sigma(n)\} - i\, Im\{A^\sigma(n)\}\} \tag{I.18}$$

Il est possible de remarquer que d'un point de vue purement formel, l'expression du tenseur $V_0^{2\,csa}(t)$ est tout à fait similaire à celle du tenseur $V_0^Q(t)$ dans lequel on aurait remplacer les valeurs principales v_n^Q par les fonctions $A^\sigma(n)$. Si nous suivons la démarche adoptée pour l'interaction quadrupolaire au premier ordre, il nous faut introduire une nouvelle fonction intermédiaire $\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)$ telle que

$$\overset{\sigma,Quad.}{A}(m) = \sum_{n=-2}^{2} \exp\{-i(n(\alpha+\gamma_\sigma)\} d^2_{n,m}(\beta) A^\sigma(n) \qquad (I.19)$$

L'établissement d'expressions similaires pour l'interaction de déplacement chimique aux expressions I.10 ne requiert que la vérification de la propriété

$$\overset{\sigma,Quad.}{A}(-m) = (-1)^m \{Re\{\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)\} - i\, Im\{\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)\}\} \qquad (1.20)$$

Cette vérification ne pose pas de problèmes si l'on développe $\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)$ et $\overset{\sigma,Quad.}{A}(-m)$ en tenant compte de I.18 et I.9. En fait des relations semblables à I.20 ou I.18 seraient toujours vraies après N changements de référentiel, et sont simplement dû au fait que les valeurs principales des tenseurs quadrupolaire ou de CSA elles mêmes, les vérifient.

Le tenseur $V_0^{2\,csa}(t)$ peut donc être développé d'une manière similaire au tenseur $V_0^Q(t)$

$$V_0^{2\,csa}(t) = \sum_{l=0}^{2} \sum_{m=-2}^{2} \cos((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) A_\sigma^{lm} + \sin((l\omega_e+m\omega_i)t + l\gamma_i+m\gamma) B_\sigma^{lm} \qquad (I.21)$$

où

$$\begin{aligned} A_\sigma^{0m} &= d^2_{0,0}(\theta_e) d^2_{m,0}(\theta_i)\, \overset{\sigma,Quad.}{A}(m) \\ A_\sigma^{lm} &= 2\, d^2_{l,0}(\theta_e) d^2_{m,l}(\theta_i)\, Re\{\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)\} \qquad (\text{si } l\neq 0) \end{aligned} \qquad (I.22)$$

$$\begin{aligned} B_\sigma^{0m} &= -i\, d^2_{0,0}(\theta_e) d^2_{m,0}(\theta_i)\, \overset{\sigma,Quad.}{A}(m) \\ B_\sigma^{lm} &= 2\, d^2_{l,0}(\theta_e) d^2_{m,l}(\theta_i)\, Im\{\overset{\sigma,Quad.}{A}(m)\} \qquad (\text{si } l\neq 0) \end{aligned}$$

Toutes les remarques précédentes concernant les coefficients A^{lm} ou B^{lm} sont adaptées aux coefficients A_{σ}^{lm} ou B_{σ}^{lm}.

p / q	2	1	0	-1	-2
2	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4}$	$-\frac{(1+\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$-\frac{(1-\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4}$
1	$\frac{(1+\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$-\cos^2\beta + \frac{1+\cos\beta}{2}$	$-\frac{(1-\cos\beta)}{2}\sin\beta$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\frac{3\cos^2\beta - 1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$
-1	$\frac{(1-\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$-\cos^2\beta + \frac{1+\cos\beta}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin 2\beta$	$\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}$	$-\frac{(1+\cos\beta)}{2}\sin\beta$
-2	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4}$	$\frac{(1-\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$	$\frac{(1+\cos\beta)}{2}\sin\beta$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4}$

Table I: Expression des éléments de matrice de Wigner réduits $d^{2}_{p,q}(\beta)$.

ANNEXE B

SIMULATION DU SIGNAL

cc Programme de simulation du signal temporel de la transition centrale dans une expérience de double rotation

```
      INCLUDE 'SIGNAL.INC'
      CHARACTER*10 nomfichier
      character*10 buffer
      COMMON /TWIGNER/ DK1(0:4,-4:4,-2:2),DK2(0:4,-4:4,-2:2)
      COMMON /TWIGNER/ DE(-2:2,-2:2),DI(-2:2,-2:2)
      COMMON /TSIGNAL/ T1A(4096),T1S(4096)
      COMMON /TALEA/ ALEA(100)
      COMMON /TINT/ N_GAMMAI,N_GAMMA,NSIZE,NPTS,IB
      COMMON /TVAR1/ ARQ(-2:2),AIQ(-2:2)
      COMMON /TVAR2/ C2A,S2A,CB,SB,ETAQ
      COMMON /TVAR3/ COSGAMMAI(0:360),SINGAMMAI(0:360)
      COMMON /TVAR4/ W(0:4,-4:4),SINWRT(0:200),COSWRT(0:200)
      COMMON /TVAR5/ U1,U2,DW,R3,DCISO,DT
      COMMON /TVAR6/ monocr,NS,NT,moygammai
      COMMON /TVAR7/ WROTE,WROTI
      COMMON /TVAR8/ DLB,DGB,T2,FST,LS
      COMMON /TVAR9/ alpha,beta,gamma,gammai
      COMMON /TVAR10/ spin,CQ,WL
      PARAMETER (PI=3.14159265,PI2=1.745329E-02)

      CALL LECTURE()
      CALL INITVIDEO()
      CALL INITIALISATION()
      DO L=0,4
       DO M=-4,4
        DO I=MAX(-2,M-2),MIN(2,M+2)          ! Calcul de toutes les
         DK1(L,M,I)=0.                       ! quantités telles que
         DK2(L,M,I)=0.
         DO J=MAX(-2,L-2),MIN(2,L+2)         !Σ_l d^2_{l,k}(θe) d^2_{L-l,-k}(θe) d^2_{m,l}(θi) d^2_{M-m,L-l}(θi)

          DK1(L,M,I)=DK1(L,M,I)+
     $         DE(J,1)*DE(L-J,-1)*DI(I,J)*DI(M-I,L-J)
          DK2(L,M,I)=DK2(L,M,I)+
     $         DE(J,2)*DE(L-J,-2)*DI(I,J)*DI(M-I,L-J)
         END DO
        END DO
       END DO
      END DO
C================== BOUCLE SUR LES ANGLES ALPHA ET BETA ==================
c test si la vitesse interne doit etre prise en compte
      ratio=wroti-1.
      if(ratio.LT.0.1) IWR=1
      do j=0,nt
       do i=0,nt-j
        R=sqrt(float(nt-i-j)**2+i*i+j*j)
        R3=R*R*R
        xi=float(nt-i-j)/R
        yi=float(i)/R
        cb=float(j)/R                        !cos(β)
        sb=sqrt(abs(1.-cb*cb))               !sin(β)
        if(sb.ne.0.) then
         c2a=(xi*xi-yi*yi)/sb/sb             !cos(2α)
         s2a=2.*xi*yi/sb/sb                  !sin(2α)
        else
         c2a=1.
         s2a=0.
        end if
```

```
      CALL AM()                          !Calcul des coefficients A^Q(m)
c Vitesse du rotor intérieur infinie
      IF(IWR.EQ.1) THEN
c Moyenne sur gamma interne
       IF(MOYGAMMAI.EQ.1) CALL FID1V1()
c Vitesse du rotor intérieur non infinie
      ELSE
c Moyenne sur gamma interne=nombreuses accumulations
       IF(moygammai.EQ.1) CALL FID2V1()
      END IF
c Fin de la boucle sur alpha
     END DO
c Fin de la boucle sur beta
    END DO

    do i=1,NPTS
      t=dw*float(i-1)
      t1s(i)=t1s(i)*exp(-t/T2)
      t1a(i)=t1a(i)*exp(-t/T2)
    end do
    call fourier()                       ! Transformation de Fourier
    read(*,*)
    end
c**********************************************************************
c Calcul du FID --->Vitesse interne infinie
    SUBROUTINE FID1V1()
c**********************************************************************
    REAL FIDX(500),FIDY(500)
    REAL A1(0:4,-4:4),A2(0:4,-4:4),AT(0:4,-4:4)
    INTEGER*2 j,k,l,i_gammai
    COMMON /TWIGNER/ DK1(0:4,-4:4,-2:2),DK2(0:4,-4:4,-2:2)
    COMMON /TWIGNER/ DE(-2:2,-2:2),DI(-2:2,-2:2)
    COMMON /TSIGNAL/ T1A(4096),T1S(4096)
    COMMON /TVAR1/ ARQ(-2:2),AIQ(-2:2)
    COMMON /TVAR3/ COSGAMMAI(0:360),SINGAMMAI(0:360)
    COMMON /TVAR4/ W(0:4,-4:4),SINWRT(0:200),COSWRT(0:200)
    COMMON /TINT/ N_GAMMAI,N_GAMMA,NSIZE,NPTS,IB
    COMMON /TVAR5/ U1,U2,DW,R3,DCISO,DT
    SUM0=ARQ(0)*ARQ(0)
    SUM1=ARQ(1)*ARQ(-1)-AIQ(1)*AIQ(-1)
    SUM2=ARQ(2)*ARQ(-2)-AIQ(2)*AIQ(-2)
c formule 21
    A1(0,0)=DK1(0,0,0)*SUM0+(DK1(0,0,1)+DK1(0,0,-1))*SUM1+
   $     (DK1(0,0,2)+DK1(0,0,-2))*SUM2
    A2(0,0)=DK2(0,0,0)*SUM0+(DK2(0,0,1)+DK2(0,0,-1))*SUM1+
   $     (DK2(0,0,2)+DK2(0,0,-2))*SUM2
    AT(0,0)=U1*A1(0,0)+U2*A2(0,0)+DCISO

    DO L=1,4
      A1(L,0)=DK1(L,0,0)*SUM0+(DK1(L,0,1)+DK1(L,0,-1))*SUM1+
   $       (DK1(L,0,2)+DK1(L,0,-2))*SUM2
      A2(L,0)=DK2(L,0,0)*SUM0+(DK2(L,0,1)+DK2(L,0,-1))*SUM1+
   $       (DK2(L,0,2)+DK2(L,0,-2))*SUM2
      AT(L,0)=2.*(U1*A1(L,0)+U2*A2(L,0))/W(L,0)
    end do
c calcul du FID
c calcul de la phase
c boucle sur le temps
    DO I=1,NSIZE
        S4=AT(4,0)*sinwrt(MOD(4*I-3,NSIZE))
```

```
            S3=AT(3,0)*sinwrt(MOD(3*I-2,NSIZE))
            S2=AT(2,0)*sinwrt(MOD(2*I-1,NSIZE))
            S1=AT(1,0)*sinwrt(I)
            C4=AT(4,0)*coswrt(MOD(4*I-3,NSIZE))
            C3=AT(3,0)*coswrt(MOD(3*I-2,NSIZE))
            C2=AT(2,0)*coswrt(MOD(2*I-1,NSIZE))
            C1=AT(1,0)*coswrt(I)
c  integrale sur l'angle gamma interne
           do i_gammai=0,359,n_gammai
             ig2=MOD(2*i_gammai,360)
              ig3=MOD(3*i_gammai,360)
              ig4=MOD(4*i_gammai,360)
              phase=C4*singammai(ig4)+S4*cosgammai(ig4)+
     $                C3*singammai(ig3)+S3*cosgammai(ig3)+
     $                C2*singammai(ig2)+S2*cosgammai(ig2)+
     $                C1*singammai(i_gammai)+S1*cosgammai(i_gammai)
c       signal selon y'
              FIDY(I)=FIDY(I)+cos(phase)
c       signal selon x'
              FIDX(I)=FIDX(I)+sin(phase)
            end do
     end do
     DO I=1,NSIZE
          FIDX(I)=FIDX(I)/R3    ! ponderation sur l'angle solide
          FIDY(I)=FIDY(I)/R3
     END DO
c prise en compte du deplacement chimique et des mauvais reglages
c angulaires.
     T=0.
     k=0
     j=0
     do while(j.LE.NPTS)
           do i=1,nsize
             J=I+K*NSIZE
             T=T+DT
             PHASE=AT(0,0)*T
             C=COS(PHASE)
             S=SIN(PHASE)
             T1S(J)=T1S(J)+C*FIDY(I)-S*FIDX(I)
             T1A(J)=T1A(J)+S*FIDY(I)+C*FIDX(I)
           end do
     k=k+1
     end do
     RETURN
     END
*********************************************************************
* Calcul du FID --->Vitesses interne finie - Moyenne sur les angles
*              gamma et gamma interne.
     SUBROUTINE FID2V1()
*********************************************************************
     REAL FIDX(500),FIDY(500)
     dimension A1(0:4,-4:4),A2(0:4,-4:4),B1(0:4,-4:4),
   $ B2(0:4,-4:4),AT(0:4,-4:4),BT(0:4,-4:4)
     INTEGER*2 i,j,k,l,m,i_gammai,i_gamma
     COMMON /TINT/ N_GAMMAI,N_GAMMA,NSIZE,NPTS,IB
     COMMON /TWIGNER/ DK1(0:4,-4:4,-2:2),DK2(0:4,-4:4,-2:2)
     COMMON /TWIGNER/ DE(-2:2,-2:2),DI(-2:2,-2:2)
     COMMON /TSIGNAL/ T1A(4096),T1S(4096)
     COMMON /TVAR1/ ARQ(-2:2),AIQ(-2:2)
     COMMON /TVAR3/ COSGAMMAI(0:360),SINGAMMAI(0:360)
```

```
      COMMON /TVAR4/ W(0:4,-4:4),SINWRT(0:200),COSWRT(0:200)
      COMMON /TVAR5/ U1,U2,DW,R3,DCISO,DT
      PARAMETER (PI=3.14159265,PI2=1.745329E-02)
      DO L=0,4
      DO M=-4,4
        A1(L,M)=0.
        A2(L,M)=0.
        B1(L,M)=0.
        B2(L,M)=0.
c formule 21
        DO I=MAX(-2,M-2),MIN(2,M+2)
          A1(L,M)=A1(L,M)+DK1(L,M,I)*
     $          (ARQ(I)*ARQ(M-I)-AIQ(I)*AIQ(M-I))
          A2(L,M)=A2(L,M)+DK2(L,M,I)*
     $          (ARQ(I)*ARQ(M-I)-AIQ(I)*AIQ(M-I))
          B1(L,M)=B1(L,M)+DK1(L,M,I)*
     $          (ARQ(I)*AIQ(M-I)+AIQ(I)*ARQ(M-I))
          B2(L,M)=B2(L,M)+DK2(L,M,I)*
     $          (ARQ(I)*AIQ(M-I)+AIQ(I)*ARQ(M-I))
          end do
        AT(L,M)=U1*A1(L,M)+U2*A2(L,M)
        BT(L,M)=U1*B1(L,M)+U2*B2(L,M)
        end do
        end do
        DO L=1,4
        DO M=-4,4
          AT(L,M)=2.*AT(L,M)/W(L,M)
          BT(L,M)=2.*BT(L,M)/W(L,M)
        end do
        end do
        DO M=1,4
          AT(0,M)=AT(0,M)/W(0,M)
          BT(0,M)=BT(0,M)/W(0,M)
          AT(0,-M)=-AT(0,-M)/W(0,M)
          BT(0,-M)=-BT(0,-M)/W(0,M)
        end do
c calcul du FID
c integrale sur l'angle gamma interne
        do 590 i_gammai=0,359,n_gammai
        gammai=pi2*i_gammai
c integrale sur l'angle gamma
        do 590 i_gamma=0,359,n_gamma
        gamma=pi2*i_gamma
c boucle sur le temps
        do i=1,NSIZE
          t=dw*(i-1.)
c calcul de la phase
          phase=AT(0,0)*t
          do L=1,4
          do M=-4,4
c vitesse de rotation Hz *2*PI*temps /2.
          W1t=W(L,M)*PI*t
          phase=phase+2.*sin(W1t)*(
     $        AT(L,M)*cos(W1t+L*gammai+M*gamma)+
     $        BT(L,M)*sin(W1t+L*gammai+M*gamma))
          end do
          end do
          do M=1,4
          W1t=W(0,M)*PI*t
          phase=phase+4.*sin(W1t)*(
```

```
     $       AT(0,M)*cos(W1t+M*gamma)+BT(0,M)*sin(W1t+M*gamma))
          end do
c         signal selon y'
          FIDY(i)=FIDY(i)+cos(phase)
c         signal selon x'
          FIDX(i)=FIDX(i)+sin(phase)
        end do
 590  continue
        DO I=1,NSIZE
          FIDX(I)=FIDX(I)/R3    ! ponderation sur l'angle solide
          FIDY(I)=FIDY(I)/R3
        END DO
c prise en compte du deplacement chimique et
c du deplacement quadrupolaire induit
        T=0.
        k=0
        j=0
        do while(j.LE.NPTS)
              do i=1,nsize
                J=I+K*NSIZE
                T=T+DT
                PHASE=AT(0,0)*T
                C=COS(PHASE)
                S=SIN(PHASE)
                T1S(J)=T1S(J)+C*FIDY(I)-S*FIDX(I)
                T1A(J)=T1A(J)+S*FIDY(I)+C*FIDX(I)
              end do
        k=k+1
        end do
        return
        end
c*************************************************************************
        SUBROUTINE LECTURE()
c*************************************************************************
        REAL*4 DONNEE(20)
        CHARACTER*10 nomfichier
        COMMON /TINT/ N_GAMMAI,N_GAMMA,NSIZE,NPTS,IB
        COMMON /TWIGNER/ DK1(0:4,-4:4,-2:2),DK2(0:4,-4:4,-2:2)
        COMMON /TWIGNER/ DE(-2:2,-2:2),DI(-2:2,-2:2)
        COMMON /TVAR2/ C2A,S2A,CB,SB,ETAQ
        COMMON /TVAR4/ W(0:4,-4:4),SINWRT(0:200),COSWRT(0:200)
        COMMON /TVAR5/ U1,U2,DW,R3,DCISO,DT
        COMMON /TVAR6/ monocr,NS,NT,moygammai
        COMMON /TVAR7/ WROTE,WROTI
        COMMON /TVAR8/ DLB,DGB,T2,FST,LS
        COMMON /TVAR9/ alpha,beta,gamma,gammai
        COMMON /TVAR10/ spin,CQ,WL
        PARAMETER (PI=3.14159265,PI2=1.745329E-02)
        write(*,*) 'Lecture'
c Lecture des parametreś li,s au type de spectrometre
        OPEN(unit=1,file='spectro.dat')
        READ(1,1000) (DONNEE(I),I=1,11)
        READ(1,1001) nomfichier
        CLOSE(1)
 1000 FORMAT(50X,E10.5)
 1001 FORMAT(50X,A10)
        WL=DONNEE(1)*1000000.
        SW=DONNEE(2)*1000.
        NPTS=INT(DONNEE(3))
        NS=INT(DONNEE(4))
```

```
      NT=INT(DONNEE(5))
      LS=INT(DONNEE(6))
      WROTE=DONNEE(10)*1000.
      WROTI=DONNEE(11)*1000.
      IF(DONNEE(7).EQ.1) THEN
        ce=1./sqrt(3.)
        se=sqrt(2./3.)
        ci=sqrt((15.+2.*sqrt(30.))/35.)
        si=sqrt((20.-2.*sqrt(30.))/35.)
      ELSE
        ce=cos(donnee(8)*pi2)
        se=sin(donnee(8)*pi2)
        ci=cos(donnee(9)*pi2)
        si=sin(donnee(9)*pi2)
      ENDIF
      CALL WIGNER(ce,se,DE)
      CALL WIGNER(ci,si,DI)
      WROTE=DONNEE(10)*1000.
      WROTI=DONNEE(11)*1000.

c lecture des parametres propres au noyau et au type d'experience
      OPEN(unit=1,file=nomfichier)
           READ(1,1000) (DONNEE(i),I=1,17)
      CLOSE(1)
      SPIN=DONNEE(1)
      CQ=DONNEE(2)*1000000.
      ETAQ=DONNEE(3)
      DLB=DONNEE(4)
      DGB=DONNEE(5)
      T2=DONNEE(6)/1000.
      N_GAMMA=INT(DONNEE(7))
      N_GAMMAI=INT(DONNEE(8))
      monocr=int(donnee(9))
      moygammai=int(donnee(10))
      alpha=donnee(11)
      beta=donnee(12)
      gamma=donnee(13)
      gammai=donnee(14)
      DCISO=DONNEE(16)
      DCISO=DCISO*WL*1.0E-06
      alpha=pi2*alpha
      beta=pi2*beta
      gamma=pi2*gamma
      gammai=pi2*gammai
      DW=1./SW
      END

**************************************************************************
      SUBROUTINE INITIALISATION()
**************************************************************************
      INTEGER*2 ihr,imin,isec,i100th
      COMMON /TSIGNAL/ T1A(4096),T1S(4096)
      COMMON /TALEA/ ALEA(100)
      COMMON /TINT/ N_GAMMAI,N_GAMMA,NSIZE,NPTS,IB
      COMMON /TWIGNER/ DK1(0:4,-4:4,-2:2),DK2(0:4,-4:4,-2:2)
      COMMON /TWIGNER/ DE(-2:2,-2:2),DI(-2:2,-2:2)
      COMMON /TVAR3/ COSGAMMAI(0:360),SINGAMMAI(0:360)
      COMMON /TVAR4/ W(0:4,-4:4),SINWRT(0:200),COSWRT(0:200)
      COMMON /TVAR5/ U1,U2,DW,R3,DCISO,DT
      COMMON /TVAR6/ monocr,NS,NT,moygammai
```

```
      COMMON /TVAR7/ WROTE,WROTI
      COMMON /TVAR8/ DLB,DGB,T2,FST,LS
      COMMON /TVAR10/ spin,CQ,WL
      PARAMETER (PI=3.14159265,PI2=1.745329E-02)

      DO I=0,360
        COSGAMMAI(I)=COS(I*PI2)
        SINGAMMAI(I)=SIN(I*PI2)
      END DO
      NWROTE=INT(WROTE)
      NWROTI=ABS(INT(WROTI))
      IF(NWROTI.LT.2) THEN
        WROT=WROTE
        ELSE
        CALL PGCD(NWROTE,NWROTI,NWROT)
        WROT=FLOAT(NWROT)
      END IF
      TR=1./WROT
      NSIZE=INT(TR/DW)
      DW=TR/FLOAT(NSIZE)
      SW=1./DW
      FST=-SW/2.
      DT=DW*2.*PI
      if(nsize.gt.500) then
       write(*,*) 'Programme impossible à effectuer!'
       write(*,*) 'Essayer avec une fenetre plus étroite'
       stop
      endif
      wq=3.*cq/2./spin/(2.*spin-1.)
      dn=0.5                                          !coefficients de la formule I.11
      U1=-0.125*wq*wq*(24.*dn*(dn-1.)-4.*spin*(spin+1.)+9.)/WL   !pour la transition centrale.
      U2=-0.0625*wq*wq*(12.*dn*(dn-1.)-4.*spin*(spin+1.)+6.)/WL  !
      ib=0
      do i_gammai=0,359,n_gammai
        ib=ib+1
      END DO
      do L=0,4
      do M=-4,4
        W(L,M)=float(L)*wrote+float(M)*wroti
      end do
      end do
      do i=1,nsize
        t=dt*(i-1.)
        sinwrt(i)=SIN(W(1,0)*t)
        coswrt(i)=COS(W(1,0)*t)-1.
      end do
      do i=1,npts
        t1s(i)=0.
        t1a(i)=0.
      end do
c Si sommation sur des angles gamma interne aleatoires
      IF(NS.GT.100) NS=100
      IF(NS.NE.0) THEN
        call gettim(ihr,imin,isec,i100th)
        MOYGAMMAI=2
        CALL SEED(i100th)
        DO I=1,NS
          CALL RANDOM(ALEA(I))
          ALEA(I)=ALEA(I)*2.*PI
        END DO
```

```
      END IF
      END
*************************************************************************
      SUBROUTINE WIGNER(C,S,D)
*************************************************************************
      REAL*4 D(-2:2,-2:2)
      D(-2,-2)=((1.+C)**2)/4.
      D(2,2)=D(-2,-2)
      D(2,1)=-(1.+C)*S/2.
      D(-2,-1)=-D(2,1)
      D(1,2)=-D(2,1)
      D(-1,-2)=D(2,1)
      D(2,0)=SQRT(3./8.)*S*S
      D(0,2)=D(2,0)
      D(-2,0)=D(2,0)
      D(0,-2)=D(2,0)
      D(2,-1)=-(1.-C)*S/2.
      D(-1,2)=-D(2,-1)
      D(-2,1)=-D(2,-1)
      D(1,-2)=D(2,-1)
      D(2,-2)=((1.-C)**2)/4.
      D(-2,2)=D(2,-2)
      D(1,1)=C*C-(1.-C)/2.
      D(-1,-1)=D(1,1)
      D(1,-1)=(1.+C)/2.-C*C
      D(-1,1)=D(1,-1)
      D(1,0)=-SQRT(3./8.)*2.*C*S
      D(0,1)=-D(1,0)
      D(-1,0)=-D(1,0)
      D(0,-1)=D(1,0)
      D(0,0)=(3.*C*C-1.)/2.
      RETURN
      END


*************************************************************************
      SUBROUTINE AM()
*************************************************************************
      COMMON /TVAR1/ ARQ(-2:2),AIQ(-2:2)
      COMMON /TVAR2/ C2A,S2A,CB,SB,ETA
      PARAMETER(SQR6=2.449489743)
      ARQ(-2)=SB*SB/2.+ETA*(1.+CB*CB)*C2A/6.
      ARQ(2)=ARQ(-2)
      ARQ(-1)=(ETA*C2A/3.-1.)*SB*CB
      ARQ(1)=-ARQ(-1)
      ARQ(0)=(3.*CB*CB-1.+ETA*SB*SB*C2A)/SQR6
      AIQ(-2)=ETA*CB*S2A/3.
      AIQ(2)=-AIQ(-2)
      AIQ(-1)=ETA*SB*S2A/3.
      AIQ(1)=AIQ(-1)
      AIQ(0)=0.
      RETURN
      END
*************************************************************************
```

Bibliographie

1. H.Y. Carr, Ph.D.Thesis, Harvard University (1953).

2. E.R. Andrew, A. Bradbury and R.G. Eades, Nature 182, 1659 (1958).

3. I.J. Lowe, Phys. Rev. Lett. 2, 285 (1959).

4. J.S. Waugh, L.M. Huber and U. Haeberlen, Phys. Rev. Lett. 20, 180 (1968).

5. S. Ganapathy, S. Schramm and E. Oldfield, J. Chem. Phys. 77, 9, 4360 (1982).

6. N. K. Sethi, D. W. Alderman and D. M. Grant, Mol. Phys. 71(2), 217 (1990).

7. A.Llor and J.Virlet, 9 EENC, Bad Aussee, Autriche (1988).

8. A. Llor and J. Virlet, Chem. Phys. Letters 152, 2, 248-253 (1988).

9. A. Pines, 9 EENC, Bad Aussee, Autriche (1988).

10. A. Samoson, E.Lippmaa and A. Pines, Mol. Phys. 65, 4, 1013 (1988).

11. B.F. Chemlka, K.T. Mueller, A. Pines, J. Stebbins, Y. Wu and J.W. Zwanziger, Nature, 339, 42 (1989).

12. K.T. Muller, B.Q. Sun, G.C. Chingas, J.W. Zwanziger, T. Terao and A. Pines, J. Magn. Res. 86, 470 (1990).

13. K.T. Muller, G.C. Chingas and A. Pines, Rev. Sci. Instrum. 62(6) (1991).

14. P. J. Grobet, A. Samoson, H. Geerts, J. A. martens and P. A. Jacobs, J. Phys. Chem. 95, 9620 (1991).

15. R. Jelinek, B. F. Chmelka, A. Stein and G. A. Ozin, J. Phys. Chem. 96, 6744 (1992).

16. M.M. Maricq and J.S. Waugh, J. Chem. Phys. 70 (7), 3300 (1979).

17. J. G. Hexem, M. H. Frey and S. J. Opella, J. Chem. Phys. 77(7), 3847 (1982).

18. J. Herzfeld and A.E. Berger J. Chem. Phys. 73 (12), 6021 (1980).

19. M. Mehring, High Resolution NMR Spectroscopy in Solids, 2nd Ed.(Springer-Verlag Berlin and New York) (1983).

20. A. Samoson and A. Pines, Rev. Sci. Instrum. 60(10), 3239 (1989).

21. P.J. Chu and B.G. Gerstein, J. Chem. Phys. 91(4), 2081 (1989).

22. J. Skibsred, N.C. Nielsen, H. Bidsoe and H.J. Jakobsen, J. Magn. Res. 95, 88 (1991).

23. M.H. Levitt, J. Magn. Res. 82, 427 (1989).

24. D. W. Alderman, M. S. Solum and D. M. Grant, J. Chem. Phys. 84 (7), 3717 (1986).

25. A. Samoson and E. Lippmaa, J. Magn. Res. 84, 410 (1989).

26. Y. Wu, B.Q. Sun, A. Pines, A. Samoson and E. Lippmaa, J. Magn. Res. 89, 297 (1990).

27. P. J. Grobet, communication personnelle.

28. A. Abragam, Les principes du magnétisme nucléaire, PUF (1961).

29. R. E. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions, Clarendon Press, Oxford.

30. R. Freeman and H. D. W. Hill, J. Magn. Res. 4, 366 (1971).

31. D. Massiot, C. Bessada, J. P. Coutures and F. Taulelle, J. Magn. Res. 90, 231 (1990).

32. D. Massiot, communication personelle.

33. B. Q. Sun, J. H. Baltisberger, Y. Wu, A. Samoson and A. Pines, Sol. State Nuc. Magn. Res. 1, 267 (1992).

CHAPITRE III

Dans l'espace sans coude

avec des airs graves de préséance observée

modelant et remodelant leur forme

comme une vertu

sous la douce pression des invisibles fuseaux aqueux

les placides impérialisent

Henri Michaux

DYNAMIQUE MOLECULAIRE

I Dynamique et RMN

a) Introduction :154

b) Interaction, mouvement et relaxation :154

1) Fonction de corrélation et densité spectrale :155

α) Modèle de diffusion rotationnelle :156

β) Modèle de Frenkel :158

2) Second moment :166

3) Temps de relaxation :168

α) Modèle de diffusion rotationnelle :170

β) Modèle de Frenkel :172

II Dynamique des adamantanes substitués

a) Présentation structurale de l'adamantanone et du chloroadamantane :173

1) Caractéristiques physique des adamantanes :173

2) Structures de l'adamantanone et du chloroadamantane :173

3) Etudes dynamiques antérieures :176

α) Diffusion quasi-élastique incohérentes des neutrons :176

β) Relaxation diélectrique :177

γ) RMN du proton :178

b) Expériences de relaxation :179

1) Relaxation du proton :183

α) Adamantanone :184

β) Chloroadamantane :189

2) Relaxation du carbone :198

α) Adamantanone :200

β) Chloroadamantane :202

c) Conclusion :207

Bibliographie :213

I DYNAMIQUE ET RMN

A INTRODUCTION

Lors de la découverte des premiers signes de la résonance magnétique nucléaire en 1945, ni Purcell, ni Bloch ne pouvaient anticiper les applications dans les domaines de la physique des matériaux, de la chimie ou de la médecine, qui se développeraient ultérieurement. Par contre les temps de relaxation observés lors des premières expériences, plus courts que ceux qui étaient attendus, furent d'emblée jugés comme un résultat aux implications importantes. En quelques années, des mesures sur différents composés confirmèrent que les temps de relaxation étaient d'un ordre de grandeur variable, entre la milliseconde et quelques heures, et une théorie fut élaborée pour relier ces temps de relaxation à des temps de fluctuations des interactions locales.

De nombreux phénomènes physiques ou chimiques sont susceptibles d'intervenir dans les processus de relaxation d'un système de spin avec son environnement. Pour notre part, notre attention sera focalisée sur les processus de relaxation dus aux modulations de l'interaction dipolaire par les mouvements internes de la molécule, réorientations, diffusion, de la molécule ou des molécules voisines. Après la description du formalisme liant interaction dipolaire, mouvements moléculaires et temps de relaxation, nous présenterons une étude expérimentale, sur deux adamantanes substitués.

B INTERACTION, MOUVEMENTS ET RELAXATION

L'étude des propriétés dynamiques, translations, vibrations, réorientations des molécules est certainement le domaine de la RMN où se sont développés le plus grand nombre de formalismes et de modèles. En effet l'analyse des processus de relaxation d'un système de spins lors d'une expérience de résonance magnétique peut être abordée par de nombreuses approches, phénoménologique, température de spin, théorie des réponses linéaires, théorie

quantique. Toutes ces approches mènent cependant à une formulation relativement homogène des quantités mesurables, second moment ou temps de relaxation en termes de fonctions de corrélations ou de densité spectrale, des mouvements thermiquement activés.

1) Fonction de corrélation et densité spectrale

La fonction de corrélation C(t) d'une variable dynamique A [1] d'un système aux propriétés thermodynamiques macroscopiques indépendantes du temps, est définit par une moyenne d'ensemble telle que, si A est fonction des variables P,..., Q

$$C(t) = \int \ldots \int A(P,\ldots,Q;\tau)\, A^*(P,\ldots,Q;t+\tau)\, f(P,\ldots,Q)dp\ldots dq = \langle A(\tau)A^*(t+\tau)\rangle \qquad (1)$$

$A(t+\tau)$ est la valeur de A à l'instant $t+\tau$ si la valeur de A à l'instant τ était $A(\tau)$, $f(P,\ldots Q)dp\ldots dq$ est la probabilité que les variables p, ..., q soient dans les intervalles (P,P+dp), ..., (Q,Q+dq). Il est utile de faire apparaître la valeur de C(t) en t = 0

$$C(0) = \int \ldots \int A^2(P,\ldots,Q;\tau)\, f(P,\ldots,Q)dp\ldots dq \quad = \langle A^2(\tau)\rangle \qquad (2)$$

Pour un système stationnaire le produit $\langle A(\tau)A(\tau+t)\rangle$ est dépendant de l'intervalle t mais pas du temps τ.

Les fonctions de corrélations C(t) vérifient l'inégalité

$$C(t)/C(0) < 1 \qquad (3)$$

Dans la plupart des modèles de mouvements la fonction de corrélation $C(t) \rightarrow 0$ lorsque $t \rightarrow \infty$, pour cette situation il est possible de définir un temps de corrélation τ_c du processus, tel que

$$\tau_c = \int_0^\infty (C(t)/C(0))dt \qquad (4)$$

Pour les fonctions de corrélations exponentielles habituellement utilisées de la forme $C(t)=C(0)\exp(-t/\tau')$, le temps τ_c est simplement égal à τ'.

Les temps de relaxation mesurés en RMN ne sont pas fonctions directement des fonctions de corrélations, mais de leurs transformée de Fourier, les densités spectrales $J(\omega)$

$$J(\omega) = \int_0^\infty C(t)\cos(\omega t)dt \qquad (5)$$

α) Modèle de diffusion rotationnelle

Ce modèle de diffusion rotationnelle proposé dés 1948 par Bloembergen, Purcell et Pound [2] est le premier à avoir été utilisé pour l'interprétation des phénomènes de relaxation. Si l'on suppose que la molécule effectue des réorientations d'amplitude aléatoire séparées par un temps de corrélation τ_c, la fonction de corrélation est exponentielle

$$C(t) = C(0)\exp(-t/\tau_c) \qquad (6)$$

La densité spectrale associée à une telle fonction de corrélation est simplement

$$J(\omega) = C(0)\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \qquad (7)$$

Les comportements de la fonction de corrélation C(t) et de la densité spectrale sont illustrés dans la figure 1.

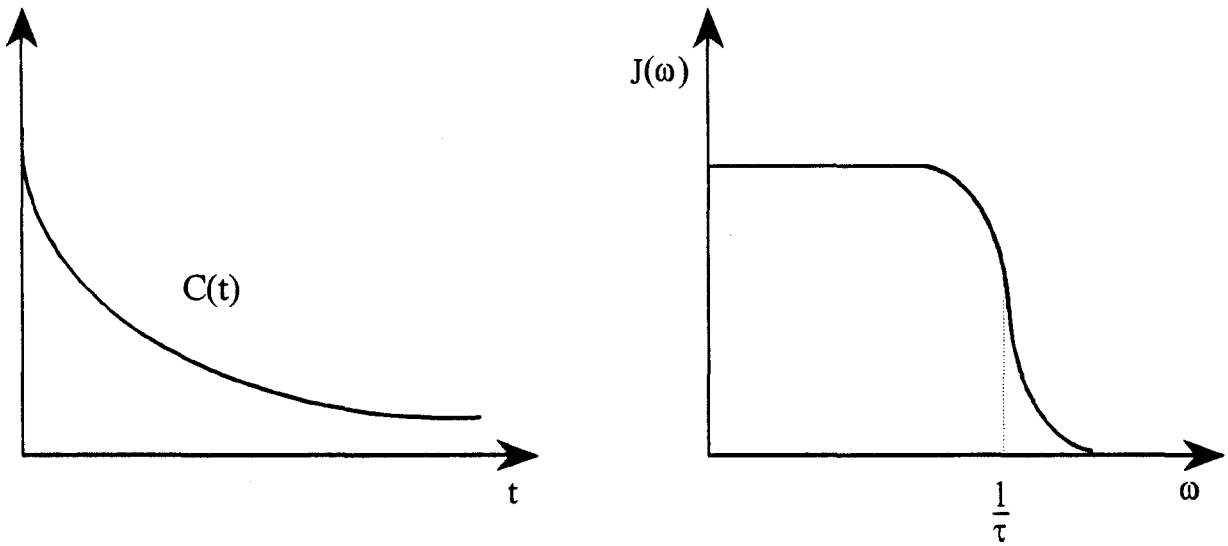


Figure 1 : Fonction de corrélation exponentielle et densité spectrale.

La densité spectrale $J(\omega)$ caractérise l'efficacité du processus dépendant du temps, d'induire une transition à la fréquence ω. Dans le modèle simple d'une fonction de corrélation exponentielle, la figure 1 permet de voir que la densité spectrale $J(\omega)$, et donc la probabilité d'induire une transition, est maximum pour un temps de corrélation $\tau_c=1/\omega$. Il est à noter que si l'on recherche expérimentalement le profil des densités spectrales $J(\omega)$, les mesures doivent être effectuées en faisant varier la fréquence ω [3], c'est à dire en champ magnétique variable. En général les temps de réorientations dépendent de la température T. Si cette dépendance est connue les mesures en température variable représentent une alternative aux mesures en champ variable. En général on suppose que les temps de corrélations suivent une loi d'Arrhénius

$$\tau_c = \tau_c^{\infty} \exp(\Delta H/RT) \qquad (8)$$

L'énergie d'activation ΔH correspond à la barrière de potentiel que la molécule doit franchir pour se réorienter.

β) Modèle de Frenkel

Le modèle BPP est peut adapté à la description des mouvements moléculaires dans les solides. Des modèles plus complexes et adaptés à un type de mouvement, diffusion, ou réorientations, ont donc été développés pour les composés en phase solide. Dans le domaine des réorientations le modèle doit manifestement prendre en compte la symétrie moléculaire et cristalline [4,5,6]. Le modèle de Frenkel formalisé par Rigny[7], Virlet[8] et Quiroga[9] (on retrouve un formalisme similaire à [9] dans la référence [10]) a été adopté par notre groupe [11,12] pour l'étude des adamantanes en phase plastique.

Lorsque les fluctuations de l'interaction dipolaire sont responsables des processus de relaxation, les fonctions aléatoires $f(\vec{r}(t))$ sont proportionnelles aux harmoniques sphériques de rang 2, et les fonctions de corrélations sont de la forme

$$C^m(t) = \langle Y^2_m(r(0))Y^{*2}_m(r(t))/r^3(0)r^3(t)\rangle \qquad (9)$$

L'évaluation des fonctions de corrélations $C^m(t)$ peut être appréhendée par la théorie des groupes(9) si les hypothèses principales suivantes sont vérifiées :

- Toutes les orientations que prend le vecteur $\vec{r}$ au cours du temps se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie d'un groupe G.
- La probabilité par unité de temps pour qu'une réorientation ait lieu est identique pour toutes les opérations du groupe appartenant à la même classe.

Afin de faciliter le calcul de la fonction de corrélation, il est utile que le module du vecteur r soit indépendant du temps. Pour cette raison nous supposerons que la molécule est rigide et nous ne considérerons que les interactions dipolaires intramoléculaires. La fonction de corrélation est alors

$$C^m(t) = \langle Y^2_m(0)Y^{*2}_m(t)\rangle/r^6 \qquad (10)$$

1) Réorientations autour d'axes fixes

Nous considérons dans un premier temps le cas où les axes de réorientations de la molécule sont fixes dans le référentiel du laboratoire. Ceci est la cas pour les molécules de symétrie axiale effectuant dans une phase ordonnée des rotations autour de leur axe moléculaire principal. La fonction caractérisant la dépendance spatiale de l'interaction dipolaire entre deux moments dipolaires est $f(\Omega_H) = Y^2_m(\Omega_H)$. Dans le référentiel du laboratoire la fonction aléatoire $f(\Omega_H)$ s'écrit

$$f(\Omega_H) = Y^2_m(\Omega_H) = \sum_{m'=-2}^{2} D^2_{m'm}(\omega_H) Y^2_{m'}(\Omega_f) \qquad (11)$$

- $\Omega_f = (\theta_f, \varphi_f)$ repère le vecteur r dans le référentiel fixe.
- les fonctions $D^2_{m'm}(\omega_H)$ sont les éléments de matrice de Wigner de changement de repère (figure 2)

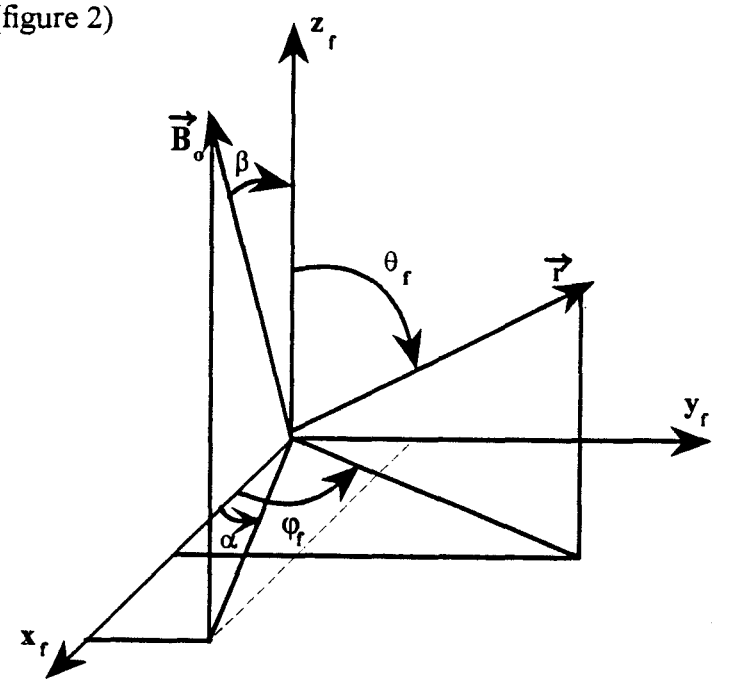


Figure 2 : vecteur internucléaire, repère fixe et repère du laboratoire.

Les orientations d'équilibre de la molécule dans le repère fixe sont décrites par le groupe de symétrie G. Il est possible de décomposer $f(\Omega_H)$ en une combinaison linéaire de fonctions ϕ

adaptées à ce groupe G. Ces fonctions ϕ forment une base de dimension $d\mu$ pour les différentes représentations irréductibles Γ_μ du groupe G

$$\phi^{\mu}_{Ki}(\Omega_f) = \sum_{m=-2}^{2} a^{m\mu}_{K,i}\, Y^2_m(\Omega_f) \tag{12}$$

- L'indice K indique la dimension de la représentation irréductible, et varie de 1 à d_μ.
- L'indice i indique le nombre de fois ou la représentation Γ_μ apparaît dans la réduction, et varie de 1 à n_μ.
- Les coefficients $a^{m\mu}_{K,i}$ sont des caractéristiques propres à chaque groupe de symétrie et sont tabulés dans la référence [13].

En utilisant les deux dernières relations, on obtient l'expression de la fonction aléatoire

$$f(\Omega_H) = Y^2_m(\Omega_H) = \sum_{\mu,K,i} B^{m\mu}_{K,i}(\omega_H)\phi^{\mu}_{Ki}(\Omega_f) \tag{13}$$

$$B^{m\mu}_{K,i}(\omega_H) = \sum_{m'=-2}^{2} a^{m'\mu *}_{K,i}\; D^2_{m'm}(\omega_H) \tag{14}$$

L'expression de la fonction d'autocorrélation $C^m(t)$ est maintenant

$$C^m(t) = \sum_{\mu} \frac{e^{-t/\tau_\mu}}{d\mu} \sum_{ij} \Big[\sum_{K} B^{m\mu *}_{K,i}(\omega_H) B^{m\mu}_{K,j}(\omega_H)\Big]\Big[\sum_{K} \phi^{\mu *}_{Ki}(\Omega_f)\phi^{\mu}_{Kj}(\Omega_f)\Big] \tag{15}$$

$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_{\nu} \frac{n_\nu}{\tau_\nu}\Big\{1 - \frac{\chi_\mu(Q_\nu)}{d_\mu}\Big\} \tag{16}$$

- $\chi_\mu(Q_\nu)$ est le caractère de la classe Q_ν dans la représentation Γ_μ.
- la somme sur ν est effectuée sur toutes les classes de G.
- n_μ est le nombre d'éléments de la classe Q_ν.

- $\frac{1}{\tau_\nu}$ est la probabilité par unité de temps d'avoir une réorientation de classe Q_ν.

Si chaque représentation irréductible n'apparaît qu'une fois, la relation se simplifie

$$C^m(t) = \sum_\mu \frac{e^{-t/\tau_\mu}}{d_\mu} \sum_K | B_K^{m\mu}(\omega_H)|^2 \sum_K |\phi_K^\mu(\Omega_f)|^2 \qquad (17)$$

L'avantage de cette décomposition en fonctions adaptées aux symétries réside dans le fait que toute l'information sur l'orientation de l'échantillon par rapport au champ B_0 est contenues dans les termes $B_{K,i}^{m\mu}(\omega_H)$. Généralement les études en RMN sont menées sur un échantillon de poudre, dans ce cas il faut prendre la moyenne sur toutes les orientations(c'est à dire sur ω_H). Les propriétés d'orthogonalité des matrices de Wigner [9] montrent que

$$\langle B_{K,i}^{m\mu *} B_{K,j}^{m\mu} \rangle_{poudre} = \frac{1}{5} \sum_{m'=-2}^{2} a_{K,i}^{m'\mu} a_{K,j}^{m'\mu *} \qquad (18)$$

- Désormais les valeurs se reportant à un échantillon de poudre seront surmontées d'une barre.
- Dans le cas général $C^m(t)$ est composé de plusieurs exponentielles en nombre égal, au maximum, au nombre de représentations irréductibles moins une du groupe G. En effet pour la représentation identité τ_E est infini.
- Si toutes les réorientations du groupe G ont la même probabilité, tous les temps τ_ν deviennent identiques et $C^m(t)$ devient une simple exponentielle. Dans ce cas le modèle de Frenkel et celui de diffusion rotationnelle conduisent à la même expression mathématique de $C^m(t)$.

2) Réorientations autour d'axes fixes et mobiles : Application aux groupes O⊗Cn

La plupart des dérivés monosubstitués de l'adamantane ont une symétrie moléculaire axiale C_{2v} ou C_{3v}. Dans leur phase plastique, ces molécules peuvent effectuer simultanément deux types de mouvements :

- Rotation uniaxiale d'ordre n autour de l'axe moléculaire, caractérisée par les temps de corrélation τ_{r1}, τ_{r2} et les temps de résidences uniaxiaux τ_{mp}.
- Basculement de l'axe moléculaire entre les différentes positions d'équilibre de symétrie cubique. Ces réorientations sont caractérisées par les temps de corrélations τ_T ,τ_E et les temps de résidence cubique τ_{cb}.

Le calcul de la fonction aléatoire est un peu plus complexe que dans le cas précédent, d'un repère moléculaire fixe. Le problème mathématique est en fait le problème des changements de référentiels en cascade tels que ceux nous avons déjà évoqués dans le chapitre précédent sur la double rotation. La fonction f est connue dans un référentiel lié à la molécule dans lequel le groupe de symétrie des réorientations est C_n, puis réexprimée dans un référentiel lié aux axes cristallographiques et dans lequel le groupe de symétrie des réorientations est le groupe O.

On décompose d'abord la fonction f dans le laboratoire $f(\Omega_H)$ en fonction de ses éléments dans le référentiel cristallin $f(\Omega_c)$ et en utilisant les fonctions adaptées à la symétrie du groupe O. Comme chaque représentation irréductible n'intervient qu'une fois dans la réduction, l'indice de dégénérescence i disparaît

$$f(\Omega_H) = Y^2_m(\Omega_H) = \sum_{\mu}^{T_2,E} \sum_{K=1}^{d\mu} B^{m\mu}_K(\omega_H)\phi^{\mu}_K(\Omega_c) \qquad (19)$$

Avec

$$\phi^{\mu}_K(\Omega_c) = \sum_{m'=-2}^{2} a^{m'\mu}_K Y^2_{m'}(\Omega_c)$$

$$B^{m\mu}_K(\omega_H) = \sum_{m'=-2}^{2} a^{m'\mu*}_K D^2_{m'm}(\omega_H) \qquad (20)$$

Les fonctions $Y^2_{m'}(\Omega_c)$ doivent être maintenant exprimées en utilisant les fonctions adaptées à la symétrie du groupe C_n. Les représentations des groupes C_n étant unidimensionnelles, l'indice équivalent à K disparait dans l'équation 13.

$$Y^2_{m'}(\Omega_c) = \sum_{\lambda,j} \sum_{m''=-2}^{2} D^2_{m''m'}(\omega_c) b^{m''\lambda *}_j \psi^{\lambda}_j(\Omega_m) \qquad (21)$$

- $\Omega_m = (\theta_m, \varphi_m)$ repère le vecteur r dans le référentiel moléculaire
- j est l'indice de dégénérescence donnant le nombre de fois où la représentation l intervient dans la réduction du groupe C_n. Pour $n \geq 5$, l'indice j est toujours égal à 1, et disparaît donc.
- Les éléments de matrice de Wigner $D^2_{m''m'}$ décrivent la rotation d'angles d'Euler $(\alpha_c, \beta_c, \gamma_c)$ amenant le référentiel moléculaire en coïncidence avec le référentiel cristallin
- Les fonctions $\psi^{\lambda}_j(\Omega m)$ sont les fonctions adaptées au groupe C_n

$$\psi^{\lambda}_j(\Omega_m) = \sum_{m''=-2}^{2} b^{m''\lambda}_j Y^2_{m''}(\Omega_m) \qquad (22)$$

La fonction $f(\Omega_H)$ s'écrit donc finalement

$$f(\Omega_H) = \sum_{\mu}^{T_2,E} \sum_{K=1}^{d\mu} \sum_{\lambda,j} B^{m\mu}_K(\omega_H) R^{\mu\lambda}_{Kj}(\omega_c) \psi^{\lambda}_j(\Omega_m) \qquad (23)$$

ou

$$R^{\mu\lambda}_{Kj}(\omega_c) = \sum_{m'=-2}^{2} a^{m'\mu}_K \sum_{m''=-2}^{2} b^{m''\lambda *}_j D^2_{m''m'}(\omega_c) \qquad (24)$$

- Les fonctions $R^{\mu\lambda}_{Kj}(\omega_c)$ sont les fonctions rotateurs adaptées aux symétries O et C_n.

La fonction d'auto-corrélation peut maintenant être écrite sous la forme de

$$C^m(t) = \sum_{\mu}^{T_2,E} [\sum_{K=1}^{d\mu} | B_K^{m\mu}(\omega_H)|^2] \sum_{\lambda} \frac{e^{-t(\frac{1}{\tau_\mu}+\frac{1}{\tau_\lambda})}}{d\mu\, d\lambda}$$
$$\sum_{j,j'} [\sum_{K} \{ R_{Kj}^{\mu\lambda}(\omega_c) R_{Kj'}^{\mu\lambda *}(\omega_c) \} \{ \psi_j^{\lambda}(\Omega_m) \psi_{j'}^{\lambda *}(\Omega_m) \}] \qquad (25)$$

- Toute la dépendance de l'échantillon par rapport à B_0 est concentrée dans le premier terme, sur lequel il faudra effectuer si nécessaire une moyenne de poudre.
- Lorsque la rotation uniaxiale est d'ordre supérieure à 4, les indices de dégénérescence j et j' disparaissent et l'on obtient l'équation simplifiée

$$C^m(t) = \sum_{\mu}^{T_2,E} [\sum_{K=1}^{d\mu} | B_K^{m\mu}(\omega_H)|^2] \sum_{\lambda} [\sum_{K} |R_K^{\mu\lambda}(\omega_c)|^2] |\psi^{\lambda}(\Omega_m)|^2 \frac{e^{-t(\frac{1}{\tau_\mu}+\frac{1}{\tau_\lambda})}}{d\mu\, d\lambda} \qquad (26)$$

Quel que soit l'ordre n de la rotation uniaxiale la formule 25 peut être condensée en

$$C^m(t) = \sum_{\alpha=1}^{6} H_\alpha^m (Y_\alpha Q_\alpha + S_\alpha^n) \exp(-t/\tau_\alpha) \qquad (27)$$

- les H_α^m décrivent l'orientation de B_0 dans le repère fixe (cristallographique) pour une poudre tous ces termes sont moyennés et égaux à 1 (Tableau 1).
- les $Y_\alpha = Y_{\alpha+3} = |Y^2_{\alpha-1}(r)|^2$ décrivent l'orientation du vecteur internucléaire r par rapport à l'axe de symétrie de la molécule.
- les vitesses de corrélation τ_α^{-1} sont des combinaisons linéaires de celles τ_T^{-1}, τ_E^{-1}, τ_{r1}^{-1} et τ_{r2}^{-1}

$$\tau_T^{-1} = \frac{4}{3}\tau_{c4}^{-1} + \frac{2}{3}\tau_{c'2}^{-1} + \tau_{c3}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{c2}^{-1}$$

$$\tau_E^{-1} = \tau_{c4}^{-1} + \tau_{c'2}^{-1} + \frac{3}{2}\tau_{c3}^{-1}$$

$$1/\tau_{rq} = 2 \sum_{p}^{n} \frac{\sin^2(\pi q/p)}{\tau_{mp}}$$

- τ_T et τ_E sont les temps de corrélation correspondant respectivement aux représentations irréductibles T et E du groupe O.

- le temps τ_{cb} représente le temps moyen d'attente entre deux réorientations de la molécule suivant l'un des axes appartenant à la classe b du groupe O.

- τ_{mp} est le temps d'attente de la molécule avant une rotation de $\pm 2\pi/p$ autour de l'axe moléculaire.

- l'orientation de l'axe moléculaire dans la réseau cubique est décrite par les termes Q_{α}, $y_m = X_m^4 + Y_m^4 + Z_m^4$ ou X_m, Y_m, Z_m sont les coordonnées réduites de l'axe moléculaire par rapport aux axes <001> du réseau cubique.

- les termes S_{α}^{n} proviennent de la dégénérescence des fonctions ψ_j^{λ} décrivant le groupe C_n lorsque $n \leq 4$, leur expression est explicitée dans le tableau 2 pour différentes directions de l'axe moléculaire, <001>, <111>, <110>, correspondant à des valeurs de $y_m = 1$, 1/3 et 1/2.

- le vecteur r est repéré par les angles (θ,ϕ') dans le repère moléculaire, ϕ' est défini à partir du plan $(1\bar{1}0)$ contenant les 3 directions précédentes.

α	1	2	3	4	5	6
$\frac{1}{\tau_\alpha}$	$\frac{1}{\tau_T}$	$\frac{1}{\tau_T}+\frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_T}+\frac{1}{\tau_{r2}}$	$\frac{1}{\tau_E}$	$\frac{1}{\tau_E}+\frac{1}{\tau_{r1}}$	$\frac{1}{\tau_E}+\frac{1}{\tau_{r2}}$
$10\,Q_\alpha$	$3(1-y_m)$	$4y_m$	$3-y_m$	$3y_{m-1}$	$4(1-y_m)$	$1+y_m$
$\frac{8}{5}Y_\alpha$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^2 2\theta$	$3\sin^4\theta$	$2(3\cos^2\theta-1)^2$	$3\sin^2 2\theta$	$3\sin^4\theta$
$\frac{24}{5}H_\alpha^0$	$12(1-y_h)$			$6(3y_h-1)$		
$\frac{24}{5}H_\alpha^1$	$8y_h$			$12(1-y_h)$		
$\frac{24}{5}H_\alpha^2$	$2(3-y_h)$			$3(1+y_h)$		

Tableau 1

n	y_m	S_1^n	S_2^n	S_3^n
2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}\sin^2\theta\{(3\cos^2\theta-1)\cos2\phi'-\frac{3}{4}\sin^2\theta\cos4\phi'\}$	$\frac{3}{8}\sin^2 2\theta\cos2\phi'$	0
3	$\frac{1}{3}$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\sin^3\theta\cos\theta\cos3\phi'$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\sin^3\theta\cos\theta\cos3\phi'$
4	1	0	0	$\frac{3}{8}\sin^4\theta\cos4\phi'$
	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{9}{32}\sin^4\theta\cos4\phi'$

Tableau 2

Le nombre de paramètres introduits dans les fonctions d'auto-corrélation et de densités spectrales, rend malheureusement difficilement possible, une représentation graphique générale de ces fonctions telle que dans le modèle BPP. Nous reportons donc cette illustration à la partie expérimentale.

2 Second moment

Nous avons déjà introduit dans le chapitre I la notion de second moment d'une raie d'absorption. L'expression de ce second moment avait alors été déterminé pour un système de spins de même nature lors de la description de l'interaction dipolaire.

$$M_2 = \frac{3}{4N}\hbar^2\gamma_I^4 I(I+1)\sum_j \sum_{k\neq j}\frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \qquad (28)$$

- r_{jk} est le module du vecteur joignant les noyaux j et k.
- θ_{jk} est l'angle entre r_{jk} et le champ B_0.

Dans un échantillon de poudre les monocristaux sont répartis d'une manière isotrope dans l'espace, le second moment est la moyenne sur toutes les orientations de l'équation 28. La moyenne de poudre de $(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2$ est égal à 4/5, on obtient donc

$$M_2 = \frac{3}{5N}\hbar^2\gamma_I^4 I(I+1)\sum_j \sum_{k\neq j} \frac{1}{r^6_{jk}} \qquad (29)$$

Dans les cristaux moléculaires, si n est le nombre de noyaux étudiés appartenant à une même molécule, le second moment peut être scindé en deux contributions

$$M_2 = M_{intra} + M_{inter} = \frac{6}{5n}\hbar^2\gamma_I^4 I(I+1)\left[\sum_{j<k}^{k\leq n} \frac{1}{r^6_{jk}} + \frac{1}{2}\sum_{j<n}^{n<k\leq N} \frac{1}{r^6_{jk}}\right] \qquad (30)$$

- M_{intra} = contribution des noyaux de la molécule.
- M_{inter} = contribution des noyaux des molécules voisines.

Ces expressions ne prennent pas en compte les mouvements moléculaires et ne sont justifiées qu'en l'absence de tous mouvements. Les mouvements moléculaires ont pour effet de moduler les angles θ_{ij} et les distances r_{ij}, si les mouvements sont suffisamment rapides le second moment est moyenné, et prend la valeur $\langle M_2 \rangle_{mvt}$

$$\langle M_2 \rangle_{mvt} = \frac{3}{4N}\hbar^2\gamma_I^2 I(I+1)\sum_j \sum_{k\neq j} \left\langle \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r^6_{jk}} \right\rangle_{mvt} \qquad (31)$$

Les second moments M_2 et $\langle M_2 \rangle_{mvt}$ permettent une analyse qualitative du type de mouvements moléculaires responsables des processus de relaxation. La courbe M2 = f(T) décroît par paliers plus ou moins marqués (figure 3). Les variations du second moment peuvent être interprétées comme le blocage ou la libération de mouvements moléculaires, cependant au sens strict, ce n'est pas l'apparition d'un nouveau mouvement qui fait décroître le second moment mais le fait que celui ci se produise à une fréquence supérieure à la largeur de raie existant avant son déblocage.

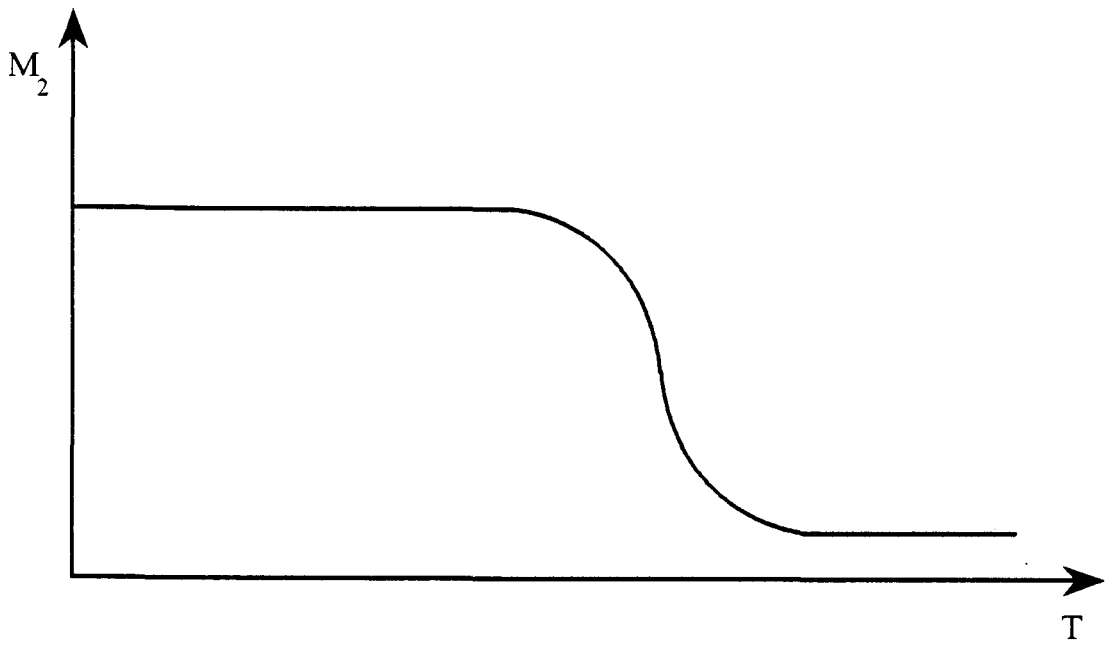


Figure 3 : Second moment.

En ce qui concerne les adamantanes, les structures moléculaire et cristalline étant parfaitement établies, il est possible de calculer théoriquement le second moment. Les valeurs du second moment ont été établies [14] pour l'adamantane ou un adamantane monosubsitué pour plusieurs types de situations:

- Absence de mouvement: Le second moment intramoléculaire est de 15 à 17 G^2, la composante intermoléculaire est de 4 à 6 G^2.
- Rotation uniaxiale: La plupart des adamantanes ont une symétrie axiale C_{3v} ou C_{2v}. Un mouvement rapide autour de l'axe de symétrie moléculaire entraîne un second moment de l'ordre de 5 à 6 G^2.
- Réorientation isotrope: Si les mouvements moléculaires sont des réorientations tout à fait isotropes, le second moment intramoléculaire est nul, et le second moment intermoléculaire est inférieur à $1G^2$.

3 Temps de relaxation

Après une perturbation ayant modifié la distribution de population des différents états énergétiques d'un système de spins, celui ci revient dans son état initial par des processus de

relaxation. Les processus de relaxation sont multiples et l'on peut les classer en deux catégories, selon que le système de spins échange ou non de l'énergie avec le réseau (c'est à dire l'ensemble de tous les niveaux d'énergie associé au noyau en dehors des niveaux Zeeman)

- Relaxation avec échange d'énergie : Ce processus de relaxation qui ne concerne que l'aimantation longitudinale est basé sur la perte de l'énergie d'excitation de façon spontanée ou stimulée. La relaxation par émission spontanée d'un photon emportant l'énergie d'excitation du noyau a une probabilité très faible de se produire aux énergies d'excitation présentes ($<10^{-6}$ eV). Cette probabilité très faible conduit à des temps de relaxation très long [15], ne rendant pas du compte des phénomènes observés. La relaxation longitudinale est donc toujours due à des processus d'émission stimulée, ayant pour origine la modulation d'une interaction à une fréquence proche de la fréquence de Larmor. La relaxation longitudinale est caractérisée par le temps de relaxation Zeeman T_{1z}.
- Relaxation sans échange d'énergie : Les interactions anisotropes, les inhomogénéités de champ magnétique, les impuretés paramagnétiques, entraînent une défocalisation des composantes transversales de l'aimantation. Cette défocalisation de l'aimantation transversale est effectuée sans échange d'énergie, et est caractérisée par le temps de relaxation T_2.

L'expression du temps de relaxation Zeeman lorsque l'interaction responsable de la relaxation est l'interaction dipolaire entre spins I identiques est

$$\frac{1}{T_{1z}} = \frac{2}{5}\gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1)\sum_{k\neq l} J_{kl}^1(\omega_I) + 4\, J_{kl}^2(2\omega_I) \qquad (32)$$

où u ω_I est la fréquence de Larmor du noyau I dans le champ permanent.

Si l'interaction responsable de la relaxation est l'interaction dipolaire entre des noyaux différents de spin I et S, et que l'on puisse négliger le rôle de l'interaction dipolaire homonucléaire pour les noyaux S, le temps de relaxation Zeeman est

$$(\frac{1}{T_{1z}})_k = \frac{2}{5}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 I(I+1)\sum_p \frac{1}{3}J_{kp}^0(\omega_I - \omega_S) + J_{kp}^1(\omega_S) + 2\,J_{kp}^2(\omega_I + \omega_S) \qquad (33)$$

où l'indice k repère un noyau S, et l'indice p porte sur les noyaux I.

α) Modèle de diffusion rotationnelle

Dans le modèle de diffusion rotationnelle précédemment abordé, les expressions des temps de relaxation Zeeman sont:

- pour un système de noyaux I, couplés par l'interaction dipolaire homonucléaire

$$(\frac{1}{T_{1z}})_{I\text{-}I} = \frac{2}{3}\langle M_2\rangle(\frac{\tau}{1+\omega_I^2\tau^2} + 4\frac{\tau}{1+4\omega_I^2\tau^2}) \qquad (34)$$

$$\langle M_2\rangle = \frac{3}{5}\gamma_I^4\,h^2 I(I+1)\sum_{i\neq j} r_{ij}^{-6}$$

- pour un système de noyaux I et S, les noyaux de type S relaxant seulement par l'interaction dipolaire I-S hétéronucléaire

$$(\frac{1}{T_{1z}})_{S\text{-}I} = \frac{2}{3}\langle M'_2\rangle(\frac{1}{3}\frac{\tau}{1+(\omega_S-\omega_I)^2\tau^2} + \frac{\tau}{1+\omega_S^2\tau^2} + 2\frac{\tau}{1+(\omega_S+\omega_I)^2\tau^2}) \qquad (35)$$

$$\langle M'_2\rangle = \frac{3}{5}\gamma_I^2\gamma_S^2\,\hbar^2 I(I+1)\sum_{i,j} r_{ij}^{-6}$$

Le comportement de ces temps de relaxation est schématisé dans la figure 4, dans la représentation habituelle, logarithme du temps de relaxation en fonction de $10^3/T$. On y distingue plusieurs types de régimes

- mouvement très rapide, régime du rétrécissement extrême ($\omega\tau \ll 1$), les temps de relaxation sont inversement proportionnels à τ et indépendants des fréquences de Larmor ω

$$(\frac{1}{T_{1z}})_{II} = \frac{10}{3}\langle M_2\rangle\tau \qquad (36)$$

$$(\frac{1}{T_{1z}})_{SI} = \frac{20}{9}\langle M'_2\rangle\tau$$

- mouvements lents, régime des longues corrélations ($\omega\tau \gg 1$), les temps de relaxation sont alors proportionnels à τ

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{II} = \frac{4}{3}\langle M_2\rangle \frac{1}{\omega_I^2 \tau} \qquad (37)$$

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{SI} = \frac{2}{3}\langle M'_2\rangle\left(\frac{1}{3}\frac{1}{(\omega_S-\omega_I)^2} + \frac{1}{\omega_S^2} + 2\frac{1}{(\omega_S+\omega_I)^2}\right)\frac{1}{\tau}$$

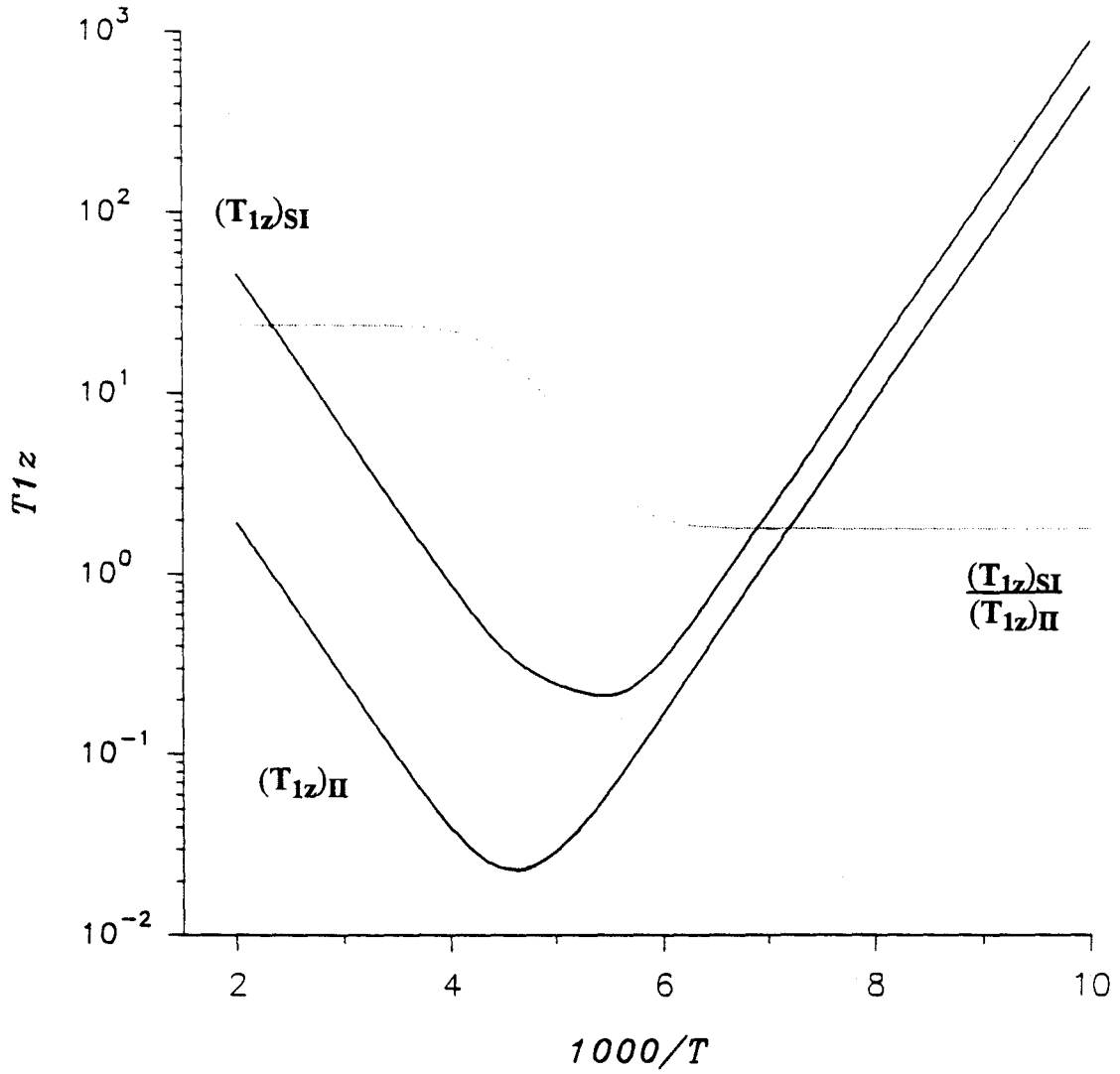


Figure 4: Temps de relaxation $(T1z)_{I-I}$ et $(T1z)_{S-I}$. Ces temps de relaxation ont été calculés avec les paramètres suivants:

ω_I = 100MHz, ω_S = 25MHz, $\tau = 10^{-14}\exp(2000/T)$ (s.),

$\langle M_2\rangle = 40 * \gamma_I^2$

$\langle M'_2\rangle = 2.5 * \gamma_I^2$

β) Modèle de Frenkel

La composante intramoléculaire du temps de relaxation d'une molécule rigide dans un modèle de Frenkel nécessite l'évaluation des densités spectrales $J^1(\omega)$ et $J^2(\omega)$, obtenues à partir de l'équation (27)

$$J^m_{ij}(\omega) = r_{ij}^{-6} \sum_{\alpha=1}^{6} H^m_\alpha (Y_\alpha Q_\alpha + S^n_\alpha) \frac{\tau_\alpha}{1 + \omega^2 \tau^2_\alpha} \tag{38}$$

On a alors pour expression des temps de relaxation sur un échantillon de poudre

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{I\text{-}I,intra} = \frac{2}{3} \langle M_2 \rangle_{intra} \sum_{\alpha=1}^{6} \psi_\alpha \left(\frac{\tau_\alpha}{1 + \omega_I^2 \tau^2_\alpha} + 4 \frac{\tau_\alpha}{1 + 4\omega_I^2 \tau^2_\alpha} \right) \tag{39}$$

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{S\text{-}I,intra} = \frac{2}{3} \langle M'_2 \rangle_{intra} \sum_{\alpha=1}^{6} \psi_\alpha \left(\frac{1}{3} \frac{\tau_\alpha}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2_\alpha} + \frac{\tau_\alpha}{1 + \omega_S^2 \tau^2_\alpha} + 2 \frac{\tau_\alpha}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2_\alpha} \right) \tag{40}$$

Où l'on a posé

$$\psi_\alpha = \sum_{i \neq j} (Y^{ij}_\alpha Q^{ij}_\alpha + S^{n,ij}_\alpha) r_{ij}^{-6} / \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6} \tag{41}$$

Les fonctions ψ_α vérifient toujours la relation $\sum_{\alpha=1}^{6} \psi_\alpha = 1$.

Il est difficile de donner l'aspect général des temps de relaxation que ces formules pourraient créer, des exemples de courbes théoriques de temps de relaxation calculées par le modèle de Frenkel peuvent être trouvés dans les références [9,10].

II DYNAMIQUE DES ADAMANTANES SUBSTITUES

A PRESENTATION STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DE L'ADAMANTANONE ET DU CHLOROADAMANTANE

1) Caractéristiques physiques des adamantanes [14,16]

L'adamantane $C_{10}H_{16}$ et les molécules qui en sont dérivées, les adamantanes substitués, présentent en général plusieurs phases à l'état solide. Le fait qui a suscité le plus d'intérêt pour ces composés est que dans certaines phases cristallines des adamantanes, l'ordre d'orientation n'est pas celui d'un cristal classique. Il apparaît en fait que la plupart des adamantanes présentent une phase dans laquelle l'orientation des molécules semble aléatoire. Cette phase de désordre orientationnel est appelée phase plastique, et peut être considérée comme une phase intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Il a été observé que la plupart des grandeurs physiques dans la phase plastique, chaleur spécifique, constante diélectrique, viscosité, sont proches de celles des liquides. Deux caractéristiques principales permettent le développement d'une phase à désordre orientationnel, la forme de la molécule, sphérique ou quasi-sphérique, et des forces de liaison intermoléculaires faibles, du type forces de Van der Walls.

Les adamantanes outre ces phases plastiques, peuvent développer lors d'un refroidissement rapide une phase vitreuse, ceci est en particulier le cas pour le cyanoadamantane [17] et les mélanges cyano-chloroadamantane [18]. La dynamique de remise en ordre très lente de ces composés en fait un sujet d'étude idéal pour l'étude des transitions vitreuses.

2) Structures de l'adamantanone et du chloroadamantane

Le 2-adamantanone ou Adamantanone $C_{10}H_{14}O$ est obtenu à partir de l'adamantane par substitution de 2 hydrogènes proches voisins par un atome d'oxygène. Le squelette très rigide de l'adamantane formé par les atomes de carbones n'est pas déformé par cette substitution (figure 5). La symétrie de cette molécule est C_{2v}, il existe un moment dipolaire permanent suivant l'axe moléculaire C=O.

Le chloroadamantane $C_{10}H_{15}Cl$ est quand à lui obtenu par substitution d'un hydrogène par un atome de chlore (fig.5). La symétrie moléculaire est C_{3v}, et il existe aussi un moment dipolaire permanent dirigé selon la liaison C-Cl.

Des études calorimétriques ont montrées que ces deux composés présentaient une transition de phase solide-solide (tableau 3).

Composé	Symétrie moléculaire	Température de transition T_t	ΔH $kJ.mole^{-1}$	Température de fusion	Moment dipolaire (Debye)
$C_{10}H_{16}$	T_d	209 K	3.38	541 K	0
$C_{10}H_{14}O$	C_{2v}	178 K	6.01	529 K	3.39
$C_{10}H_{15}Cl$	C_{3v}	244 K	4.85	442 K	2.39

Tableau 3 : Caractéristiques de l'Adamantane, de l'Adamantanone et du Chloroadamantane.

Les moments dipolaires permanents μ ont été obtenus en mesurant la constante diélectrique statique de solutions diluées de $C_{10}H_{14}O$ et de $C_{10}H_{15}Cl$ dans un solvant non polaire CCl_4.

La structure des adamantanes a été étudiée en diffraction des rayons X, il a ainsi été établi que dans leurs phases plastiques, l'adamantanone et le chloroadamantane cristallisent tout comme l'adamantane dans un réseau cubique à faces centrées, Z = 4, de groupe spatial Fm3m.

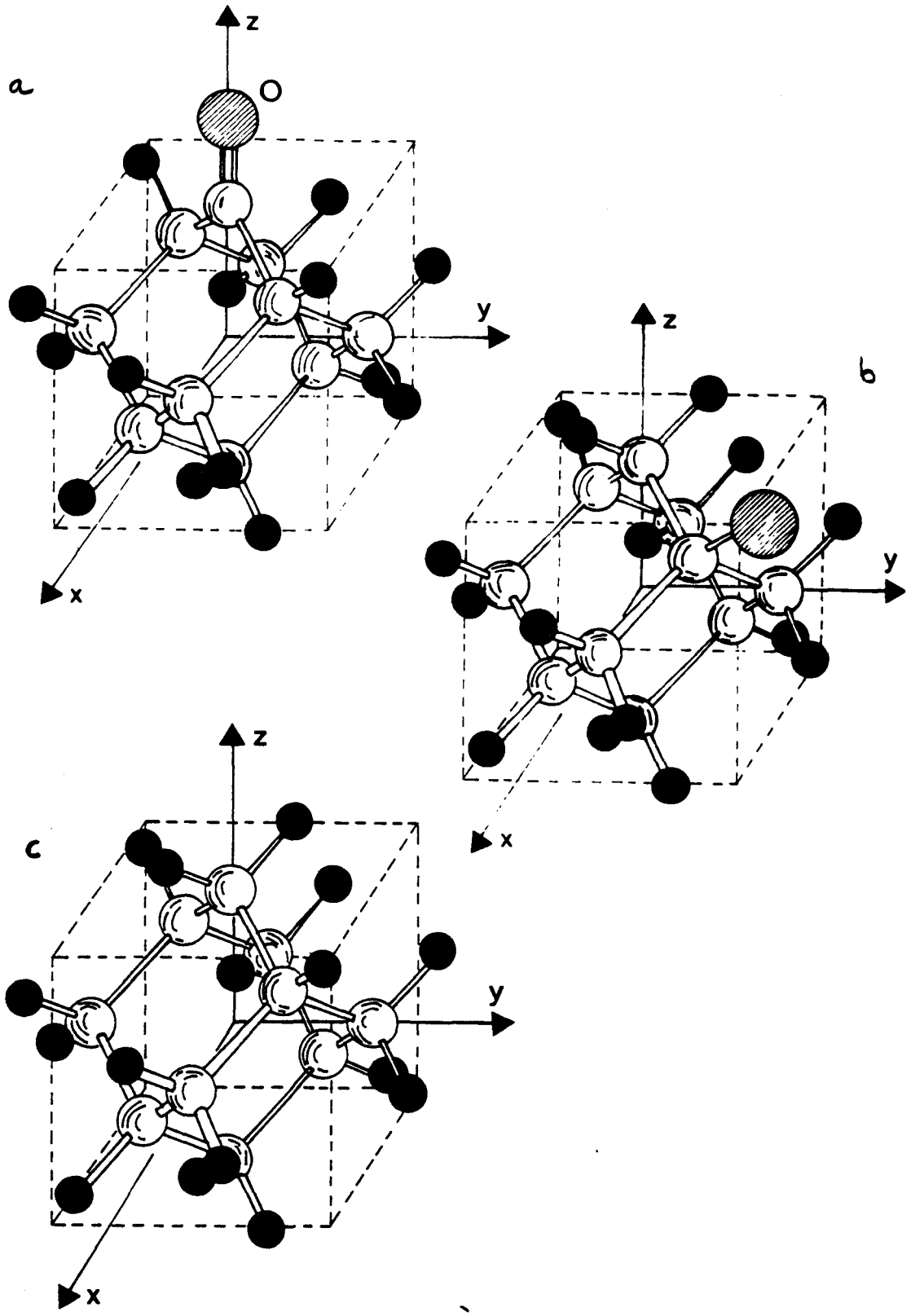


Figure 5 : a) Adamantanone b) Chloroadamantane c) Adamantane

les protons sont en noir, les atomes de carbones en blanc, et le substituant hachuré.

Dans la phase plastique, l'analyse structurale établit aussi que les axes dipolaires, C=O de l'adamantanone, ou C-Cl du chloroadamantane ont six positions d'équilibres distinctes suivant les directions <001> du réseau cristallin. Le moment dipolaire étant fixé, il existe 4 positions d'équilibre autour de l'axe C=O qui se déduisent les unes des autres par des rotations de 90°. A l'opposée, il s'est révélé difficile de préciser en diffraction des rayons X, l'orientation de la molécule de chloroadamantane autour de l'axe dipolaire d'ordre 3.

La phase ordonnée du chloroadamantane est monoclinique de groupe spatial P21c, avec Z= 4, dans cette phase l'axe dipolaire de la molécule a une seule position d'équilibre possible. Seules des rotations uniaxiales de $2\pi/3$ peuvent se produire dans cette phase basse température. La structure de la phase ordonnée de l'adamantanone n'a pas été établie.

3) Etudes dynamiques antérieures

Des études de dynamiques ont complétées les résultats purement structuraux précédents. Les techniques utilisées ont été nombreuses, diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons, relaxation diélectrique et RMN du proton, pour ne citer que celles impliquées dans l'étude des réorientations moléculaires.

α) Diffusion quasi-élastique incohérentes des neutrons [16, 19]

La dynamique de ces deux composés a été analysée en diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons. A l'aide d'un modèle de Frenkel adapté pour ce type de spectroscopie, les réorientations des deux adamantanes ont été caractérisées par des temps de corrélation suivants

- τ_{c3} ---- temps moyen de présence de l'axe dipolaire dans une des directions d'équilibre <001> avant une réorientation vers une des 4 directions voisines.
- τ_{m4} (ou τ_{m12}) ---- temps moyen de présence de la molécule dans l'une de ses positions d'équilibre autour de l'axe dipolaire, avant une réorientation de ±90° (ou ±30°) autour de l'axe dipolaire C=O (ou C-Cl).

L'analyse des résultats expérimentaux dans le cadre du modèle de Frenkel permet d'obtenir les temps de corrélation sous la forme d'une loi d'Arrhénius

$$
\begin{array}{lll}
C_{10}H_{14}O & \tau_{c3} = 0.0511\ 10^{-12} \exp(E_c/RT) & E_c=19.7\ kJmol^{-1} \\
 & \tau_{m4} = 0.317\ 10^{-12} \exp(E_m/RT) & E_m=9.8\ kJmol^{-1} \\
C_{10}H_{15}Cl & \tau_{c3} = 0.0109\ 10^{-12} \exp(E_c/RT) & E_c=21.4\ kJmol^{-1} \\
 & \tau_{m12} = 0.0123\ 10^{-12} \exp(E_m/RT) & E_m=10.3\ kJmol^{-1}
\end{array}
\qquad (43)
$$

Ces expériences montrent aussi qu'aux hautes températures (T>400K), un simple modèle de diffusion rotationnelle isotrope suffit à décrire correctement les spectres.

β) Relaxation diélectrique [20]

La relaxation diélectrique permet d'étudier directement la dynamique associée aux mouvements des dipôles électriques. Pour les adamantanes substitués, seuls les temps de corrélation τ_{c3} associés au mouvement de basculement de l'axe dipolaire C=O ou C-Cl seront accessibles.

Les conclusions qualitatives de l'analyse expérimentale sont :

- l'indication, obtenue grâce au facteur g de corrélation de Kirkwood d'un ordre local antiparallèle, (plus important dans le chloroadamantane que dans l'adamantanone) dont le caractère s'atténue pour des températures croissantes.
- une faible distribution des temps de corrélation τ_{c3} .

Pour ce qui est de l'analyse quantitative, c'est à dire la détermination des temps de corrélation, l'on trouve pour les deux adamantanes substitués

$$
\begin{array}{ll}
C_{10}H_{14}O & \tau_{c3} = A_O \exp(1764(\pm 80)/T) \\
C_{10}H_{15}Cl & \tau_{c3} = A_{Cl} \exp(3368(\pm 140)/T)
\end{array}
\qquad (44)
$$

ou le préfacteur A_O ou A_{Cl} est fonction des hypothèses de champ interne

$A_O = 177(\pm 27)\ 10^{-15}$ s Glorum et Cole, $A_O = 242(\pm 27)\ 10^{-15}$ s Fatuzzo et Mason

$A_{Cl} = 3.7(\pm 0.5)\ 10^{-15}$ s Glorum et Cole, $A_{Cl} = 4.6(\pm 0.5)\ 10^{-15}$ s Fatuzzo et Mason

c) RMN du proton

Les études antérieures de relaxation ont permis l'établissement des courbes de second moment en fonction de la température.

La courbe de second moment de l'adamantanone (figure 6) permet d'établir que:

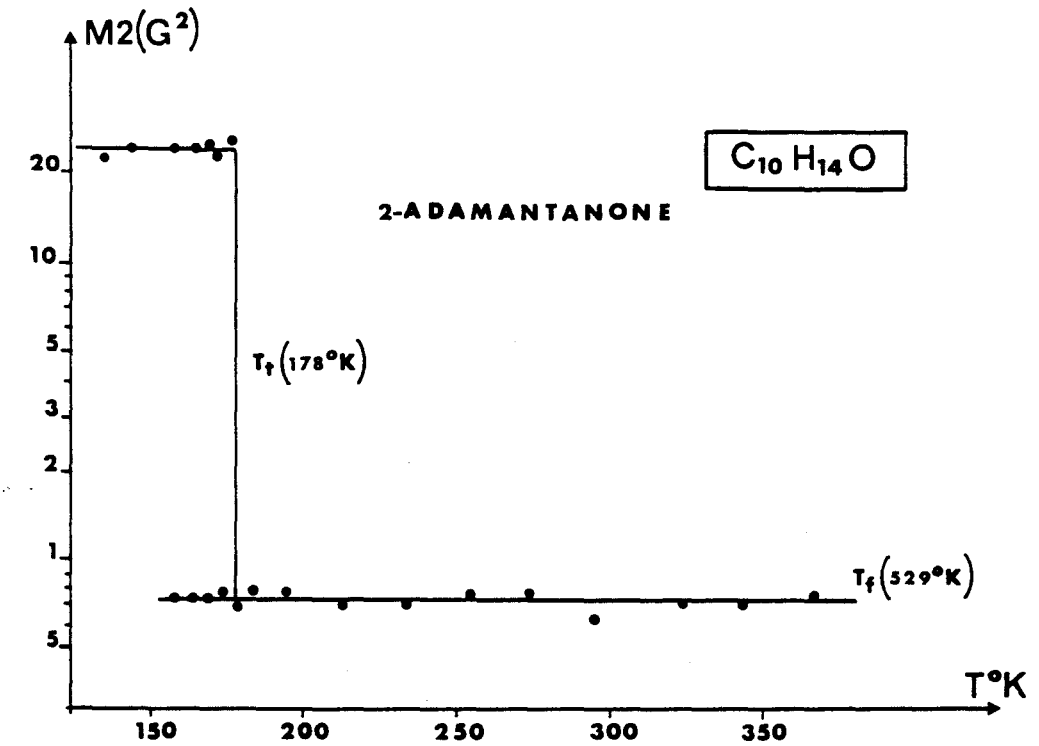


Figure 6 : Second moment de l'adamantanone.

- de 178K à 529K la molécule effectue des mouvements endosphériques de fréquences supérieures à 20 kHz

- à 178 K le second moment croît rapidement vers une valeur correspondant à des molécules immobiles.

- de 150 K à 178 K les deux phases, plastique et ordonnée coexistent.

La courbe de second moment du chloroadamantane présente, contrairement à la courbe précédente, 3 paliers distincts

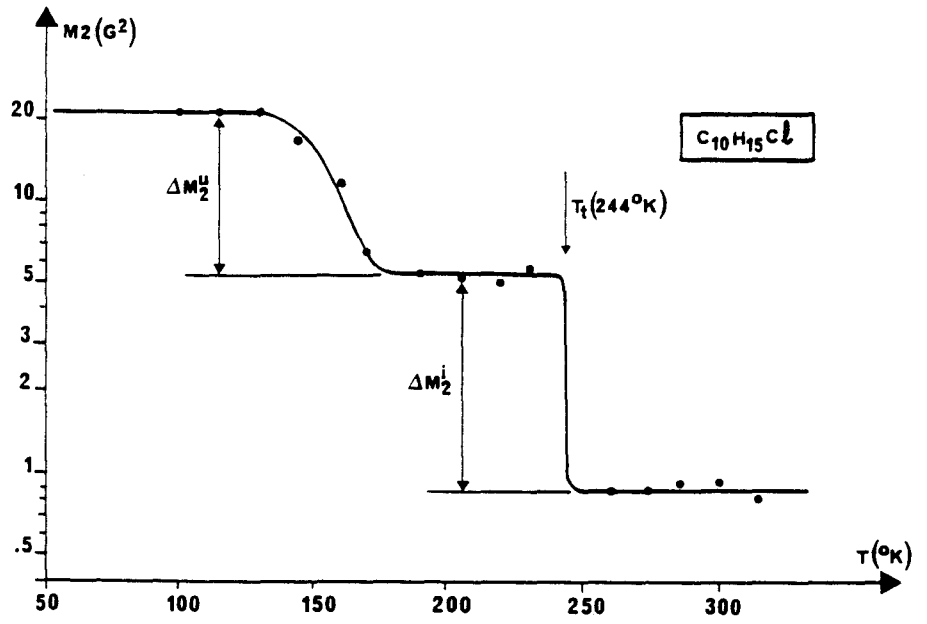


Figure 7 : Second moment du chloroadamantane.

Ces trois paliers permettent de préciser les mouvements dans différentes zones de température

- T>244 K: phase plastique, la valeur faible du second moment montre que les mouvements moléculaires sont des réorientations endosphériques.
- de 150 K à 244 K : dans cette zone de la phase ordonnée les mouvements moléculaires sont des rotations autour de l'axe moléculaire.
- T<150K : les mouvements moléculaires deviennent très lents, la molécule semble figée.

B EXPERIENCES DE RELAXATION

Pour calculer les termes d'interaction correspondant au modèle de Frenkel, nous devons décrire les vecteurs internucléaires dans repère moléculaire Oxyz, avec Oz le long de l'axe de

Pour réaliser les calculs les atomes sont numérotés suivant leur rapprochement avec le substituant(ce qui donne leur donne la même valeur de z). L'axe Ox passe par un carbone C4 pour l'adamantanone, pour le chloroadamantane il est orienté de façon que les coordonnées d'un C2 vérifient la relation x = y < 0(tableau 4 et figure 5).

La densité spectrale dans le modèle de Frenkel dans la phase plastique des deux adamantanes étudiés est donnée par l'équation 38.
Les termes $S_{\alpha}^{n}(\theta, \phi')$ de cette équation, provenant de la dégénérescence des fonctions décrivant le groupe C_n sont nuls pour n>4, ce qui est le cas du Chloroadamantane(groupe $O \otimes C_{12}$). L'angle θ est l'angle entre OZ et le vecteur internucléaire r_{ij} (définit par x, y, z dans le repère moléculaire) et ϕ' qui n'intervient que pour la molécule d'adamantanone est l'angle entre r et le plan $(1\bar{1}0)$. Les vitesses de corrélation τ_{α}^{-1} sont fonctions de τ_T^{-1}, τ_E^{-1}, τ_{r1}^{-1} et τ_{r2}^{-1}, ou

$$\tau_T^{-1} = \tau_{c3}^{-1}$$
$$\tau_E^{-1} = (3/2)\tau_{c3}^{-1} \qquad (46.a)$$

Les temps τ_{r1} et τ_{r2} sont respectivement pour l'Adamantanone et le Chloroadamantane

- Adamantanone

$$\tau_{r1} = \tau_{m4} \qquad \tau_{r2} = \tau_{m4}/2 \qquad (46.b)$$

- Chloroadamantane

$$\tau_{r1} = \frac{2\tau_{m12}}{2-\sqrt{3}} \qquad \tau_{r2} = 2\tau_{m12} \qquad (46.c)$$

$C_{10}H_{14}O$					$C_{10}H_{15}Cl$				
Atome		X	Y	Z	Atome		X	Y	Z
O		0.000	0.000	3.01	Cl		0.000	0.000	3.29
C	1	0.000	0.000	1.77	C	1	0.000	0.000	1.52
	2	0.878	0.878	0.878		2	-1.02	-1.02	1.02
	2	-0.878	-0.878	0.878		2	1.39	-0.37	1.02
	3	1.77	0.000	0.000		2	-0.37	1.39	1.02
	3	0.000	1.77	0.000		3	-1.01	-1.01	-0.51
	3	-1.77	0.000	0.000		3	-0.37	1.38	-0.51
	3	0.000	-1.77	0.000		3	1.38	-0.37	-0.51
	4	0.878	-0.878	-0.878		4	1.02	1.02	-1.02
	4	-0.878	0.878	-0.878		4	0.37	-1.39	-1.02
	5	0.000	0.000	-1.77		4	-1.39	0.37	-1.02
H	1	1.501	1.501	1.501	H	1	1.63	-1.41	1.36
	1	-1.501	-1.501	1.501		1	2.12	0.40	1.36
	2	2.393	-0.623	0.623		1	-1.41	1.63	1.36
	2	-2.393	0.623	0.623		1	0.40	2.12	1.36
	2	-0.623	2.393	0.623		1	-0.71	-2.03	1.36
	2	0.623	-2.393	0.623		1	-2.03	-0.71	1.36
	3	2.393	0.623	-0.623		2	1.76	1.76	-0.60
	3	-2.393	-0.623	-0.623		2	0.65	-2.40	-0.60
	3	0.623	2.393	-0.623		2	-2.40	0.65	-0.60
	3	-0.623	-2.393	-0.623		3	-1.73	-1.73	-0.87
	4	1.501	-1.501	-1.501		3	-0.64	2.37	-0.87
	4	-1.501	1.501	-1.501		3	2.37	-0.64	-0.87
	5	0.623	0.623	-2.393		4	0.98	0.98	-2.14
	5	-0.623	-0.623	-2.393		4	0.36	-1.35	-2.14
						4	-1.36	0.36	-2.14

Tableau 4 : Coordonnées des atomes dans les molécules d'adamantanone et de chloroadamantane.

Les valeurs des fonctions ψ_α et des seconds moments $\langle M_2 \rangle_{intra}$ ou $\langle M'_2 \rangle_{intra}$ peuvent être calculées dés à présent. Les ψ_α^H représentant les proportions des différentes classes du groupe $O \otimes C_n$ sont peu sensibles aux positions exactes des protons et peuvent être fixés. Par

contre le second moment $\langle M_2 \rangle_{intra}$ dont la dépendance est en r_{ij}^{-6} varie beaucoup avec la position des atomes d'hydrogène doit être affiné.

	ψ_1^H	ψ_2^H	ψ_3^H	ψ_4^H	ψ_5^H	ψ_6^H	$\langle M_2 \rangle_{intra}$
$C_{10}H_{14}O$	0	0,517	0,191	0,140	0	0,152	15,4 G^2
$C_{10}H_{15}Cl$	0	0,339	0,206	0,249	0	0,206	13,8 G^2

Tableau 5

Les positions des atomes de carbone étant connues précisément on peut aussi calculer les coefficients $\psi_\alpha(Ci)$ (Tableau 6). Le second moment $\langle M'_2 \rangle_{intra}$ sera quand à lui proportionnel à $(\sum_j r^{-6}_{CiHj})_{intra}$, ce paramètre ne sera pas affiné au cours de l'analyse.

		ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	$\sum_j r^{-6}_{CiHj}$ (Å^{-6})
Adamantanone	C_1	0	0.219	0.486	0.173	0	0.122	0.034
	C_2	0	0.648	0.334	0.011	0	0.007	0.679
	C_3	0	0.665	0.328	0.003	0	0.004	1.302
	C_4	0	0.651	0.326	0.011	0	0.012	0.703
	C_5	0	0.655	0.338	0.004	0	0.003	1.304
Chloroadamantane	C_1	0	0.069	0.349	0.233	0	0.349	0.064
	C_2	0	0.256	0.305	0.134	0	0.305	1.053
	C_3	0	0.306	0.284	0.126	0	0.284	0.669
	C_4	0	0.177	0.141	0.541	0	0.141	1.022

Tableau 6

1) Relaxation Zeeman du proton

Les mesures expérimentales du temps de relaxation Zeeman ont été effectuées sur les deux composés, à plusieurs champs magnétiques, pour l'adamantanone à 100 et 400MHz, et pour le chloroadamantane à 48, 100, 200, et 400 MHz, sur les spectromètres de l'Université de Lille I (CXP100, MSL400), de Namur (CXP200), les mesures à 48MHz ayant été réalisées par J.Virlet à Saclay.

Une première analyse de la validité du modèle de mouvement moléculaire peut être faite sur le minimum des temps de relaxation Zeeman. Selon le modèle de diffusion rotationnelle en effet l'amplitude des minima est directement proportionnelle au champ magnétique.

- Chloroadamantane: les minimum de T1z pour les fréquences de 400, 200, 100, et 48 MHz sont respectivement de 0.76, 0.47, 0.25 et 0.18s(figure 8). La proportionnalité de l'amplitude des minima par rapport au champ permanent n'est pas respectée. Le modèle de diffusion rotationnelle ne devrait donc pas très bien rendre compte des données expérimentales.

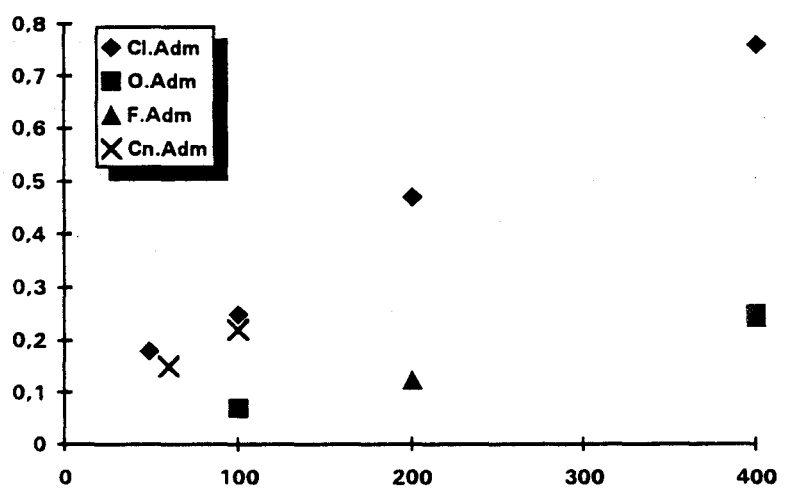


Figure 8 : Minima expérimentaux des temps de relaxation Zeeman en fonction de la fréquence de Larmor.

- Adamantanone: Les mesures de relaxation ne permettent de distinguer qu'un seul minimum à 400 MHz. En effet le minimum de la courbe de relaxation à 100MHz se trouve à une température inférieure à la température de transition de la phase plastique vers la phase ordonnée, quoiqu'il en soit ce minimum est inférieur à 0.07s. Sur la figure 8

sont également portées les données concernant deux autres adamantanes substitués le Cyanoadamantane[12,21] et le Fluoroadamantane[11,22].

Les données expérimentales concernant l'adamantanone et le chloroadamantane ont été affinées, par les deux modèles, diffusion rotationnelle, et modèle de Frenkel. Pour l'utilisation du modèle de Frenkel nous avons utilisé l'expression 39 de la contribution intramoléculaire au temps de relaxation Zeeman. Nous supposerons donc que cette contribution est prépondérante, ce qui sera plus ou moins confirmé par les valeurs issues de l'affinement.

α Adamantanone

α.1 Courbes de relaxation et affinements

Les données expérimentales affinées par un modèle de diffusion rotationnelle ou de Frenkel, concernant l'Adamantanone sont présentées dans les figures 9 et 10. Les résultats de ces affinements sont:

- Modèle BPP

Si l'on affine simultanément les données expérimentales mesurées à 100 et 400MHz, dans le cadre du modèle BPP(formule 34), on trouve un temps de corrélation activé selon une loi d'Arrhénius $\tau_i = \tau_i^{\infty} \exp(E_i/RT)$, tel que

$$\begin{aligned} &\langle M_2 \rangle = 14.5\ (\pm 0.2)\ G^2 \\ &\tau_i^{\infty} = 0.116\ (\pm 0.007)\ 10^{-12}\ s. \\ &E_i = 13.062(\pm 0.129) kJmol^{-1} \end{aligned} \qquad (47.a)$$

- Modèle de Frenkel

Les temps de corrélation τ_α de la formule 39 sont fonctions des temps de corrélation τ_{c3} et τ_{m4} recherchés (formule 39, tableau 5)

$$\begin{aligned} &\langle M_2 \rangle = 15.4\ (\pm 0.2) G^2 \\ &\tau_{c3} = \tau_{c3}^{\infty} \exp(E_c/RT) \qquad \tau_{m4} = \tau_{m4}^{\infty} \exp(E_m/RT) \\ &\tau_{c3}^{\infty} = 0.260(\pm 0.031)\ 10^{-12}\ s. \qquad \tau_{m4}^{\infty} = 0.096(\pm 0.012)\ 10^{-12}\ s. \\ &E_c = 14.560(\pm 0.123)\ kJmol^{-1} \qquad E_m = 13.645(\pm 0.205)\ kJmol^{-1} \end{aligned} \qquad (47.b)$$

α.2 Analyse qualitative des résultats

- L'accord du modèle de Frenkel avec les données expérimentales est meilleur que l'accord du modèle BPP.

- Les valeurs de second moment affinées sont en bon accord avec la valeur du second moment intramoléculaire calculée de 15.4 G^2, ce qui montre que les interactions intermoléculaire sont très fortement moyennées.

- L'énergie d'activation du mouvement de réorientation autour de l'axe moléculaire est peu différente de l'énergie d'activation du mouvement de basculement de cet axe. Cette faible différence montre que le basculement de l'axe n'est pas gêné par l'encombrement stérique et qu'aucun des deux mouvements n'est fortement favorisé.

- L'affinement avec un modèle de Frenkel sur une seule courbe de relaxation ne donne les temps de corrélation que d'une façon très imprécise. Par exemple si l'affinement ne porte que sur les données expérimentales à 100MHz, on trouve

- Modèle BPP :

$$\langle M_2 \rangle = 12.2\ (\pm 0.4)\ G^2$$

$$\tau_i = \tau_i^{\infty} \exp\ (E_i/RT)$$

$$\tau_i^{\infty} = 0.107\ (\pm 0.030)\ 10^{-12}\ s. \qquad (48.a)$$

$$E_i = 13.78(\pm 0.07)\ kJ.mol^{-1}$$

- Modèle de Frenkel :

$$\langle M_2 \rangle = 13.8\ (\pm 0.4)\ G^2$$

$$\tau_{c3} = \tau_{c3}^{\infty} \exp\ (E_c/RT) \qquad \tau_{m4} = \tau_{m4}^{\infty} \exp\ (E_m/RT)$$

$$\tau_{c3}^{\infty} = 0.179\ (\pm 0.165)\ 10^{-13}\ s. \qquad \tau_{m4}^{\infty} = 0.916(\pm 0.275)\ 10^{-12}\ s. \qquad (48.b)$$

$$E_c = 16.889(\pm 1.780)\ kJ.mol^{-1} \qquad E_m = 12.730(\pm 0.258)\ kJ.mol^{-1}$$

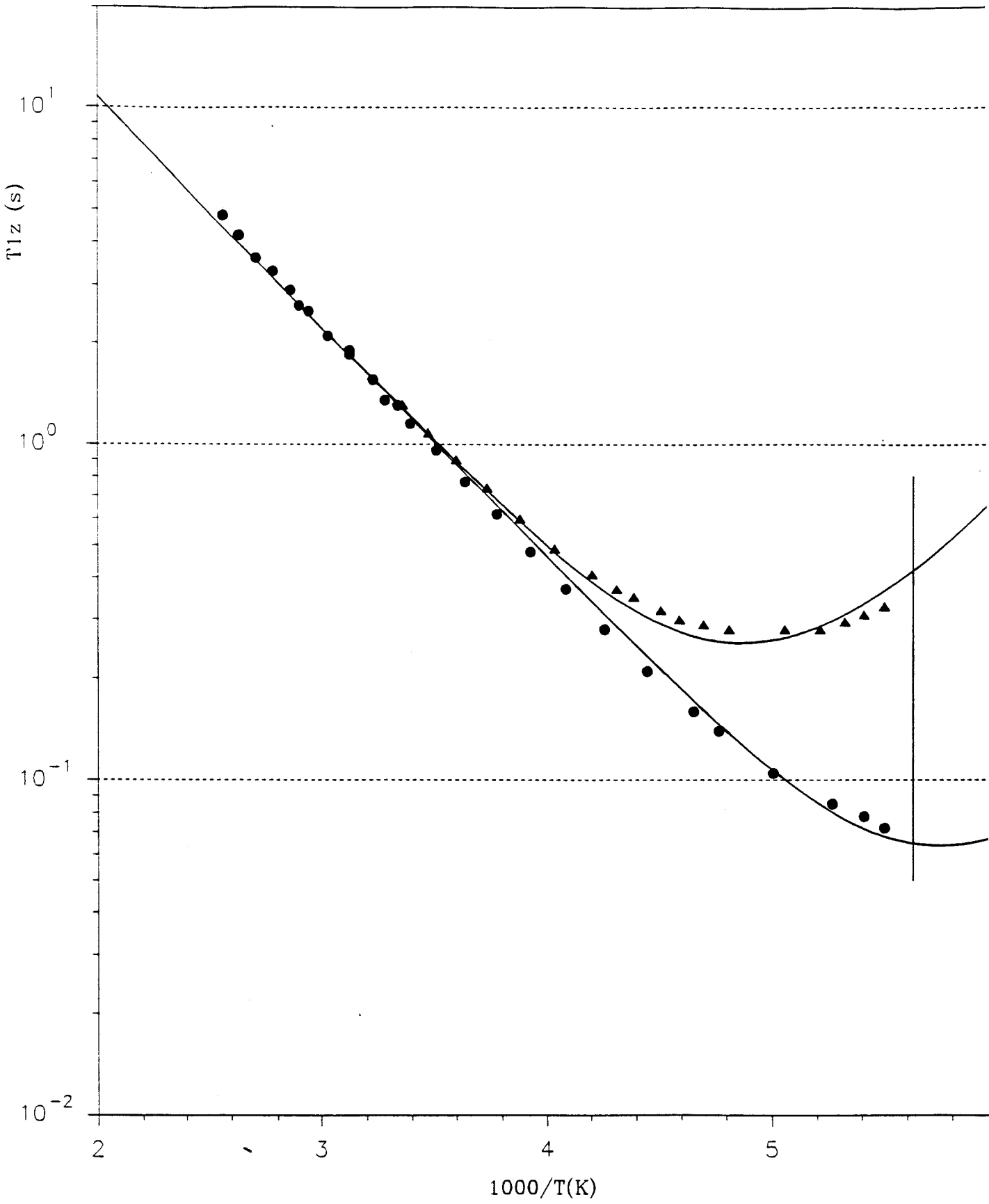


Figure 9 : Temps de relaxation de l'Adamantanone, affinement modèle BPP.

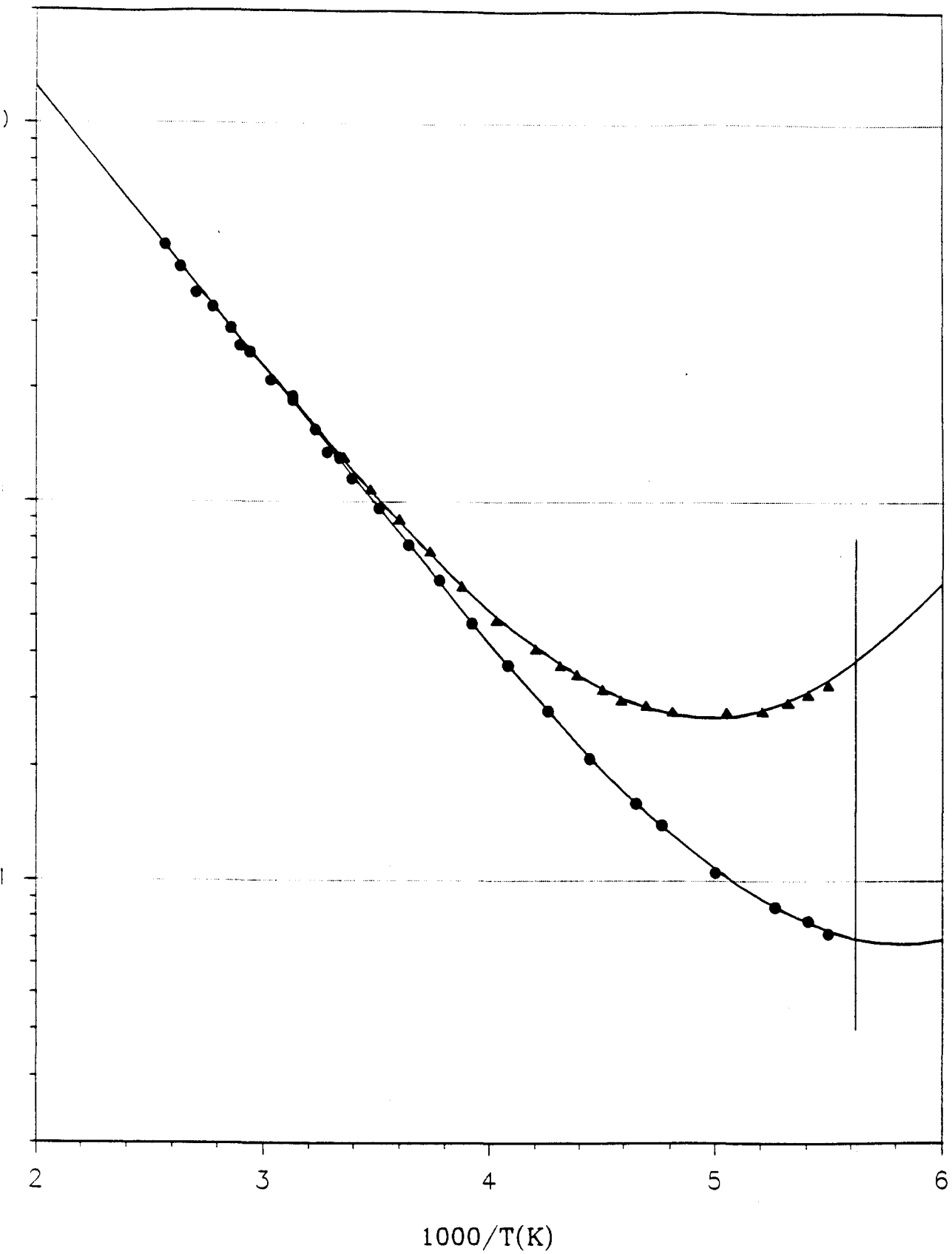


Figure 10 : Temps de relaxation de l'Adamantanone, affinement modèle de Frenkel.

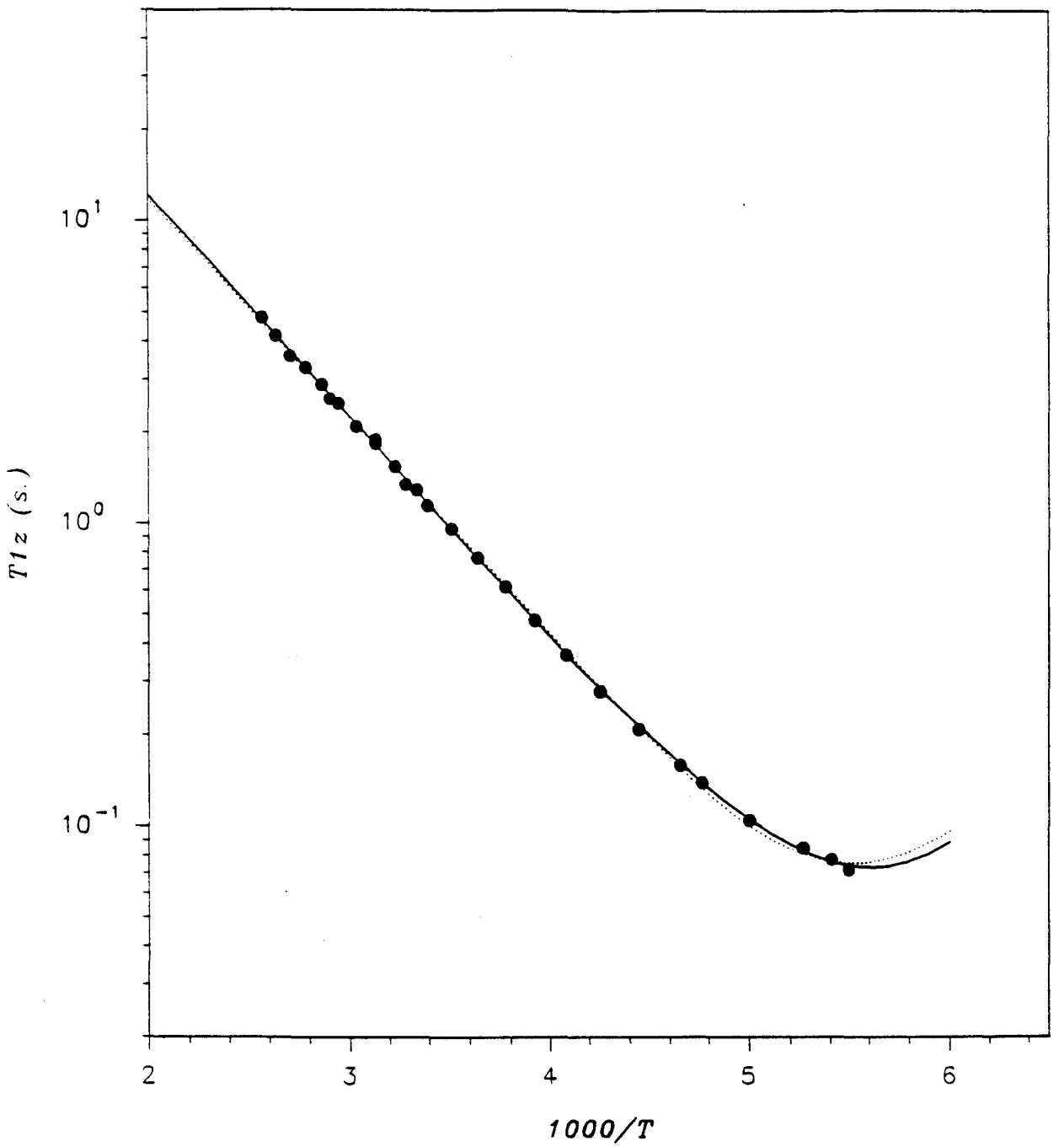


Figure 11 : Temps de relaxation de l'Adamantanone à 100MHz, BPP courbe continue, Frenkel courbe pointillée

Il apparaît en fait sur les courbes affinées (figure 11) que la différence entre modèle de Frenkel et modèle BPP est difficilement perceptible sur cette courbe de relaxation. Les paramètres supplémentaires introduits dans le modèle de Frenkel par rapport au modèle BPP ne peuvent donc pas être calculés de façon précise.

β Chloroadamantane

β.1 Courbes de relaxation et affinements

Les données expérimentales concernant le chloroadamantane sont représentées dans les figures 12 et 13. Des mesures dans la phase ordonnée ont été réalisées à 100 et 200 MHz. On constate immédiatement que la transition de phase plastique-phase ordonnée s'accompagne d'une variation brutale, du temps de relaxation Zeeman, confirmant ainsi que les mouvements moléculaires ne sont pas les mêmes dans ces deux phases.

Les résultats des affinements dans la phase plastique sont les suivants:

- Modèle BPP

L'interprétation des données expérimentales avec le modèle de diffusion rotationnelle donne un accord assez faible comme cela était prévisible dés l'examen du minimum des temps de relaxation. L'affinement donne pour valeur du second moment et du temps de corrélation respectivement:

$$\begin{aligned} &\langle M_2 \rangle = 5.4\ (\pm.2) G^2 \\ &\tau_i^{\infty} = 0.115\ (\pm 0.037)\ 10^{-14}\ \text{s.} \\ &E_a = 27.2\ (\pm 1.5)\ \text{kJmol}^{-1} \end{aligned} \qquad (49.a)$$

- Modèle de Frenkel

Les temps de corrélation τ_α de la formule 39 sont maintenant, pour la phase plastique du chloroadamantane, fonction des temps de corrélation τ_{c3} et τ_{m12} que nous cherchons à déterminer:

$$\begin{aligned} &\langle M_2 \rangle = 11.2\ (\pm 0.1)\ G^2 \\ &\tau_{c3} = \tau_{c3}^{\infty} \exp(E_c/RT) \qquad \tau_{m12} = \tau_{m12}^{\infty} \exp(E_m/RT) \\ &\tau_{c3}^{\infty} = 0.156\ (\pm 0.023)\ 10^{-16}\ \text{s.} \qquad \tau_{m12}^{\infty} = 0.301(\pm 0.038)10^{-15}\text{s} \\ &E_c = 39.94\ (\pm 2.36)\ \text{kJmol}^{-1} \qquad E_m = 22.21\ (\pm 1.48)\ \text{kJmol}^{-1} \end{aligned} \qquad (49.b)$$

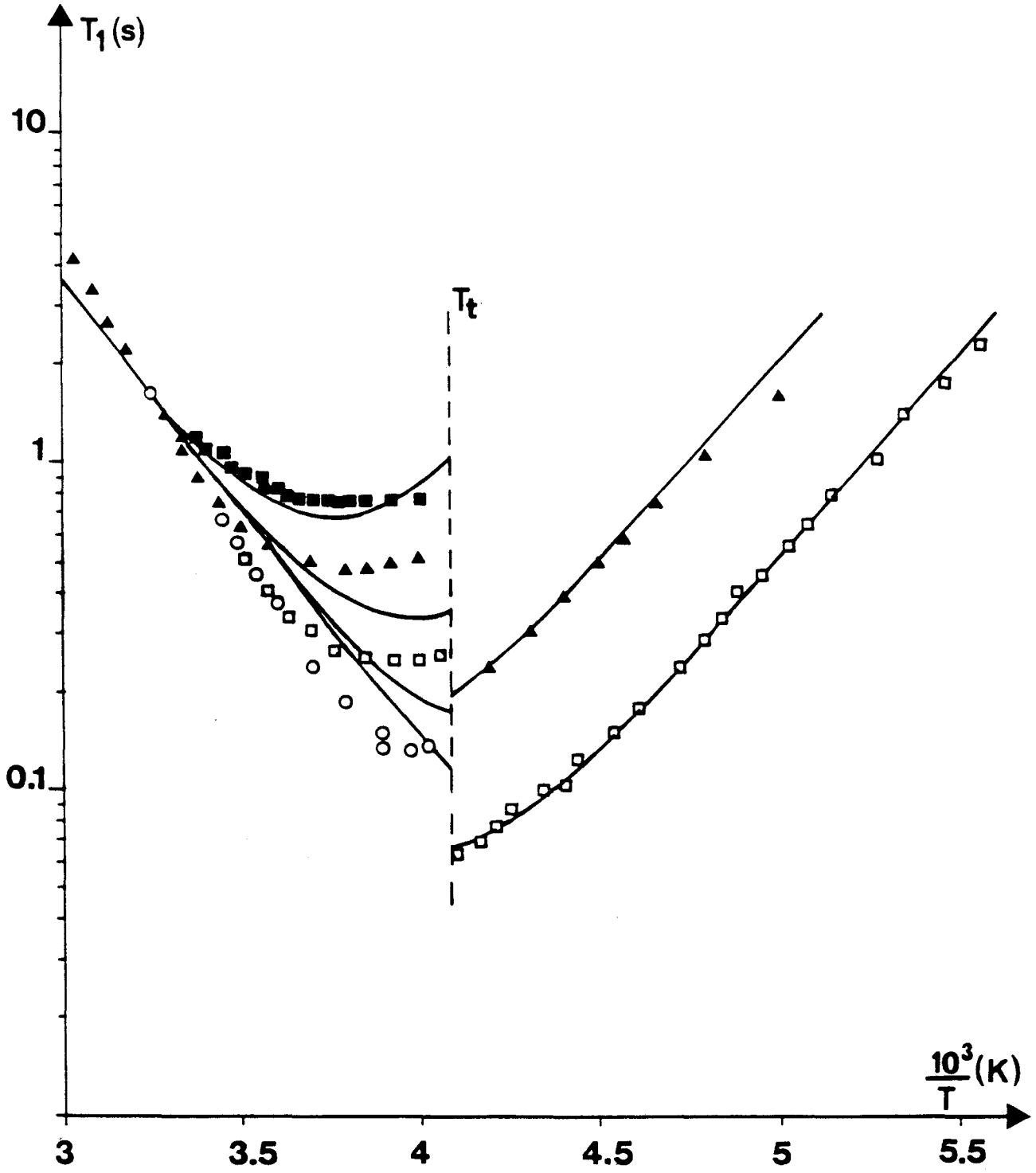


Figure 12 : Temps de relaxation du Chloroadamantane, modèle BPP

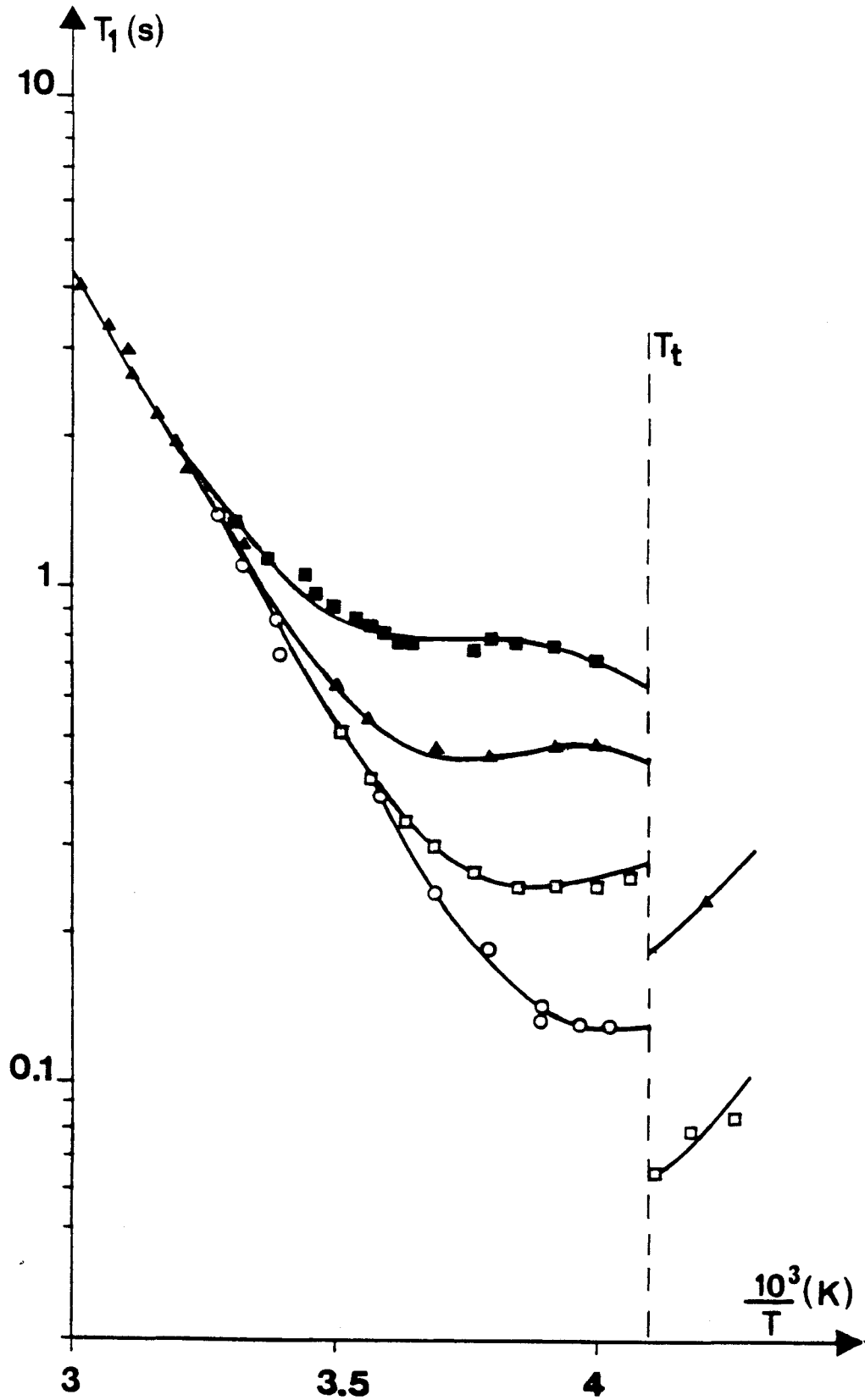


Figure 13 : Temps de relaxation du Chloroadamantane, modèle de Frenkel

β.2 Analyse qualitative des affinements :

- Les résultats expérimentaux n'ont été affinés que pour les températures inférieures à 330K, pour des températures supérieures à ce seuil le comportement étant dominé par la diffusion.

- L'utilisation du modèle de Frenkel permet un bien meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle BPP.

- Les mesures en champ faible 48 ou 100 MHz ne présentent pas de particularités telles, qu'il soit impossible de les affiner par un simple modèle BPP (figure 14). L'affinement de la courbe de relaxation à 100MHz donne pour résultats:

- Modèle BPP

$$\langle M_2 \rangle = 3.9(\pm 0.2)\ G^2$$

$$\tau_i = \tau_i^{\infty} \exp(E_i/RT)$$

$$\tau_i^{\infty} = 0.846(\pm 0.176)\ 10^{-16}\ s. \qquad (50.a)$$

$$E_i = 34.777(\pm 4.992)\ kJmol^{-1}$$

- Modèle de Frenkel

$$\langle M_2 \rangle = 4.35(\pm 0.21)\ G^2$$

$$\tau_{c3} = \tau_{c3}^{\infty} \exp(E_c/RT) \qquad \tau_{m4} = \tau_{m12}^{\infty} \exp(E_m/RT)$$

$$\tau_{c3}^{\infty} = 0.743(\pm 0.657)\ 10^{-18}\ s. \qquad \tau_{m12}^{\infty} = 0.248(\pm 0.06)\ 10^{-15}\ s. \qquad (50.b)$$

$$E_c = 42.016(\pm 4.826)\ kJmol^{-1} \qquad E_m = 34.611(\pm 2.517)\ kJmol^{-1}$$

- Afin d'illustrer l'influence du modèle de Frenkel, il est utile de rechercher la forme des fonctions de densités spectrales (figure 15 et 16). Dans la figure 15, nous avons calculé la combinaison de densité spectrale $J_F(\omega)$ intervenant dans le temps de relaxation Zeeman pour différentes températures.

$$J_F(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{6} \psi_\alpha \left(\frac{\tau_\alpha}{1 + \omega^2 \tau^2_\alpha} + 4 \frac{\tau_\alpha}{1 + 4\omega^2 \tau^2_\alpha} \right) = \sum_{\alpha=1}^{6} J_{F\alpha}(\omega) \qquad (51)$$

La densité spectrale $J_F(\omega)$ a un comportement équivalent a une fonction de densité spectrale calculée par un modèle BPP dans la région des hautes et des basses températures, par contre la région intermédiaire entre ces deux régimes présentent des paliers plus ou moins marqués. Cette densité spectrale en paliers se traduit dans la courbe de relaxation Zeeman par l'existence de plusieurs minima intervenant à des températures différentes, par exemple aux alentours de 250K et 200K à 400MHz. Le minimum du temps de relaxation à 200K n'est pas accessible expérimentalement à 400MHz, puisque le Chloroadamantane passe dans une phase ordonnée à 244K. D'après le résultat des affinements il semblerait que le second minimum du temps de relaxation Zeeman ne soit accessible à 250K que pour une fréquence de Larmor supérieure à 5000Mhz. Quelques années devrait s'écouler avant la vérification de cette prévision qui permettrait une détermination expérimentale précise du temps de corrélation du mouvement de rotation de la molécule de Chloroadamantane autour de son axe de symétrie.

Le comportement de la densité spectrale $J_F(\omega)$ est déterminé par les différentes fonctions $J_{F\alpha}(\omega)$ représentées dans les figures 16a et 16b. On constate que dans le domaine des basses fréquences la densité spectrale de la classe 4 est la contribution majeure à $J_F(\omega)$, inversement dans la région des hautes fréquences les classes 2, 3 et 6 sont les principales composantes de $J_F(\omega)$. Les densités spectrales $J_{F\alpha}(\omega)$ sont quasiment constantes pour les temps de corrélation supérieurs à τ_α tel que $\omega\tau_\alpha = 0.606$.

Le minimum des temps de relaxation de plus haute température est due à la variation de $J_{F4}(\omega)$ lorsque le temps de corrélation $(\tau_4)^{-1}\#\omega/0.606$, or le temps de corrélation τ_4 est directement proportionnel à τ_{c3}, $\tau_4 = 2\tau_{c3}/3$. Le minimum haute température des temps de relaxation Zeeman est donc du au ralentissement ($\tau_{c3}>\omega^{-1}$) du mouvement de basculement de l'axe dipolaire. Le minimum basse température intervient lorsque les temps de corrélation des classes 2,3 et 6 deviennent inférieures à ω^{-1}. Si les temps de corrélation τ_{c3} et τ_{m12} différent de plusieurs ordres de grandeur, $\tau_{c3} \gg \tau_{m12}$, les temps de corrélation des classes 2,3 et 6 sont simplement proportionnels à τ_{m12}, le minimum du temps de relaxation Zeeman peut alors être imputé au ralentissement ($\tau_{m12}>\omega^{-1}$) du mouvement de réorientation de la molécule autour de son axe.

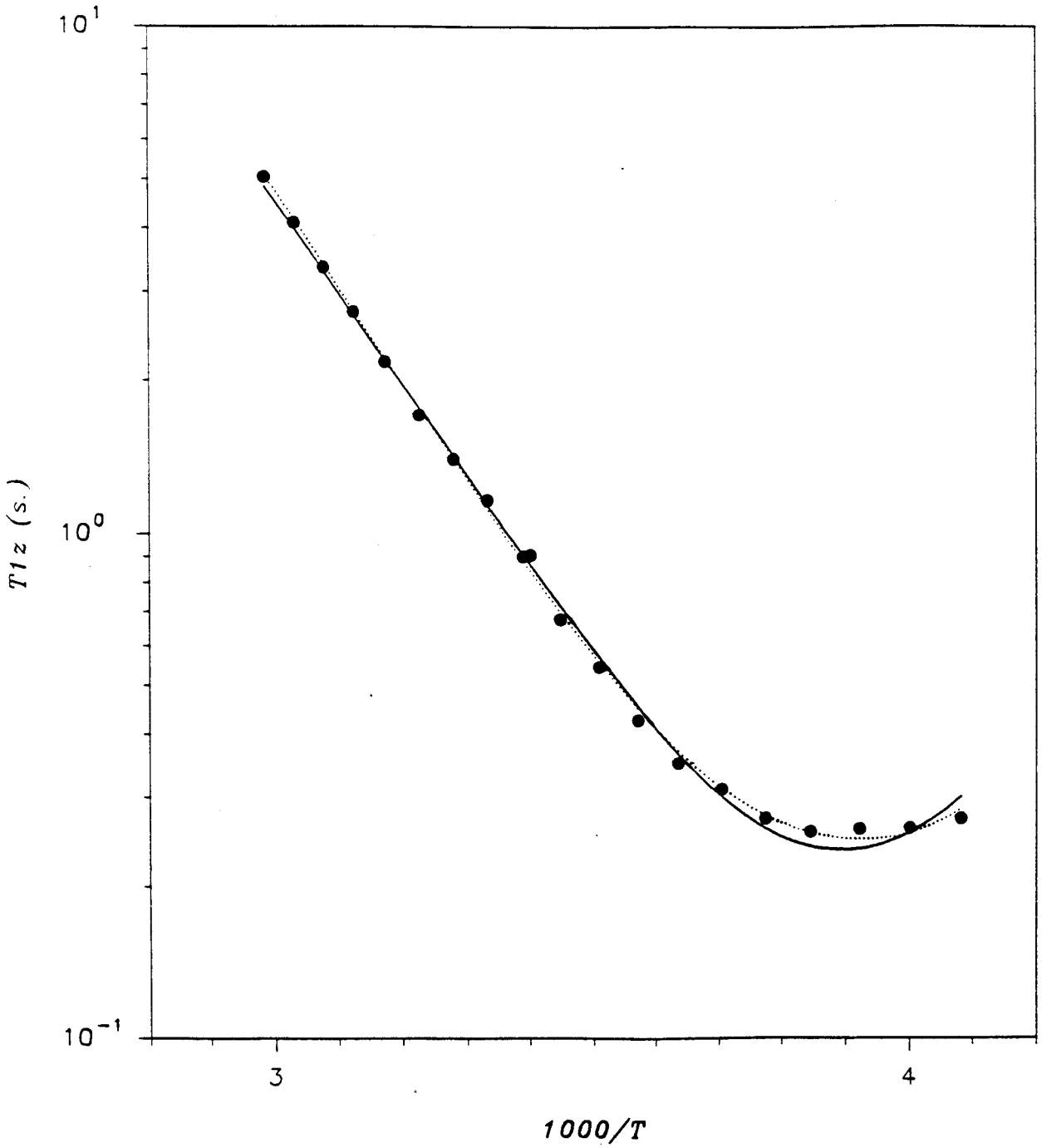


Figure 14 : Temps de relaxation du Chloroadamantane à 100MHz, BPP courbe continue, Frenkel courbe pointillée.

Densites spectrales du chloroadamantane

BPP (pointillee) et Frenkel(continue)

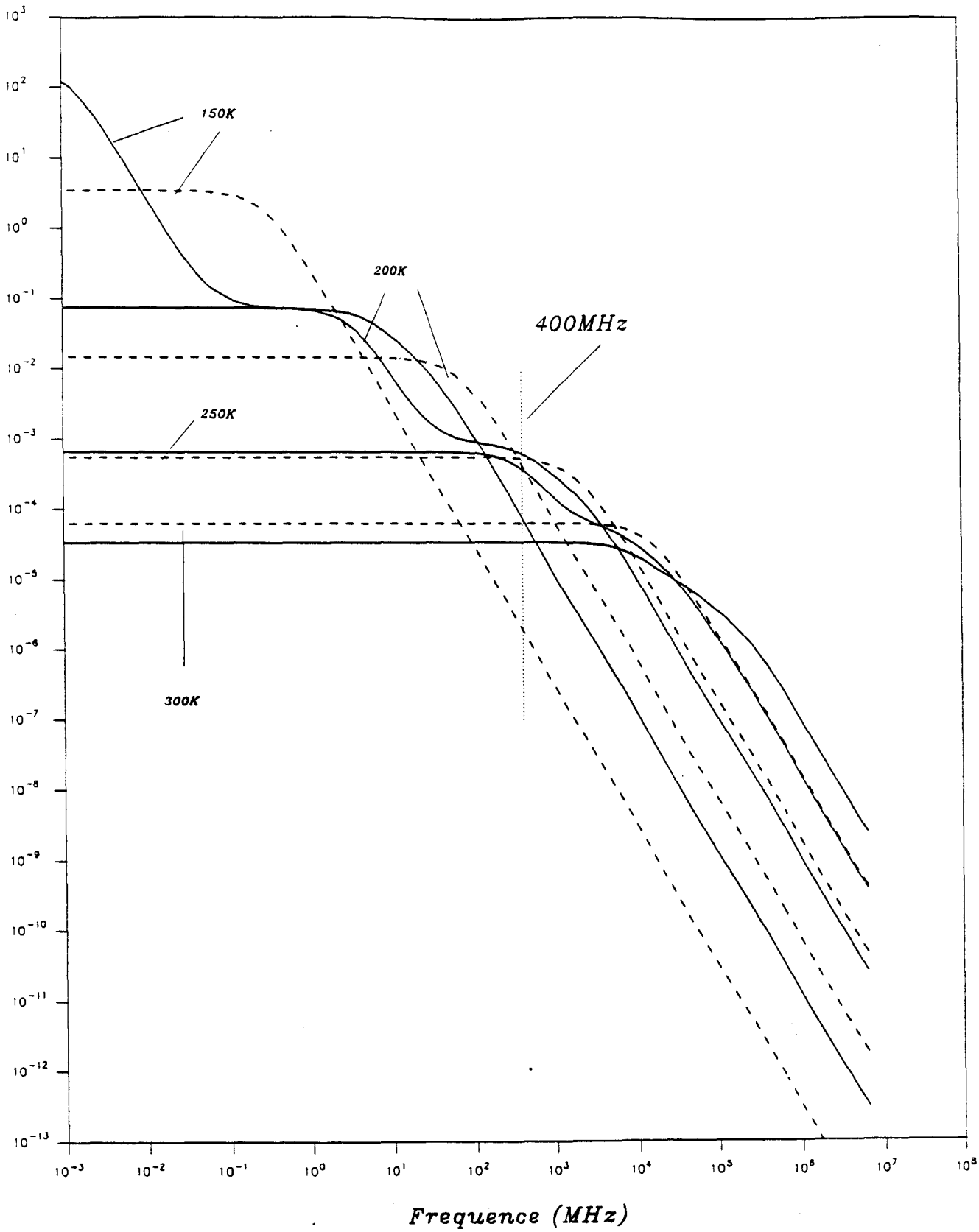


Figure 15 : Densités spectrales $J_F(\omega)$ pour différentes températures.

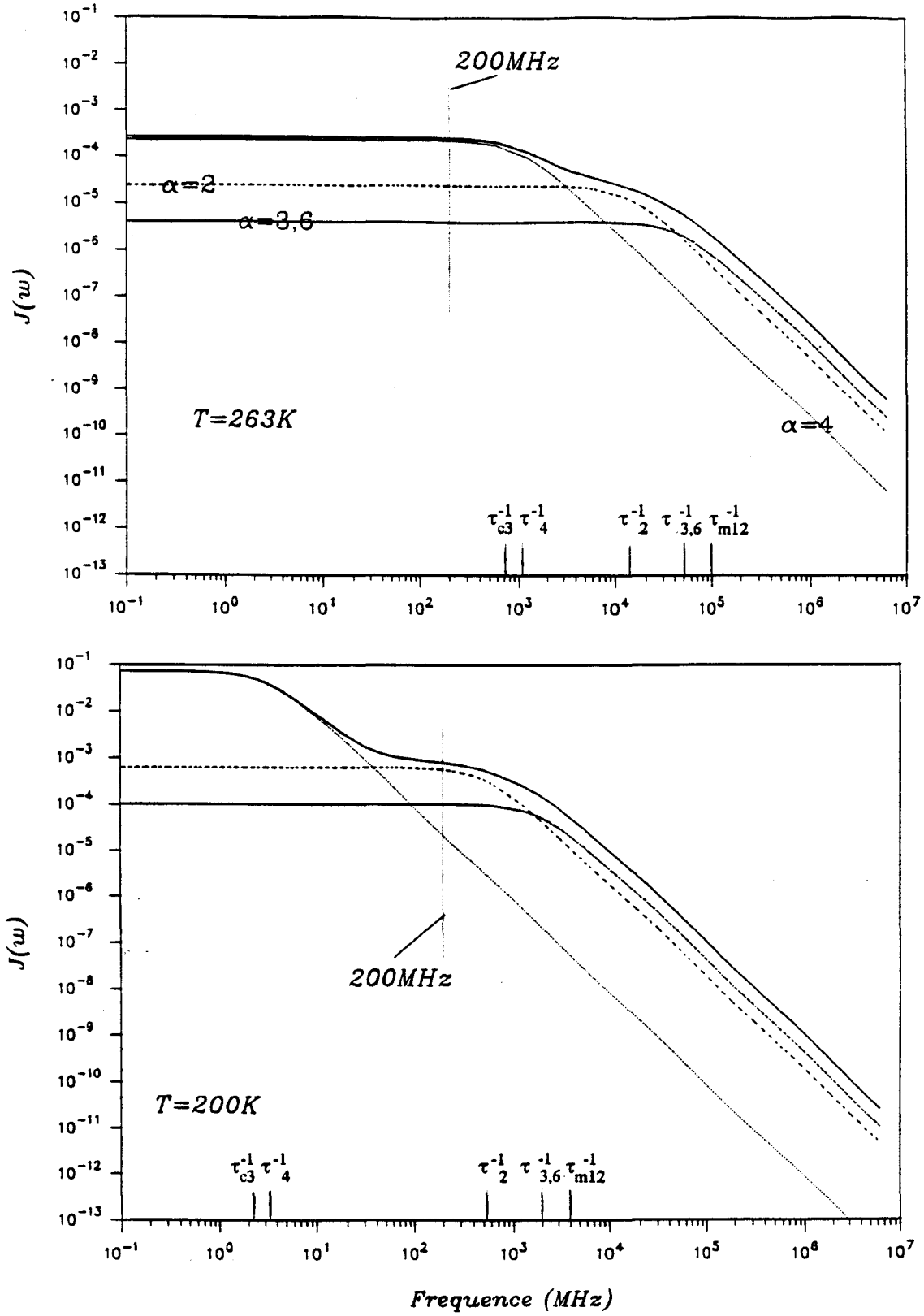


Figure 16 : a) Densités spectrales $J_F(\omega)$ et $J_{F\alpha}(\omega)$ à 263K.

b) Densités spectrales $J_F(\omega)$ et $J_{F\alpha}(\omega)$ à 200K.

β.3. Relaxation Zeeman dans la phase basse température

A la température de transition T_t = 244K, il y a une variation brutale des temps de relaxation mesurés. Les analyses structurales ont montrées que dans la phase ordonnée l'axe dipolaire C-Cl de la molécule de Chloroadamantane est figé, le seul mouvement permis à la molécule est la rotation autour de son axe moléculaire entre 3 positions d'équilibre. Ce mouvement moléculaire peut être caractérisé par un temps de corrélation τ_{m3}. Pour interpréter les données expérimentales nous avons utilisés dans cette phase un modèle BPP uniaxial. L'expression du temps de relaxation dans ce modèle peut se déduire de la formule 39 du temps de relaxation pour le groupe $O\otimes C_n$. Dans un premier temps on considère que les réorientations de l'axe moléculaires par rapport aux axes cristallographiques sont bloquées, ce qui en terme de temps de corrélation se traduit par

$$\tau_E = \tau_T = \infty \qquad \tau_2 = \tau_5 = \tau_{r1} \quad \text{et} \qquad \tau_3 = \tau_6 = \tau_{r2} \tag{52}$$

On obtient alors l'expression du temps de relaxation dans la cadre du groupe C_n :

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{I\text{-}I,intra} = \frac{2}{3}\langle M_2\rangle_{intra}\{(\psi_2 + \psi_5)\left(\frac{\tau_{r1}}{1+\omega_I^2\tau_{r1}^2} + 4\frac{\tau_{r1}}{1+4\omega_I^2\tau_{r1}^2}\right) + (\psi_3 + \psi_6)\left(\frac{\tau_{r2}}{1+\omega_I^2\tau_{r2}^2} + 4\frac{\tau_{r2}}{1+4\omega_I^2\tau_{r2}^2}\right)\} \tag{53}$$

Le modèle BPP uniaxial est obtenu à partir de cette équation en fixant

$$\tau_{r1} = \tau_{r2} = \tau_u \tag{54}$$

Ce qui donne pour expression du temps de relaxation pour une diffusion rotationnelle uniaxiale

$$\left(\frac{1}{T_{1z}}\right)_{I\text{-}I,intra} = \frac{2}{3}\langle M_2\rangle_{intra}(\psi_2 + \psi_3 + \psi_5 + \psi_6)\left(\frac{\tau_u}{1+\omega_I^2\tau_u^2} + 4\frac{\tau_u}{1+4\omega_I^2\tau_u^2}\right) \tag{55}$$

Après affinement on trouve

$\langle M_2 \rangle = 13.2\ G^2$ (fixé, car il n'y pas de minimum dans les courbes de relaxation)

$\tau_u = \tau_u^\infty \exp(E_u/RT)$

$\tau_u^\infty = 0.100(\pm 0.017)10^{-14}$ s. (56)

$E_u = 23.87\ (\pm 1.61)$ kJmol^{-1}

2) Relaxation Zeeman du carbone

Afin de compléter les données expérimentales acquises en protons nous avons entrepris une étude de la relaxation Zeeman des carbones des molécules de Chloroadamantane et d'Adamantanone. L'intérêt de la RMN du carbone par rapport à la RMN du proton est qu'il est possible de séparer facilement les différents types de carbone magnétiquement différents au coeur de la molécule, par les techniques combinées de rotation à l'angle magique et de polarisation croisée ou de découplage hétéronucléaire. Les spectres obtenus en RMN haute résolution du carbone de l'adamantane, de l'adamantanone et du chloroadamantane, réalisés sur le CXP100 sont exposés dans la figure 17. Il est possible d'octroyer à chaque raie fine de ces spectres un type de carbone (tableau 7).

Composé	C_1(ppm)	C_2(ppm)	C_3(ppm)	C_4(ppm)	C_5(ppm)
$C_{10}H_{14}O$	218	47.2	39.3	28.1	36.4
$C_{10}H_{15}Cl$	68.9	48.0	31.9	35.9	----------

Tableau 7 : Déplacements chimiques des carbones de l'Adamantanone et du Chloroadamantane.

Les temps de relaxation Zeeman en carbone ont été mesurés en rotation à l'angle magique, avec une séquence d'inversion-récupération et découplage des protons durant la période d'acquisition. Les mesures n'ont pu être réalisées sur le carbone 1 de l'adamantanone et du chloroadamantane car ceux ci relaxent trop lentement.

BU LILLE

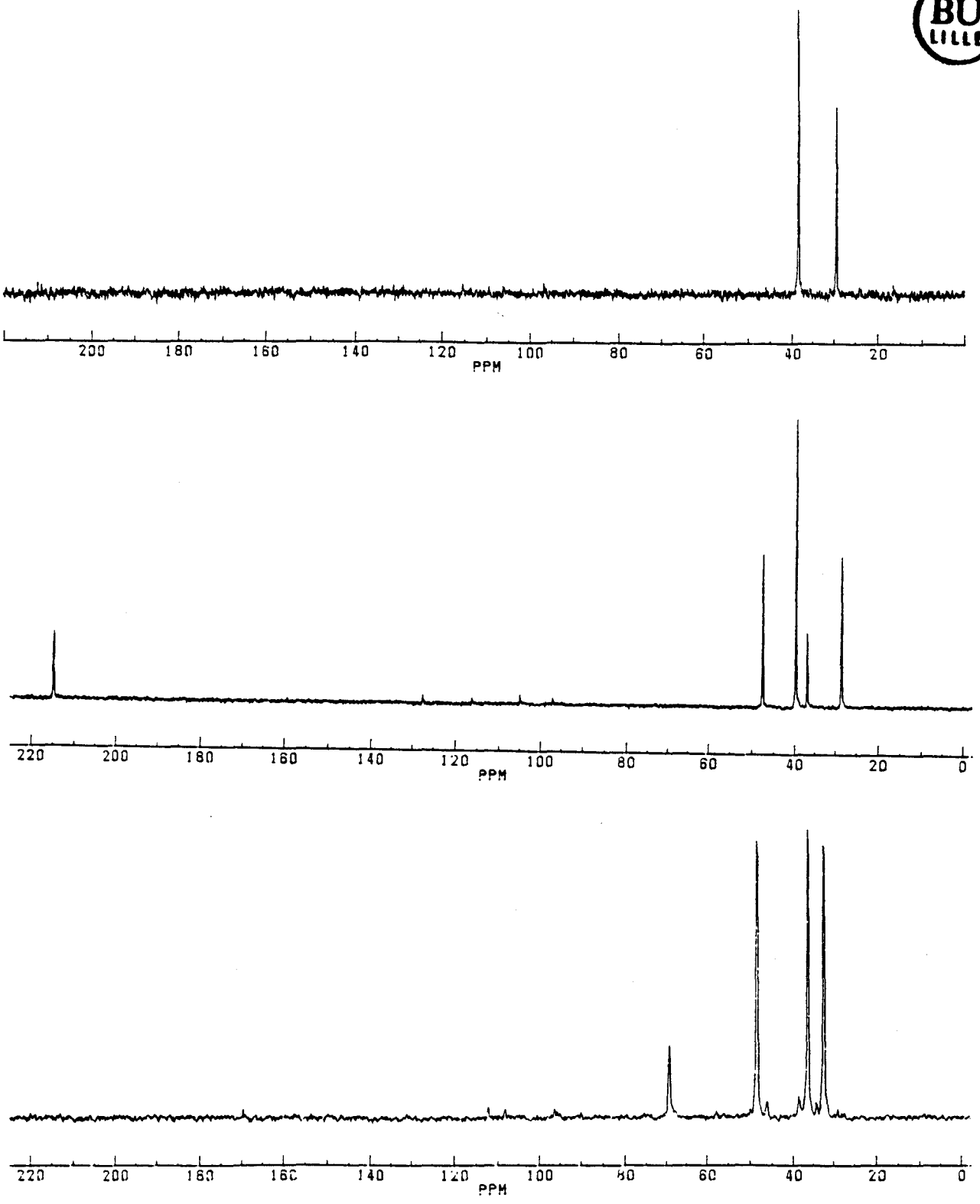


Figure 17: Spectres en RMN du carbone haute résolution de l'Adamantane (en haut), de l'Adamantanone, et du Chloroadamantane(en bas).

α Adamantanone

α.1 Courbes de relaxation et affinements

Les résultats expérimentaux concernant l'Adamantanone sont présentées dans la figure 18, les temps de relaxation des carbones 2, 4 et 3, 5 étant quasiment égaux seuls les résultats concernants les carbone 2 et 4 sont présentés. Ces résultats montrent que l'on est, dans toute la zone de température étudiée, dans le régime d'extrême narrowing. Cette caractéristique est particulièrement gênante car la position du minimum des temps de relaxation, la forme de la courbe de relaxation aux alentours de ce minimum et dans la région des longues corrélations sont très importantes pour permettre un affinement précis des paramètres des mouvements moléculaires. Les résultats des affinements dans la phase plastique de l'Adamantanone sont les suivants:

- Modèle de diffusion rotationnelle

$$\tau_i = \tau_i^{\infty} \exp (E_i/RT)$$
$$\tau_i^{\infty} = 0.52\ (\pm 0.03)\ 10^{-12}\ \text{s.} \qquad (57)$$
$$E_i = 9.318(\pm 0.116)\ \text{kJmol}^{-1}$$

- Modèle de Frenkel

L'affinement simultané des courbes de relaxation des différents carbones avec la formule 40 et les données du tableau 6, n'a porté que sur un seul temps de corrélation τ_{m4}. En effet les courbes de relaxation expérimentales ne permettent pas un affinement précis de tous les paramètres du modèle de Frenkel, et le temps de réorientation de l'axe moléculaire est le paramètre le mieux déterminé par les expériences de relaxation en proton.

$$\tau_{m4} = \tau_{m4}^{\infty} \exp (E_m/RT)$$
$$\tau_{m4}^{\infty} = 0.313(\pm 0.151)\ 10^{-12}\ \text{s.} \qquad (58)$$
$$E_m = 9.817(\pm 0.276)\ \text{kJmol}^{-1}$$

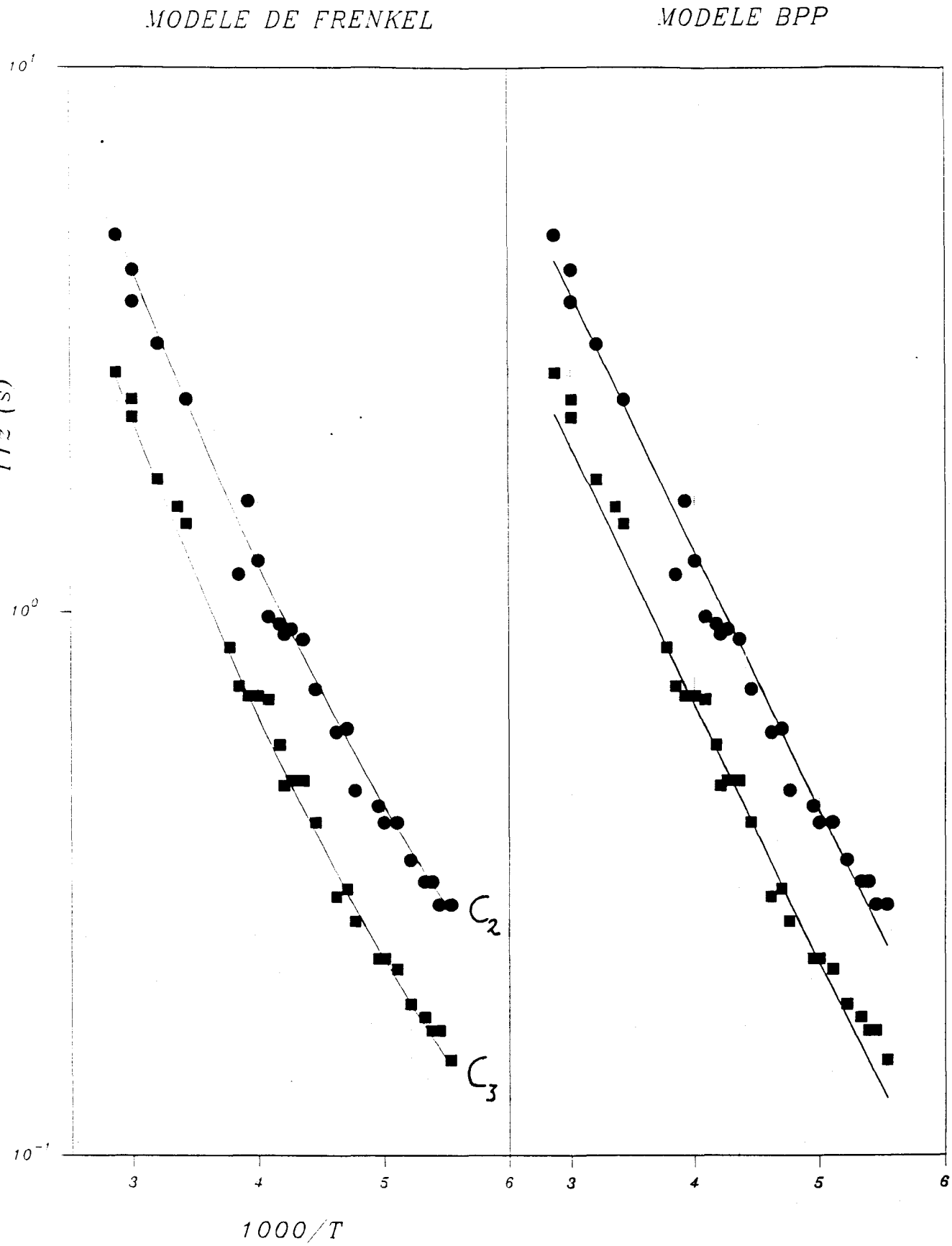


Figure 18 : Temps de relaxation Zeeman des carbones 2 et 3, affinement modèle BPP et modèle de Frenkel.

α.2 Analyse qualitative

- La sélectivité des expériences de relaxation en carbone permet d'acquérir autant de courbes de relaxation que de carbones magnétiquement différents dans la molécule. Cette sélectivité n'est cependant pas une source d'informations très importante lorsque les temps de relaxation sont dans le régime de l'extrême narrowing et que les différents temps de corrélation du modèle de Frenkel sont à peu prés du même ordre de grandeur. Or cette situation est celle des temps de relaxation en carbone pour l'Adamantanone à 100MHz.

- Les mesures de temps de relaxation en carbone ne permettent donc que de confirmer les faibles différences des temps de corrélation τ_{c3} et τ_{m4}, c'est à dire la faible influence des encombrements stériques dans ce composé.

β Chloroadamantane

β.1 Courbes de relaxation et affinements

Les temps de relaxation en carbone ont été mesurés pour les carbones 2, 3 et 4. Contrairement à l'Adamantanone les temps de relaxation expérimentaux des différents carbone de la molécule de Chloroadamantane sont tous différents les uns des autres (figure 19). Dans toute la zone de température étudiée les temps de relaxation sont dans le régime d'extrême narrowing, ce qui pourrait induire les difficultés d'interprétation déjà évoquées.

Il est à noter que sur ce composé il aurait été techniquement possible de réaliser des mesures dans la phase ordonnée. Cependant la transition de phase s'accompagne d'une importante perte de résolution des raies de résonance en carbone, empêchant de poursuivre les mesures de relaxation dans cette phase.

Les temps de relaxation des carbones C_2, C_3, C_4 dans la phase plastique ne peuvent être affinés simultanément dans le cadre du modèle BPP. En effet dans le régime de l'extrême narrowing les temps de relaxation sont inversement proportionnels au second moment $\langle M'_2 \rangle$. D'après les données structurales ces second moment sont tels que $\langle M'_2(C_2) \rangle \cong 1.57 \langle M'_2(C_3) \rangle \cong \langle M'_2(C_4) \rangle$. Les temps de relaxation devraient donc être tels que:

$$T_{1z}^{BPP}(C_2) \cong 0.635\ T_{1z}^{BPP}(C_3) \cong T_{1z}^{BPP}(C_4) \qquad (60)$$

Les temps de relaxation expérimentaux mesurés à température ambiante sur le spectromètre CXP100 sont respectivement de 2.16s, 3.73s et 0.708s, soit

$$T_{1z}^{exp.}(C_2) \cong 0.580\ T_{1z}^{exp.}(C_3) \cong 3.06\ T_{1z}^{exp.}(C_4) \tag{61}$$

Le rapport 3 des temps de relaxation des carbone 2 et 4 ne peut s'expliquer dans le modèle BPP que par une réduction d'un facteur 3 du second moment $\langle M'_2(C_4)\rangle$ par rapport à $\langle M'_2(C_2)\rangle$. L'origine physique de cette réduction sélective semble difficile à déterminer.

Le modèle de Frenkel permet par contre d'expliquer le rapport des temps de relaxation sans introduire de modifications relatives importantes des second moments $\langle M'_2(C_i)\rangle$. Le calcul des densités spectrales en proton (fig. 16) a montré que la composante principale de la densité spectrale $J_F(\omega)$ était la densité spectrale de la classe 4, $J_{F4}(\omega)$. Si ces résultats sont extrapolés aux temps de relaxation en carbone (fig. 20), ils impliquent que le rapport des temps de relaxation soit de l'ordre du rapport des second moments $\langle M'_2(C_i)\rangle$ pondérés par les facteurs $\psi_4(C_i)$.

$$\frac{T_{1z}^{F}(C_2)}{T_{1z}^{F}(C_3)} \cong \frac{\psi_4(C_3)\langle M'_2(C_3)\rangle}{\psi_4(C_2)\langle M'_2(C_2)\rangle} = 0.598 \tag{62.a}$$

et

$$\frac{T_{1z}^{F}(C_2)}{T_{1z}^{F}(C_4)} \cong \frac{\psi_4(C_4)\langle M'_2(C_4)\rangle}{\psi_4(C_2)\langle M'_2(C_2)\rangle} = 3.922 \tag{62.b}$$

La différence entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs mesurées réside en grande partie dans le fait qu'à température ambiante, la densité spectrale $J_{F4}(\omega)$ ne représente respectivement que 71%, 68% et 94% (fig. 20) de la densité spectrale totale $J_F(\omega)$. En tenant compte de ces proportions relatives, le modèle de Frenkel basés sur les paramètres déterminés en proton prévoit que les temps de relaxation en carbone soient tels que:

$$T_{1z}^{F}(C_2) \cong 0.572\ T_{1z}^{F}(C_3) \cong 2.950\ T_{1z}^{F}(C_4) \tag{63}$$

Les temps de relaxation des différents carbone calculés par le modèle de Frenkel et les paramètres déterminés par l'analyse en proton sont en excellent accords avec les temps de relaxation mesurés à température ambiante.

- Modèle de diffusion rotationnelle

L'affinement des courbes de relaxation des carbone 2 et 3 donnent pour paramètres de relaxation dans un modèle BPP:

$$\tau_i = \tau_i^{\infty} \exp (E_i/RT)$$

$$\tau_i^{\infty} = 0.241\ (\pm 0.064)\ 10^{-14}\ \text{s.} \qquad (64)$$

$$E_i = 21.382\ (\pm 0.611)\ \text{kJmol}^{-1}$$

- Modèle de Frenkel

L'accord constaté à température ambiante du modèle de Frenkel est vérifié sur toute la zone de température étudiée. L'affinement des trois carbone C2, C3 et C4 mène donc à des paramètres très peu différents de ceux déterminés dans l'analyse proton.

$$\tau_{c3} = \tau_{c3}^{\infty} \exp (E_c/RT) \qquad \tau_{m12} = \tau_{m12}^{\infty} \exp (E_m/RT)$$

$$\tau_{c3}^{\infty} = 0.156\ (\pm 0.038)\ 10^{-15}\ \text{s.} \qquad \tau_{m12}^{\infty} = 0.301(\pm 0.107)\ 10^{-15}\ \text{s.} \qquad (65)$$

$$E_c = 39.936\ (\pm 0.083)\ \text{kJmol}^{-1} \qquad E_m = 23.628\ (\pm 1.323)\ \text{kJmol}^{-1}$$

β.2 Analyse qualitative

- Les résultats de l'analyse par le modèle de Frenkel de la relaxation des carbones du Chloroadamantane sont beaucoup plus probants que pour l'analyse de l'Adamantanone.

- De plus dans toutes la zone de température étudiée de la phase plastique il y a un accord excellent entre les résultats de l'analyse par le modèle de Frenkel de la relaxation en proton et en carbone.

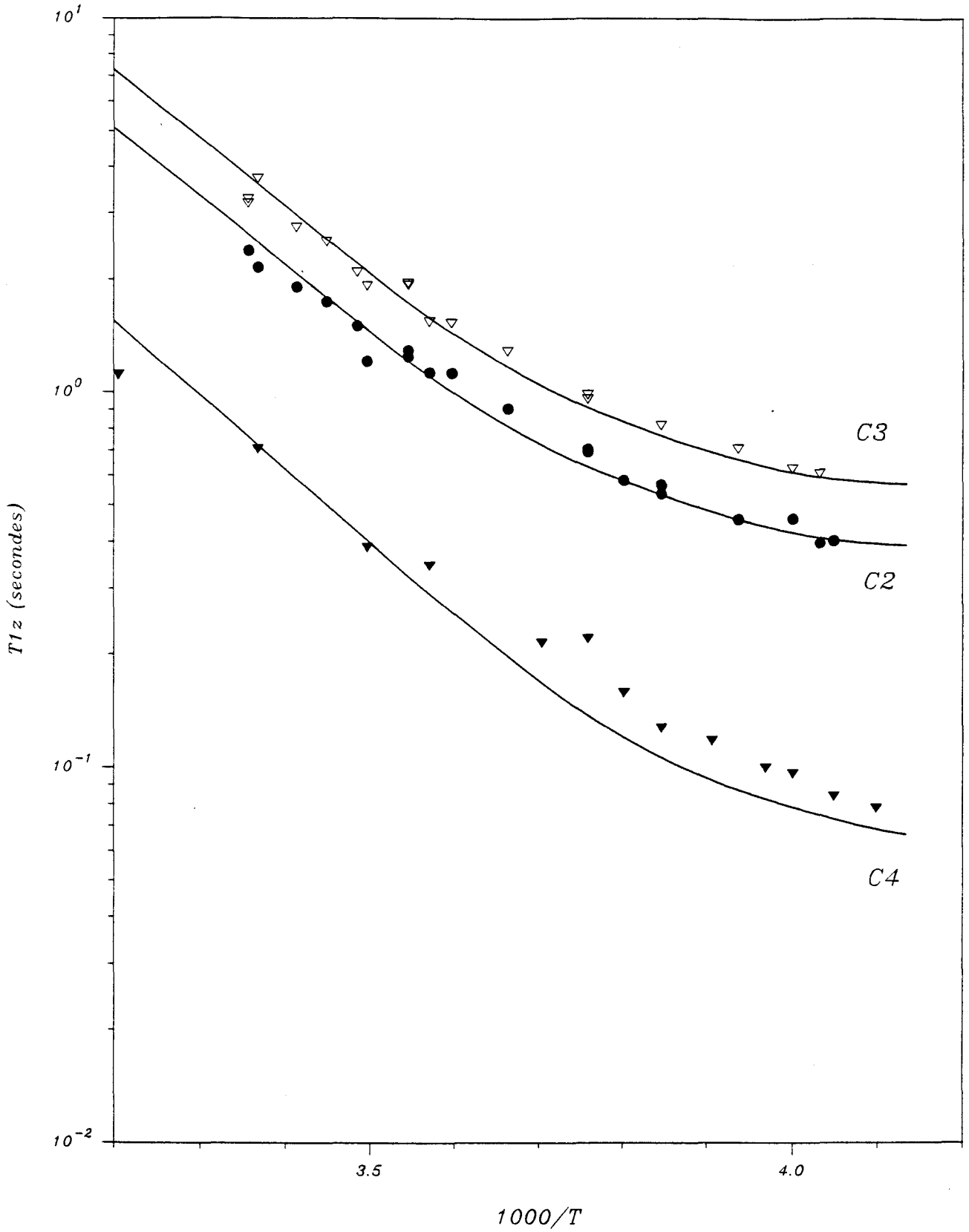


Figure 19 : Temps de relaxation Zeeman , affinement modèle de Frenkel.

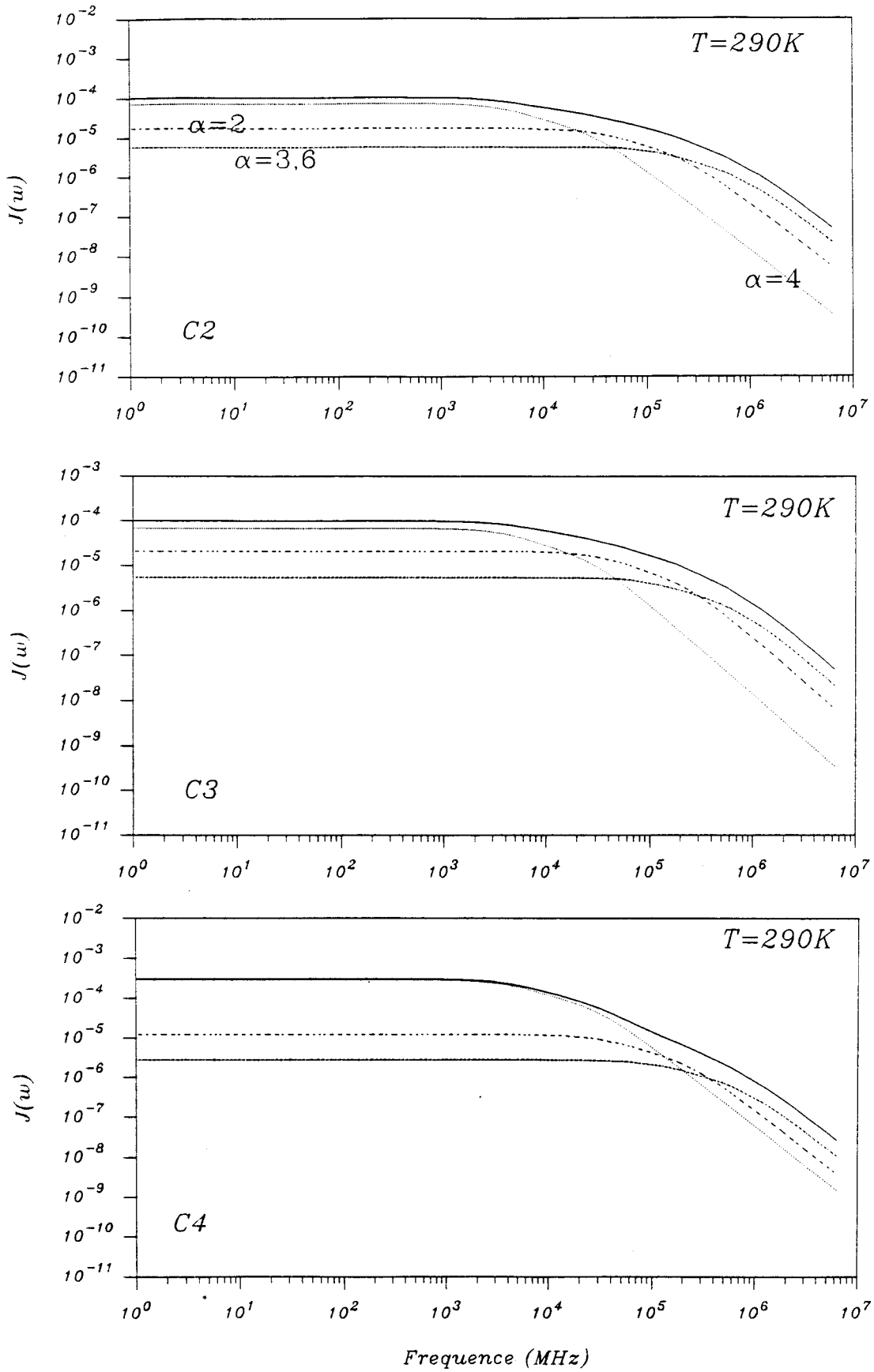


Figure 20 : Densités spectrales des carbones 2, 3 et 4 à T=290K.

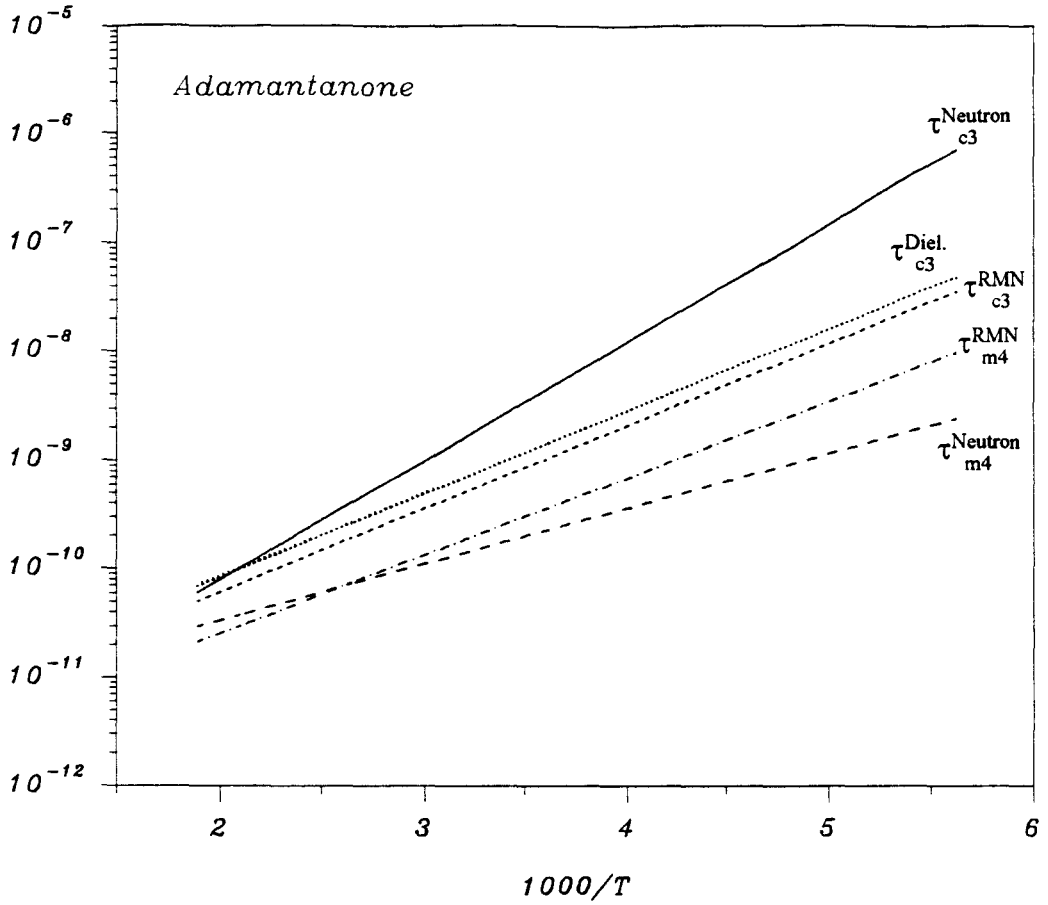
C CONCLUSION

Afin de conclure ces études de la dynamique des admantanes substitués en phase plastique, les temps de corrélations déterminés par les différentes techniques, relaxation diélectrique, diffusion quasi-élastique des neutrons et RMN sont présentés dans les figures 21.a et 21.b.

Les différentes techniques utilisées pour étudier la dynamique moléculaire de l'Adamantanone offrent des résultats cohérents. Le seul écart notable concerne le temps de corrélation τ_{c3} déterminé par la diffusion incohérente des neutrons dans les basses températures de la phase plastique. Ce désaccord doit être du en grande partie à des problèmes de résolution expérimentale [19], les temps de corrélations supérieurs à 10^{-10}s. mesurés en neutron devant être considérés avec une certaine circonspection.

Concernant l'Adamantanone les temps de corrélations déterminés en Résonance Magnétique ou en relaxation diélectrique montrent une très faible différence de vitesses entre les mouvements de basculement de la molécule et les mouvements de réorientation autour de son axe de symétrie. Le rapport des temps de corrélation $\frac{\tau_{c3}}{\tau_{m4}}$ varie de ≈2 à haute température, à ≈5,10 en basse température. Ces données sont compatibles avec le fait que la substitution d'atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène dans la molécule d'Adamantane n'entraine pas de profonde modification de ses caractéristiques physiques, masse et volume moléculaire, encombrement stérique, température de transition, ...

La dispersion des temps de corrélation semble plus importante pour les études ayant été menées sur la molécule de Chloroadamantane. Cependant il faut noter que le temps de corrélation τ_{c3} n'a été mesuré en diffusion incohérente des neutrons que pour des températures supérieures à 273K, alors que l'analyse RMN n'a portée quand à elle que sur la relaxation Zeeman à des températures inférieures à 330K. Le temps de corrélation τ_{c3} déterminé par la RMN est tout à fait compatible avec celui déterminé en relaxation diélectrique dans la région basse température, effectivement étudiée, de la phase plastique.



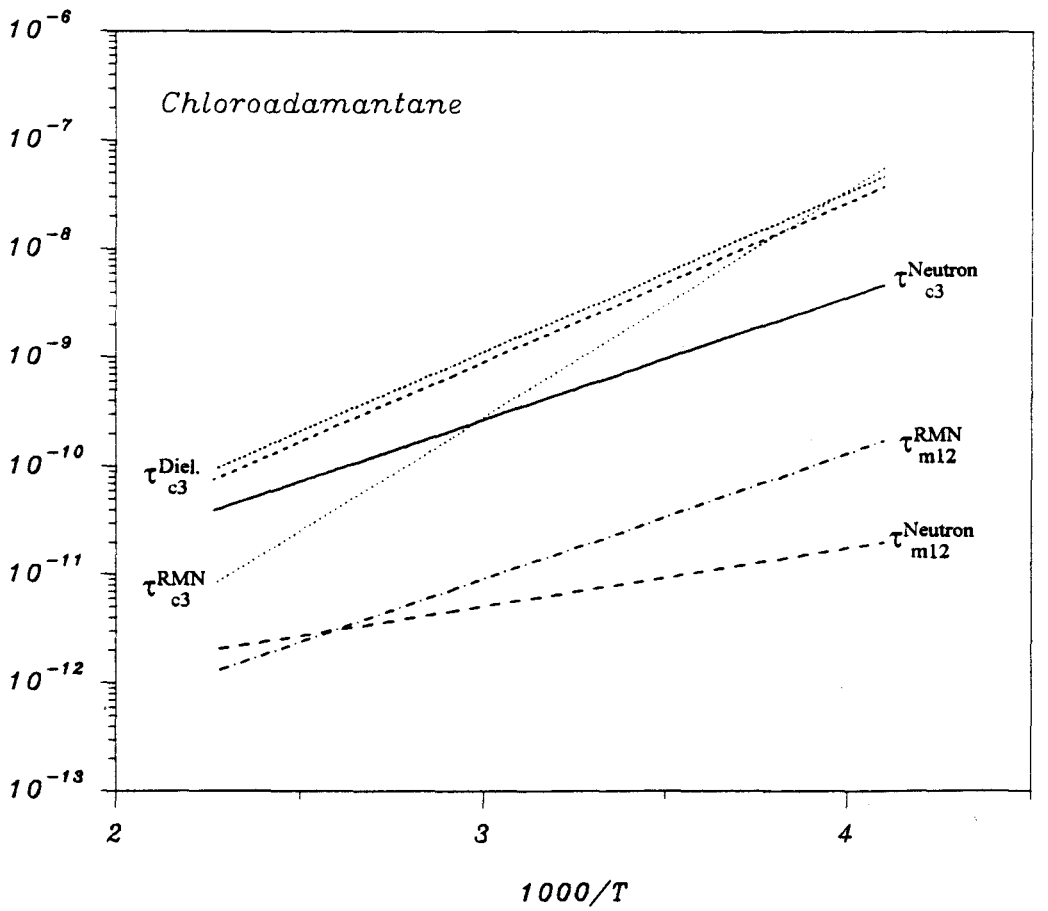


Figure 21 : Temps de corrélations, a) Adamantanone, b) Chloroadamantane.

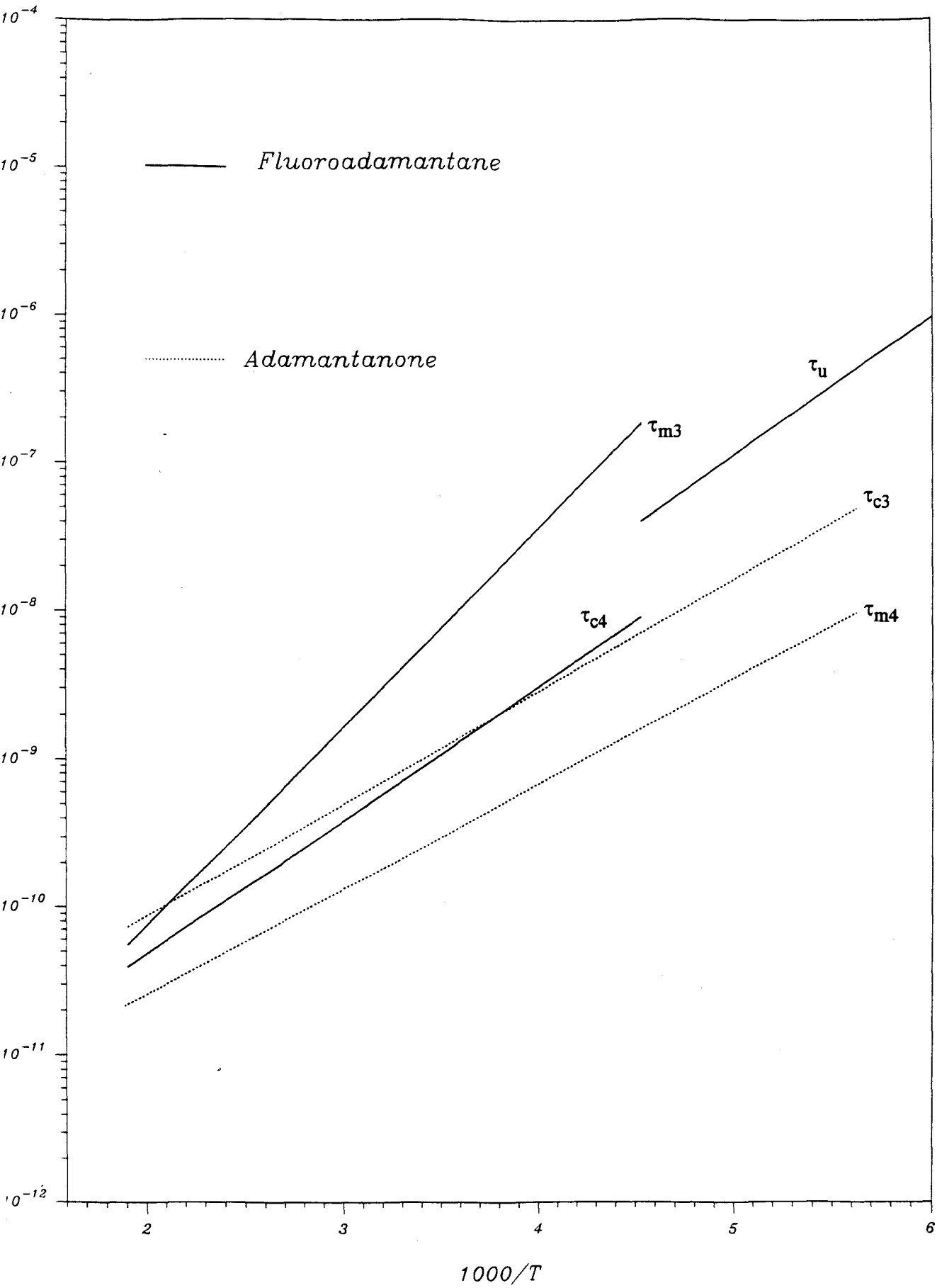


Figure 22 : Temps de corrélations du Fluoroadamantane et de l'Adamantanone.

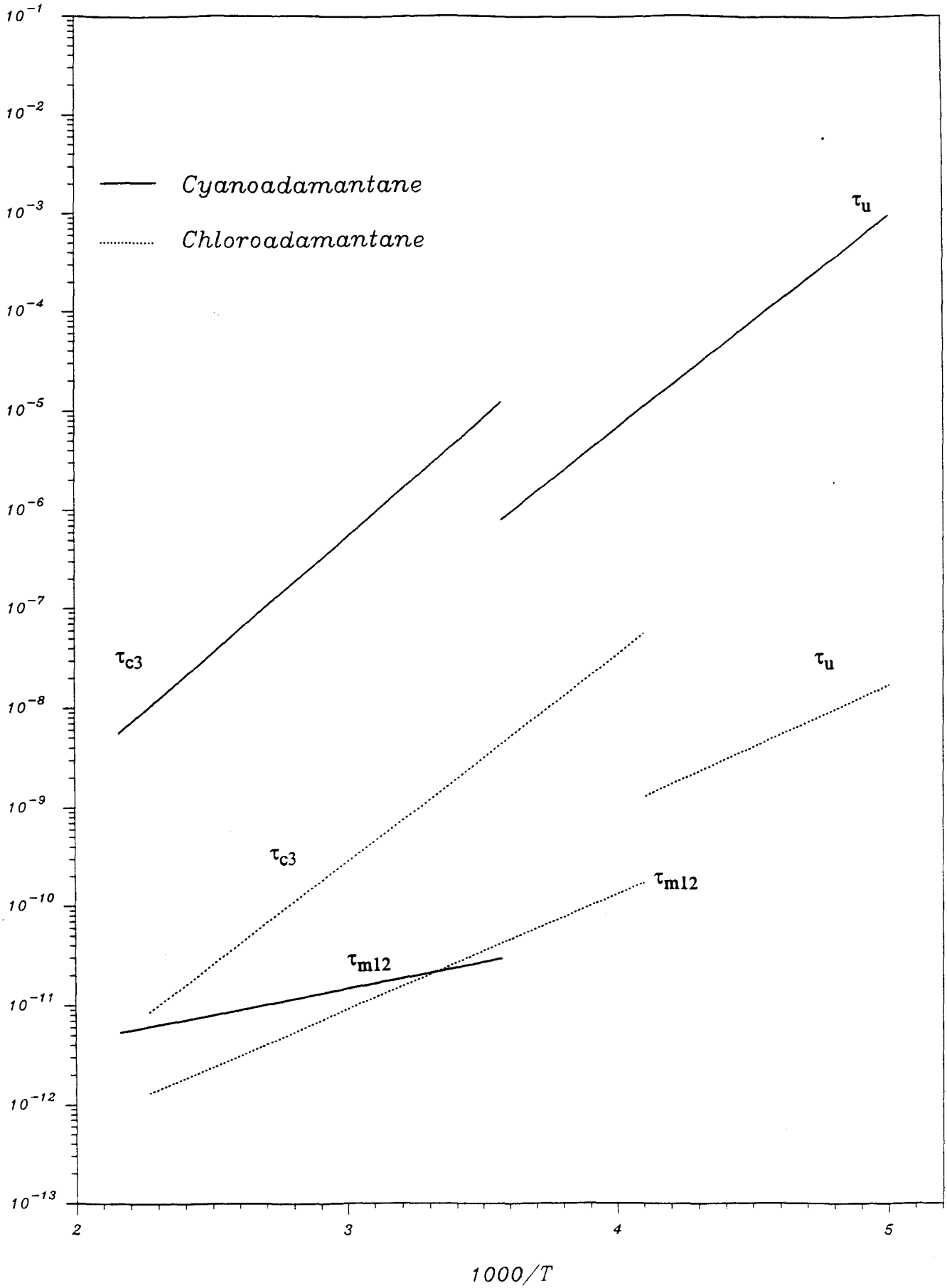


Figure 23 : Temps de corrélations du Cyanoadamantane et du Chloroadamantane.

Le rapport des temps de corrélation $\frac{\tau_{c3}}{\tau_{m4}}$ est beaucoup plus important pour la molécule de Chloroadamantane, 10^3-10^4 à la transition phase plastique-phase ordonnée, que pour la molécule d'Adamantanone. Les mouvements de basculement et de rotation sont donc beaucoup plus différenciés pour le Chloroadamantane que pour l'Adamantanone. La raison principale du découplage entre les deux types de mouvements est l'encombrement stérique qui gène le mouvement de réorientation de l'axe C-Cl entre ses diverses positions d'équilibre, mais qui par contre ne ralentit pas notablement les rotations de la molécule autour de son axe de symétrie.

Les courbes 21 et 22 permettent de comparer les temps de corrélation obtenus par RMN sur le Fluoroadamantane, l'Adamantanone, le Chloroadamantane et le Cyanoadamantane. Les temps de corrélations considérés sont exclusivement ceux résultant d'une analyse par le modèle de Frenkel du temps de relaxation Zeeman. On constate sur ces courbes que le temps de basculement τ_c de tous ces adamantanes, à l'exception du Cyanoadamantane, varie de 10^{-8} à 5.10^{-8}s à la transition solide-solide. Ce temps de 10^{-8}s. est aussi de l'ordre de grandeur du temps de basculement τ_c du Cyanoadamantane, mais à la transition entre les phases liquide et plastique.

Le Cyanoadamantane à un comportement particulier lors de la transition de phase solide-solide, en effet la phase basse température de ce composé est une phase stable ordonnée, dans laquelle l'axe de la molécule est figée et où seule subsiste une rotation uniaxiale. Cependant lors de descente en température à partir de la phase plastique haute température (I) celui ci atteint une phase plastique basse température métastable (I'), transitant elle même vers la phase ordonnée (II). Si la trempe est suffisement profonde il est même possible d'atteindre une phase vitreuse [17].

Ces particularités du Cyanoadamantane, vis à vis des autres adamantanes subsitués, sont sans doute à rapprocher du temps trés long de basculement moléculaire qui empéchent une dynamique rapide de mise en ordre.

La relaxation en carbone ouvre des perspectives intéressantes pour le suivi du mouvement de l'axe dipolaire dans les transitions de phase de ce composé ou de composés

similaires. En effet dans ces composés le rôle de l'encombrement stérique est suffisamment important pour permettre une nette différenciation des différents temps de corrélations des mouvements moléculaires, ainsi une seule mesure du temps de relaxation Zeeman des différents carbone peut permettre de savoir si le mouvement de basculement de l'axe dipolaire est bloqué où non. Si le composé est dans un état métastable, évoluant lentement dans le temps d'un état ou les mouvements des dipoles sont permis vers une situation ou ils seraient figés, les temps de relaxations relatifs de différents carbones pourraient permettrent de suivre cette cinétique.

Bibliographie

1. G. Williams, Chem. Soc. Rev., 7, 89 (1978).

2. N. Bloembergen, E.M. Purcell and R.V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).

3. Noack, Prog. Nuc. Mag. Reson. Spectros. 18(3), 171 (1986).

4. H.A. Resing and H.C. Torrey, Phys. Rev. 131, 1102 (1963).

5. C. A. Scholl, J. Phys. C: Solid St. Phys. 7, 3378 (1974).

6. D. A. Torchia and A. Szabo, J. Magn. Res. 49, 107 (1982).

7. P. Rigny, Physica 59, 707 (1972).

8. J. Virlet, thèse de doctorat d'état, Université de Paris Sud (Orsay) (1971).

9. L. Quiroga, thèse, Université Pierre et Marie Curie (1983).

10. Z. Zimpel and S.W. Medycki, J. Mag. Res. 92, 377 (1991).

11. R. Decresssain, thèse de l'Université de Lille I (1986).

12. M. Sahour, thèse de l'Université de Lille I (1986).

13. C.J. Bradely and A.P. Cracknell, The mathematical theory of symmetry in solids, Oxford (1986).

14. J. P. Amoureux, thèse de doctorat d'état, Université de Lille I (1980).

15. A. Abragam, Principes du magnétisme nucléaire, PUF (1961).

16. M. Bee, thèse de doctorat d'état, Université de Lille I (1980).

17. M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol and M. Descamps, J. Phys. C: solid state 16 L265 (1983).

18. J. F. Willart, M. Descamps, M. Bertault and N. Benzakour, J. Phys. Condens. Matter 4, 9509 (1992).

19. M. Bee and J. P. Amoureux, Mol. Phys., 48(1), 63 (1983).

20. J. P. Amoureux, communication personnelle.

21. J. P. Amoureux, R. Decressain, M. Sahour and E. Cochon, J. Phys II 249 (1992).

22. R. Decressain, J. P. Amoureux, L. Carpentier and J. B. Nagy, Mol. Phys. 73 (2), 553 (1991).

CONCLUSION

Les travaux exposés dans ce mémoire entrent dans le cadre général de la résonance magnétique nucléaire dans les solides, et plus particuliérement, la caractérisation des matériaux l'étude des mouvements moléculaires et des transitions de phases.

Caractérisation des matériaux

La technique de double rotation peut apporter une nette amélioration de résolution dans l'étude des noyaux quadrupolaires, cependant l'interprétation des spectres pose des problèmes assez spécifiques concernant, l'emplacement, la forme et l'intensité des raies de résonance.

Dans le but de permettre une interprétation tant qualitative que quantitative des spectres de double rotation, nous avons dans un premier temps, mené le calcul théorique de spectres en prenant en compte les différentes interactions microscopiques ressenties par les noyaux quadrupolaires et diverses contingences expérimentales.

Afin d'éviter le recours systématique à un ordinateur pour effectuer des affinements, nous avons transposés à la technique de double rotation une méthode d'interpolation graphique à l'aide d'abaques, permettant par la simple mesure de l'intensité de quelques raies de résonance de caractériser l'anisotropie des interactions magnétiques locales auxquelles est sensible le noyau observé.

Au cours d'expériences réalisées à l'ENSC de Mulhouse nous avons pu vérifier certaines prévisions sur des composés étalons, tels des sels de sodium Na_2SO_4 ou Na_2MoO_4. Ces expériences nous ont permis de cerner les avantages et les limitations actuelles de la technique de double rotation. Ces travaux de caractérisation des matériaux peuvent être très logiquement poursuivis par l'adaptation d'expériences pratiquées actuellement en rotation à l'angle magique, polarisation croisée, séquences de pulses pour annuler les bandes de rotation, expériences à deux dimensions, ..., à la technique de double rotation. De plus cette technique ouvre des perspectives très intéressantes pour l'étude de la dynamique de noyaux quadrupolaires tel le Sodium, l'Aluminium ou le Bore.

Dynamique moléculaire

Les études de dynamique moléculaire en phase solide ont pour finalité la détermination précise du mouvement des molécules (ou de segments de molécules). Jusqu'à présent notre sujet d'intérêt principal a été l'étude des mouvements moléculaires dans la phase plastique des molécules d'Adamantanone, de Choroadamantane, et de Cyanoadamantane. Ces études de dynamiques ont été entreprises par le biais des temps de relaxation Zeeman en proton ou en carbone. D'un point de vue quantitatif nous avons pu obtenir précisément les temps caractéristiques des mouvements de basculement et réorientation. .

De plus nous avons remarqué au cours de ces expériences que la relaxation des différents atomes de carbone était très sensible au mouvement de basculement de la molécule.

Le Cyanoadamantane ou les mélanges Cyanoadamantane-Chlroadamantane présentent en fait deux phases plastiques, dont l'une à basse température est métastable et évolue au cours du temps vers une phase ordonnée. Nous pensons donc que des études de relaxation en carbone pourrait nous permettre de suivre précisément la dynamique de mise en ordre entre la phase plastique dans laquelle un mouvement de basculement de la molécule est possible vers la phase ordonnée ou l'axe de symétrie moléculaire n'a plus qu'une seule direction d'équilibre possible.

Notre laboratoire possédant de grandes compétences dans le domaine des mécanismes des transitions de phase, ce sujet devrait connaitre un développement rapide.