

50376
1994
83

crogen 20/00/994

50376
1994
83

THESE

N° d'ordre 1296

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE**

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Philippe BODART



**ETUDE DES ANISOTROPIES DE DEPLACEMENT
CHIMIQUE ET DE GRADIENT DE CHAMP
ELECTRIQUE PAR R.M.N. DES NOYAUX
QUADRIPOLAIRES. APPLICATION A LA
CARACTERISATION DE COMPOSES DE VANADIUM ET
DE RUBIDIUM.**

soutenue le 10 Mars 1994 devant la commission d'Examen

Membres du Jury:

J. Lefebvre	Professeur à l'Université de Lille I.	Président
J. B. Nagy	Professeur à l'Université de Namur.	Rapporteur
P. Man	Directeur de Recherche à l'Université de Paris VI.	Rapporteur
D. Massiot	Directeur de Recherche à l'Université d'Orléans.	Examineur
X. Marchandise	Professeur à l'Université de Lille II.	Examineur
M. Guelton	Professeur à l'Université de Lille I.	Examineur
C. Fernandez	Maitre de Conférences à l'Université de Lille I.	Examineur
G. Mairesse	Professeur à l'Université de Valenciennes.	Invité
J.P. Amoureux	Professeur à l'Université de Lille I.	Directeur de thèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	9
FONDEMENT DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.	
A. Traitement Dynamique.	12
B. Traitement Spectroscopique.	24
C. Interactions	29
D. Rotation A L'angle Magique.	72
CHAPITRE II	77
PROCESSUS D'EXPLOITATION	
A. Procedure Informatique D'ajustement	79
B. Traitement De L'information	85
CHAPITRE III	99
ANALYSE DES TRANSITIONS SATELLITES: LE VANADIUM 51.	
A. Environnement Du Vanadium V⁵⁺ Et Paramètres R.M.N.	102
B. Etude Du Vanadate D'ammonium: NH₄VO₃.	109
C. Etude De V₂O₅.	119
D. Etude De BiVO₄.	133
E. Etude Par R.M.N. ⁵¹V Du Catalyseur V₂O₅/TiO₂.	143
CHAPITRE IV	157
ANALYSE DES TRANSITIONS CENTRALES: LE RUBIDIUM 87.	
EFFET D'ORIENTATION DES P.A.S. SUIVANT LES TECHNIQUES.	
A. Etude Du Sulfate De Rubidium: Rb₂SO₄	159
B. Effet D'orientation Suivant Les Techniques	170
CHAPITRE V	179
REPONSE TEMPORELLE DU SPIN I=5/2 A L'EXCITATION RF	
A. Introduction.	182
B. Réponse Temporelle Du Spin I=5/2 A L'excitation RF	188
CONCLUSION	203
ANNEXES	209

INTRODUCTION

INTRODUCTION:

Le but de la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) est la caractérisation des matériaux liquides ou solides. Un avantage particulier de la R.M.N. par rapport aux autres spectroscopies est que dans cette technique les analyses peuvent être effectuées sur chaque type de noyau, avec a priori trois niveaux différents de complexité:

- Détermination des différentes espèces avec leurs proportions respectives
- Détermination de l'environnement physico-chimique de chaque espèce
- Détermination de la dynamique de chaque espèce.

Dans les liquides, les interactions sont moyennées par les mouvements Browniens et les spectres présentent alors des raies étroites.

Ceci n'est pas le cas pour les solides dans lesquels règnent des interactions très fortes. Ces interactions provoquent dans un échantillon de poudre statique des spectres très larges (et donc d'amplitudes très faibles) qui sont habituellement noyés dans le bruit de fond.

C'est ainsi que la R.M.N. de l'état solide n'a longtemps (de 1946 à 1985) concerné que la R.M.N. du proton (et un peu celle du fluor). Seuls ces noyaux donnaient en effet un signal suffisant pour être observables avec les spectromètres de cette époque. Cependant la R.M.N. de ces noyaux présentait beaucoup de limitations aussi bien d'un point de vue statique que d'un point de vue dynamique.

→ d'un point de vue statique, la R.M.N du proton ne permet de discerner les différents types de proton que très difficilement. Ceci provient du fait que les raies de résonance des divers protons sont très proches (à quelques centaines de Hertz les unes des autres) et très

larges (quelques dizaines de khz). On n'observe donc qu'une courbe en cloche, enveloppe des différentes raies individuelles. Actuellement la seule solution pour discerner individuellement les divers protons est une technique sophistiquée et de mise en oeuvre difficile: le C.R.A.M.P.S. (Combined Rotation And Multi-Pulse Sequence).

→ D'un point de vue dynamique les informations accessibles sur les mouvements moléculaires sont très limitées. En effet, suite à un phénomène entre les protons appelé diffusion de spin, tous les points de cette unique raie expérimentale relaxent avec la même vitesse. Si bien qu'à chaque température on n'observe donc qu'un seul temps de relaxation relié a priori à n'importe quel mouvement moléculaire présent dans l'échantillon. En définitive on ne peut extraire un renseignement dynamique fiable que dans le cas des cristaux moléculaires formés de molécules rigides.

A partir de 1985 sont apparues commercialement les premières sondes M.A.S. (Magic Angle Spinning). Ces sondes ont permis l'obtention de spectres haute résolution en solide pour tous les noyaux de spin $I=1/2$ (sauf le proton et le fluor). L'observation et la caractérisation statique correcte de noyaux tels que le carbone 13, le silicium 29 ou le phosphore 31 ont alors marqué le début du développement grand public de la R.M.N. des solides.

L'analyse de la dynamique de ces espèces a commencé à devenir accessible à partir de 1990 avec la mise au point des sondes M.A.S. à température variable. Cependant la plage de température était restreinte (-50, +70°C) et l'utilisation de cette sonde à basse température s'avérait difficile.

Simultanément à partir de 1985 avec le développement des aimants supraconducteurs, les champs magnétiques disponibles ont fortement augmenté (on commercialise actuellement des spectromètres utilisant des champs H_0 de 17.6 Teslas). A cause de cette forte augmentation du

champs magnétique, les noyaux appelés "quadripolaires" (de spin $I > 1/2$) ont commencé à être observés. Ces noyaux sont majoritaires dans la nature puisqu'ils représentent les 3/4 des éléments de la table périodique. Les premiers spectres observés expérimentalement restaient difficiles à interpréter et surtout leur évolution en fonction du champ radio-fréquence était incomprise. Dès lors ces problèmes ont fortement stimulé de nombreux groupes de recherche en R.M.N.

Pour sa part le groupe de R.M.N. du laboratoire a suivi le même cheminement que la plupart de ses concurrents:

- Jusqu'en 1985 il a effectué uniquement des analyses dynamiques en proton ou fluor de molécules rigides: les adamantanes substitués.

- Depuis 1985, il s'est principalement impliqué dans une phase de compréhension des phénomènes liés aux noyaux quadripolaires. C'est ainsi qu'ont été étudiées successivement les interactions de C.S.A. (premier ordre) puis quadripolaire (1^o ordre et 2nd ordre). Suivant en cela les avancées technologiques des sondes, les échantillons ont été successivement supposés statiques ou en rotation autour d'un axe (technique M.A.S. ou V.A.S.) ou de deux axes (technique D.O.R.); ceci afin d'améliorer la résolution des spectres. Mon travail s'inscrit dans la continuité du groupe de recherche auquel j'appartiens. Après avoir étudié les interactions quadripolaires ou de C.S.A. seules, j'ai analysé l'influence sur les spectres R.M.N. de l'existence simultanée de ces deux interactions.

En effet les noyaux "quadripolaires" les plus étudiés jusqu'à maintenant ont été le sodium 23 et l'aluminium 27. Ces atomes n'ayant que respectivement 11 et 13 électrons, les phénomènes d'écrantage (C.S.A.) sont faibles. Ceci n'est pas le cas pour la plupart des noyaux (par exemple le vanadium 51 ou le rubidium 87), surtout lorsqu'on les analyse sur un spectromètre moderne à très haut champ magnétique.

Dans le chapitre I, après quelques rappels sur la R.M.N., les interactions quadripolaires et de C.S.A. sont analysées de façon détaillée. Les angles d'Euler décrivant les passages soit des systèmes d'axes principaux d'interaction vers le référentiel du laboratoire, soit entre ces systèmes d'axes principaux, sont définis minutieusement.

En liaison avec les formules décrivant l'Hamiltonien total, des relations de symétrie entre ces angles d'Euler sont données. Une indétermination fondamentale concernant l'orientation relative des deux systèmes d'axes principaux est mise en évidence. Cette indétermination consécutive à l'utilisation d'un échantillon de poudre, conduit dans le cas général à l'existence de quatre orientations relatives différentes donnant le même spectre.

Dans le chapitre II le processus d'exploitation des spectres est donné. La totalité des paramètres affinés est décrite suivant la méthode d'ajustement utilisée: intensités intégrées des bandes de rotation ou forme de raie. L'introduction dans l'affinement des deux principales contingences expérimentales: (temps mort et réponse fréquentielle de la sonde) est décrite. La façon dont la moyenne de poudre est obtenue, suivant que les orientations des deux tenseurs d'interaction sont identiques ou non, est analysée.

Dans le chapitre III l'analyse simultanée en M.A.S. des deux interactions quadripolaire et de C.S.A. est effectuée sur les transitions satellites du vanadium 51. Plusieurs composés ayant des rapports entre ces deux interactions très différents sont étudiés.

Dans le chapitre IV, la même analyse détaillée est conduite sur un noyau soumis à une très forte interaction quadripolaire : le rubidium 87 dans Rb_2SO_4 . Dans ce cas la transition centrale est très large et donc la seule visible, même sur un spectromètre à très haut champ magnétique ($H_0=14.1$ Tesla). Nous montrons qu'il est possible d'analyser simultanément les deux interactions en M.A.S., à condition d'utiliser une vitesse de rotation moyenne et d'analyser la forme du spectre et non les intensités intégrées des bandes de rotation.

Une méthode différente de caractérisation des noyaux quadripolaires, basée sur l'analyse de leurs réponses aux champs radio-fréquences, est la technique à deux dimensions de nutation. Le chapitre V développe dans cette optique le calcul analytique de la réponse du spin quadripolaire $I = 5/2$ à l'impulsion radio-fréquence.

Pour conclure, nous donnerons une prospective des travaux effectués dans le groupe. Cette prospective sera faite en tenant compte des importants changements technologiques en R.M.N. des solides. Nous montrerons qu'après une phase de dix ans consacrée au développement d'une infrastructure logistique d'outils mathématiques et informatiques, nous allons pouvoir aborder de façon plus satisfaisante que dans le passé les problèmes de dynamique et de transition de phase.

CHAPITRE I

FONDEMENT DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

CHAPITRE I

FONDEMENT DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

A. Traitement Dynamique.	12
1. Spin Nucléaire Et Moment Magnétique Associé.	12
2. Résonance Magnétique Nucléaire En Onde Continue	13
a. Magnétisme nucléaire statique.	14
b. Résonance magnétique nucléaire	15
3. Résonance Magnétique Nucléaire En Mode Pulsé	23
B. Traitement Spectroscopique.	24
1. Théorie De Perturbation Stationnaire.	25
2. Représentation Sphérique D'opérateurs Tensoriels De Rang Deux.	26
a. tenseur irréductible.	26
b. rotation de tenseurs irréductibles.	27
C. Interactions	29
1. Hamiltonien Zeeman.	31
2. Interaction De Déplacement Chimique	32
a. définitions	33
b. Conventions.	39
c. symétries	45
1. Etude Sur Monocristal.	45
2. Etude Sur Poudre.	45
3. Interaction Quadripolaire	47
a. Définitions	47
b. conventions.	56
c. symétries:	58
4. Interaction Quadripolaire Et Déplacement Chimique.	58
a. Définitions.	59
1. Hypothèse Des Tenseurs Alignés	59
2. Hypothèse Des Tenseurs Non Alignés.	61
b. Conventions.	63
c. symétries	65
d. cas particuliers de symétries supplémentaires des tenseurs.	69
1. Poudre: Tenseur De Gradient De Champ Electrique De Révolution	69
2. Monocristal: Tenseur De Déplacement Chimique De Révolution	70
3. Poudre: Les Deux Tenseurs Sont De Révolution	71
D. Rotation A L'angle Magique.	72

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)

fut découverte dans le laboratoire de Rabi vers la fin de 1937 [1]. Cette découverte primitivement limitée aux jets moléculaires d'atomes fut étendue vers la fin de 1946 aux phases condensées par deux groupes indépendants de physiciens. A Cambridge, Purcell, Torrey et Pound [2], observèrent sur un échantillon de paraffine, un signal qu'ils attribuèrent aux protons. Simultanément, à Stanford, Bloch, Hansen et Packard [3], observèrent sur de l'eau ce même signal protonique. Ces signaux provenant des noyaux des atomes d'hydrogène marquèrent l'avènement de la R.M.N..

Dés lors, pour ces physiciens la distance des villes de Stanford à Cambridge s'accrut d'une dimension conceptuelle.

En effet, Bloch, Hansen et Packard, visualisèrent la R.M.N. en termes classiques de moments magnétiques se réorientant par rapport au champ magnétique extérieur. Alors que Purcell, Torrey et Pound, pensèrent la résonance magnétique nucléaire en termes de transitions quantiques.

La première conception dite dynamique permet d'introduire simplement la résonance magnétique nucléaire. Néanmoins par son caractère classique elle empêche la description des principales interactions (d'origine quantique) inhérentes à une expérience de R.M.N.. Il est alors nécessaire de recourir à la deuxième conception dite spectroscopique.

A. TRAITEMENT DYNAMIQUE.

1. Spin Nucléaire Et Moment Magnétique Associé.

La structure des spectres R.M.N. provient de l'étagement des niveaux d'énergies du système de spins nucléaires. Chaque spin est caractérisé par un nombre quantique de spin I associé au moment cinétique de spin $\hbar \vec{I}$. Le nombre I est un entier ou un demi-entier, qui permet de définir la quantification du moment cinétique de spin.

La valeur du nombre quantique de spin des noyaux atomiques vérifie les propriétés suivantes:

- * Si le nombre de masse A est impair, le spin nucléaire est un demi-entier (ex: ^1H , ^{13}C , ^{17}O).
- * Si le nombre de masse A et la charge Z sont pairs, le spin est nul (ex: ^{12}C , ^{16}O) et non observable en R.M.N.
- * Si le nombre de masse A est pair et la charge Z impaire, le spin est un entier (ex: ^{14}N , ^2H).

Ce qui est important pour la compréhension du phénomène de résonance magnétique nucléaire est moins la signification profonde du moment de spin $\hbar \vec{I}$ que l'existence simultanée d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ colinéaire à $\hbar \vec{I}$:

$$\vec{\mu} = \frac{\hbar \gamma \vec{I}}{2\pi} = \hbar \gamma \vec{I} \quad (1)$$

Où h est la constante de Planck ($h=6.659 \cdot 10^{-34}$ J.s).

La constante γ caractéristique de chaque isotope, est appelée rapport gyromagnétique.

Les nombres de spin, les rapports gyromagnétiques, ainsi que les fréquences de résonance dans un champ magnétique de 2.35 Teslas (proportionnelles aux rapports gyromagnétiques) des isotopes les plus couramment étudiés sont donnés dans le tableau (1).

noyau	I	γ ($10^7 \text{rad}(\text{Ts})^{-1}$)	ν (Mhz)	abondance naturelle
^1H	1/2	26,75	100	99,98
^2H	1	4,11	15,35	$1,5 \cdot 10^{-2}$
^{13}C	1/2	6,73	25,14	1,11
^{14}N	1	1,93	7,22	99,63
^{15}N	1/2	2,71	10,13	0,37
^{17}O	5/2	3,63	13,56	$3,7 \cdot 10^{-2}$
^{19}F	1/2	25,17	94,08	100
^{23}Na	3/2	7,08	26,45	100
^{27}Al	5/2	6,97	26,06	100
^{29}Si	1/2	5,31	19,87	4,7
^{31}P	1/2	10,83	40,48	100
^{51}V	7/2	7,03	26,29	99,76
^{87}Rb	3/2	8,75	32,72	27,85

Tableau 1. *Isotopes les plus courants: nombre de spin, rapport gyromagnétique, fréquence de résonance pour une induction de 2.35T et abondance naturelle.*

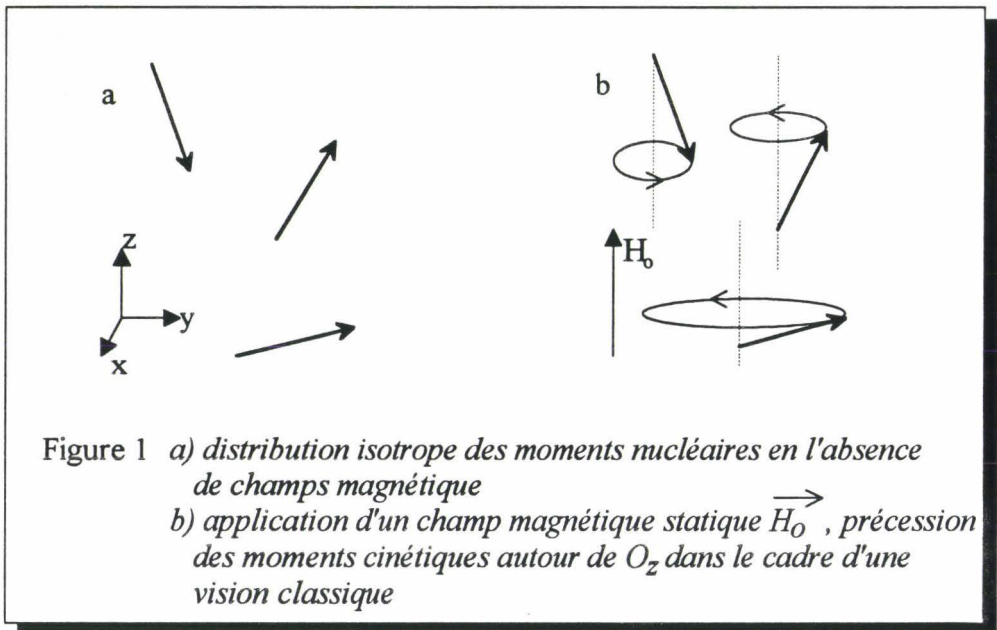
2. Résonance Magnétique Nucléaire En Onde Continue

La résonance magnétique nucléaire appliquée aux matériaux diamagnétiques, (liquides, solides, ou même gazeux à haute pression) est liée principalement au paramagnétisme nucléaire atomique. Ce sont en effet les moments magnétiques nucléaires individuels qui sont affectés par le phénomène de résonance. Pour bien comprendre le comportement d'une assemblée de moments magnétiques nucléaires au sein d'un échantillon macroscopique, suivons-les lors de la préparation d'une expérience R.M.N. lorsqu'on leur applique un champ magnétique statique.

a. Magnétisme Nucléaire Statique.

En l'absence de champ magnétique, l'orientation des moments magnétiques nucléaires est uniformément distribuée dans l'espace. L'aimantation résultante est nulle.

L'application d'un champ magnétique uniforme \vec{H}_0 (dans ce mémoire on suppose \vec{H}_0 suivant l'axe O_z du référentiel lié au laboratoire) provoque une précession de tous les moments magnétiques nucléaires autour de la direction O_z à la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$. Cette précession des moments magnétiques n'affecte pas leur distribution isotrope (dans le cadre d'une vision classique) et l'aimantation résultante reste nulle (cf. figure 1).



Une description quantique de cet état, dénonce l'égalité de la population des niveaux d'énergie. La distribution d'équilibre de Boltzmann entre les niveaux d'énergie est atteinte grâce à l'interaction entre les mouvements moléculaires (ou les vibrations thermiques du réseau) et les moments magnétiques. Ainsi, il apparaît progressivement une aimantation longitudinale M_z le long de O_z , lorsque l'échantillon est placé dans le champ magnétique \vec{H}_0 , dont l'évolution temporelle est décrite par:

$$M_z = M_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2)$$

Où T_1 est appelé temps de relaxation spin-réseau (ou encore longitudinal).

L'équation (2) implique:

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.1)$$

M_0 , l'aimantation d'équilibre à la température T de l'échantillon, est décrite par la relation de Langevin:

$$M_0 = n_0 \mu \frac{\mu H_0}{kT} \cdot \frac{I+1}{3I} = \chi_0 H_0 \quad (3)$$

Où n_0 est le nombre de moments nucléaires par unité de volume.

$\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ est la susceptibilité magnétique statique.

Dans un champ magnétique statique d'un Tesla, à température ambiante et pour un moment magnétique nucléaire μ de 1 magnéton nucléaire, le facteur d'équilibre thermique $\frac{\mu H_0}{kT}$ dans l'équation (3) est d'environ 10^{-6} . Il y correspond un très faible excès relatif de moments magnétiques orientés dans le sens du champ magnétique \vec{H}_0 . Dans l'expérience qui vient d'être décrite (dite statique), le paramagnétisme nucléaire n'est cependant pas directement mesurable car il est masqué par le diamagnétisme électronique ($\sim 10^6$ fois supérieur) [4].

b. Résonance Magnétique Nucléaire

La méthode de résonance consiste à ajouter un champ magnétique radiofréquence \vec{H}_1 oscillant à la fréquence de Larmor perpendiculairement à \vec{H}_0 ($H_1 \ll H_0$). Ce champ radio-fréquence induit une aimantation transversale dans le plan (O,x,y) qui décrit un cercle à la fréquence de Larmor $\nu_0 \sim 10\text{MHz}$ (avec les valeurs numériques du paragraphe précédent). Cette aimantation transversale donnera naissance dans une bobine perpendiculaire à \vec{H}_0 , de 10 spires de 1cm^2 , à un courant de 10^{-4} Volt, parfaitement observable expérimentalement.

De multiples phénomènes de relaxation régissent l'évolution de l'aimantation transversale. Il devient nécessaire, pour décrire l'évolution du signal observé d'introduire un nouveau temps de

relaxation dit transversal: T_2 . Celui-ci permet de tenir compte du processus d'échange d'entropie dans le système des moments magnétiques. Par analogie à (2.1), T_2 est mathématiquement introduit dans les équations différentielles suivantes:

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = -\frac{M_x}{T_2} \quad ; \quad \frac{\partial M_y}{\partial t} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (4)$$

Associé à l'aimantation macroscopique \vec{M} , le système de moments magnétiques possède un moment angulaire \vec{P} (correspondant à la somme vectorielle des spins nucléaires individuels). Il existe entre \vec{M} et \vec{P} la même relation qu'entre le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ et son moment angulaire $\hbar \vec{I}$ soit:

$$\vec{M} = \gamma \vec{P} \quad (5)$$

Le comportement macroscopique du système de moments magnétiques peut être décrit par les lois de la mécanique classique. L'équation fondamentale du mouvement est:

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \vec{C} \quad (6)$$

Dans un champ magnétique \vec{H} , le couple agissant sur le système de moments magnétiques est $\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H}$, ainsi d'après (5) et (6):

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} \quad (7)$$

Le champ magnétique utilisé dans une expérience de résonance magnétique nucléaire, se compose d'un faible champ magnétique oscillant dans la direction O_x , d'amplitude $2H_1$ et d'un intense champ magnétique statique d'amplitude H_0 , dans la direction O_z .

$$\vec{H} : (2.H_1 \cos(\omega t) , 0 , H_0) \quad \omega = 2\pi\nu \quad (8)$$

Dans l'approximation du champ tournant, le champ oscillant¹ peut se réduire à un champ effectif tournant autour de l'axe O_z dans le sens de la précession de Larmor. Si bien que le champ total actif a pour composantes (on suppose $\gamma > 0$):

$$\vec{H} : (H_1 \cos(\omega t) , - H_1 \sin(\omega t) , H_0) \quad (9)$$

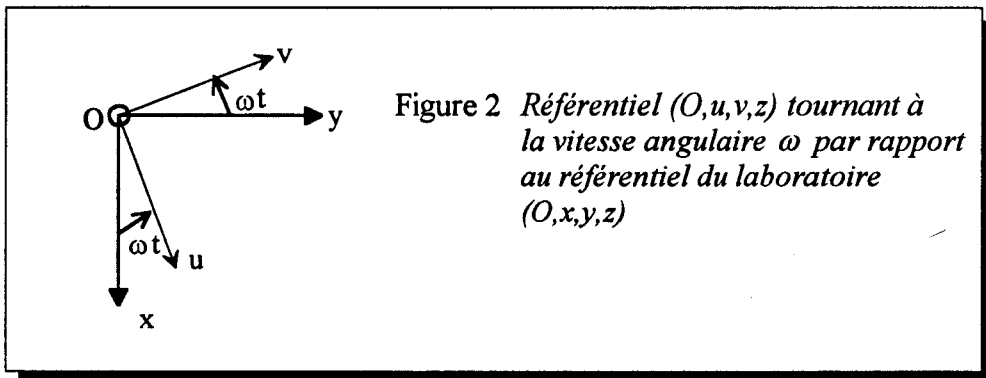
Les équations de Bloch [5] sont obtenues par la combinaison des équations (7), (8) et des termes d'amortissement (2.1), (4):

$$M'_x = \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin(\omega t)) - \frac{M_x}{T_2} \quad (10.1)$$

$$M'_y = \gamma (M_z H_1 \cos(\omega t) - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (10.2)$$

$$M'_z = \gamma (-M_x H_1 \sin(\omega t) - M_y H_1 \cos(\omega t)) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (10.3)$$

Il est plus pertinent d'exprimer ces équations différentielles dans un référentiel (O, u, v, z) lié à la composante transversale du champ radiofréquence, nommé référentiel tournant. (figure.2)



¹Le champ oscillant d'amplitude $2H_1$ est décomposé en deux champs d'amplitude H_1 tournant aux vitesses $\pm\omega$. L'approximation du champ tournant consiste à ne prendre en compte que la composante qui tourne dans le même sens que l'aimantation, l'autre étant supposée sans effets appréciables.

Nous obtenons:

$$-\frac{M_u}{T_2} = M'_u - (\omega_0 - \omega)M_v \quad (11-1)$$

$$-\frac{M_v}{T_2} = M'_v + (\omega_0 - \omega)M_u - \omega_1 M_z \quad (11-2)$$

$$-\frac{M_z - M_0}{T_1} = M'_z + \omega_1 M_v \quad (11-3)$$

Où $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$ et $\omega_1 = 2\pi\nu_1 = \gamma H_1$

Lors d'une expérience de R.M.N. en mode continu la résonance est atteinte en variant soit la fréquence ν du champ radiofréquence, soit l'amplitude H_0 du champ magnétique statique c'est à dire ν_0 . L'aimantation transversale est observée lorsque le système atteint la résonance $\nu \neq \nu_0$. Pour une description rigoureuse et complète de l'expérience, il serait nécessaire de résoudre exactement les équations (11) [6]. Mais outre la difficulté mathématique, une telle solution serait de peu d'utilité pratique. Pour traiter ces équations nous ferons l'hypothèse d'un passage lent à la résonance [5] (la vitesse de variation de H_0 est petite comparée aux temps de relaxation). Dans les équations (11), les quantités M'_u, M'_v, M'_z deviennent alors négligeables en regard des autres termes. La résolution du système (11) nous fournit les solutions du régime stationnaire:

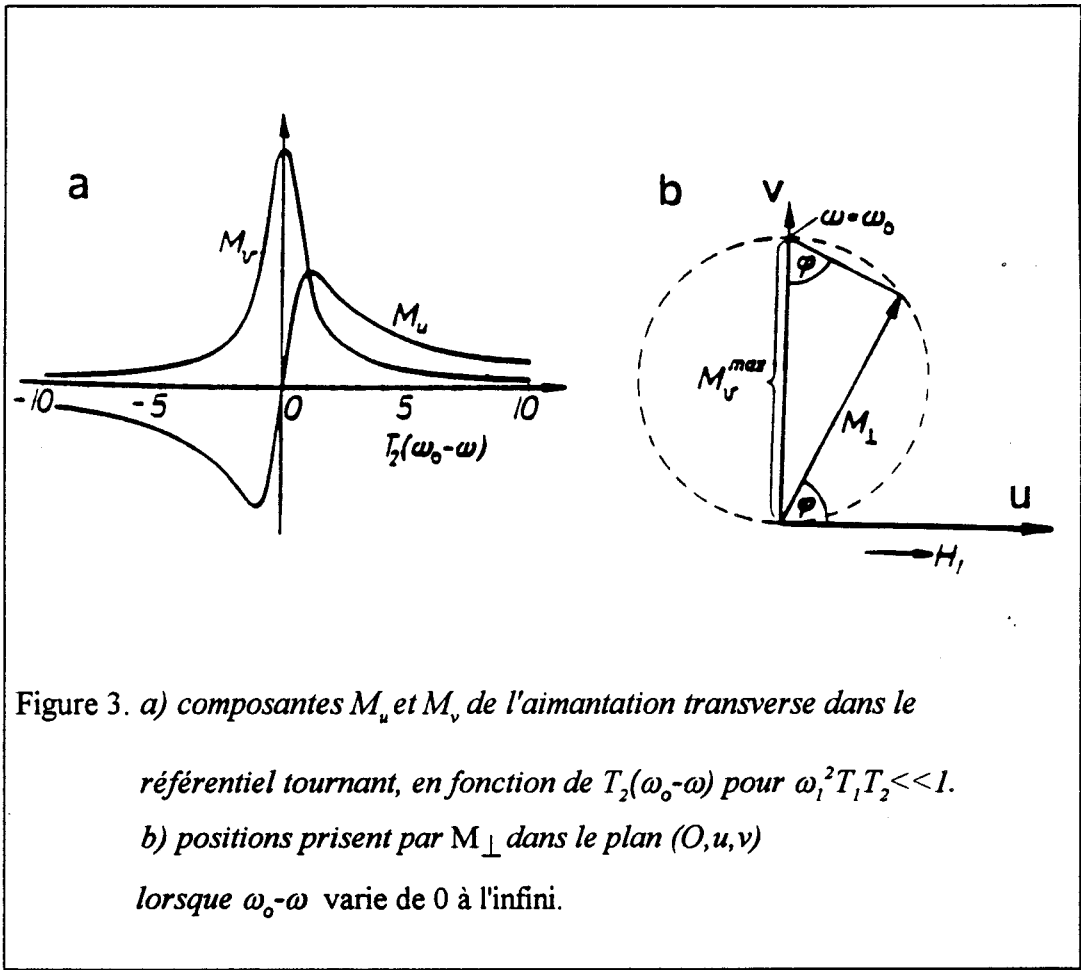
$$M_u = -M_0 \frac{\omega_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{D + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (12-1)$$

$$M_v = M_0 \frac{\omega_1 T_2}{D + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (12-2)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{D + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (12.3)$$

Où $D = 1 + \omega_1^2 T_1 T_2$

Dans l'hypothèse d'un champ radiofréquence très faible ($\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$), on parle de non saturation. On constate que dans ce cas (12-1) représente la courbe de dispersion et (12-2) celle d'absorption d'un oscillateur harmonique (figure 3.a). La courbe d'absorption, de largeur à mi-hauteur $\frac{2}{T_2}$, possède une amplitude maximale $M_v^{\max} = \omega_1 T_2 M_0$; alors que les extréma d'amplitudes $M_u^{\max} = \pm \frac{1}{2} \omega_1 T_2 M_0$ de la courbe de dispersion sont situés en $\pm \frac{1}{T_2}$



On définit l'aimantation transversale résultante par:

$$M_{\perp} = \sqrt{M_u^2 + M_v^2} \quad (13)$$

D'après (12) dans l'hypothèse de non saturation $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ on obtient:

$$M_{\perp} = \frac{M_0 \omega_1 T_2}{\sqrt{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}} = M_v^{\max} \sin(\varphi) \quad (14)$$

avec

$$\tan(\varphi) = \frac{M_v}{M_u} = \frac{1}{T_2 (\omega - \omega_0)} \quad (15)$$

Dans le plan (O, u, v), lorsque ω varie de 0 à l'infini, le vecteur \vec{M}_{\perp} décrit un cercle tangentiel à l'axe O_u . Sa phase φ par rapport au champ radiofréquence \vec{H}_1 dépend de l'écart à la résonance $\omega_0 - \omega$ (figure 3 b).

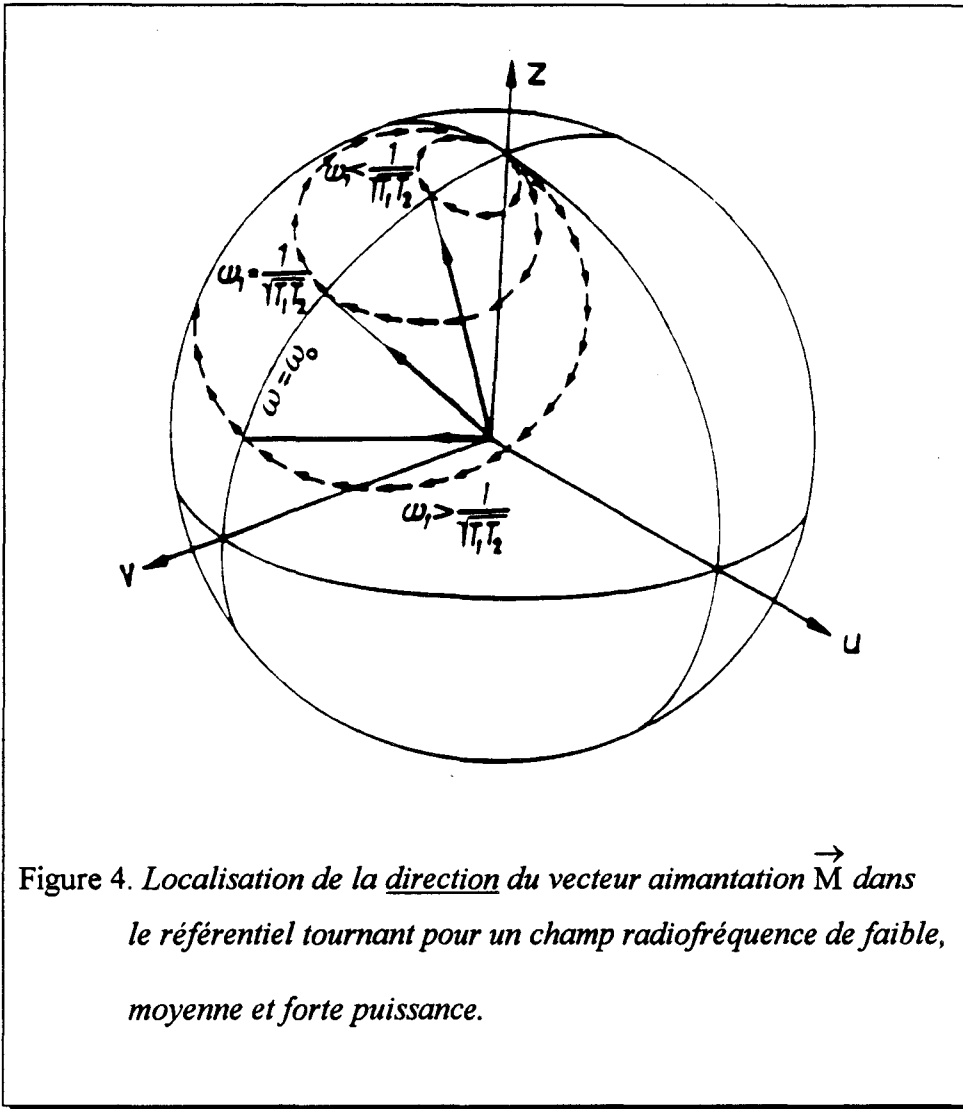


Figure 4. Localisation de la direction du vecteur aimantation \vec{M} dans le référentiel tournant pour un champ radiofréquence de faible, moyenne et forte puissance.

La figure 4 décrit, lors d'une expérience de R.M.N. en onde continue, l'évolution du vecteur aimantation dans le référentiel tournant en fonction de ω , ceci dans les limites des équations de Bloch (11) (passage lent à la résonance), pour des petites, moyennes, ou grandes puissances radiofréquences ($\omega_1 \ll \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$, $\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$, $\omega_1 \gg \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$). De façon générale, qu'il y ait saturation ou non, l'examen des équations (12) montre que lorsque ω varie, \vec{M} décrit toujours la moitié ($v > 0$) d'un ellipsoïde dont les axes principaux sont O_u , O_v , O_z et dont le centre est en $(0, 0, M_0/2)$. A l'origine l'aimantation est alignée suivant O_z ($M = M_0$). Les trois courbes de petites flèches sur la sphère de rayon M_0 symbolisent l'évolution

temporelle de la direction de \vec{M} . A partir de \vec{M}_0 l'amplitude de \vec{M} décroît et atteint un minimum lorsque $\omega = \omega_0$ (lorsque \vec{M} coupe le plan $(0, v, z)$). L'amplitude de ce minimum décroît lorsque la puissance du champ radiofréquence augmente, simultanément la largeur des cônes décrits par l'évolution temporelle de \vec{M} augmente. La projection sur l'axe O_v de ce minimum est maximum pour une valeur $\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$ (amplitude optimum du champ magnétique).

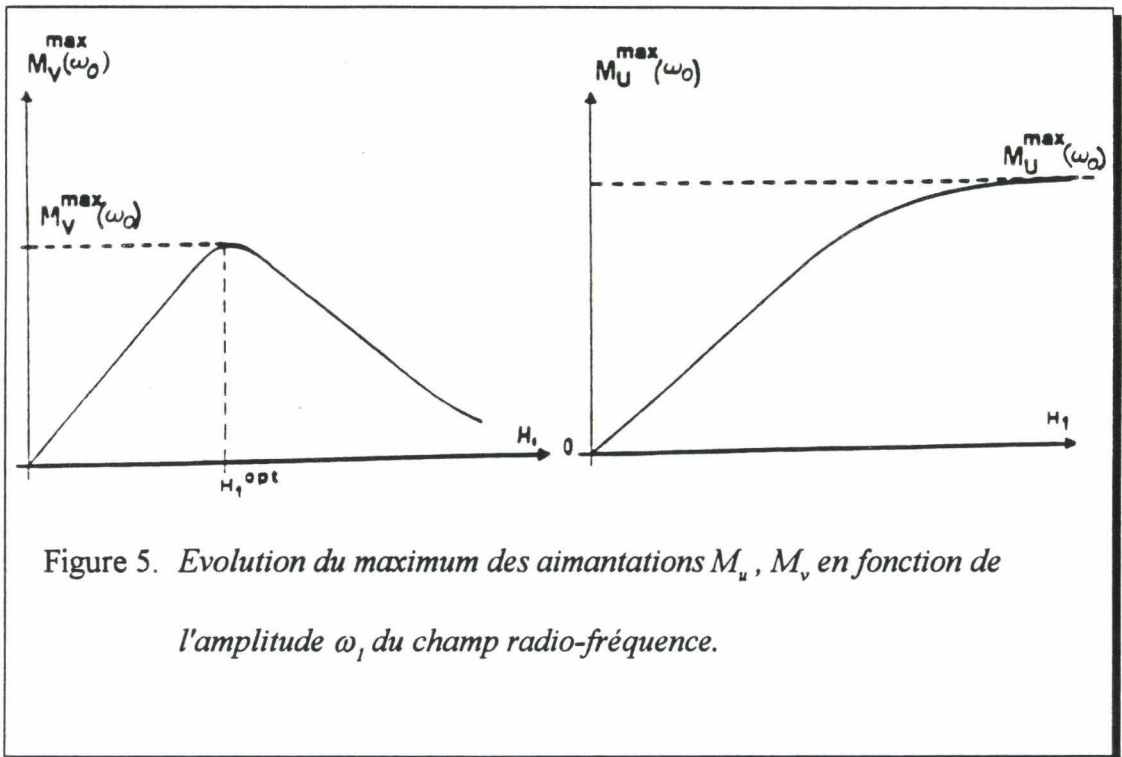


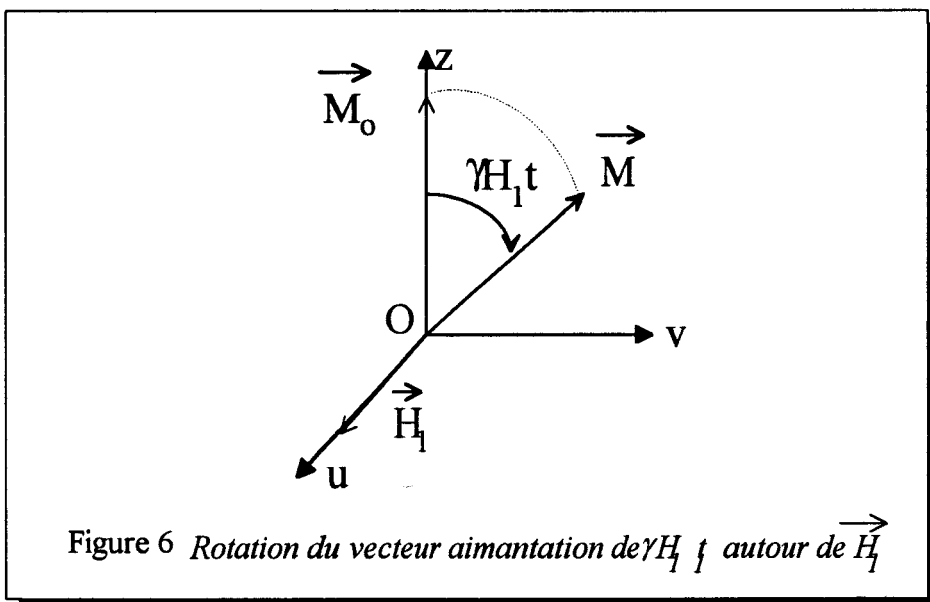
Figure 5. Evolution du maximum des aimantations M_u , M_v en fonction de l'amplitude ω_1 du champ radio-fréquence.

Lorsque le champ radio-fréquence est suffisamment puissant, à la résonance ($\omega = \omega_0$) M_z tend vers zéro. Ce phénomène est utilisé en R.M.N. pour le découplage hétéronucléaire. C'est ainsi qu'en R.M.N. du carbone 13, pendant l'observation du signal, on irradie le proton afin d'annuler son aimantation M_z . Ceci annule les interactions hétéronucléaires $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$.

3. Résonance Magnétique Nucléaire En Mode Pulsé

Dès 1950, par le biais des échos de spin, Hahn [7] introduit la R.M.N. en mode pulsé. Pendant la décennie qui suivit, alors que la R.M.N. en mode pulsé est principalement utilisée pour déterminer les temps de relaxation T_1 et T_2 , Cooley et Tukey redécouvrent un puissant algorithme de transformé de Fourier appelé F.F.T. (Fast Fourier Transform) [8]. Pendant ce temps Lowe et Norberg [9] montrent qu'une transformée de Fourier relie un spectre fréquentiel de R.M.N. à un signal temporel impulsionnel, nommé: interférogramme ou F.I.D. (Free Induction Decay). Ernst et Anderson [10] utilisent les deux résultats précédant pour réaliser le premier spectre R.M.N. par transformée de Fourier.

Dans une expérience en mode pulsé, un intense champ magnétique radio-fréquence H_1 (plus intense que lors d'une expérience en onde continue) est appliqué très brièvement ($\sim 1\mu\text{s}$). Dans le référentiel tournant à la résonance ($\omega_0 = \omega$), les phénomènes de relaxation peuvent être négligés pendant l'impulsion ($T_1 \gg T_2 \gg 1\mu\text{s}$) et le vecteur aimantation tourne autour de O_u (c'est à dire \vec{H}_1) à la vitesse angulaire γH_1 . Si le champ \vec{H}_1 est appliqué pendant un temps t_1 le vecteur aimantation tourne d'un angle $\gamma H_1 t_1$ (figure.6).



Un des intérêts de la méthode pulsée réside dans la possibilité de répéter chaque mesure à une cadence beaucoup plus rapide (de l'ordre de la seconde) que ne le permet le mode de détection par onde continue (enregistrement de plusieurs dizaines de minutes). Il devient alors envisageable (sous couvert d'un temps de répétition $> 5T_1$) d'additionner de façon cohérente les résultats de n mesures de même nature mais indépendantes. Il en résulte une augmentation du rapport signal/bruit d'un facteur \sqrt{n} . De plus la facilité avec laquelle on acquiert le F.I.D. (que l'on peut ensuite manipuler à loisir), par rapport à la difficulté d'obtenir un spectre conventionnel avec les techniques de balayage a permis l'observation de quantité d'isotopes dont les spectres se sont avérés d'une grande richesse. Il faut notamment mentionner les avantages intrinsèques de la méthode pulsée:

- * La mesure directe des paramètres de relaxation.
- * Les diverses méthodes de préparation de spin (qui sont à l'origine de l'accroissement de sensibilité par transfert de polarisation, de la R.M.N. haute résolution, des techniques multidimensionnelles et multiquanta, etc...).

B. TRAITEMENT SPECTROSCOPIQUE.

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (ou de toute autre technique de résonance utilisant les ondes électromagnétiques), peut être décrit classiquement: (partie A). Cependant le phénomène de résonance magnétique étant d'essence quantique une discussion des interactions locales perçues par le noyau nécessite le développement de la mécanique quantique associée aux spins.

1. Théorie De Perturbation Stationnaire.

De nombreux résultats théoriques de résonance magnétique nucléaire (partie C) sont fondés sur la théorie de perturbation stationnaire (théorie de perturbation indépendante du temps)[11]. Cette théorie se propose de déterminer les modifications apportées aux niveaux d'énergie du système d'Hamiltonien H_0 et à ses états stationnaires par l'adjonction d'une perturbation W , dans la mesure où l'Hamiltonien total du système peut être mis sous la forme:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W} \quad (16)$$

Où les états propres et les valeurs propres de H_0 sont connus et où W est un opérateur dont les éléments de matrice sont petits devant ceux de H_0 .

La valeur de l'énergie corrigée d'une valeur propre particulière, non dégénérée E_n^0 associée au vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ de l'Hamiltonien H_0 ($H_0|\varphi_n\rangle = E_n^0|\varphi_n\rangle$) est:

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + \varepsilon^3 \quad (17)$$

Le premier terme représente la valeur de l'énergie associée au système non perturbé, le second et le troisième sont respectivement les corrections aux premier et second ordres (l'indice i nous permet de distinguer dans le cas d'une valeur propre E_p^0 dégénérée les divers vecteurs d'une base orthonormée du sous-espace propre associé.).

Si l'analogie d'une telle théorie existe pour un système dépendant du temps [11] les quantités atteintes sont de toute autre nature (probabilité de transitions) et l'accès aux corrections d'énergie devient très complexe. Cependant, lors d'une expérience de rotation à l'angle magique, ou si l'on désire prendre en compte les effets d'impulsion (chapitre V), l'utilisation sous certaines réserves de l'Hamiltonien moyen [12] permet d'utiliser les résultats d'une théorie de perturbation stationnaire. On trouvera dans la référence [13], un point récent sur la validité de la théorie de l'Hamiltonien moyen et sur la tendance actuelle à préférer l'utilisation de la théorie de Floquet.

2.Représentation Sphérique D'opérateurs Tensoriels De Rang Deux.

a.Tenseur Irréductible.

Le traitement des interactions anisotropes: de déplacement chimique (Chemical Shift Anisotropy: C.S.A.) ou quadripolaire, nécessite la considération de quantités tensorielles (tenseur d'écrantage électronique $\bar{\sigma}$, tenseur de gradient de champ électrique \bar{V}). Si nous désirons mettre en rotation ces tenseurs il est généralement plus subtil de les représenter sous forme de tenseurs irréductibles, abusivement nommés tenseurs sphériques irréductibles [14].

Pour ce faire nous transcrivons les neuf composantes du tenseur exprimé dans un référentiel cartésien (T_{ij}) en neuf composantes de tenseur irréductibles (annexe I.2).

+ Une composante associée au tenseur irréductible de rang 0: T_0

$$T_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) \quad (18)$$

+ Trois composantes associées au tenseur irréductible de rang 1: \bar{T}_1 .

$$T_{10} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) \quad (19-1)$$

$$T_{1\pm 1} = -\frac{1}{2}(T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})) \quad (19-2)$$

+ Cinq composantes associées au tenseur irréductible de rang 2: \bar{T}_2 .

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2T_{zz} - T_{xx} - T_{yy}) \quad (20.1)$$

$$T_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2}(T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})) \quad (20.2)$$

$$T_{2\pm 2} = \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})) \quad (20-3)$$

Il existe deux définitions de T_{00} , la première ci dessus, employée par Mehring [15] diffère par le facteur multiplicatif de celle donnée par Tinkham [16] et Haerberlen [12]:

$$T_{00} = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}.$$

Dans le cas où le tenseur est symétrique, le tenseur irréductible de rang 1 disparaît. Si le tenseur possède de plus une trace nulle, seul le tenseur irréductible de rang deux reste à considérer. Si on se place dans la base des vecteurs propres (dans cette base le tenseur cartésien s'exprime sous forme diagonale), seul T_{00} , T_{20} , $T_{22} = T_{2-2}$ sont à prendre en compte.

b. Rotation De Tenseurs Irréductibles.

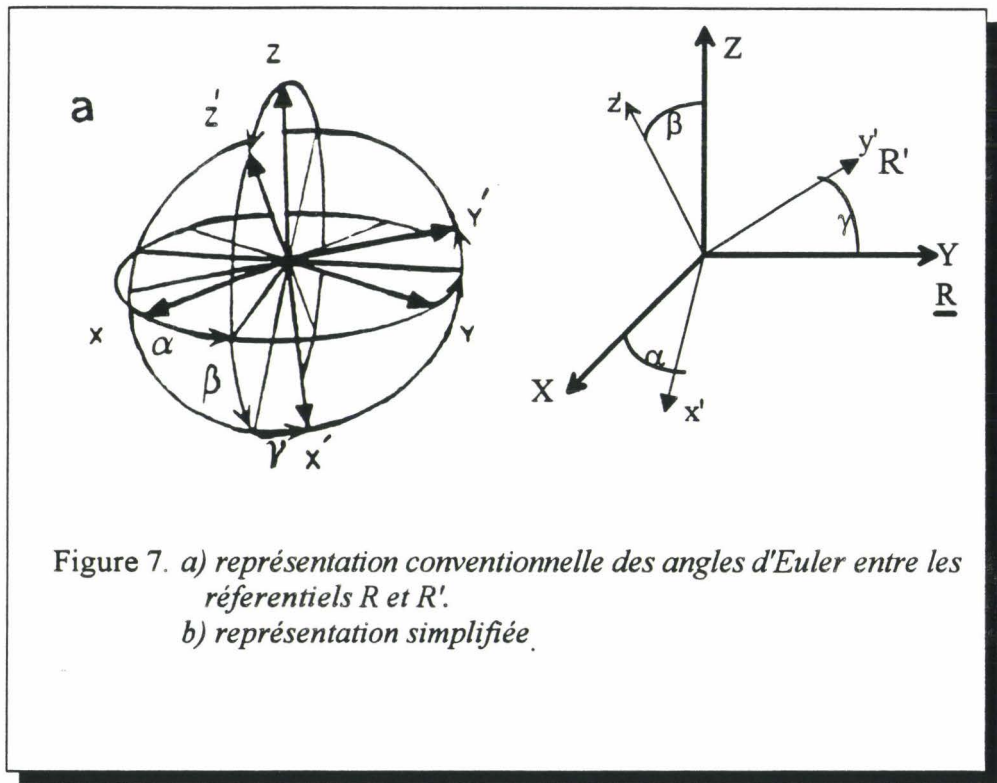
Lors d'une rotation $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ d'un référentiel R vers un référentiel R', les éléments du tenseur sphérique irréductible d'ordre k: T_{kp} se transforment en T'_{kq} suivant la relation (21) (annexe I-2.):

$$T'_{kq} = \sum_{p=-k}^k T_{kp} D_{pq}^k(\alpha, \beta, \gamma) \quad (21)$$

$D_{pq}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les composantes des matrices de rotation de Wigner (annexe I-3).

(α, β, γ) sont les angles d'Euler qui définissent la rotation du référentiel R (où \bar{T} a pour composantes: T_{kp}) vers le référentiel R' (où \bar{T}' a pour composantes T'_{kq}).

Par souci de clarté, dans la suite du mémoire chaque changement de référentiel sera illustré. Cependant pour éviter une figuration lourde et parfois difficile à lire, la représentation habituellement rencontrée des angles d'Euler associés à la rotation d'un référentiel R vers un autre R' (figure 7-a) est schématisée par la figure 7-b. Cette figure rappelle que l'on passe de R à R' en effectuant successivement une rotation d'angle α autour de Oz puis d'angle β autour du nouvel axe Oy et enfin d'un angle γ autour du nouvel axe Oz.

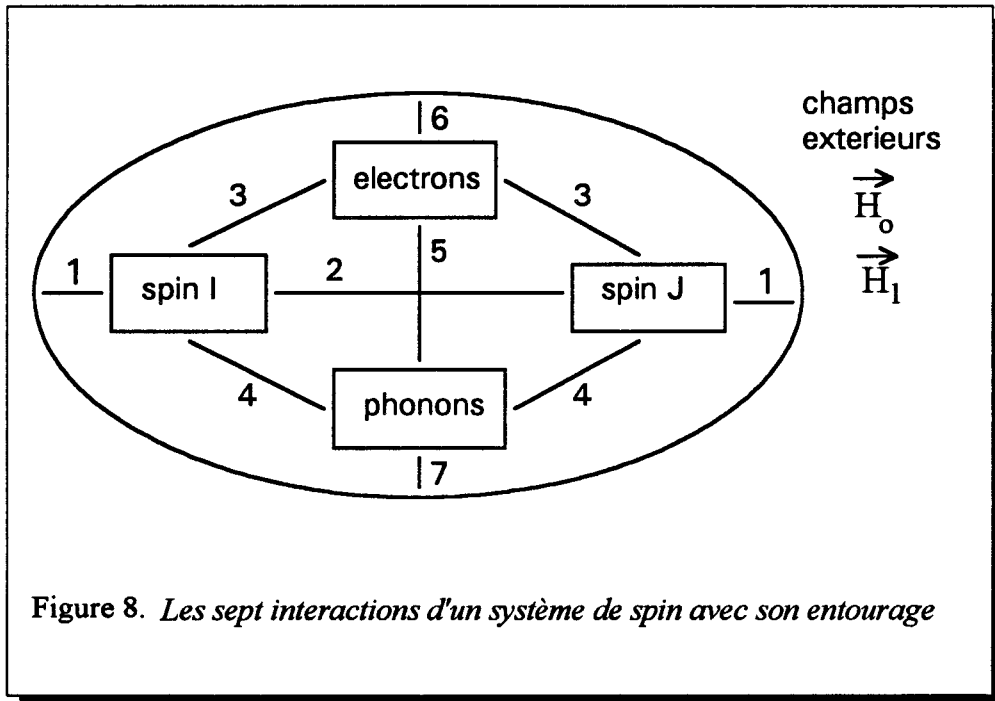


Il existe plusieurs définitions des matrices de rotation (cf. annexe I.3). Par la suite nous n'utiliserons que les matrices de rotation définies dans la convention employée

par Mehring [15].

C.INTERACTIONS

Dans le domaine de la R.M.N. de l'état solide, sept mécanismes fondamentaux d'interaction liés aux spins sont habituellement décrits [15]:



La décomposition des interactions d'un système de spin nucléaire avec son entourage est:

- *1) Interaction Zeeman avec les champs \vec{H}_0 et \vec{H}_1 .
- *2) Interaction directe spin-spin (dipolaire, homonucléaire)
- *3) Interaction spin-électron et interaction indirecte spin-spin.
(interaction dipolaire, couplage scalaire.)
- *4) Interaction directe spin-réseau.
- *3-5) Interaction indirecte spin-réseau par les électrons.
- *3-6) Ecrantage et polarisation des spins nucléaires par les électrons
(déplacement chimique, knight shift.).
- *4-7) Couplage spin-phonon.

Parmi toutes ces interactions il est utile de distinguer les mécanismes faisant intervenir les champs magnétiques externes ou internes (champs locaux):

$$H = H_Z + H_{rf} + H_{int} \quad (22)$$

Les interactions externes sont celles consécutives à l'application du champ magnétique statique (H_Z) et du champ magnétique radiofréquence (H_{rf}). Les interactions avec les champs internes concernant deux types différents de spin I et S peuvent s'écrire:

$$H_{int} = H_{ii} + H_{ss} + H_{is} + H_q + H_s + H_l \quad (23)$$

H_{ii} et H_{ss} représentent les interactions dipolaires directes et indirectes homonucléaires.

H_{is} exprime les interactions dipolaires directe et indirecte entre les spins I et S hétéronucléaires.

H_q symbolise les interactions quadripolaires pour les spins I et les spins S.

H_s contient les Hamiltoniens d'écrantage (déplacement chimique, knight shift).

H_l décrit l'interaction spin-réseau.

L'Hamiltonien H_λ représentant une interaction λ peut être écrit comme le produit de deux vecteurs X, Y et d'un tenseur cartésien A: $H_\lambda = X.A.Y$. Il peut aussi être écrit comme le produit de deux tenseurs irréductibles, l'un de variables spatiales R_λ l'autre d'opérateurs de spin T_λ [15], [17], [18].

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{lm}^\lambda T_{l-m}^\lambda \quad (24)$$

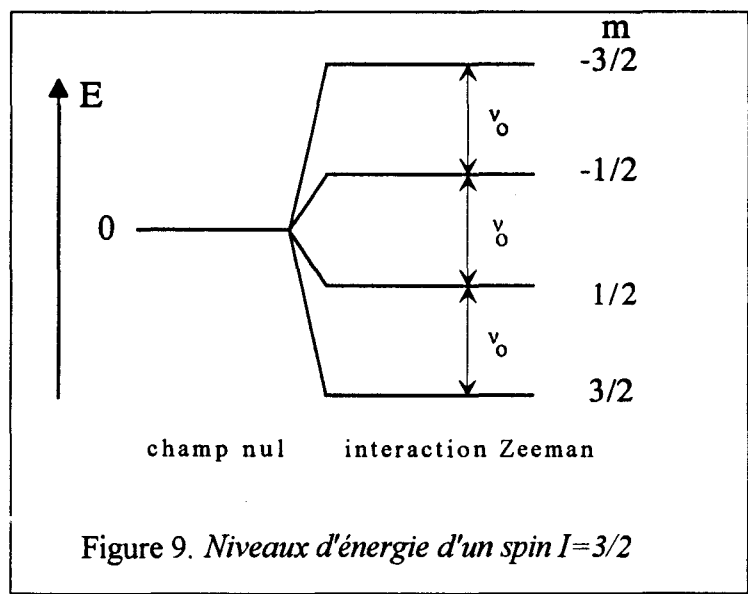
Par la suite, nous exprimerons tous les Hamiltoniens en unité de fréquence et nous nous limiterons à la description de l'interaction externe Zeeman et de deux interactions internes: celle de déplacement chimique et celle quadripolaire.

1. Hamiltonien Zeeman.

L'Hamiltonien Zeeman régit le comportement du moment dipolaire $\vec{\mu}$ dans le champ magnétique statique \vec{H}_0 aligné suivant l'axe O_z du référentiel du laboratoire. En présence de \vec{H}_0 , la projection de $\vec{\mu}$ sur \vec{H}_0 ne peut prendre que l'une des $2I+1$ valeurs possibles égales à $\gamma m \hbar$ où m ($-I, -I+1, \dots, I-1, I$) est le nombre quantique magnétique. L'Hamiltonien Zeeman qui exprime l'énergie de couplage du moment dipolaire magnétique $\vec{\mu}$ avec \vec{H}_0 est défini par:

$$\mathbf{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma H_0 I_z \quad (25)$$

Où I_z est l'opérateur associé à la composante suivant O_z du moment cinétique. Les valeurs propres de \mathbf{H}_z représentent une série de niveaux d'énergie équidistants séparés par la quantité $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$. La figure (9) illustre le cas d'un spin $I = \frac{3}{2}$ où l'origine d'énergie est celle du système en champ nul.



Ces niveaux peuvent être déplacés sous l'action de l'interaction de déplacement chimique ou de l'interaction quadripolaire.

2. Interaction De Déplacement Chimique

En présence d'un champ magnétique \vec{H}_O , la précession de Larmor des électrons périphériques est équivalente à un courant électrique qui produit à l'emplacement du noyau un champ \vec{H}_d qui vient s'opposer au champ appliqué \vec{H}_O et qui lui est proportionnel. De plus le champ \vec{H}_O a aussi pour effet de déformer les couches électroniques en les polarisant. Ces couches ainsi polarisées produisent à l'emplacement du noyau un champ magnétique \vec{H}_p également proportionnel à \vec{H}_O . Le champ global "vu" par le noyau est donc $\vec{H}_O + \vec{H}_d + \vec{H}_p = \vec{H}_O(1 - \sigma)$ où σ qui est indépendant de \vec{H}_O est un déplacement relatif de la fréquence de résonance. Ce déplacement dépend de la distribution des électrons autour du noyau. Il a naturellement des valeurs différentes dans des composés chimiques différents d'où le nom de déplacement chimique qui lui est donné.

Ce sont ces propriétés de l'interaction de déplacement chimique qui furent à l'origine de l'intérêt porté à la R.M.N. des liquides. Pour un échantillon liquide, l'interaction de déplacement chimique est toujours exprimée par le déplacement chimique appelé "delta", exprimé en ppm (partie par million) et défini par la relation suivante:

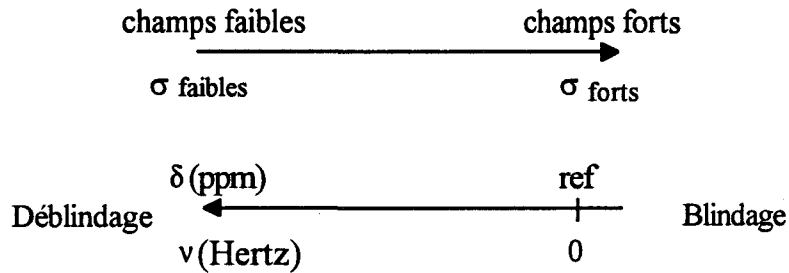
$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu'_O - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (26)$$

Avec $\nu'_O = (1 - \sigma)\nu_O$ (σ constante d'écran) (27)

Le déplacement chimique peut se mettre sous la forme ($\sigma_{\text{ref}} \cdot 10^{-6}$):

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma'_O}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma'_O) 10^6 \quad (28)$$

Pour des raisons historiques (spectromètres à champs H_0 variables) les spectres sont représentés de telle sorte que les fréquences vont en croissant de la droite vers la gauche. Il va de même de l'échelle δ alors que l'échelle des σ varie en sens contraire. On parle d'un blindage pour les résonances les plus à droite et de déblindage pour celles à gauche.



Si dans les liquides le coefficient d'écrantage est un scalaire, lorsque nous sommes confrontés à un échantillon solide anisotrope, il devient une quantité tensorielle.

a. Définition

L'Hamiltonien de déplacement chimique se définit comme le produit du spin nucléaire \vec{I} avec le champ magnétique statique écranté $\vec{\sigma} \vec{H}_0$:

$$\mathbf{H}_{\text{csa}} = \gamma \vec{I} \vec{\sigma} \vec{H}_0 \quad (29)$$

On pose:
$$\mathbf{T}_{jk}^{\sigma} = I_k H_{0j} \quad (30)$$

Ce qui permet de définir un tenseur de rang deux dont les composantes sont les neuf produits possibles des coordonnées des deux vecteurs de dimension trois. La relation (29) s'écrit alors:

$$\mathbf{H}_{\text{csa}} = \gamma \sum_{k,j=1}^3 \sigma_{kj} \mathbf{T}_{jk}^{\sigma} \quad (31)$$

A. D. Buckingham et J. A. Pople [19] ont montré dès 1963 que le tenseur de déplacement chimique doit être généralement représenté par un tenseur asymétrique de neuf composantes indépendantes. R. F. Schneider [20] en 1968 discute l'asymétrie des quantités tensorielles de second rang en résonance magnétique nucléaire. Finalement Haeberlen ([17] page 31) répond aux deux questions fondamentales:

*1) est-ce que les constituants antisymétriques existent réellement?

*2) si oui, comment se manifestent-ils dans un spectre R.M.N.?

Nous retiendrons que dans un champ magnétique statique élevé, la partie antisymétrique du tenseur de déplacement chimique procure un effet peu appréciable sur le spectre. Par la suite nous considérons donc que ce tenseur est symétrique. L'expression des tenseurs cartésiens sous forme de tenseurs irréductibles s'effectue grâce aux relations (6-8) de l'annexe I.2.

	tenseur quelconque dans un référentiel quelconque	tenseur symétrique	
		référentiel quelconque	P.A.S ₀
σ_{00}	$-\frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$	idem	idem
σ_{10}	$-\frac{i}{\sqrt{2}}(\sigma_{xy} - \sigma_{yx})$	0	0
$\sigma_{1\pm 1}$	$-\frac{1}{2}(\sigma_{zx} - \sigma_{xz} \pm i(\sigma_{zy} - \sigma_{yz}))$	0	0
σ_{20}	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}))$	idem	idem
$\sigma_{2\pm 1}$	$\mp \frac{1}{2}(\sigma_{xz} + \sigma_{zx} \pm i(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}))$	$\mp(\sigma_{xz} \pm i\sigma_{yz})$	0
$\sigma_{2\pm 2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm i(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}))$	$\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm 2i\sigma_{xy})$	$\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})$

Tableau 2. Expressions des composantes irréductibles d'ordre deux en fonction des composantes cartésiennes du tenseur de déplacement chimique.

Dans le référentiel du laboratoire (\vec{H}_0 suivant l'axe O_z), les composantes irréductibles T_{lm}^σ du tenseur \bar{T}^σ s'expriment par:

$$T_{00}^\sigma = -\frac{1}{\sqrt{3}}I_z H_0 \quad (32.1) \quad T_{10}^\sigma = 0 \quad (32.2)$$

$$T_{1\pm 1}^\sigma = -\frac{1}{2}(I_x \pm iI_y)H_0 \quad (32.3) \quad T_{20}^\sigma = \frac{1}{\sqrt{3}}I_z H_0 \quad (32.4)$$

$$T_{2\pm 1}^\sigma = \mp \frac{1}{2}(I_x \pm iI_y)H_0 \quad (32.5) \quad T_{2\pm 2}^\sigma = 0 \quad (32.6)$$

Dans ce référentiel du laboratoire l'Hamiltonien prend alors la forme (cf. relation (24)):

$$H_{\text{csa}} = \gamma \left\{ \sigma_{00}^{\text{lab}} T_{00}^\sigma + \sigma_{20}^{\text{lab}} T_{20}^\sigma - \left(\sigma_{21}^{\text{lab}} T_{2-1}^\sigma + \sigma_{2-1}^{\text{lab}} T_{21}^\sigma \right) \right\} \quad (33)$$

On peut exprimer le tenseur symétrique d'écrantage dans son référentiel d'axes propres nommé P.A.S. _{σ} (Principal Axes System). Dans le P.A.S. _{σ} le tenseur cartésien s'écrit alors:

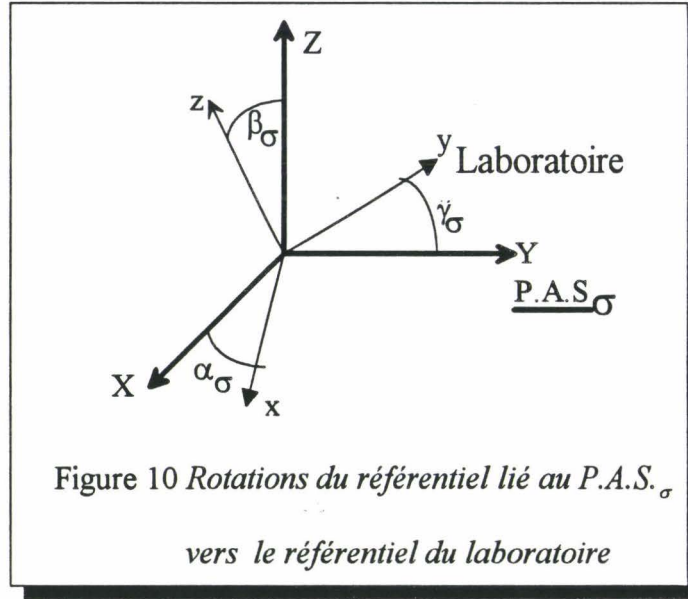
$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (34)$$

De sorte qu'en notation de tenseur sphérique seules les trois composantes notées σ_{00}^{pas} , σ_{20}^{pas} , $\sigma_{2\pm 2}^{\text{pas}}$ sont non nulles.

Le changement de référentiel (laboratoire-P.A.S. _{σ}) du tenseur d'écrantage exprimé sous forme de tenseur sphérique se réalise grâce aux matrices de rotation de Wigner D_{pq}^k (annexe I-3):

$$\sigma_{kq}^{\text{lab}} = \sum_{p=-k}^k \sigma_{kp}^{\text{pas}} D_{pq}^k(\alpha_\sigma, \beta_\sigma, \gamma_\sigma) \quad (35)$$

$\Omega_{\text{PL}}^\sigma = (\alpha_\sigma, \beta_\sigma, \gamma_\sigma)$ sont les angles d'Euler qui définissent la rotation du P.A.S. _{σ} vers le système de coordonnées du laboratoire.



L'Hamiltonien (33) prend la forme:

$$H_{\text{CSA}} = \gamma \left\{ \sigma_{00}^{\text{pas}} T_{00}^{\sigma} + \sum_{p=-1}^1 (-1)^p \left[\sigma_{20}^{\text{pas}} D_{0p}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma}) + \sigma_{22}^{\text{pas}} (D_{-2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma}) + D_{2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma})) \right] T_{2-p}^{\sigma} \right\} \quad (36)$$

La correction des niveaux d'énergie Zeeman par l'Hamiltonien de déplacement chimique est au premier ordre (relation 17.): $E_m^1 = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle$. On associe à cette correction qui ne prend en compte que les éléments diagonaux de la représentation matricielle de l'Hamiltonien de déplacement chimique, l'Hamiltonien qualifié de séculaire:

$$H_{\text{CSA}}^{\text{sec}} = \gamma \left\{ \sigma_{00}^{\text{pas}} T_{00}^{\sigma} + \left[\sigma_{20}^{\text{pas}} D_{00}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma}) + \sigma_{22}^{\text{pas}} (D_{-20}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma}) + D_{20}^2(\Omega_{\text{PL}}^{\sigma})) \right] T_{20}^{\sigma} \right\} \quad (37)$$

A partir des trois valeurs propres σ_x , σ_y , σ_z du tenseur de déplacement chimique, on définit généralement les trois quantités suivantes:

$$\sigma_i = \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (38)$$

$$\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_y - \sigma_x}{\sigma_z - \sigma_i} \quad (39)$$

$$\delta = \sigma_z - \sigma_i = \frac{2}{3} \Delta\sigma = \frac{2}{3} \left(\sigma_z - \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} \right) \quad (40)$$

Ces trois quantités, respectivement appelées, le déplacement chimique isotrope, l'asymétrie du tenseur de déplacement chimique et son anisotropie sont les grandeurs conventionnellement utilisées pour caractériser l'interaction de déplacement chimique.

On associe à ces définitions l'expression cartésienne de l'équation (37)

$$H_{CSA}^{sec} = \gamma \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} \left(3 \cos^2 \beta_\sigma - 1 - \eta_\sigma \sin^2 \beta_\sigma \cos 2\alpha_\sigma \right) \right\} I_z H_0 \quad (41)$$

$(\alpha_\sigma, \beta_\sigma)$ sont deux des trois angles d'Euler définis précédemment et qui décrivent par ailleurs les coordonnées polaires de \vec{H}_0 dans le référentiel d'axes propres du tenseur de déplacement chimique.

La convention utilisée par Haeberlen ([17] page 9) que nous appellerons H:

$$|\sigma_z - \sigma_i| \geq |\sigma_x - \sigma_i| \geq |\sigma_y - \sigma_i|$$

et qui accompagne les définitions (38), (39), (40), limite la variation de η_σ à $[0,1]$.

Il est important de noter que les définitions (38), (39), (40) ne sont pas exclusives. Pour alléger ce paragraphe la discussion des conventions est reportée au paragraphe b.

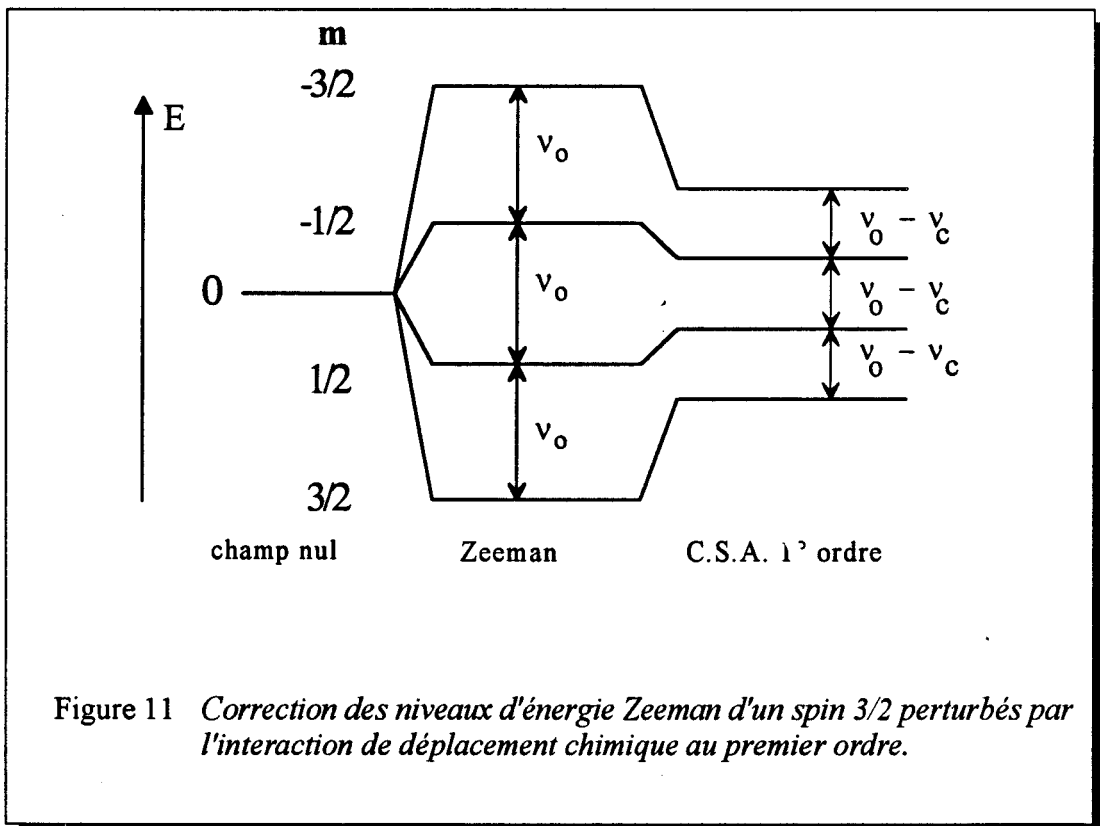


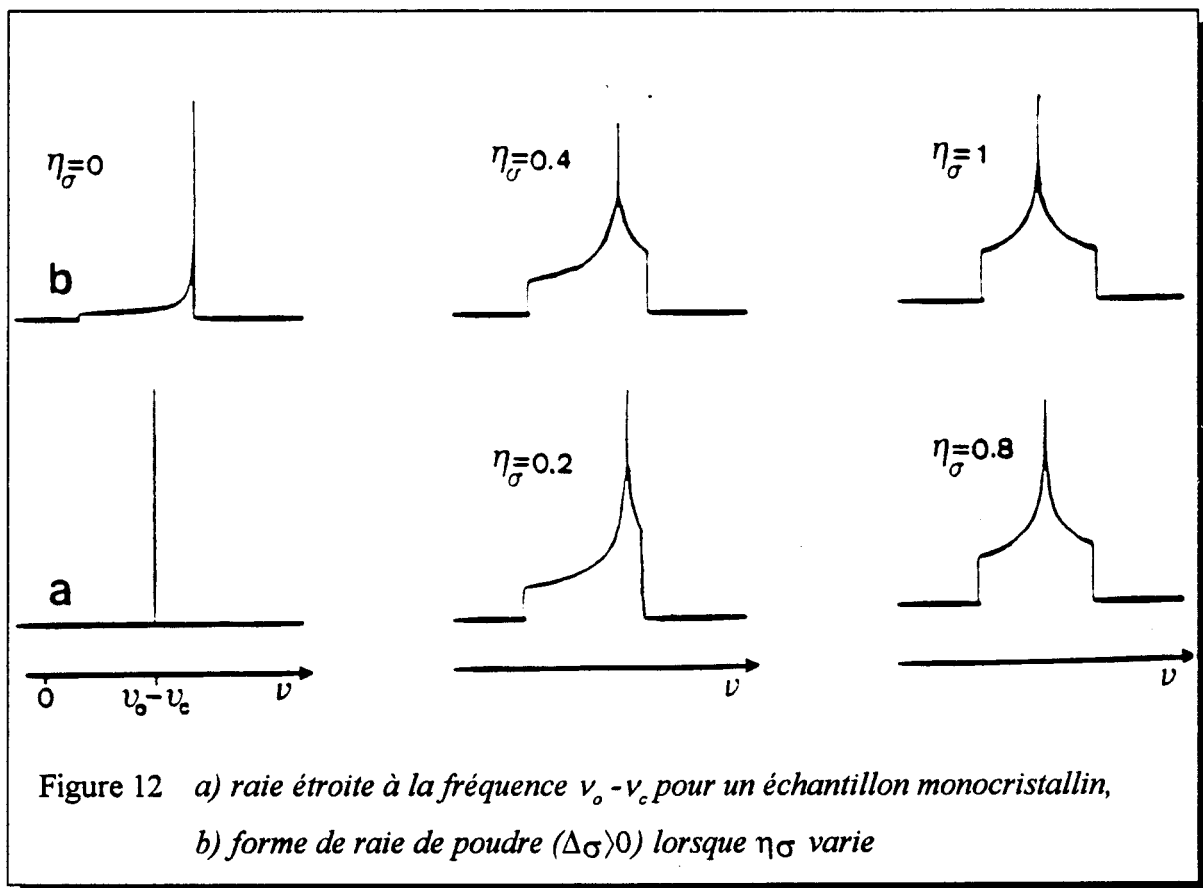
Figure 11 Correction des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin 3/2 perturbés par l'interaction de déplacement chimique au premier ordre.

La simulation de la correction apportée par l'hamiltonien (41) nous donnera dans le cas d'un monocristal (unicité de α_σ et β_σ), une raie étroite à la fréquence $\nu = \nu_0 - \nu_c$ (cf. figure 12.a).

$$\text{avec } \nu_c = \frac{\gamma}{2\pi} \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} \left(3 \cos^2 \beta_\sigma - 1 - \eta_\sigma \sin^2 \beta_\sigma \cos 2\alpha_\sigma \right) \right\} H_0 \quad (42)$$

Dans le cas d'une poudre qui se compose d'une assemblée de monocristaux, le spectre est la somme de toutes les raies associées aux différentes orientations. Il en résulte une raie large, caractérisée par trois singularités (deux épaulements et un pic, cf. figure 12) associées aux trois valeurs propres du tenseur de déplacement chimique. La largeur du spectre, avec les notations de la convention H est alors (cf. figure 12):

$$L = |\sigma_x - \sigma_z| = \frac{|\Delta\sigma|}{2} (1 + \eta_\sigma) \quad (43)$$



Lorsque η_σ varie de 0 à 1 la singularité centrale (le pic) ne décrit qu'une moitié de spectre. Il ne peut décrire l'autre moitié que par un changement de signe de $\Delta\sigma$.

b. Conventions.

Dans la littérature le développement de l'Hamiltonien (41) s'accompagne de plusieurs conventions associées à diverses définitions

On rencontre en particulier la convention: $|\sigma_z - \sigma_i| \geq |\sigma_y - \sigma_i| \geq |\sigma_x - \sigma_i|$

η_σ est alors défini comme :

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_y - \sigma_x}{\sigma_z - \sigma_i} \quad (44)$$

L'Hamiltonien (41) se réécrit donc:

$$H_{CSA}^{sec} = \gamma \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} \left(3 \cos^2 \beta_\sigma - 1 + \eta_\sigma \sin^2 \beta_\sigma \cos 2\alpha_\sigma \right) \right\} I_z H_0 \quad (45)$$

Dans les équations (41) ou (45), on peut remarquer que lorsque l'on effectue une moyenne de poudre, le terme $\cos 2\alpha_\sigma$ varie de -1 à 1, de telle sorte que le signe devant η_σ n'intervient pas. Explicitement, quelque soit la convention, le calcul de la moyenne de poudre à partir des Hamiltonien 41 ou 45 donne le même résultat.

Ceci explique que l'on rencontre souvent dans la littérature un mélange incohérent de toutes ces définitions et conventions (certains auteurs par exemple choisissent la convention H et les définitions (39), (40) mais utilisent l'Hamiltonien (45)). Cependant sur une moyenne de poudre, si l'on étudie l'interaction de déplacement chimique seule (ou l'interaction quadripolaire seule), cela n'affecte pas les résultats. Par contre dès que l'on prend en compte l'orientation du tenseur de déplacement chimique par rapport à un autre référentiel (par exemple le P.A.S. du tenseur de gradient de champ électrique) ou que l'on considère une expérience sur monocristal, les définitions "mixtes" associées à l'Hamiltonien ne donnent pas le même résultat.

Par exemple, pour un monocristal d'orientation ($\alpha_\sigma=0$, $\beta_\sigma=\pi/2$) l'Hamiltonien (45) donne une raie à la fréquence:

$$\nu\left(0, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{\gamma}{2\pi} \left\{ \sigma_i + \frac{\delta}{2} (\eta_\sigma - 1) \right\} H_0 \quad (46-1)$$

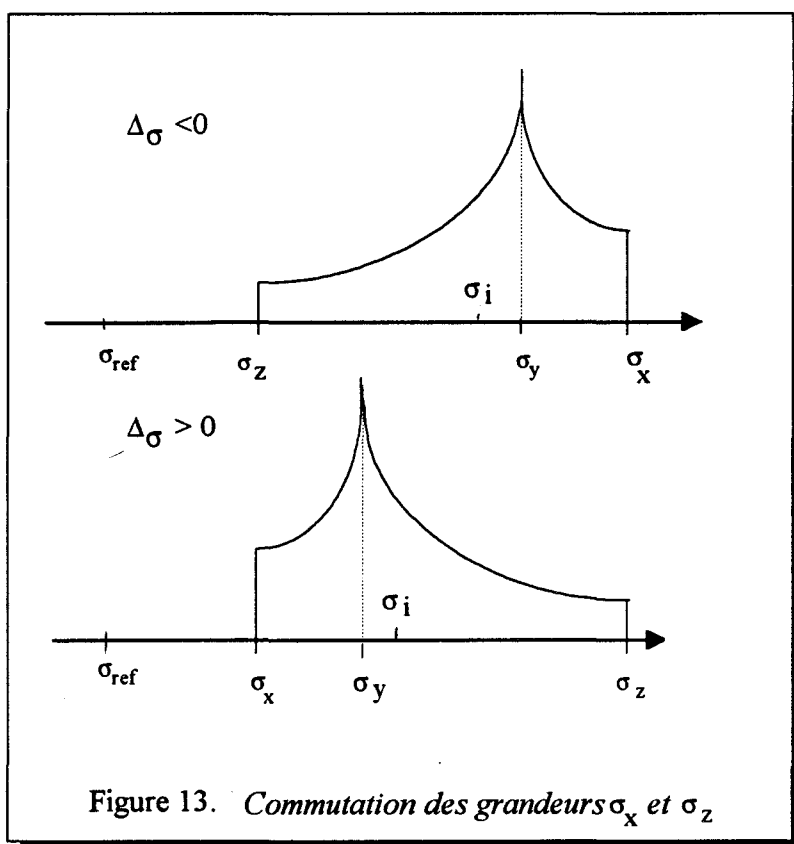
alors que l'Hamiltonien (41) donne une raie à la fréquence

$$\nu\left(0, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{\gamma}{2\pi} \left\{ \sigma_i - \frac{\delta}{2}(\eta\sigma + 1) \right\} H_0 \quad (46-2)$$

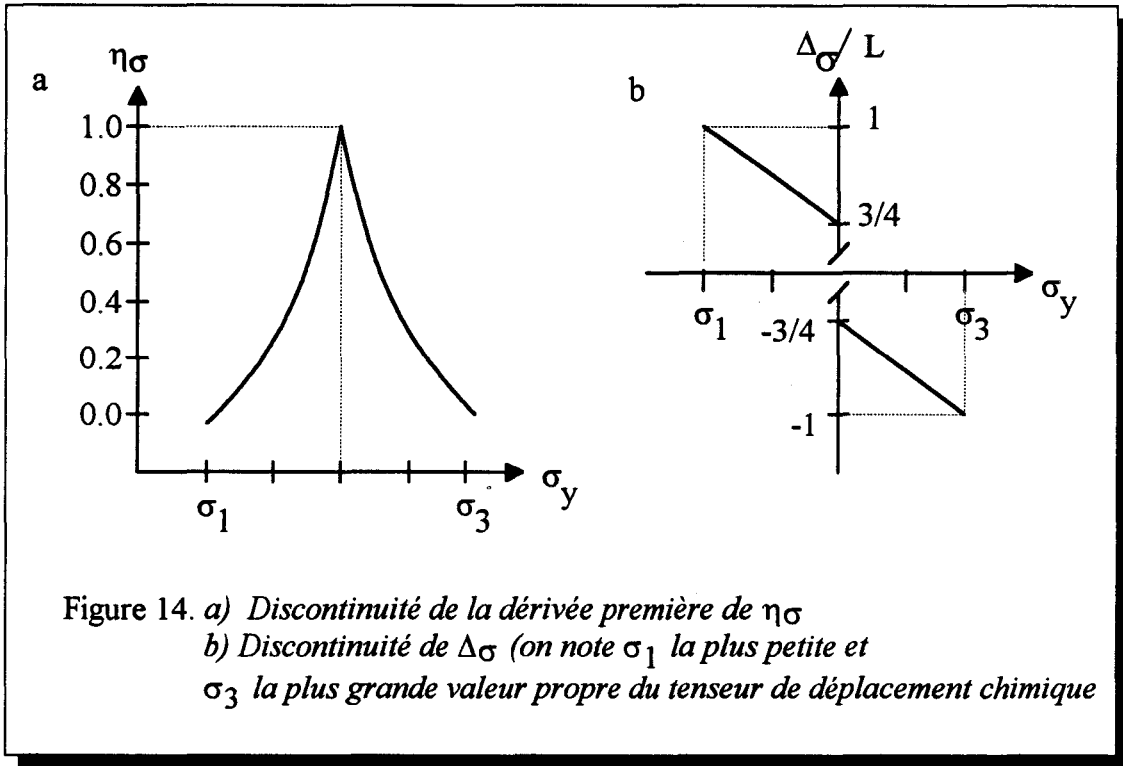
La principale ambiguïté de ce type de convention est inhérente aux valeurs absolues. Celles-ci empêchent d'associer aux grandeurs propres : σ_z , σ_x , une valeur univoque.

Dans ce qui suit nous choisissons une référence suffisamment à gauche pour repérer le déplacement chimique de façon que les trois valeurs propres soient positives. σ_i est le barycentre des trois singularités σ_x , σ_y , σ_z du spectre. Il se trouve donc entre les épaules, plus proche du pic que des extrémités. Ce développement nous permet d'exprimer simplement la convention H: $|\sigma_y - \sigma_i|$ est la plus petite distance, le pic est ainsi associé à σ_y , l'épaule la plus éloignée est associée à σ_z , la dernière épaule à σ_x .

La figure 13 représente l'échange des quantités σ_x et σ_z lorsque σ_y passe de la droite à la gauche du spectre.



La permutation des grandeurs σ_x et σ_z se traduit au niveau des grandeurs $\Delta\sigma$ et $\eta\sigma$ par une discontinuité lorsque le pic décrit un spectre de largeur fixée (lorsque σ_y parcourt le domaine $[\sigma_x, \sigma_z]$) (cf. figure 14).



L'échange des valeurs propres σ_x et σ_z se traduit par une permutation des axes propres du tenseur. Par conséquent les angles $(\alpha_\sigma, \beta_\sigma)$ qui décrivent l'orientation de \vec{H}_O dans le référentiel d'axes propres du tenseur de déplacement chimique subissent également une discontinuité lorsque σ_y parcourt le domaine $[\sigma_x, \sigma_z]$ (figure 15).

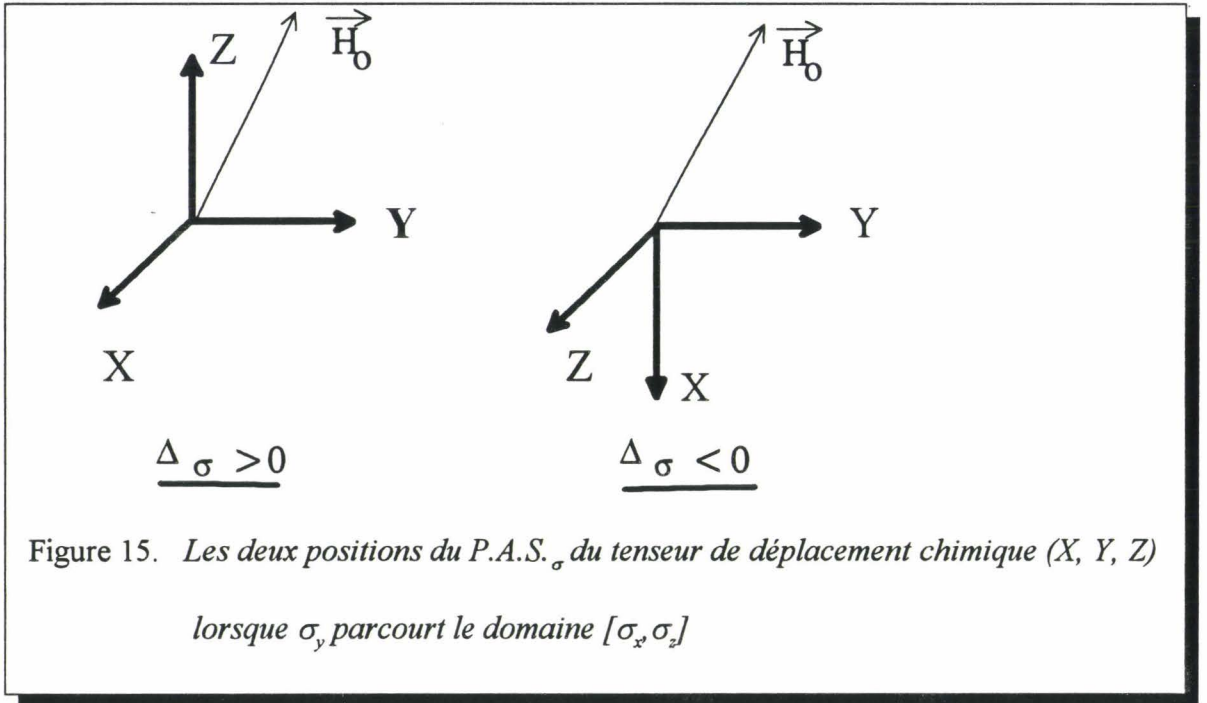


Figure 15. Les deux positions du P.A.S._σ du tenseur de déplacement chimique (X, Y, Z) lorsque σ_y parcourt le domaine [σ_x, σ_z]

Si nous considérons une procédure d'affinement informatique, il est important d'avoir un comportement continu des paramètres affinaibles. L'emploi d'une convention classique de type H peut donc s'avérer inadéquate. Pour parer à cet inconvénient nous avons développé de nouvelles définitions dans une nouvelle convention que nous appelons C (Continue):

$$\tilde{\sigma}_i = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (47)$$

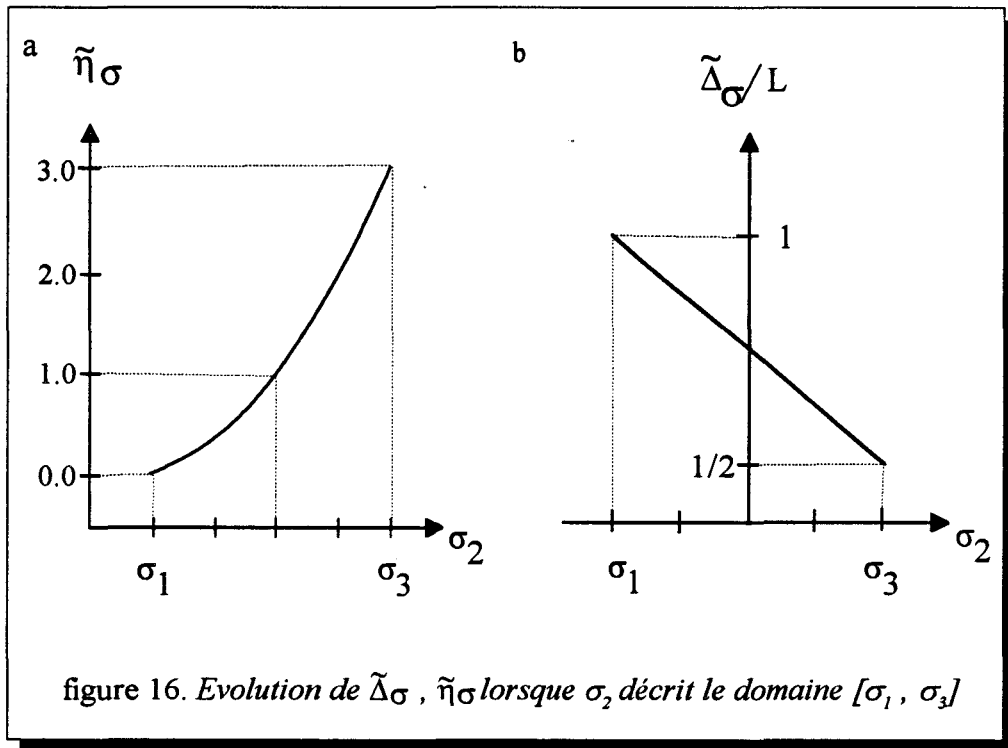
$$\tilde{\eta}_\sigma = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_3 - \tilde{\sigma}_i} \quad (48)$$

$$\tilde{\delta} = \sigma_3 - \tilde{\sigma}_i = \frac{2}{3}\tilde{\Delta}\sigma = \frac{2}{3}\left(\sigma_3 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right) \quad (49)$$

avec la convention C: $\sigma_3 \geq \sigma_2 \geq \sigma_1$

Nous désignerons dorénavant les valeurs propres du tenseur de déplacement chimique par: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ou $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ suivant la convention C ou H. Dans le premier cas elles seront parfaitement déterminées, dans le second il subsistera une éventuelle permutation.

Lorsque σ_2 décrit le domaine $[\sigma_1, \sigma_3]$, $\tilde{\Delta}_\sigma(\sigma_2)$ est alors une droite décroissante de L à $L/2$, tandis que $\tilde{\eta}_\sigma(\sigma_2)$ est une fonction continue croissante de 0 à 3 (cf. figure 16).



Il est très important de préciser les relations de passage entre les conventions C et H:

→ Lorsque $\Delta_\sigma > 0$, les deux conventions sont identiques, les P.A.S. dans chaque convention sont semblables:

$$\tilde{\eta}_\sigma = \eta_\sigma \quad ; \quad \tilde{\Delta}_\sigma = \Delta_\sigma \quad ; \quad \tilde{\sigma}_i = \sigma_i \quad (50)$$

$$(\tilde{\alpha}_\sigma, \tilde{\beta}_\sigma) = (\alpha_\sigma, \beta_\sigma) \quad (51)$$

→ Lorsque que $\Delta_\sigma < 0$, les deux conventions ne sont plus semblables et les P.A.S. dans chaque convention sont différents:

$$\tilde{\eta}_\sigma = \frac{3 - \eta_\sigma}{1 + \eta_\sigma} \quad ; \quad \tilde{\Delta}_\sigma = -\frac{\Delta_\sigma}{2}(\eta + 1) \quad ; \quad \tilde{\sigma}_i = \sigma_i \quad (52)$$

De même les angles polaires définissant \vec{H}_0 dans les deux P.A.S. ne sont plus identiques et sont reliés les uns aux autres par les trois relations:

$$\cos \tilde{\beta}_\sigma = \sin \alpha_\sigma \cos \beta_\sigma \quad (53-1)$$

$$\sin \tilde{\beta}_\sigma \cos \tilde{\alpha}_\sigma = \sin \alpha_\sigma \sin \beta_\sigma \quad (53-2)$$

$$\sin \tilde{\beta}_\sigma \sin \tilde{\alpha}_\sigma = \cos \beta_\sigma \quad (53-3)$$

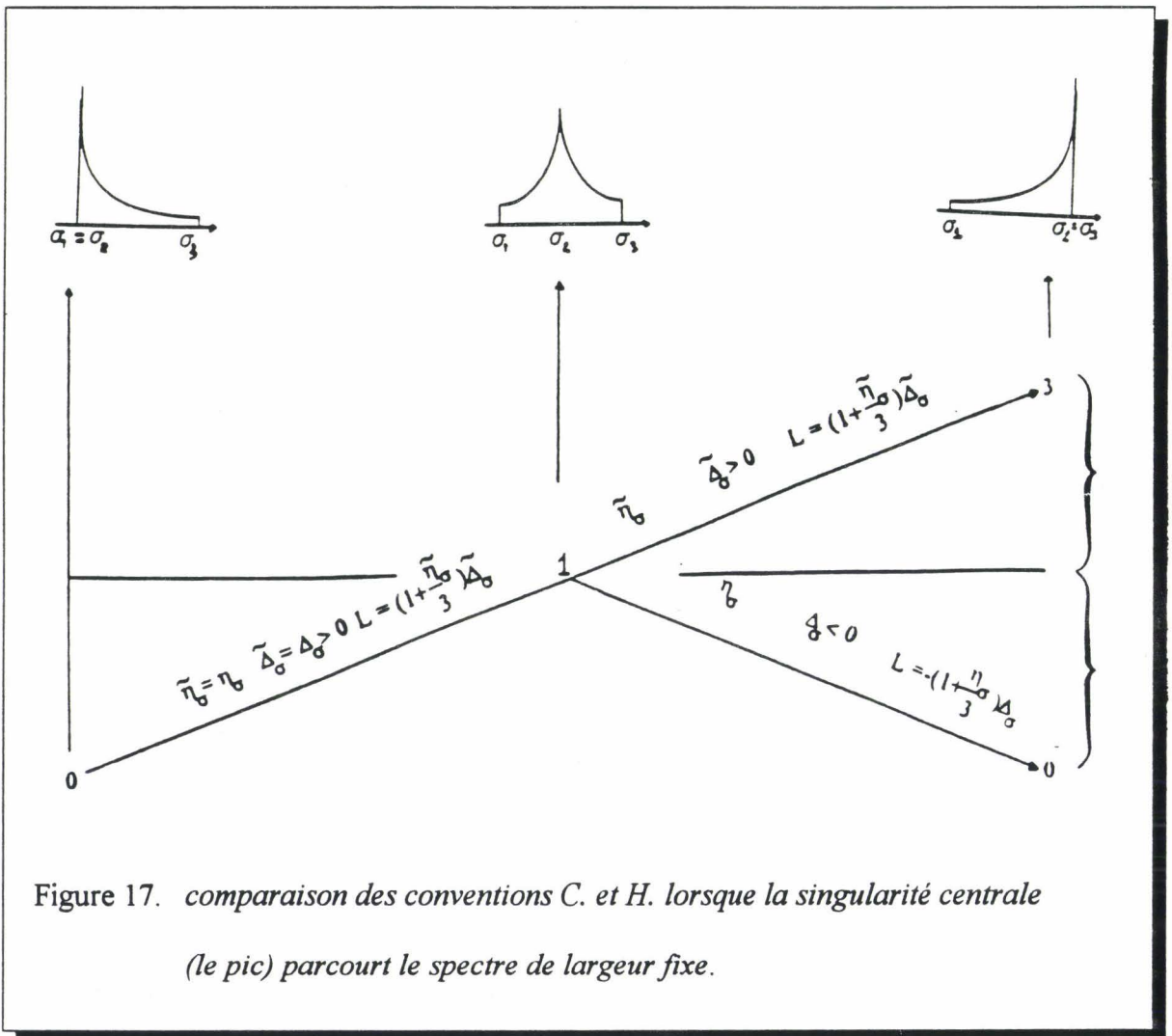


Figure 17. *comparaison des conventions C. et H. lorsque la singularité centrale (le pic) parcourt le spectre de largeur fixe.*

c.Symétries

1.Etude sur monocristal.

Le déplacement de la fréquence de résonance par rapport à la fréquence de Larmor ν_0 d'un monocristal ne subissant que l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique $\nu = \nu_0 - \nu_C$ dépend de l'orientation de \vec{H}_0 dans le référentiel d'axes propres du tenseur de déplacement chimique. Toutes les orientations possibles d'un vecteur sont décrites dans le domaine d'angles polaires: $\alpha_\sigma \times \beta_\sigma = [0,360] \times [0,180]$.

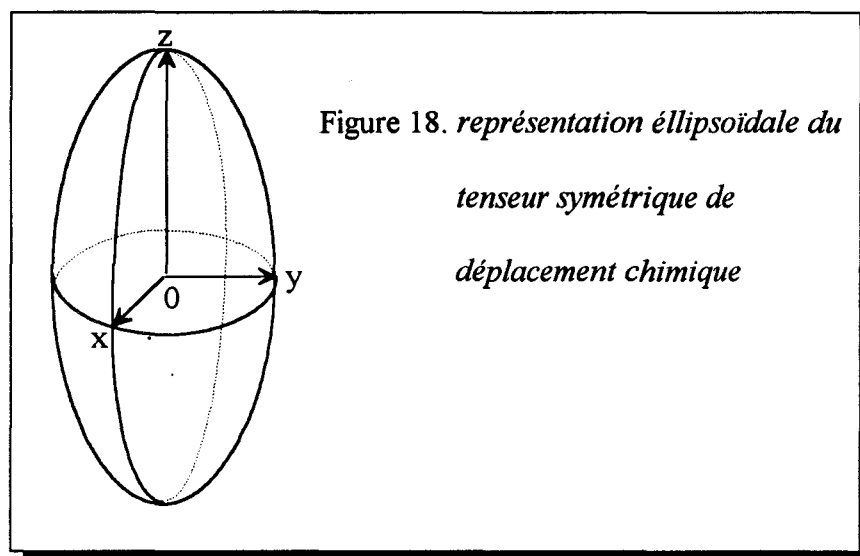
De par la relation (41) nous constatons que

$$\nu(\alpha_\sigma, \beta_\sigma) = \nu(\alpha_\sigma, 180 - \beta_\sigma) = \nu(180 - \alpha_\sigma, \beta_\sigma) = \nu(180 + \alpha_\sigma, \beta_\sigma) \quad (54)$$

Ceci nous permet de réduire le domaine de définition des angles $\alpha_\sigma \times \beta_\sigma$ à $[0,90] \times [0,90]$.

2.Etude sur poudre.

Dans la poudre nous considérons une distribution isotrope de monocristaux. Le spectre obtenu est la somme de toutes les raies déplacées issues de toutes les orientations possibles de \vec{H}_0 dans le système d'axes propres du tenseur de déplacement chimique. Les égalités (54) valables sur monocristaux restent utilisables dans une moyenne de poudre, mais il n'apparaît pas de symétrie supplémentaire. Mathématiquement le moyenne de poudre revient à calculer ν pour $\alpha_\sigma \times \beta_\sigma$ décrivant $[0,90] \times [0,90]$.

Remarque:

La représentation éllipsoïdale du tenseur symétrique de déplacement chimique (cf. annexe I-4) nous permet de figurer simplement la restriction du domaine des angles α_σ , β_σ . Les plans de symétrie (O,x,y) ; (O,x,z) ; (Oy,z) et les axes de symétrie (Ox) ; (Oy) ; (Oz) comme l'inversion nous permettent de restreindre le domaine des angles α_σ , β_σ au huitième d'ellipsoïde (l'Hamiltonien (41) est de symétrie D_{2h}).

3. Interaction Quadripolaire

Depuis les travaux pionniers de Pound [21] et de Dehmelt et Krüger [22], l'interaction du moment nucléaire quadripolaire électrique avec les gradients de champ électrique existant à l'emplacement du noyau, a fait l'objet de nombreuses investigations. Nous nous contenterons d'en donner un aperçu général et de renvoyer le lecteur pour plus de détails à deux importantes monographies [23], [24], traitant de façon beaucoup plus complète les interactions quadripolaires .

a. Définitions

De façon générale l'Hamiltonien quadripolaire se définit comme le produit scalaire du tenseur de moment nucléaire quadripolaire électrique $\bar{\bar{Q}}$ avec le tenseur de gradient de champ électrique $\bar{\bar{V}}$.

$$H_q = \frac{1}{6} \bar{\bar{Q}} \cdot \bar{\bar{V}} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 Q_{ij} V_{ij} \quad (55)$$

Les éléments du premier tenseur $\bar{\bar{Q}}$, sont définis de façon classique par une intégrale sur le volume du noyau de la densité de charge: $\rho(r)$:

$$Q_{ij} = \int_{\text{volume}} \rho(\vec{r}) \cdot (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d\vec{r} \quad (56)$$

Ils s'expriment de façon quantique en termes d'opérateur de spin par:

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left(\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right) \quad (57)$$

Q est le moment quadripolaire électrique du noyau exprimé en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Les éléments du second tenseur $\overline{\overline{V}}$ sont définis comme les dérivées secondes du potentiel électrostatique évaluées au site occupé par le noyau:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial y_j} \quad (58)$$

La relation (58) implique la symétrie du tenseur $\overline{\overline{V}}$: $V_{ij} = V_{ji}$. De plus si on admet que les électrons qui créent le gradient de champ électrique ne pénètrent pas dans le noyau, la loi de poisson $\Delta^2 V = 0$ implique que la trace de ce tenseur soit nulle.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (59)$$

L'Hamiltonien (55) s'écrit donc en unité de fréquence:

$$H_Q = \sum_{i,j=1}^3 \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} V_{ij} \left(\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right) = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \vec{I} \overline{\overline{V}} \vec{I} \quad (60)$$

La similitude entre l'expression (60) et la relation (29) invite à définir le tenseur T^Q de manière identique à la relation (30):

$$T_{jk}^Q = I_k I_j \quad (61)$$

L'opérateur Hamiltonien (55) réécrit en fonction des tenseurs sphériques irréductibles (annexe I-2) prend la forme suivante (cf. relation (24)):

$$H_Q = C^Q \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{lm} T_{l-m}^Q \quad (62)$$

Où
$$C^Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad (63)$$

R_{lm} sont les composantes du tenseur sphérique irréductible qui exprime la dérivée seconde du potentiel électrique à l'emplacement du noyau (annexe I.2).

	tenseur symétrique de trace nulle	
	référentiel quelconque	P.A.S _Q
R_{00}	0	0
R_{10}	0	0
$R_{1\pm 1}$	0	0
R_{20}	$\sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz}$
$R_{2\pm 1}$	$\mp(V_{xz} \pm iV_{yz})$	0
$R_{2\pm 2}$	$\frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})$	$\frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}$

Tableau 3. *expression des composantes sphériques irréductibles du tenseur de gradient de champ électrique en fonction de ses coordonnées cartésiennes.*

T_{lm}^Q sont les composantes sphériques irréductibles associées au tenseur \bar{Q} soit:

$$T_{00}^Q = -\frac{1}{\sqrt{3}} I^2 \quad (64.1)$$

$$T_{10}^Q = -\frac{i}{\sqrt{2}} (I_x I_y - I_y I_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} I_z \quad (64.2)$$

$$T_{1\pm 1}^Q = \mp \frac{I_{\pm}}{2} \quad (64.3)$$

$$T_{20}^Q = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^2 - I^2) \quad (64.4)$$

$$T_{2\pm 1}^Q = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm}) \quad (64.5)$$

$$T_{2\pm 2}^Q = (I_{\pm})^2 \quad (64.6)$$

avec

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y \quad (65)$$

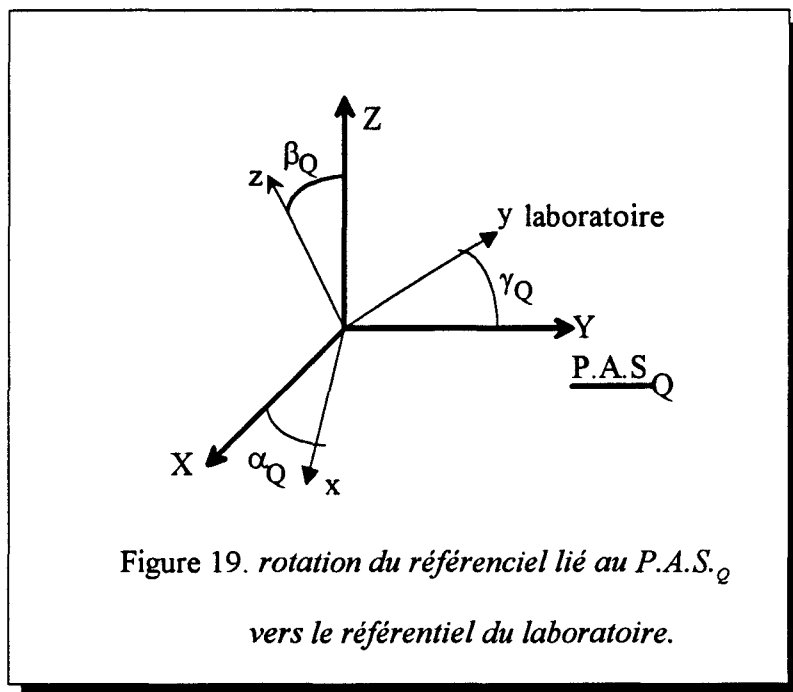
Ainsi lorsque l'on exprime le gradient de champ électrique dans son système d'axes principaux noté P.A.S._Q, l'Hamiltonien (62) prend la forme:

$$\mathbf{H}_Q = C^Q \left\{ \sum_{p=-2}^2 (-1)^p \left[v_{20}^{\text{pas}} D_{0p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) + v_{2\pm 2}^{\text{pas}} \left(D_{-2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) + D_{2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) \right) \right] T_{2-p}^Q \right\} \quad (66)$$

$D_{lm}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q)$ sont les matrices de Wigner définies par les angles $\Omega_{\text{PL}}^Q = (\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$,

associées à la rotation du P.A.S._Q vers le référentiel du laboratoire.

v_{lm}^{pas} sont les composantes du tenseur de gradient de champ électrique exprimées dans le P.A.S._Q.



La correction des niveaux d'énergie Zeeman par l'Hamiltonien quadripolaire est, au premier ordre de la théorie de perturbation stationnaire, donnée par la relation (17):

$$E_m^1 = \langle m | \mathbf{H}_Q | m \rangle$$

Cette correction ne prend en compte que les éléments diagonaux de la représentation

matricielle de l'Hamiltonien quadripolaire. On associe à ces éléments un Hamiltonien qualifié de séculaire:

$$\mathbf{H}_Q^1 = \mathbf{H}_Q^{\text{sec}} = C^Q \left[v_{20}^{\text{pas}} D_{0p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) + v_{2\pm 2}^{\text{pas}} \left(D_{-2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) + D_{2p}^2(\Omega_{\text{PL}}^Q) \right) \right] T_{20}^Q \quad (67)$$

A partir des trois valeurs propres V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} du tenseur de gradient de champ électrique, et en utilisant (59), on définit les deux quantités qui sont communément utilisées pour caractériser cette interaction:

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad ; \quad \text{eq} = V_{zz} \quad (68)$$

On associe à ces définitions l'expression cartésienne de l'équation (67):

$$\mathbf{H}_Q^{\text{sec}} = C^Q \cdot \frac{\text{eq}}{6} \left\{ 3 \cos^2 \beta_Q - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta_Q \cos 2\alpha_Q \right\} (3I_Z^2 - I^2) \quad (69)$$

(α_Q, β_Q) sont deux des trois angles définis précédemment. Ils décrivent par ailleurs les coordonnées polaires de \vec{H}_O dans le référentiel d'axes propres du tenseur de gradient de champ électrique.

La convention $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ ² qui est imposée aux définitions (68) borne η_Q entre 0 et 1. Comme pour l'interaction de déplacement chimique, il existe plusieurs définitions associées à η_Q et les valeurs propres définissent plusieurs conventions. Cette discussion est reportée au paragraphe 2.

² cette convention est en particulier employée par U. Haerberlen [17], H.W. Spiess [25]

La correction $\nu_Q^1(m-1, m)$ de la fréquence de transition ν_0 des niveaux d'énergie $m-1 \rightarrow m$ est:

$$\begin{aligned} \nu_Q^1(m-1, m) &= \langle m-1 | \mathbf{H}_Q | m-1 \rangle - \langle m | \mathbf{H}_Q | m \rangle \\ &= C_Q \frac{eq}{2} \left\{ 3 \cos^2 \beta_Q - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta_Q \cos 2\alpha_Q \right\} (1-2m) \end{aligned} \quad (70).$$

On remarque qu'au premier ordre la fréquence de transition des niveaux d'énergies $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ ne subit pas de perturbations: $\nu_Q^1(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = 0$. Il convient donc de développer, particulièrement pour cette transition centrale, le calcul au second ordre.

La correction au second ordre du niveaux d'énergie Zeeman m est alors:

$$E_m^2 = \sum_{p \neq m} \frac{1}{E_m^0 - E_p^0} \left| \langle p | \mathbf{H}_Q | m \rangle \right|^2 \quad (71).$$

La correction au second ordre $\nu_Q^2(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la fréquence de la transition centrale est:

$$\nu_Q^2(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \mathbf{H}_Q \right| \frac{1}{2} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{2} \left| \mathbf{H}_Q \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{a}{144} (A \sin^4 \beta_Q + B \sin^2 \beta_Q + 4\eta_Q^2) \quad (72)$$

avec:
$$a = (3C_Q eq)^2 \frac{[I(I+1)-3/4]}{\nu_0} \quad (73.1)$$

$$A = 9(3 - \eta_Q \cos 2\alpha_Q)^2 \quad (73.2)$$

$$B = -12(6 + \eta_Q^2 - 5\eta_Q \cos 2\alpha_Q) \quad (73.3)$$

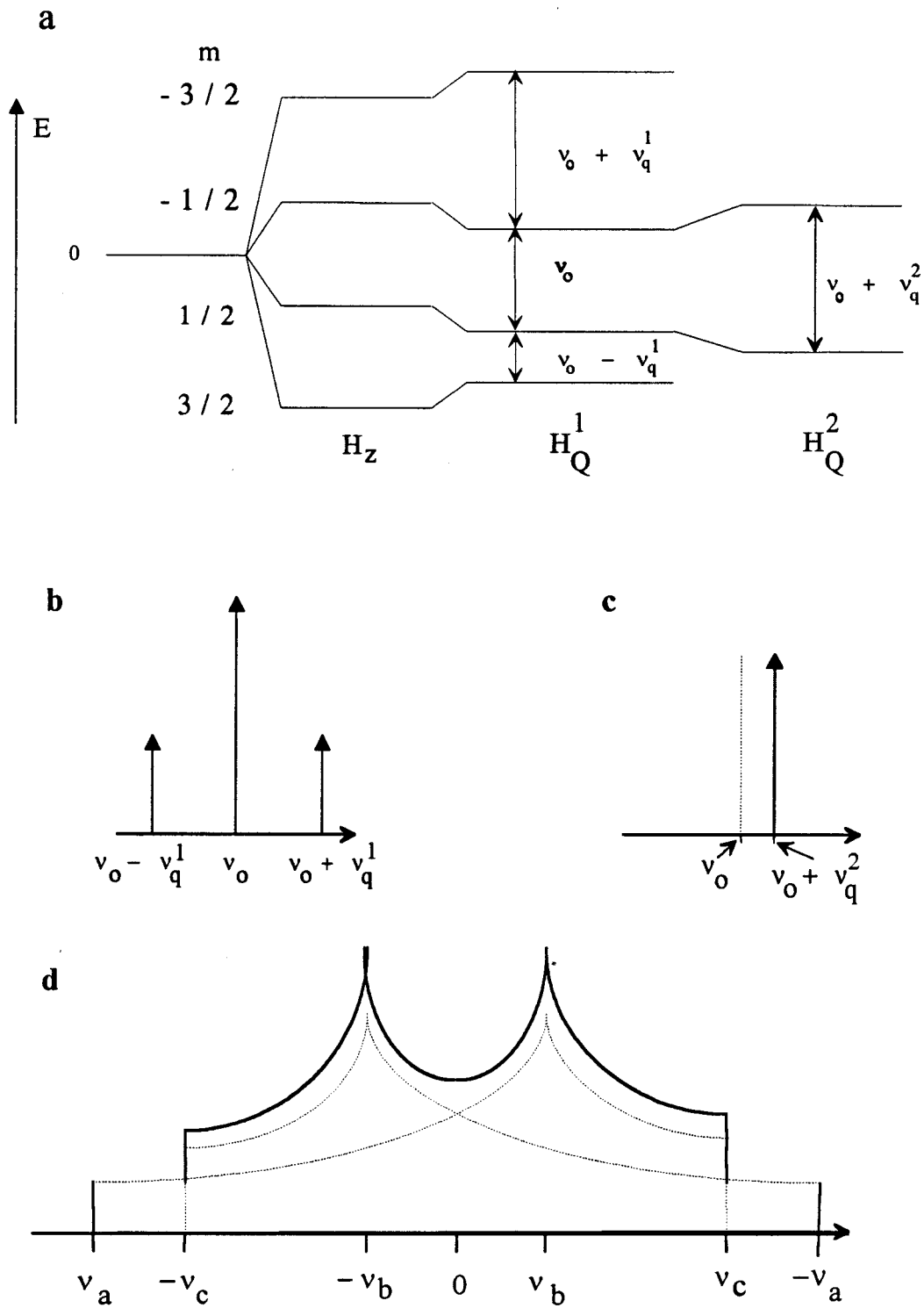


Figure 20.

(a) Niveaux d'énergie d'un spin 3/2 perturbés par l'Hamiltonien quadripolaire au premier ordre pour les transitions satellites et au second ordre pour la transition centrale; (b) réponse fréquentielle d'une assemblée de spins 3/2 d'un échantillon monocristallin à une perturbation au premier ordre, (c) au second ordre pour la transition centrale, (d) réponse fréquentielle à une perturbation au premier ordre d'un échantillon de poudre.

Les quantités η_Q et C^Q peuvent être théoriquement calculées par la détermination des distances $(\nu_a; -\nu_a) = |1 - 2m|3C^Q_{eq}$ et $(\nu_c; -\nu_c) = |1 - 2m|3C^Q_{eq} \frac{1-\eta_Q}{2}$.

La figure 20-a indique que l'interaction quadripolaire, dès le premier ordre pour les transitions satellites, ou à partir du second ordre pour la transition centrale, induit un déplacement de la fréquence de résonance. Contrairement à l'interaction de déplacement chimique au premier ordre, l'interaction quadripolaire lève la dégénérescence du nombre quantique magnétique m . Il y a autant de raies de résonance que de sauts d'énergie satisfaisant $\Delta m = \pm 1$. Le déplacement ν_q^1 ou ν_q^2 dépend de l'orientation de l'échantillon dans le laboratoire (angle α_Q et β_Q). La considération de plusieurs orientations différentes du cristal dans le laboratoire nous permet d'obtenir les paramètres quadripolaire (figure 20-b, 20-c) [26]. Face à un échantillon de poudre, c'est la considération de la forme de raie d'une paire de transitions satellites (figure 20-d) ou de la transition centrale (figure 21) qui informe des paramètres quadripolaires.

On peut remarquer que la forme de raie d'une paire de transitions satellites d'un échantillon de poudre est obtenue par la composition de la forme classique de raie correspondant à l'interaction de déplacement chimique (figures 12 et 13) avec l'image par un miroir placé en 0 de cette même raie.

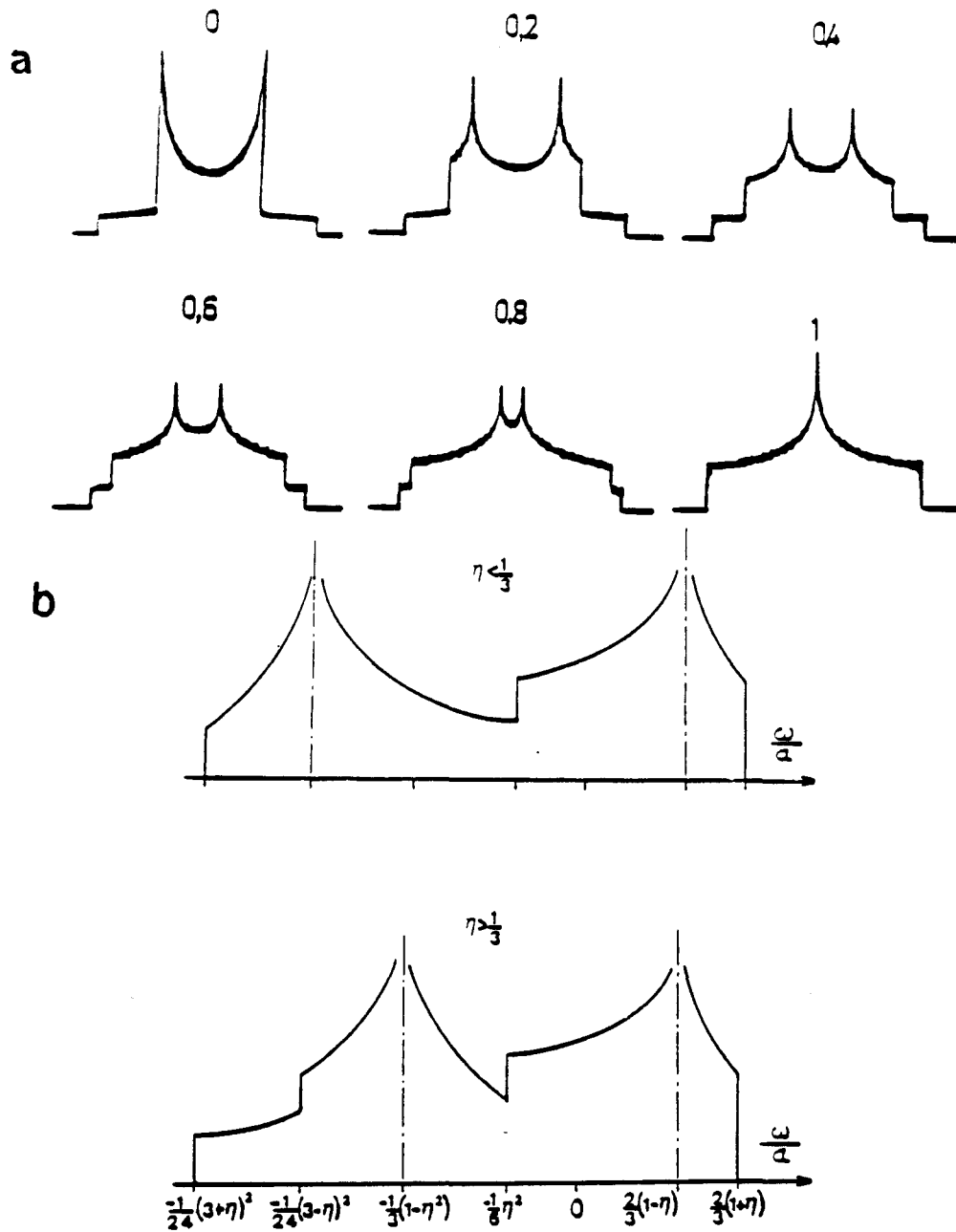


Figure 21. a) spectres de poudre théoriques des transitions satellites pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie η_Q
 b) spectre de poudre théorique de la raie centrale.

$$a = \frac{(3C^Q_{eq})^2}{6\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right)$$

b. Conventions.

La convention précédente $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ est l'analogie pour l'interaction quadripolaire de la convention dite H introduite à propos de l'interaction de déplacement chimique. Cette convention de même que les définitions (68) ne sont pas uniques (cf. [28]). On peut mentionner celle introduite par C. Dean [27]:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (74)$$

$$eq = V_{zz} \quad ; \quad \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (75)$$

La condition (74) restreint η_Q à $[0,1]$. Les valeurs absolues utilisées pour ordonner les valeurs propres du tenseur de gradient de champ électrique introduisent des indéterminations précédemment dénoncées (paragraphe C-2-b). A la vue des spectres des figures 20 et 21, la question qui se pose ici est de déterminer si une nouvelle convention de type C:

$$V_1 \leq V_2 \leq V_3 \quad (76)$$

$$0 < eq = V_3 \quad ; \quad 0 < \tilde{\eta}_Q = \frac{V_2 - V_1}{V_3} < 3 \quad (77)$$

est nécessaire pour un spectre de poudre?

La convention (77) impose à $\tilde{\eta}_Q$ de prendre des valeurs dans le domaine: $[0,3]$.

Le spectre de poudre d'une paire de transitions satellites qui, par essence au premier ordre, est symétrique ne dépend pas du signe de eq. De même, au second ordre $\nu_Q^2(m, m-1)$ est indépendant du signe de eq.

Cette propriété permet d'utiliser une convention C: $V_1 \leq V_2 \leq V_3$ avec un domaine de variation de $\tilde{\eta}_Q$ classique: $[0,1]$:

Pour démontrer ceci on se place initialement dans la convention C. Tant que $\tilde{\eta}_Q$ reste inférieur à 1, nous sommes dans les conditions recherchées. Dès que $\tilde{\eta}_Q$ devient supérieur à 1 on se ramène à une convention de type H par les relations de passage (52-53). Comme le signe de eq n'intervient pas sur un spectre de poudre, on peut se ramener à une convention C:

$$\begin{array}{c} (\tilde{e}\tilde{q}, \tilde{\eta}_Q)^C \\ \tilde{e}\tilde{q} > 0 \\ 3 > \tilde{\eta}_Q > 1 \end{array} = \underbrace{(-eq, \eta_Q)^H}_{eq > 0} = \underbrace{(eq, \eta_Q)^H}_{1 > \eta_Q > 0} \equiv (eq, \eta_Q)^C$$

Ainsi, que l'interaction quadripolaire soit considérée au premier ou au second ordre, il est possible de décrire continûment toutes les formes de raie possibles d'un spectre de poudre en utilisant la convention $V_1 \leq V_2 \leq V_3$ et en restreignant $\tilde{\eta}_Q$ au domaine $[0,1]$. Ceci ne serait pas possible avec un monocristal.

Il faut cependant noter que la restriction du domaine de variation de $\tilde{\eta}_Q$ de $[0,3]$ à $[0,1]$ (issue de la non caractérisation du signe de eq) se réalise au prix d'une dégénérescence d'ordre deux du tenseur de gradient de champ électrique. Nous illustrerons ceci sur un exemple numérique:

Si à un spectre on associe un paramètre d'asymétrie de $1/3$ et une valeur $eq=30$, il est en fait caractérisé soit:

par le couple $(30, 1/3) \Leftrightarrow (V_1=-10, V_2=-20, V_3=30)$

ou par le couple $(-30, 1/3) \Leftrightarrow (V_1=-30, V_2=10, V_3=20)$.

au même spectre, on peut donc associer deux tenseurs (cf. figure 22)

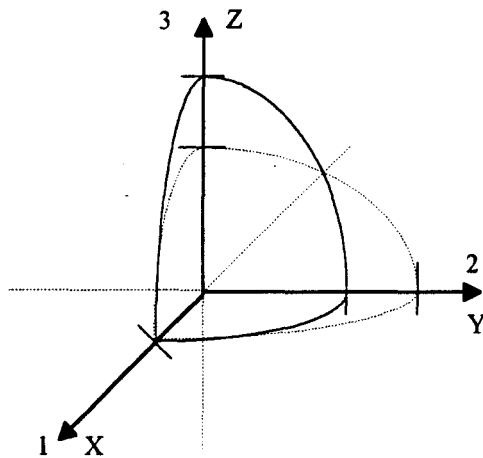


Figure 22: *Orientation relative des deux tenseurs de gradient de champ électrique indiscernables dans une expérience sur poudre. (nous n'avons représenté ici que 1/8 de l'ellipsoïde représentatif de chaque tenseur).*

c.Symétries:

La correction de la fréquence de résonance de chaque transition dépend de l'orientation de \vec{H}_0 dans le référentiel d'axes propres du tenseur de gradient de champ électrique et suit les propriétés de symétries (54).

$$\nu_q^i(\alpha_Q, \beta_Q) = \nu_q^i(\alpha_Q, 180 - \beta_Q) = \nu_q^i(180 - \alpha_Q, \beta_Q) = \nu_q^i(180 + \alpha_Q, \beta_Q) \quad (78)$$

pour $i = 1$ ou 2

Ceci permet de réduire le domaine de définition des angles $\alpha_Q \times \beta_Q$ à $[0, 90] \times [0, 90]$ et autorise lors du calcul d'une moyenne de poudre à se limiter à toutes les orientations de cet espace.

Ces résultats, identiques à ceux précédemment obtenus pour l'interaction de déplacement chimique, résultent des propriétés de symétrie du tenseur de gradient de champ électrique. La relation (78), valable au premier comme au second ordre, est une conséquence de cette même symétrie.

4.Interaction Quadripolaire Et Déplacement Chimique.

Dans les expériences sur poudre, lorsque que le spectroscopiste est amené à analyser un noyau soumis simultanément aux interactions de déplacement chimique et quadripolaire, il est courant de négliger l'une de celles-ci. C'est généralement le déplacement chimique dans le cas des transitions satellites (ex. 2D) ou parfois le quadripolaire pour les transitions centrales. En réalité, très souvent de telles simplifications ne peuvent avoir lieu et les deux interactions doivent être traitées en même temps. Seules quelques études ont été réalisées en ce sens, avec

en général l'hypothèse de l'identité du P.A.S._σ de déplacement chimique et du P.A.S._Q de gradient de champ électrique. Bien que dès 1963 S.D. Gornostansky et C.V. Stager [29], [30] atteignent, par l'analyse d'un échantillon monocristallin, l'orientation des P.A.S._σ et P.A.S._Q par rapport au réseau cristallographique, ce n'est qu'à partir de 1989 que de telles investigations sont entreprises sur des spectres de poudre [31], [32], [33]. Toutefois l'information obtenue n'est que l'orientation relative des P.A.S.: on perd l'information sur l'orientation des vecteurs propres par rapport au réseau.

a. Définitions.

1. Hypothèse des tenseurs alignés

L'hamiltonien associé à l'interaction de déplacement chimique et celui associé à l'interaction quadripolaire au premier ordre sont donnés par les relations (41) et (69). L'identité des systèmes d'axes principaux des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique se traduit par l'identité des angles d'Euler ($\alpha_\sigma, \beta_\sigma, \gamma_\sigma$) et ($\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$). La prise en compte simultanée des deux interactions s'exprime mathématiquement par la somme $H_{\text{cs}} + H_Q$. Ainsi, au premier ordre, en ne prenant en compte que la partie séculaire, la correction de la fréquence de résonance ν_0 est obtenue par la somme des relations (41) et (69).

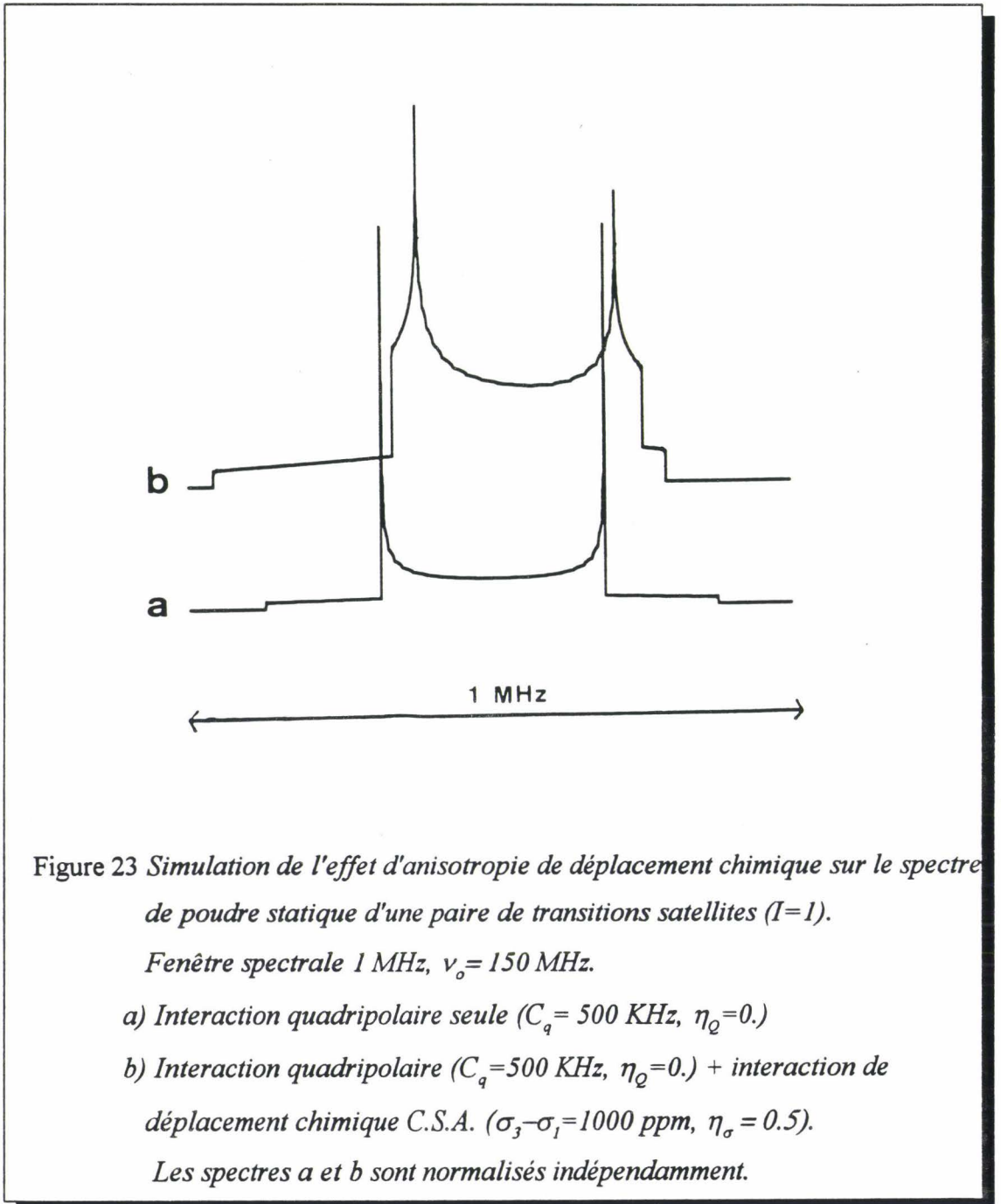
$$\nu_{m,m-1} = \gamma H_0 \sigma_i + \Delta_{Q\sigma} \left\{ 3 \cos^2 \beta - 1 - \eta_{Q\sigma} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right\} \quad (79).$$

$$\text{avec} \quad \Delta_{Q\sigma} = \left(\Delta_\sigma H_0 + \frac{C^Q_{\text{eq}}(2m-1)}{2} \right) \quad (80).$$

$$\eta_{Q\sigma} = \frac{1}{\Delta_{Q\sigma}} \left(\eta_\sigma \Delta_\sigma H_0 + \frac{\eta_Q C^Q_{\text{eq}}(2m-1)}{2} \right) \quad (81).$$

Si $0 \leq \eta_\sigma \leq a$ et $0 \leq \eta_Q \leq b$ alors $0 \leq \eta_{Q\sigma} \leq a + b$

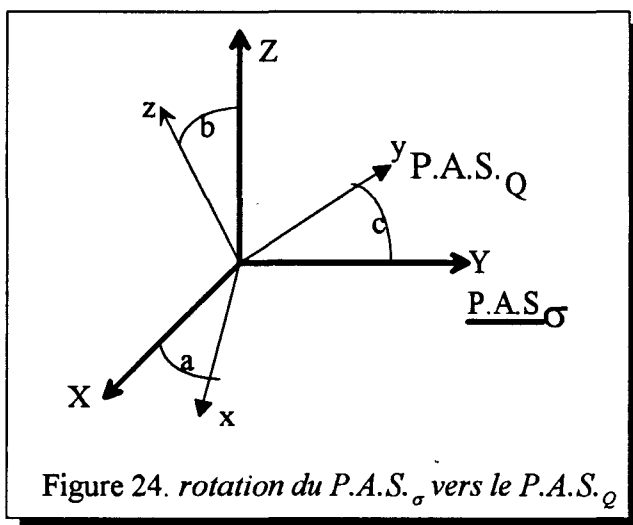
La relation (79) est formellement identique aux précédentes relations (41) et (69). Ceci permet d'affirmer que le domaine parcouru par les angles α , β lors du calcul d'un spectre de poudre peut être restreint à $[0,90] \times [0,90]$. Cependant en raison de la dépendance en m des grandeurs $\Delta_{Q\sigma}$ et $\eta_{Q\sigma}$, le spectre perd sa symétrie (cf. figure 23).



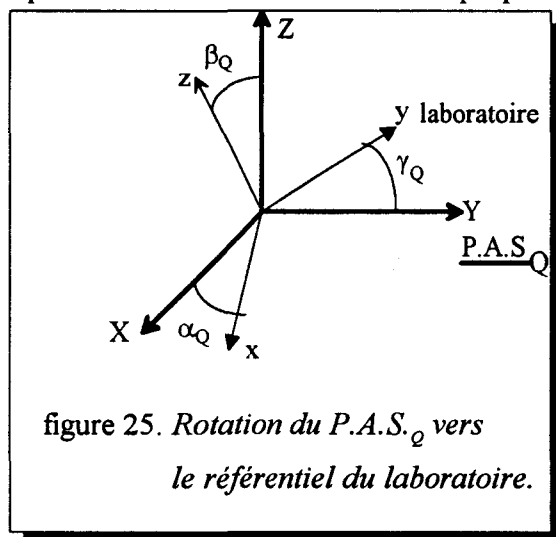
2. Hypothèse des tenseurs non alignés.

En général l'hypothèse de l'identité des P.A.S. du gradient de champ électrique et de déplacement chimique n'est pas satisfaite comme on le verra dans les chapitres III et IV. Il devient alors nécessaire de considérer l'orientation relative de ces P.A.S..

Nous définissons par (a,b,c) les angles d'Euler qui effectuent la rotation du P.A.S._σ du tenseur de déplacement chimique vers le P.A.S._Q du gradient de champ électrique.



Le tenseur de déplacement chimique, exprimé dans le référentiel du laboratoire doit maintenant d'abord être exprimé dans le référentiel d'axes propres du gradient de champ électrique.



$$\sigma_{lm}^{\text{lab}} = \sum_{m'=-1}^1 \sigma_{lm'}^{\text{pasq}} D_{m'/m}^2(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \quad (82)$$

Puis les composantes de ce tenseur de déplacement chimique, exprimées dans le P.A.S._Q de gradient de champ électrique, seront exprimées en fonction de leurs composantes dans le P.A.S._σ du tenseur de déplacement chimique (cf. figure 24.)

$$\sigma_{lm'}^{\text{pasQ}} = \sum_{m''=-1}^1 \sigma_{lm''}^{\text{pas}\sigma} D_{m''m'}^2(a, b, c) \quad (83)$$

L'Hamiltonien de déplacement chimique est obtenu par combinaison des relations(37), (82), (83). Sa partie séculaire s'exprime explicitement:

$$\begin{aligned} H_{\text{CSA}}^{\text{sec}} = & \gamma \left\{ \tilde{\sigma}_{\text{iso}} + \frac{2\tilde{\Delta}\sigma}{3} \left[\frac{3}{2} \left[\sin b \sin \beta_Q \cos(c + \alpha_Q) - \cos b \cos \beta_Q \right]^2 - \frac{1}{2} \right. \right. \\ & - \frac{\tilde{\eta}\sigma}{4} \left[\left[\cos 2a \cos 2(c + \alpha_Q) (1 + \cos^2 b) - 2 \sin 2a \sin 2(c + \alpha_Q) \cos b \right] \sin^2 \beta_Q \right. \\ & + 2 \left[\cos 2a \cos(c + \alpha_Q) \cos b - \sin 2a \sin(c + \alpha_Q) \right] \sin b \sin 2\beta_Q \\ & \left. \left. \left. + \sin^2 b \cos 2a (3 \cos^2 \beta_Q - 1) \right] \right] \right\} I_z H_0 \quad (84) \end{aligned}$$

Il devient alors possible d'exprimer la correction du niveau d'énergie Zeeman apportée par l'interaction Quadripolaire au premier ordre, combinée à l'interaction de déplacement chimique:

$$v = \langle m-1 | H_Z + H_Q^{\text{sec}} + H_{\text{CSA}}^{\text{sec}} | m-1 \rangle - \langle m | H_Z + H_Q^{\text{sec}} + H_{\text{CSA}}^{\text{sec}} | m \rangle$$

soit:

$$\begin{aligned}
 v = v_0(1 - \sigma_{\text{iso}}) - \frac{2v_0 \tilde{\Delta}\sigma}{3} & \left\{ \frac{3}{2} \left[\sin b \sin \beta_Q \cos(c + \alpha_Q) - \cos b \cos \beta_Q \right]^2 - \frac{1}{2} \right. \\
 & - \frac{\tilde{\eta}\sigma}{4} \left[\left[\cos 2a \cos 2(c + \alpha_Q) (1 + \cos^2 b) - 2 \sin 2a \sin 2(c + \alpha_Q) \cos b \right] \sin^2 \beta_Q \right. \\
 & + 2 \left[\cos 2a \cos(c + \alpha_Q) \cos b - \sin 2a \sin(c + \alpha_Q) \right] \sin b \sin 2\beta_Q \\
 & \left. \left. + \sin^2 b \cos 2a (3 \cos^2 \beta_Q - 1) \right] \right\} \\
 & + \frac{C^{\text{Qeq}}}{4} (1 - 2m) \left\{ 3 \cos^2 \beta_Q - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta_Q \cos 2\alpha_Q \right\} \quad (85)
 \end{aligned}$$

b. Conventions.

La convention employée ici est celle nommée C.

Pour le déplacement chimique: $\sigma_3 \geq \sigma_2 \geq \sigma_1$

$$\tilde{\sigma}_i = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (86.1)$$

$$\tilde{\eta}\sigma = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_3 - \tilde{\sigma}_i} \quad (86.2)$$

$$\tilde{\delta} = \sigma_3 - \tilde{\sigma}_i = \frac{2}{3} \tilde{\Delta}\sigma = \frac{2}{3} \left(\sigma_3 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \quad (86.3)$$

Pour l'interaction quadripolaire: $V_3 \geq V_2 \geq V_1$

$$\tilde{\eta}_Q = \frac{V_2 - V_1}{V_3} = \eta_Q \quad (\tilde{\eta}_Q \text{ restreint à } [0,1]) \quad (87.1)$$

$$e\tilde{q} = V_3 = e q \quad (87.2)$$

Lorsque $\tilde{\eta}_\sigma > 1$, la convention C. n'est plus assimilable à la convention H. Les P.A.S. ne sont plus les mêmes, et explicitement les angles d'Euler entre le P.A.S._Q et le P.A.S._σ ne sont pas identiques d'une convention à l'autre.

Nous avons précédemment donné les relations de passage pour $\tilde{\sigma}, \tilde{\Delta}_\sigma, \tilde{\eta}_\sigma$ lorsque $\tilde{\eta}_\sigma > 1$ c.a.d. lorsque $\Delta_\sigma < 0$ (relations (52), (53)).

Nous allons maintenant énoncer les relations de passages associées aux angles d'Euler entre les P.A.S..

Soit $(\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c})$ les angles d'Euler entre le P.A.S._Q et le P.A.S._σ dans la convention C, (a, b, c) sont les mêmes angles dans la convention H.

Pour $\tilde{\eta}_\sigma < 1$, c'est à dire pour $\Delta_\sigma > 0$.

$$(a, b, c) \equiv (\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}). \quad (88)$$

Pour $\tilde{\eta}_\sigma > 1$, identiquement pour $\Delta_\sigma < 0$.

Nous obtenons les relations symétriques:

$$\cos \tilde{b} = u = u = -u = -u \quad (89.1) \quad \text{avec} \quad u = \cos a \sin b \quad (90.1)$$

$$\sin \tilde{b} \sin \tilde{a} = v = -v = -v = v \quad (89.2) \quad v = \sin a \sin b \quad (90.2)$$

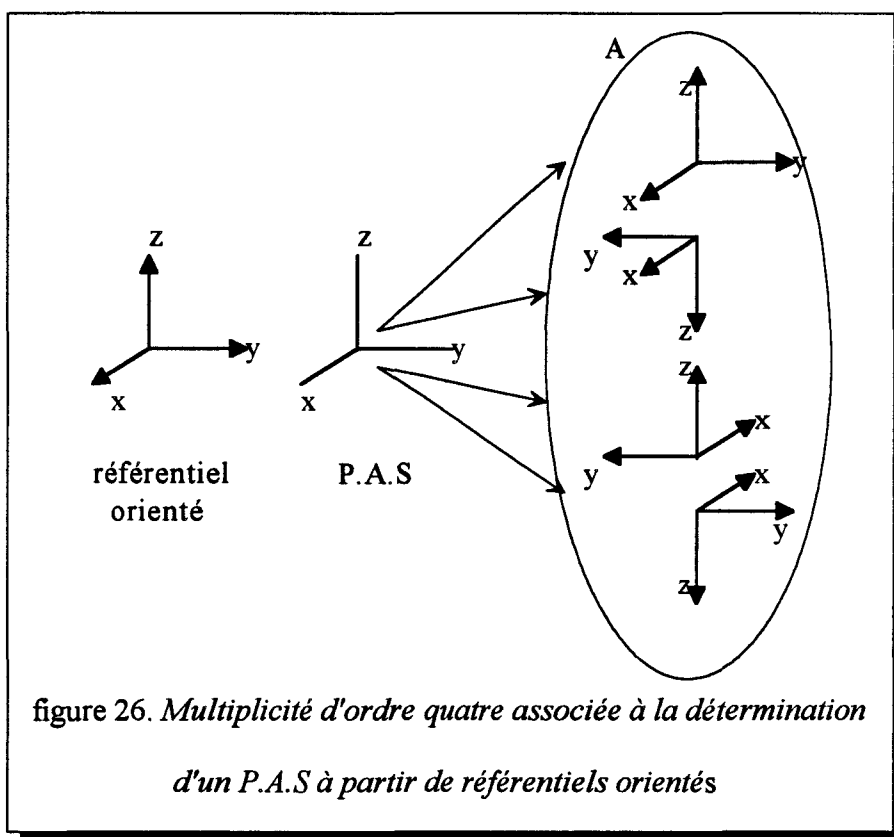
$$\sin \tilde{b} \cos \tilde{a} = -t = t = -t = t \quad (89.3) \quad t = \cos b \quad (90.3)$$

$$\sin \tilde{b} \sin \tilde{c} = x = x = -x = -x \quad (89.4) \quad x = -\cos a \cos b \sin c - \sin a \cos c \quad (90.4)$$

$$\sin \tilde{b} \cos \tilde{c} = y = y = -y = -y \quad (89.5) \quad y = \cos a \cos b \cos c - \sin a \sin c \quad (90.5)$$

Les angles d'Euler entre les P.A.S. sont définis par le biais des matrices de Wigner. Or celles-ci sont associées à la description de rotations d'un référentiel par rapport à un autre. Il est important de remarquer que les P.A.S. ne sont pas en réalité des référentiels à part entière: il n'y a pas de sens associé aux directions propres. Ainsi, la description, avec les angles d'Euler

du P.A.S. d'un tenseur symétrique par rapport à un référentiel orienté, peut être réalisée avec quatre ensembles d'angles d'Euler cf. figure 26.



Cette multiplicité d'ordre quatre se retrouve dans les relations (89). Il est à noter que cette multiplicité est plus exactement d'ordre seize puisque l'on repère un P.A.S. par rapport à un autre P.A.S., et non par rapport à un référentiel.

c. Symétries

L'étude de la fréquence de résonance d'un monocristal (relation 85.) permet de mettre en évidence seize ensembles équivalents constitués des angles polaires (α_Q, β_Q) définissant l'orientation du champ magnétique \vec{H}_0 dans le P.A.S._Q et des angles d'Euler (a, b, c) exprimant l'orientation du P.A.S._Q par rapport au P.A.S._σ.

$$\begin{array}{cccc}
 (1) & (2) & (3) & (4) \\
 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 360-a \\ 180-b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180-a \\ 180-b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180+a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} \\
 \\
 (5) & (6) & (7) & (8) \\
 = \begin{pmatrix} a \\ 180-b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 360-a \\ b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180-a \\ b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180+a \\ 180-b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} \\
 \\
 (9) & (10) & (11) & (12) \\
 = \begin{pmatrix} a \\ 180-b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 360-a \\ b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180-a \\ b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180+a \\ 180-b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} \\
 \\
 (13) & (14) & (15) & (16) \\
 = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 360-a \\ 180-b \\ c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180-a \\ 180-b \\ c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 180+a \\ b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{pmatrix} \quad (91.1)
 \end{array}$$

Dans ces relations, chaque ligne correspond à une orientation fixe du monocristal.

$$\begin{array}{cccc}
 (1) & (13) & (8) & (12) \\
 \left(\begin{array}{c} a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} a \\ b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180+a \\ 180-b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180+a \\ 180-b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) \\
 (2) & (14) & (7) & (11) \\
 \\
 = \left(\begin{array}{c} 360-a \\ 180-b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 360-a \\ 180-b \\ c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) \\
 (3) & (15) & (6) & (10) \\
 \\
 = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ 180-b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ 180-b \\ c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 360-a \\ b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 360-a \\ b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) \\
 (4) & (16) & (5) & (9) \\
 \\
 = \left(\begin{array}{c} 180+a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180+a \\ b \\ 180+c \\ \alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} a \\ 180-b \\ 180-c \\ -\alpha_Q \\ \beta_Q \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} a \\ 180-b \\ 360-c \\ -\alpha_Q \\ 180-\beta_Q \end{array} \right)
 \end{array} \tag{91.2}$$

Dans ces relations les quatre éléments de chaque ligne correspondent à différentes orientations des deux P.A.S., physiquement indiscernables; (l'origine mathématique de cette dégénérescence est liée à l'utilisation des angles d'Euler (qui sont définis à partir de référentiels orientés) pour repérer des P.A.S. qui n'ont pas de sens propres.

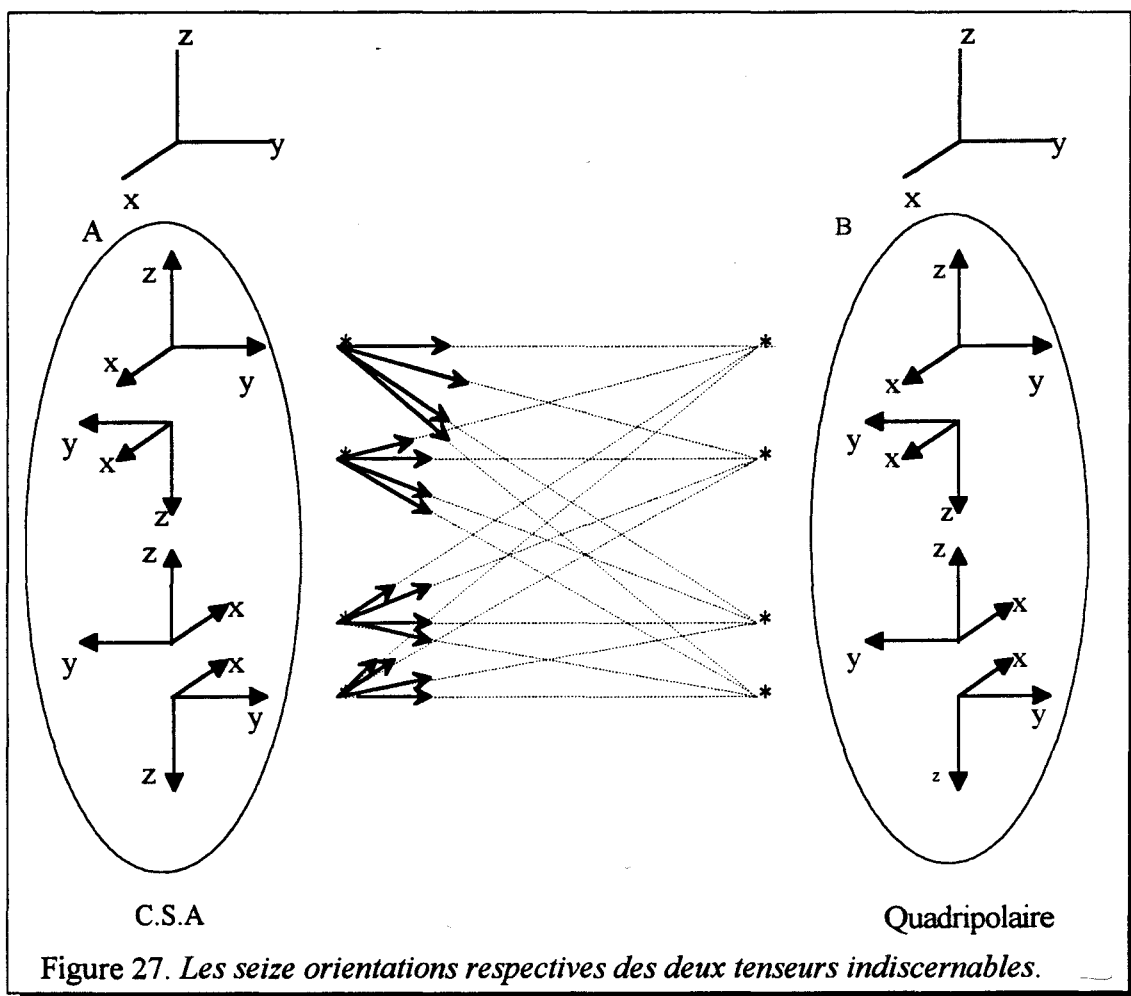
Chaque ligne, est une orientation physiquement différente, mais indiscernable par R.M.N. sur un spectre de poudre.

Nous pouvons également mettre en évidence des relations de symétries qui ne dépendent que de l'orientation α_Q, β_Q de \vec{H}_O dans le P.A.S._Q:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ \beta_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \alpha_Q \\ 180 + \beta_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ 180 + \alpha_Q \\ 180 - \beta_Q \end{pmatrix} \quad (92)$$

Les deux dernières équivalences ne s'appliquent qu'aux angles α_Q et β_Q . Elles nous autorisent lors du calcul d'une moyenne de poudre à réduire le domaine de définition des angles α_Q, β_Q au domaine $\alpha_Q \times \beta_Q : [0, 360] \times [0, 90]$.

Nous décomposons les seize quintuplés précédents (relations 91.1) en quatre \times quatre ensembles (91.2) en associant à chacun des P.A.S. des deux tenseurs leurs quatre référentiels directs.



En outre, lors du calcul de la moyenne de poudre, les relations (91) restent valables mais les angles α_Q et β_Q n'interviennent plus (puisqu'ils sont moyennés). Les quintuplés deviennent des triplets. Il en résulte que seules quatre des relations (91) sont indépendantes.

Elles peuvent être choisies arbitrairement comme:

$$\begin{array}{cccc}
 (93.1) & (93.2) & (93.3) & (93.4) \\
 \left(\begin{array}{c} a \\ b \\ 180+c \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180+a \\ b \\ c \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ b \\ 360-c \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{c} 180-a \\ 180-b \\ c \end{array} \right) \quad (93)
 \end{array}$$

Elles permettent alors de réduire le domaine de définition des angles d'Euler $a \times b \times c$ à l'un des trois domaines.

$$[0, 90] \times [0, 90] \times [0, 180] \quad (94.1)$$

$$[0, 90] \times [0, 180] \times [0, 90] \quad (94.2)$$

$$[0, 180] \times [0, 90] \times [0, 90] \quad (94.3)$$

d.Cas Particuliers De Symétries Supplémentaires Des Tenseurs.

1.Poudre: tenseur de gradient de champ électrique de révolution ($\eta_Q = 0$)

En affectant la valeur 0 à η_Q dans la relation (85), l'angle c intervient exclusivement sous la forme $c+\alpha_Q$. Dans le calcul d'une moyenne de poudre l'angle c n'intervient donc plus. Ceci n'apporte pas de symétrie supplémentaire sur a, b dont le domaine de définition peut être restreint à $[0, 90] \times [0, 90]$

$\begin{array}{c} a \\ \backslash \\ b \end{array}$	[0,90]	[90,180]	[180,270]	[270,360]
[0,90]	a b	180-a b	180+a b	360-a b
[90,180]	a 180-b	180-a 180-b	180+a 180-b	360-a 180-b

Relation de passage pour ramener une orientation quelconque (a, b) au domaine $[0,90] \times [0,90]$.

2. Monocristal: tenseur de déplacement chimique de révolution ($\eta\sigma = 0$)

Pour un monocristal l'angle a n'intervient plus dans (85). La fréquence devient:

$$v = v_0(1 - \sigma_{iso}) - \frac{v_0 \tilde{\Delta}\sigma}{3} \left\{ 3 \left[\sin b \sin \beta_Q \cos(c + \alpha_Q) - \cos b \cos \beta_Q \right]^2 - 1 \right\} + \frac{C^{Qeq}}{4} (1 - 2m) \left\{ 3 \cos^2 \beta_Q - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta_Q \cos 2\alpha_Q \right\} \quad (95)$$

Le domaine des angles b, c peut être restreint à $[0,90] \times [0,90]$. Les relations de passage pour ramener une orientation quelconque à ce domaine sont:

$\begin{array}{c} c \\ \backslash \\ b \end{array}$	[0,90]	[90,180]	[180,270]	[270,360]
[0,90]	b c	b 180-c	b 180+c	b 360-c
[90,180]	180-b c	180-b 180-c	180-b 180+c	180-b 360-c

3. Poudre: les deux tenseurs sont de révolution ($\eta_Q = \eta_\sigma = 0$)

Les angles a et c disparaissent, seul subsiste l'angle b qui décrit le domaine $[0, 90]$.

Relations de passage:

$b \in [0, 90]$	$b \in [90, 180]$
b	$180-b$

Nous avons précédemment remarqué que si nous considérons l'identité des deux P.A.S., ou la présence d'une seule interaction, le calcul de la moyenne de poudre peut être obtenu par un balayage des angles α_Q, β_Q restreint au domaine $[0, 90] \times [0, 90]$. Cette restriction ne peut s'appliquer dans le cas général de deux interactions avec des P.A.S. différents: le domaine de balayage de α_Q, β_Q ne peut alors être limité qu'à $[0, 180] \times [0, 180]$ ou $[0, 360] \times [0, 90]$.

Les résultats précédents ont été démontrés dans le cadre d'interaction quadripolaire et de déplacement chimique au premier ordre (relation 85). Cependant ils restent vérifiés lorsque l'on considère l'interaction quadripolaire au second ordre. Nous retiendrons en particulier qu'en utilisant les conventions définies au paragraphe 2 les relations (89-94) restent valables, ainsi que toutes les considérations issues des symétries particulières des tenseurs.

D. ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE.

Nous avons développé les précédentes interactions dans une description statique de l'expérience de R.M.N. Or la majorité des spectres expérimentaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés par une technique dynamique qui consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54^{\circ}74$ par rapport à la direction du champ magnétique permanent. C'est la technique de rotation à l'angle magique encore nommée M.A.S. (Magic Angle Spinning). Celle-ci permet entre autre, contrairement aux expériences statiques, un réglage de phase très précis et donc une très bonne détermination de la ligne de base (cf. chapitre II), surtout lorsque l'interaction quadripolaire n'est pas forte.

L'Hamiltonien quadripolaire ou de déplacement chimique s'exprime classiquement par la relation (24), que l'on réécrit:

$$H_{\lambda} = C^{\lambda} \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{lm}^{\text{lab}}(\lambda) T_{l-m}^{\text{lab}}(\lambda) \quad \lambda = \text{C.S.A ou Q} \quad (96)$$

Précédemment pour décrire ces Hamiltoniens (au cours d'une expérience statique) nous les avons exprimés en fonction des composantes sphériques irréductibles du tenseur spatial $\overline{\overline{R}}(\lambda)$ définies dans son P.A.S. $_{\lambda}$ (relations (36) et (66))

Pour décrire une expérience en rotation à la pulsation $\omega_r = 2\pi\nu_r$ autour d'un axe faisant un angle θ par rapport au champ magnétique \vec{H}_0 on définit un référentiel lié à l'axe de rotation: Rrot. Puis on exprime l'Hamiltonien (96) en fonction des composantes sphériques irréductibles du tenseur $\overline{\overline{R}}$ dans son P.A.S. $_{\lambda}$ en réalisant deux changements successifs de référentiel:

$$\text{Lab} \rightarrow \text{Rrot} \rightarrow \text{P.A.S.}_{\lambda}$$

$$R_{lm}^{\text{lab}}(\lambda) = \sum_{p=-l}^l R_{lp}^{\text{rot}}(\lambda) D_{pm}^l(\omega_r t, \theta, 0) \quad (97)$$

$$R_{lp}^{\text{rot}}(\lambda) = \sum_{k=-1}^1 R_{lk}^{\text{pas}}(\lambda) D_{kp}^1(\alpha\lambda, \beta\lambda, \gamma\lambda) \quad (98)$$

Si on considère l'orientation du P.A.S. du tenseur quadripolaire par rapport au P.A.S. du tenseur de déplacement chimique, il y a trois changements de référentiel à réaliser:

$$\text{Lab} \rightarrow \text{Rrot} \rightarrow \text{P.A.S.}_Q \rightarrow \text{P.A.S.}_\sigma.$$

Pour un monocristal, la fréquence instantanée de résonance (calculée au premier ordre pour l'interaction de déplacement chimique et jusqu'au second ordre pour l'interaction quadripolaire) d'une transition $(m, m-1)$ se présente sous la forme d'une équation de modulation de fréquence:

$$\nu_m(t) = \nu_0(1 - \sigma_i) + A_0^m + \sum_{n=1}^4 \sum_{\lambda} A_n^m(\lambda) \cos(n\omega_r t) + B_n^m(\lambda) \sin(n\omega_r t) \quad (99)$$

Cette équation est obtenue dans le cas où il n'y a pas de distorsion liée à l'impulsion radio-fréquence. Celle-ci est supposée parfaite et l'angle γ n'apparaît pas dans (99) [34].

Dans le cas d'une vitesse de rotation infinie (supérieure à deux ou trois fois l'amplitude des interactions), la fréquence de résonance devient indépendante du temps et l'équation (99) se réduit aux deux premiers termes. Le spectre présente une unique raie en :

$$\nu_m = \nu_0(1 - \sigma_i) + A_0^m \quad (100)$$

De plus si l'angle de rotation θ est égal à $54^\circ 74'$, la fréquence ν_m devient indépendante des interactions de déplacement chimique et quadripolaire au premier ordre [35].

Ceci mène à la conclusion que les paramètres de l'interaction de déplacement chimique (excepté la trace du tenseur $\bar{\sigma}$: σ_i) et l'orientation relative des deux P.A.S. deviennent inaccessibles par une expérience M.A.S. à vitesse de rotation "infinie".

Cependant, pour une vitesse de rotation modérée, les termes de modulation dans (99) $A_n^m(\lambda)$ et $B_n^m(\lambda)$ introduisent des bandes de rotations (espacées de ν_r) qui bordent la raie

centrale en ν_m . Les intensités de ces bandes peuvent être calculées par la méthode de Herzfeld et Berger [36]. Pour la transition $(m, m-1)$, dans le cas où l'impulsion est parfaite, l'intensité de la $N^{\text{ième}}$ bande de rotation d'un monocristal est proportionnelle à:

$$\left| \int_{-\pi}^{\pi} du \cdot e^{i \left[-Nu + \sum_{n=1}^4 \sum_{\lambda} \frac{1}{n\nu_T} (A_n^m(\lambda)\sin(nu) + B_n^m(\lambda)\cos(nu)) \right]} \right|^2 \quad (101)$$

L'analyse de l'ensemble des intensités des bandes de rotations permet alors à priori de déterminer les paramètres des deux interactions (déplacement chimique et quadripolaire) y compris l'orientation relative de leurs deux P.A.S. [37], [38], [39].

Bibliographie

- [1] Rabi, I.I., Kellog, J.M.B., and Zacharias, J.R., phys. rev. 53 318 (1938).
- [2] Purcell, E. M., Torrey, H., and Pound, R.V., phys. rev. 69 37 (1946).
- [3] Bloch, F., Hansen, W. W., and Packard, M., phys. rev. 69 680 (1946).
- [4] Abragham, A., principes du magnétisme nucléaire, P.U.F. (1961).
- [5] Bloch, F., phys. rev. 70 460 (1960).
- [6] Torrey, H.C., phys. rev. 76 1059 (1949).
- [7] Hahn, E.L., phys. rev. 80 580 (1950).
- [8] Brigham, E., The first Fourier transform (englewood cliffs N.J.:prentice-hall).Oran.
(1974).
- [9] Lowe, J., and Norberg, R.E., phys.. rev. 107 46 (1957).
- [10] Ernst, R.R., and Anderson, W.A., rev. sci. instrum. 37 93 (1966).
- [11] Messiah, A., Mécanique quantique II, Dunod (1961).
- [12] Haeberlen, U., and Waugh, J.S., phys. rev. 175 2 453 (1968).
- [13] Marrisq, M.M., adv. mag. res. 14 151 (1990).
- [14] Edmonds, A.R., Angular momentum in quantum mechanics, university-press princeton
(1957).
- [15] Mehring, M., High resolution N.M.R. spectroscopy in solids, springer verlag
Berlin(1976).
- [16] Tinkham, M., Group theory and quantum mechanic J. Wiley New York (1957).
- [17] Haeberlen, U., High resolution N.M.R. in solids selective averaging accademic
press, New York, (1976).
- [18] Slichter, C.P., Principles of magnetic resonance 3° edition, springer verlag, berlin
Hedelberg, New York (1989).
- [19] Buckingham, A. D., and Pople, J. A., trans. faraday soc. 59 2421 (1963).

- [20] Schneider, R. F., J. chem. phys. 48 4905 (1968).
- [21] Pound, R. V., phys. rev. 79 685 (1950).
- [22] Dehmelt, H.G., and Krüger, H., naturwissenschaften 37 111 (1950). / z. physik, 129 401 (1950).
- [23] Cohen, M.H., and Reif, F., solid state physics 5 321 (1957).
- [24] Das, T.P., and Hahn, E.L., solid state physics suppl. 1 (1958).
- [25] Spiess, H. W., Dynamic N.M.R. spectroscopy N.M.R. volume 15 springer-verlag , Berlin (1982).
- [26] Volkoff, G.M., Can. journal of physics. 31 820 (1952).
- [27] Dean, C., Phys. rev. 96 1 1053 (1954).
- [28] P.P., Mann, thèse d'état
- [29] Gornostansky, S.D., and Stager, C.V., J. chem. phys. 46 12 4959 (1967).
- [30] Gornostansky, S.D., and Stager, C.V., J. chem. phys. 48 1416 (1968).
- [31] Chu, P.J., and Gerstein B.G., J.chem.phys 91 4 2081 (1989).
- [32] Chen, J.T., Edwards, C., Ellis, P.D., J. phys chem 94 553 (1990).
- [33] Power, W.P., Wasylishen, R.E., Mooibroek, S., Pettitt, B.A., Danchura, W., J. phys. chem. 94 591 (1990).
- [34] Levitt, M.H., J. magn. reson. 82 427 (1989).
- [35] Fernandez, C., Amoureux, J.P., Bodart, P., and Boukadir S. J. m. r. (1994) soumi.
- [36] Herzfeld, J., and Berger, J. J. chem. phys. 73 N°12 6021 (1980)
- [37] Amoureux, J.P. Z. Naturforsch. 47a 665 (1992).
- [38] Amoureux, J.P., Fernandez, C., Carpentier, L., and Cochon, E. Phys. stat. sol. a 132 461 (1992).
- [39] Sibsted, J., Nielsen, N.C., Bildsoe, H., and Jacobsen, H.J. chem. phys. letters. 188 405 (1992).

CHAPITRE II

PROCESSUS D'EXPLOITATION

CHAPITRE II

PROCESSUS D'EXPLOITATION

A. Procédure Informatique D'ajustement	79
1. Programme De Simulation Quadvas.	79
2. Programme D'ajustement Des Paramètres.	81
3. Paramètres Ajustés.	83
B. Traitement De L'information	85
1. Temps Mort	85
2. Facteur De Qualité De La Bobine	86
3. Moyenne De Poudre	89
a. procédure d'interpolation à une dimension	90
b. procédure d' interpolation à deux dimensions	91
c. génération des triangles d'orientation	92
d. programme de calcul des spectres de poudre	94
e. Comparaison des deux méthodes	94
f. quantification de N	95

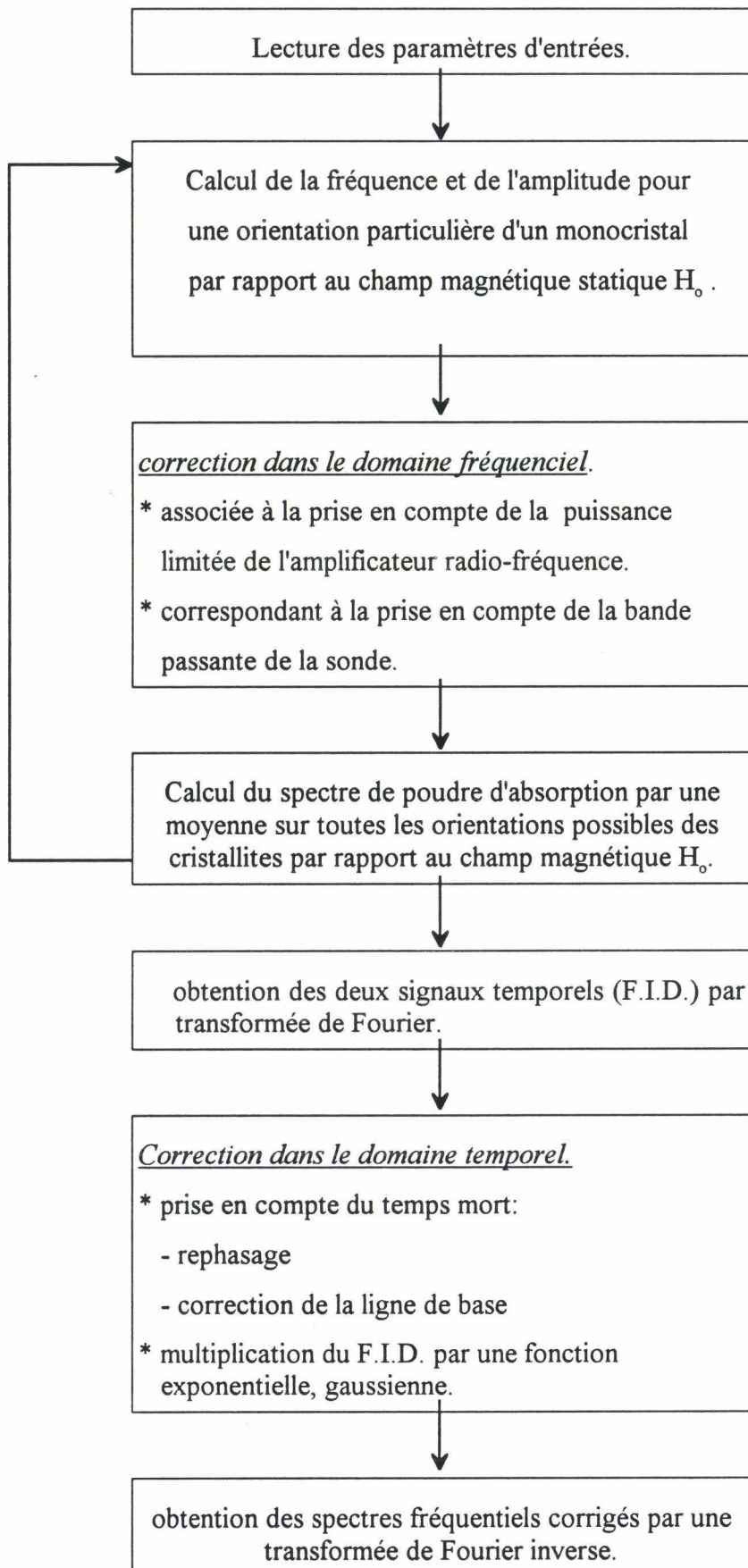
A.PROCEDURE INFORMATIQUE D'AJUSTEMENT

Lorsque les spectres R.M.N. présentent des caractéristiques (épaulement, pic) assez nettes, il existe certaines méthodes graphiques qui peuvent donner l'ordre de grandeur des paramètres associés aux interactions responsables de ces caractéristiques [1]. Cependant ces méthodes sont exclusivement limitées à des cas simples (interaction de déplacement chimique seule ou quadripolaire seule). Dès que les phénomènes mis en jeu sont plus complexes (effet simultané de plusieurs interactions, ou effet d'impulsion radio-fréquence), le traitement numérique devient inévitable, même pour le spectre d'un échantillon monocristallin [2].

1.Programme De Simulation Quadvas.

L'exploitation de nos données expérimentales repose sur l'utilisation d'un programme d'ajustement multiparamètres construit autour du programme de simulation QUADVAS [3],[4],[5].

Ce programme permet de simuler plusieurs types de spectre de poudre pour un échantillon homogène: spectres statiques obtenus après une impulsion ou après une séquence d'écho pour les noyaux de spin 1/2 et 1; spectres en rotation (M.A.S. ou V.A.S.) quelque soient l'angle et la vitesse de rotation. Il peut également prendre en compte certaines conditions expérimentales telles que la puissance de l'impulsion radio-fréquence, la bande passante de la sonde (paragraphe B.2), le temps de recyclage, et le temps mort consécutif à l'impulsion radio-fréquence (paragraphe B.1). QUADVAS effectue le calcul des interactions majoritaires dans les solides: déplacement chimique, quadripolaire et également de l'interaction dipolaire sous une forme phénoménologique par des élargissements Lorentzo-Gaussien. L'organisation du programme peut se décrire de la façon suivante: _____



Finalement le programme retourne le résultat sous la forme de deux spectres un de dispersion et un d'absorption (accompagnés de ses deux premiers moments). Dans la simulation d'une expérience en rotation, l'intensité intégrée de chaque bande de rotation pour chaque transition est également disponible.

2.Programme D'ajustement Des Paramètres.

Le programme d'ajustement vise à la détermination de grandeurs inconnues, par la minimisation des différences entre les données expérimentales (soit tous les points du spectre, soit seulement les intensités intégrées des bandes de rotations) et celles calculées. La différence est quantifiée par la fonction $\chi = \sqrt{\sum (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2}$. Les valeurs calculées proviennent de simulations effectuées dans QUADVAS. Le programme d'affinement repose sur l'architecture MINUIT. [6]. Celle-ci propose la détermination d'un minimum local par trois algorithmes:

1) Si on ne possède aucune estimation de l'ordre de grandeur des paramètres étudiés, une procédure de recherche par une méthode Monte-Carlo, peut être entreprise. Cette option qui permet de mettre en évidence un ou plusieurs minima potentiels, fournit des résultats surtout indicatifs.

2) Lorsque l'ordre de grandeur des paramètres cherchés est connu, une minimisation basée sur la méthode SIMPLEX [7] permet de déterminer de façon satisfaisante les paramètres correspondant au minimum.

3) Enfin, un affinement de ces paramètres est offert par une troisième procédure de minimisation, basée sur le calcul de la dérivée première de la fonction associée aux valeurs calculées, et sur le calcul de la matrice de covariance [8].

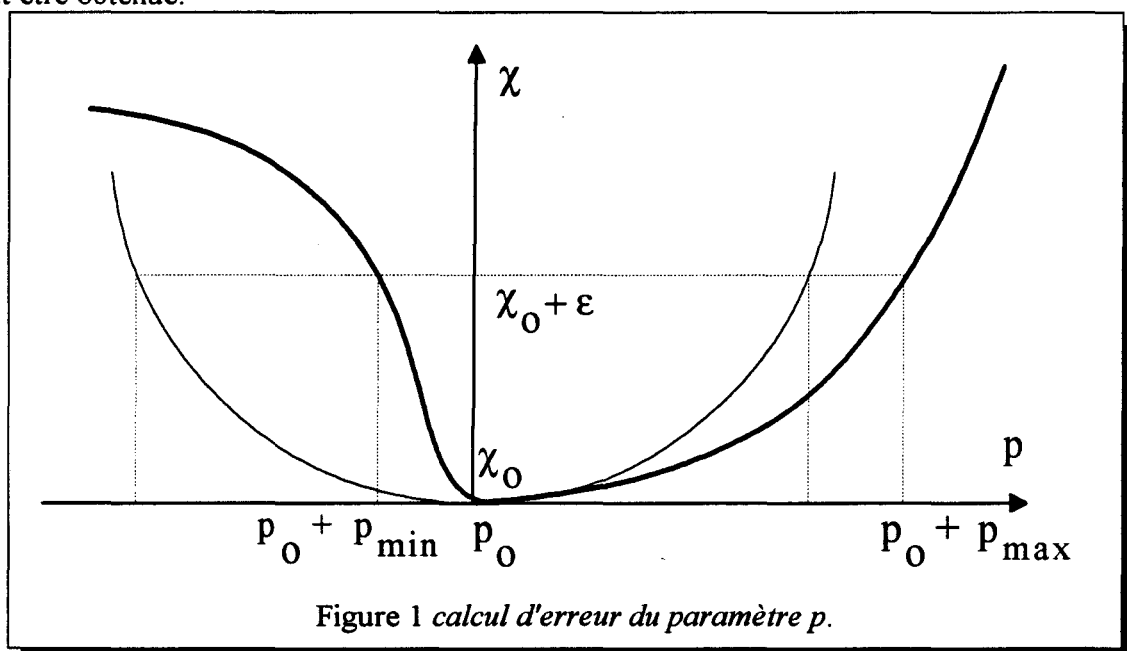
Cependant les paramètres ainsi obtenus n'ont de sens physique que s'ils sont associés à leurs

erreurs respectives. La détermination de ces erreurs consiste à associer au minimum χ_0 de χ un écart ε , puis à faire varier séparément chaque paramètre p autour de sa valeur p_0 associée au minimum χ_0 , de manière que χ décrive l'intervalle $[\chi_0, \chi_0 + \varepsilon]$. Le domaine de variation de p est alors identifié à l'erreur de p associée à une variation ε de χ en χ_0 . Le calcul du minimum de χ s'accompagne de trois différents calculs d'erreurs :

1) Dans l'hypothèse d'un minimum de la fonction χ parabolique, le programme propose le calcul de la "matrice erreur" (matrice de covariance). Les erreurs des paramètres sont alors données par les racines carrées des éléments diagonaux de la matrice de covariance (les éléments non diagonaux donnent les coefficients de corrélation entre les paramètres). Dans le chapitre III les erreurs données (sauf précisions contraire) sont les erreurs calculées avec cette procédure.

2) En second lieu, il est possible de déterminer l'intervalle de confiance exact pour chaque paramètre. Le calcul diffère du précédent lorsque la fonction ajustée n'est pas linéaire: minimum de χ non parabolique: cf. figure (1).

3) Troisièmement, pour toute paire de paramètres, une courbe de niveaux de la fonction χ peut être obtenue.



L'erreur obtenue sur le paramètre p , par le calcul de la matrice covariance est figurée par la parabole en trait fin (erreur symétrique). Cependant, la non linéarité du problème (figurée par la courbe en trait épais) introduit une erreur asymétrique qui nécessite la détermination de l'intervalle de confiance exacte par la donnée de p_{min} et p_{max} .

3. Paramètres Ajustés.

Les paramètres ajustés sont plus ou moins nombreux suivant le type d'expérience et d'affinement:

* Dans tous les cas (formes de raie ou intensités intégrées)

- On doit ajuster les paramètres décrivant les deux interactions: déplacement chimique et quadripolaire: asymétries η_σ , η_Q et anisotropies δ et C^Q , ainsi que les angles entre les P.A.S. de ces deux tenseurs: sept paramètres au maximum.

- Il est également nécessaire d'ajuster légèrement certains paramètres expérimentaux connus de façon imprécise:

+ Le facteur de qualité de la bobine.

+ Deux paramètres associés au temps mort électronique et donc à la correction de la ligne de base (rephasage au premier et second ordre).

- le facteur d'échelle ainsi que la correction linéaire de la ligne de base ne sont pas à ajuster, ils sont indépendamment déterminés par la méthode de Alderman *et al.* [11].

* Lorsque l'on utilise la forme de raie du spectre, il faut de plus ajuster trois autres paramètres:

-Le déplacement chimique isotrope.

-Un élargissement de type Lorentzo-Gaussien. Celui-ci est introduit pour rendre compte de l'interaction dipolaire résiduelle, des fluctuations de la vitesse de rotation (cet élargissement

n'est pas constant sur le spectre, il augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la raie centrale) et de faibles distributions d'environnement (si le composé n'est pas parfaitement cristallisé)

Dans notre étude nous avons souvent exploité successivement, dans le cas où le spectre présente des bandes de rotations bien distinctes, les deux formes de données expérimentales: intensités intégrées et forme de raie.

1)- Tout d'abord un premier ajustement qui porte sur l'intensité intégrée des bandes de rotations permet de réduire de trois le nombre de paramètres variables.

2)- Ensuite un ajustement sur la forme du spectre permet d'obtenir le déplacement chimique isotrope et la valeur des élargissements. La comparaison visuelle des spectres simulés et expérimentaux permet en plus d'apprécier la qualité de la simulation.

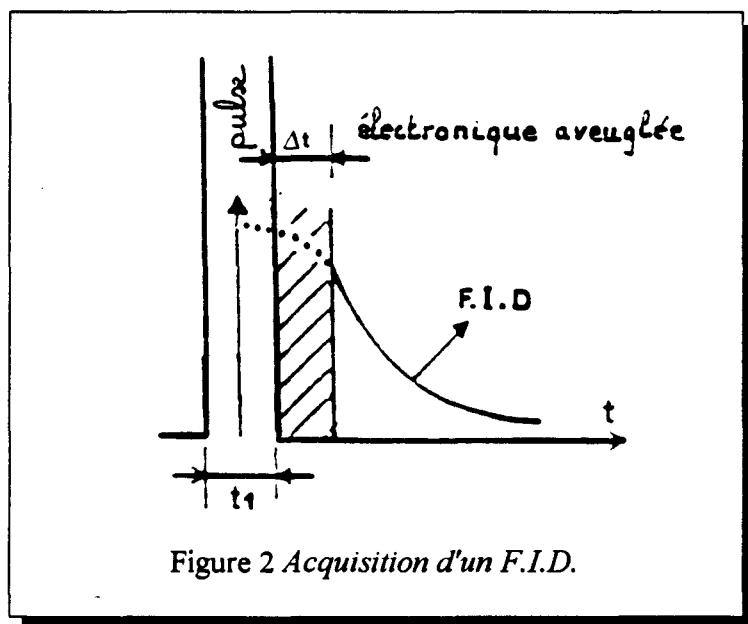
Dans certains cas: spectre statique ou lorsque les bandes de rotations sont larges et structurées (interaction quadripolaire forte), il n'est pas possible d'utiliser la méthode des intensités intégrées. Dans ce cas le nombre plus important de paramètres rend la convergence de la fonction de minimisation généralement beaucoup plus lente.

- Lorsque nous sommes confrontés au concours des interactions de déplacement chimique et quadripolaire, il est intéressant d'utiliser leur dépendance différente avec le champ magnétique statique H_0 . L'interaction de déplacement chimique est proportionnelle au champ magnétique H_0 tandis que l'interaction quadripolaire n'en dépend pas au premier ordre et lui est inversement proportionnelle au second ordre. Cela nous a amené à effectuer des mesures à plusieurs champs magnétiques. L'ajustement simultané des spectres est alors réalisé, ce qui permet, face au nombre de paramètres à ajuster important, de multiplier les données expérimentales indépendantes. Cette stratégie peut également être appliquée au traitement de spectres obtenus à plusieurs vitesses de rotation. En particulier, lorsque l'interaction de déplacement chimique est faible (comparée à la vitesse de rotation), l'anisotropie de cette dernière peut être délibérément moyennée par la vitesse de rotation.

B.TRAITEMENT DE L'INFORMATION

1. Temps Mort

Dans une expérience de R.M.N. le champ radio fréquence pulsé \vec{H}_1 est induit par une bobine qui entoure l'échantillon. Celle-ci lors de l'impulsion radio-fréquence reçoit de l'émetteur une tension de plusieurs centaines de Volts. Suite à cette impulsion le spectroscopiste doit mesurer grâce à cette même bobine le signal émis par les aimantations microscopiques (quelques micro-volts (cf.I-A-b)).



De cette disproportion entre l'impulsion et le signal R.M.N. naît une période pendant laquelle l'électronique est aveuglée, c'est le temps mort instrumental Δt . Ce temps mort au début du F.I.D. correspond à une perte d'information temporelle qui se traduit fréquemment par une distorsion et un déphasage de la raie de résonance. Le spectroscopiste est donc amené à réaliser un réglage de phase. Pour un spectre M.A.S. composé de raies étroites ne se chevauchant pas, ce réglage est facilement réalisé. Cependant

pour un spectre statique large, le réglage de phase prend parfois un caractère trop subjectif.

Pour éviter ce réglage parfois délicat, nous avons systématiquement ramené le F.I.D. à son origine théorique. On peut montrer que l'origine théorique du F.I.D. se situe quasiment au milieu de l'impulsion de durée t_1 [9]). Expérimentalement, il faut choisir un temps d'attente DB juste supérieur à Δt (cf. figure 3.a) avant l'acquisition de façon à ce que (k est un entier):

$$\frac{t_1}{2} + DB = k \cdot DW \quad (1)$$

avec DW "dwell time": le temps entre deux points du F.I.D.

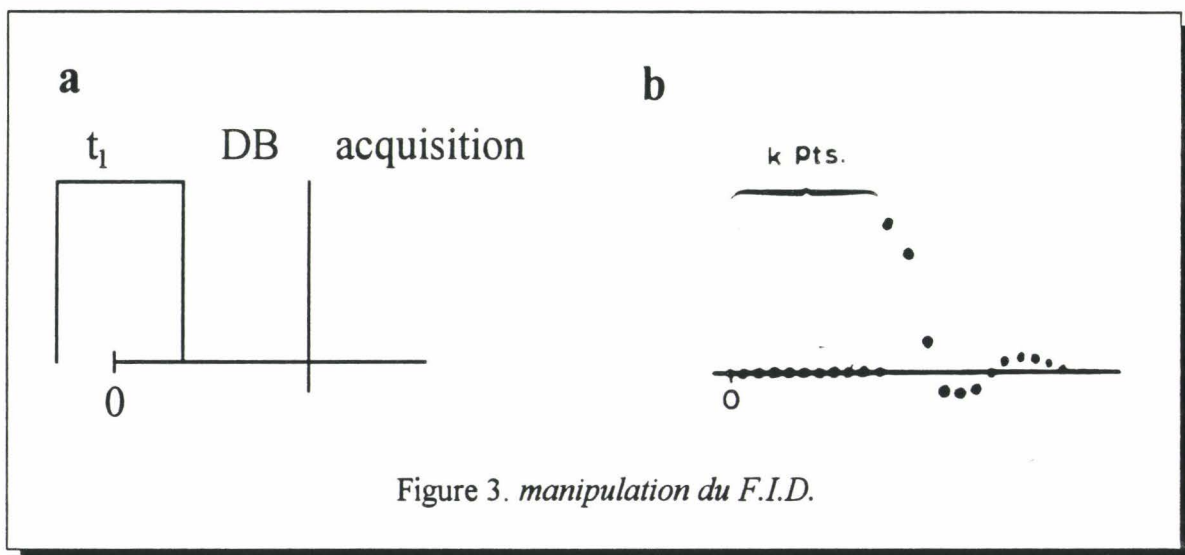


Figure 3. manipulation du F.I.D.

Il suffit ensuite de manipuler le F.I.D. de manière que les k premiers points soient à zéro (cf. figure 3.b). La transformée de Fourier de ce signal donne un spectre correctementphasé, avec une ligne de base ondulée en $\frac{\sin x}{x}$ (cf. spectres expérimentaux chapitre IV)

2. Facteur De Qualité De La Bobine

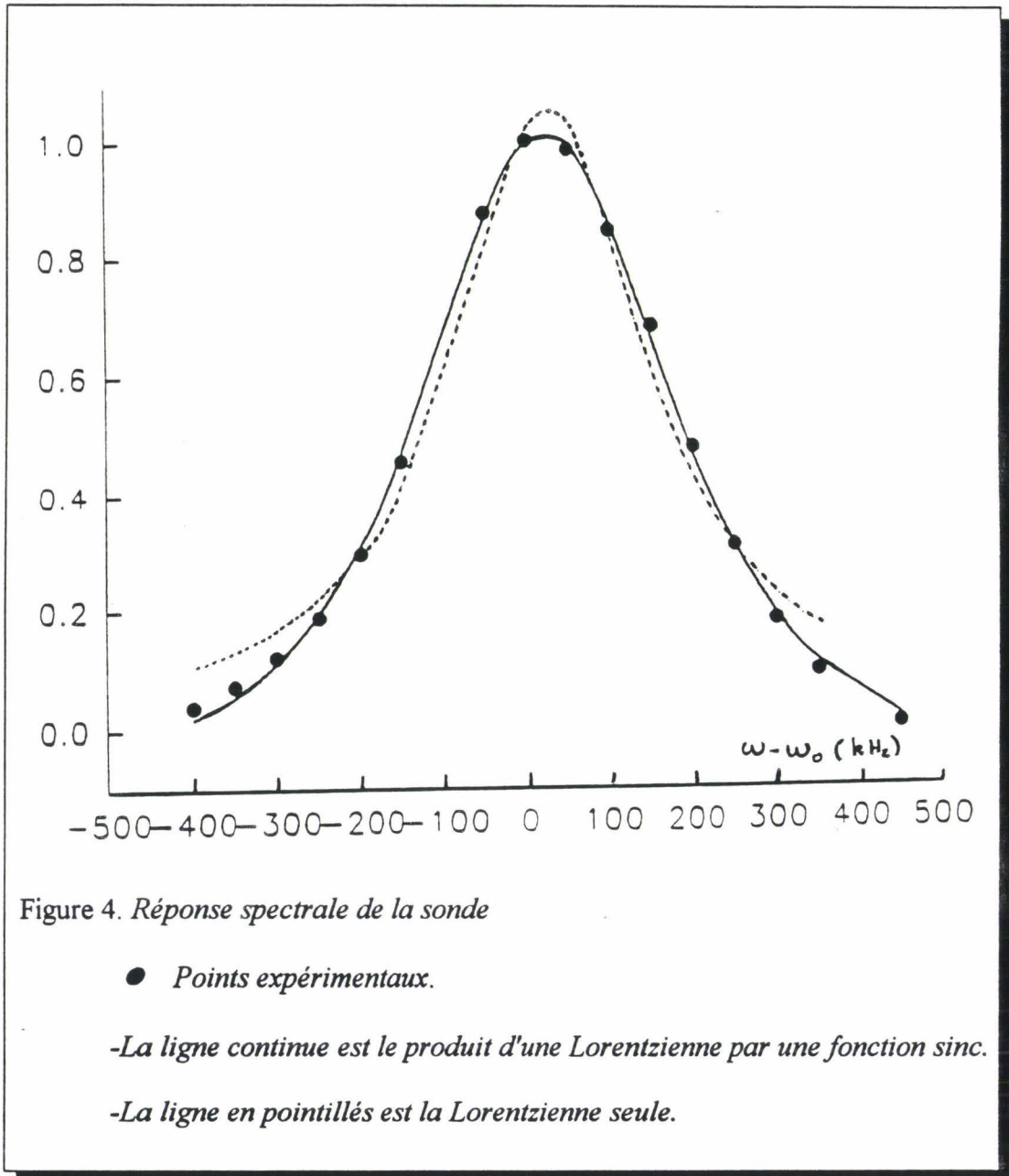
Certains spectres M.A.S. de vanadium que nous avons enregistrés présentent un ensemble de bande de rotations qui s'étend sur plus de 1 MHz (ex: BiVO_4). Un paramètre expérimental

important qu'il nous fallait analyser était le comportement spectral de la sonde sur une aussi large étendue de fréquence [12]. Nous avons expérimentalement quantifié ce phénomène sur un spectromètre CXP100. Pour ce faire nous avons choisi une fenêtre spectrale de 1 Mhz et nous avons déplacé par pas discrets, la fréquence d'irradiation de $\nu_0 - 500$ Khz à $\nu_0 + 500$ Khz [12]. Les expériences ont été réalisées sur le noyau de sodium (qui résonne très près du vanadium) sur un échantillon de NaCl, de symétrie cubique donc avec une interaction quadripolaire nulle. Le spectre présente une raie de 2 Khz de largeur, assez large pour être définie par un nombre suffisant de points et assez fine pour permettre correctement son rephasage et le calcul de son intensité intégrée. Les expériences ont été réalisées en statique, la tête de la sonde à été accordée (matching et tuning) pour chaque expérience.

L'évolution de l'intensité de la raie en fonction de la fréquence de résonance est présentée sur la figure 4. La courbe obtenue, que nous identifions à "la réponse spectrale de la tête", est centrée en ν_0 et présente une forme en cloche. La bande passante B à 3 décibels (ensemble des fréquences dont l'amplitude relative est supérieure à $\frac{1}{\sqrt{2}}$) est de 220 Khz. Le facteur de qualité $Q = \frac{\nu_0}{B}$ associé est donc de 120. Ceci est un ordre de grandeur typique du facteur de qualité des sondes M.A.S.[10]. Cette courbe montre que l'amplitude du signal situé à 200 Khz de ν_0 est divisée par deux!

Par conséquent, pour l'étude de spectres très larges cet effet d'atténuation doit être nécessairement pris en compte. La forme de la courbe a été identifiée au produit d'une Lorentzienne et de la fonction $\frac{\sin(\omega_0 - \omega)t_1}{(\omega_0 - \omega)t_1}$. La fonction sinc est associée à la transformé de Fourier de l'impulsion. Plus le temps d'impulsion t_1 est court, plus son effet est faible. Cette réponse spectrale est propre à chaque sonde, à chaque fréquence ν_0 et elle dépend de la susceptibilité de l'échantillon. Il n'est donc pas envisageable de la déterminer précisément pour chaque expérience. Nous avons par conséquent introduit la Lorentzienne associée à la réponse en fréquence de la sonde dans le programme d'affinement et le facteur de qualité Q de la

bobine a été considéré comme un paramètre à ajuster.



Les multiples ajustements des oxydes de vanadium que nous avons réalisés avec la même sonde M.A.S. sur l'AMX400 ont systématiquement conduit à la même valeur de Q (~ 140).

Ceci indique que ce paramètre légèrement variable est peu corrélé aux autres paramètres à affiner.

En définitive pour l'étude de spectres larges la prise en compte de "la réponse spectrale de la tête" est une nécessité. Si celle-ci n'est pas connue elle peut être introduite phénoménologiquement et le paramètre Q devient une quantité à ajuster qui est peu corrélée aux autres paramètres et n'affecte donc pas la validité des résultats.

3. Moyenne De Poudre

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

En principe, en RMN l'obtention d'un spectre de poudre nécessite de sommer sur les 3 angles d'Euler (α, β, γ) définissant les monocristaux dans le référentiel du laboratoire ou du rotor. Cependant, si l'on suppose que l'impulsion radio-fréquence est parfaite, il suffit de sommer sur les angles polaires (α, β) définissant \vec{H}_O dans ce référentiel. Les interactions magnétiques étant identiques pour \vec{H}_O et $-\vec{H}_O$, il suffit donc de faire varier \vec{H}_O sur une demi-sphère: $\beta \in [0, \pi/2]$ et $\alpha \in [0, 2\pi]$. Si les interactions magnétiques considérées sont encore plus symétriques, le balayage de β et α peut être encore restreint.

Il n'existe pas de façon simple de partager une sphère en un grand nombre de polygones d'angles solides identiques Ω . Il est donc nécessaire de choisir un ensemble judicieux de directions de \vec{H}_O en les pondérant par les angles solides adéquats.

De prime abord les spectres de poudres peuvent être simplement calculés en faisant varier β et α par pas de 1° au maximum, la pondération de l'angle solide est alors $\Omega = \sin(\beta)$. Le problème est que Ω varie entre 0 et 1 et qu'un grand nombre d'orientations de \vec{H}_O (β faible) contribuent très peu au résultat final.

Un schéma simple de balayage de \vec{H}_O dans lequel la pondération d'angle solide varie de façon très limitée, a été proposé par Alderman et al. [11]. Ce schéma augmente la précision des résultats en diminuant fortement le nombre d'orientations de \vec{H}_O utilisées et donc de calculs à effectuer. Les résultats sont de plus encore améliorés par l'addition d'une procédure d'interpolation. Dans la première procédure on calcule discrètement l'intensité et la fréquence d'une orientation de \vec{H}_O et on ajoute dans la case fréquentielle correspondante cette intensité. Alors que dans la méthode d'Alderman, on ajoute des intensités interpolées dans toutes les cases fréquentielles situées entre celles associées aux fréquences correspondant à 2 ou 3 orientations de \vec{H}_O premières voisines.

a. procédure d'interpolation à une dimension

Pour expliquer la procédure d'interpolation, nous allons considérer la situation simple dans laquelle un seul angle α décrit l'orientation du cristal. Nous supposons de plus que le spectre de chaque monocristal consiste en une raie d'intensité constante, quelque soit α . La figure 5.a montre une hypothétique relation $v = f(\alpha)$ et la figure 5.b les valeurs de v obtenues par un échantillonnage de pas constant en α .

La façon la plus simple de calculer le spectre de poudre est de diviser l'axe des fréquences en intervalles égaux et de compter le nombre de points situés dans chaque intervalle de

fréquence (figure 5.b). L'histogramme que l'on obtient (figure 5.c) est une mauvaise approximation du spectre surtout dans la région où ν varie rapidement avec α .

La procédure d'interpolation d'Alderman et al. ne s'intéresse pas aux points comme précédemment, mais aux intervalles entre ces points. Considérons 2 points adjacents sur la courbe (5.b): (α_1, ν_1) et (α_2, ν_2) . Si entre ces 2 points, la courbe $\nu = f(\alpha)$ est approximée par une droite, cet intervalle d'orientation contribue à l'intensité du spectre de poudre par un rectangle de surface unité s'étendant entre ν_1 et ν_2 .

L'ensemble des rectangles qui ont tous la même surface, puisqu'ils correspondent aux mêmes intervalles en orientation est alors une bonne approximation du spectre (figure 5.d).

Puisque c'est un échantillonnage du spectre à pas constant en ν qui est désiré, les aires des rectangles s'étendant entre chaque pas de fréquence sont additionnées (figure 5.e), ce qui permet d'obtenir l'histogramme de la figure 5.f.

Quand l'intensité de la raie du cristallite dépend aussi de α , l'aire de chaque rectangle n'est plus unitaire mais une moyenne des deux intensités correspondantes aux extrémités des d'orientation $(\alpha_1 ; \alpha_2)$

b. Procédure d' interpolation à deux dimensions

La procédure précédente d'interpolation peut se généraliser à deux dimensions (β, α) . L'intervalle (α_1, α_2) se transforme alors dans le plan (β, α) en une aire délimitée par les 3 sommets d'un triangle.

Dans ce triangle la surface $\nu = f(\alpha, \beta)$ peut être approximée par le plan passant par les 3 sommets. La contribution au spectre, correspondant à l'ensemble des orientations incluses dans le triangle précédent, est représentée par la tente de surface unité (si l'intensité associée à

chaque orientation est constante). Le spectre de poudre total est alors obtenu de façon similaire à la figure 5-d, en sommant toutes les tentes correspondant à tous les triangles décrivant l'espace $(\beta; \alpha)$.

c. génération des triangles d'orientation

Pour obtenir une grille ordonnée de triangles dans la moitié de l'espace (β, α) , considérons la moitié supérieure de la pyramide définie sur la figure 5.g. En divisant en N segments identiques les 8 arêtes de la pyramide, on délimite N^2 petits triangles équilatéraux identiques sur chacune des 4 faces de la pyramide (figure 5.h). Deux entiers seulement (i et j), suffisent alors pour définir tous les sommets des petits triangles. C'est ainsi que les sommets de la figure 5.h sont définis par:

$$x=i/N; \quad y=j/N; \quad z=(N-i-j)/N; \quad \text{avec } i, j \geq 0 \quad \text{et } i+j \leq N$$

Quoique tous les petits triangles aient la même surface, ils ne correspondent pas exactement aux mêmes angles solides Ω . Ceux-ci sont cependant comparables, ce qui améliore l'efficacité du balayage en (β, α) . Une très bonne approximation de l'expression de l'angle solide d'un triangle incluant de plus la variation orientationnelle des intensités, peut être obtenue par la relation :

$$\Omega = I_1/R_1 + I_2/R_2 + I_3/R_3$$

I_p et R_p ($p=1,2,3$) représentent l'intensité associée au sommet p ainsi que sa distance à l'origine (figure 5.h)

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2 = [i^2 + j^2 + (N-i-j)^2]/N^2$$

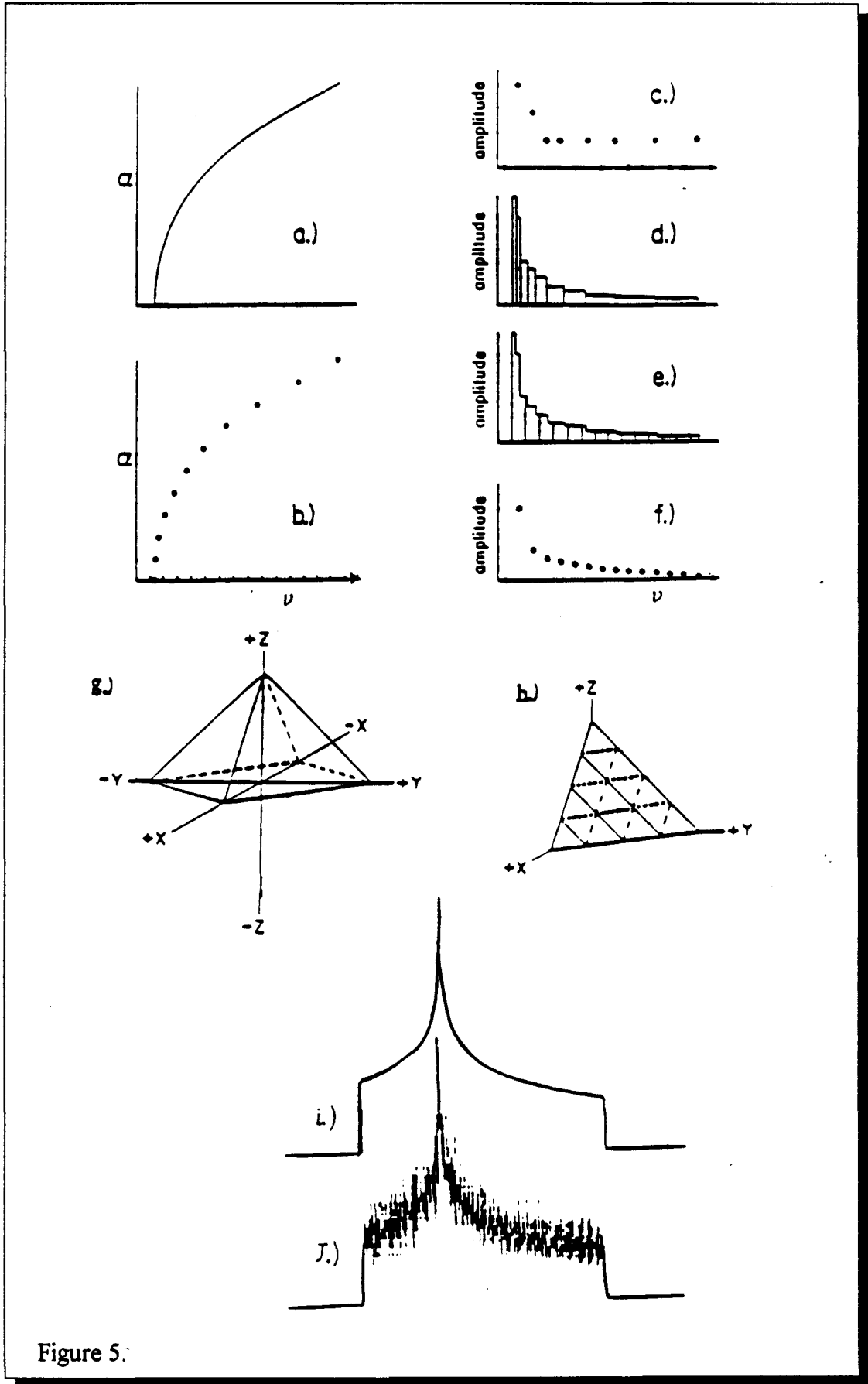


Figure 5.

d. programme de calcul des spectres de poudre

balayage de (α, β) sur 1/2 de sphère

La fréquence et l'intensité de la raie sont calculées pour une orientation du monocristal correspondant à un sommet d'un petit triangle (i et j fixés). Cette intensité divisée par R^3 (angle solide) et cette fréquence sont stockées dans 2 tableaux aux indices (i,j) . Ce processus est répété pour tous les $2N^2 + 2N + 1$ sommets de la pyramide, ($2N$ valeurs étant égales dans le plan $Oz = 0$ à leurs opposés, $2N^2 + 1$ valeurs seulement sont à calculer). On génère ensuite tous les $4N^2$ petits triangles par des ensembles de 3 sommets premiers voisins: $(i_1, j_1) - (i_2, j_2) - (i_3, j_3)$ et on applique la procédure d'interpolation pour chacun des $4N^2$ triangles. Ce balayage sur 1/2 sphère est nécessaire lorsque l'on considère l'orientation relative des P.A.S. de gradient de champ électrique et déplacement chimique (cf. I-C-d).

Balayage de (α, β) sur 1/8 de sphère

Nous avons montré, que les interactions quadripolaires et de déplacement chimique considérées indépendamment, ou simultanément avec l'hypothèse de P.A.S. identiques ne nécessitent qu'un balayage restreint sur 1/8 de sphères: β et α $[0 ; 90]$.

Seules $(N + 1)(N + 2)$ valeurs aux sommets sont à calculer, l'interpolation est ensuite effectuée avec N^2 triangles.

e. Comparaison Des Deux Méthodes

Les figures 5.i et 5.j montrent les spectres de poudre simulés pour une interaction de déplacement chimique asymétrique ($\eta \neq 0$) sur 1/8 de sphère.

La figure 5.i a été obtenue par un balayage de β et α tous les 0.5° et 1° respectivement, ce

qui correspond à 16200 calculs.

La figure 5.j a été obtenue par la méthode de Alderman et al. avec $N = 16$ ce qui correspond à 153 calculs. La précision est très nettement supérieure avec un temps de calcul divisé par 106.

f. Quantification De N

La procédure d'Alderman nécessite de fixer le nombre N de segments divisant une arête. Cela place généralement l'opérateur dans une situation de compromis entre la résolution du spectre et le temps nécessaire au calcul (proportionnel à N^2). Ce compromis devient crucial lorsque l'on est amené à exécuter plusieurs centaines ou plusieurs milliers de simulations pour effectuer typiquement un affinement.

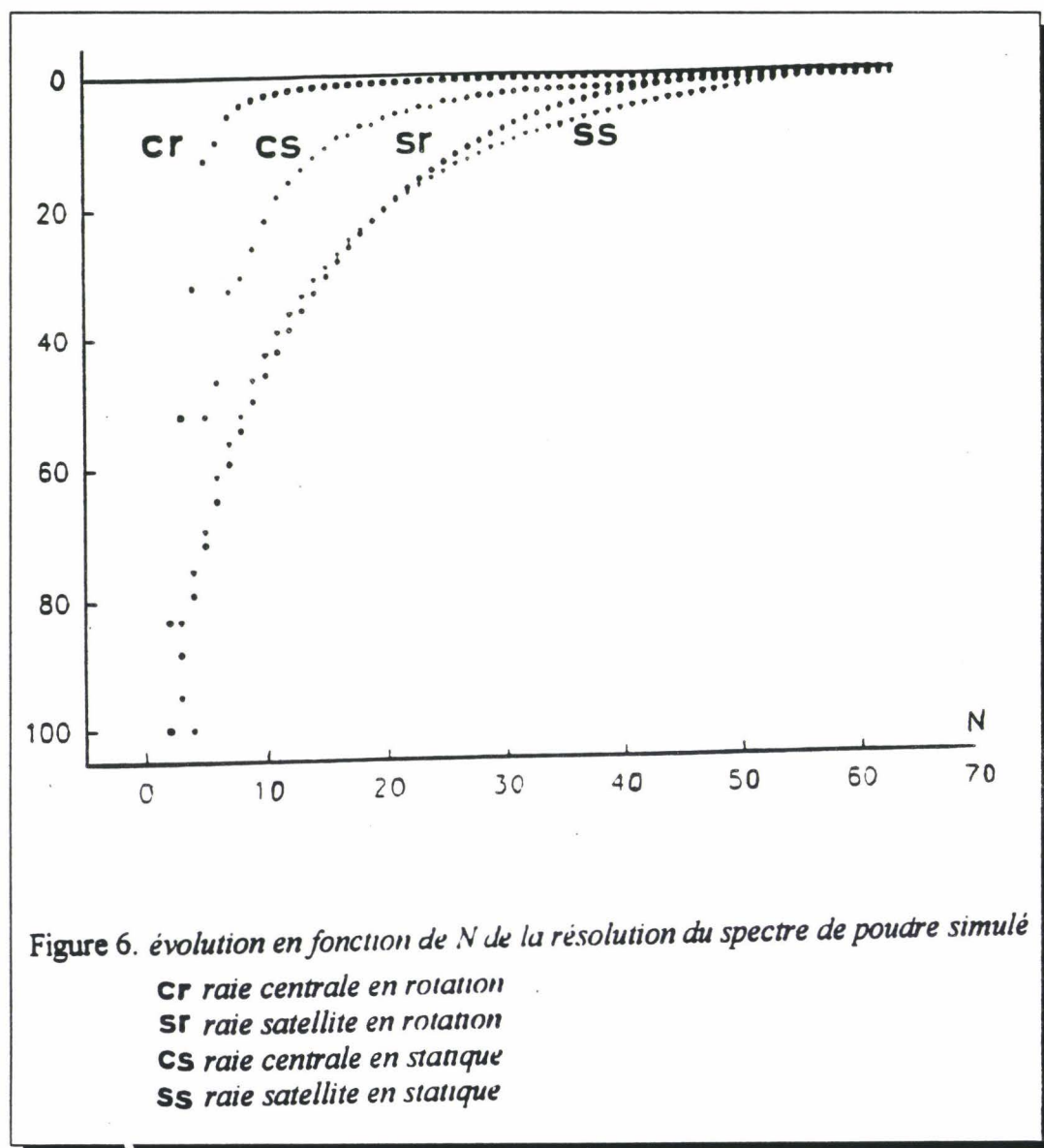
Les formes de raie des spectres de poudre des interactions de déplacement chimique et quadripolaire engendrent deux types différents de forme de raie (cf. chapitre I):

- * une forme de raie "satellite" (déplacement chimique et quadripolaire au 1^{ère} ordre)
- * une forme de raie "centrale" (quadripolaire au 2nd ordre)

La valeur assignée à N , pour que les spectres soient bien simulés varie significativement d'un spectre en statique à un spectre en rotation³. Pour une expérience en rotation une valeur de N de 10-20 (pour la transition centrale) et de 20-30 (pour les transitions satellites) est suffisante. Par contre la simulation de la transition centrale d'une expérience statique requière une valeur de $N > 40$ (pour une très bonne résolution N doit être au moins de 50), une valeur de $N > 50$ ($N > 60$ pour une très bonne résolution) est nécessaire pour simuler les transitions satellites . (cf. figure 6)

³Dans ce contexte le terme spectre en rotation est synonyme de spectre où les bandes de rotations ne se chevauchent pas

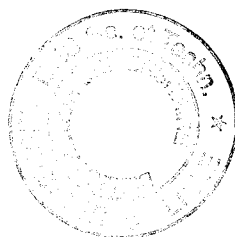
Cette figure représente les différences absolues normalisées (spectre (N) - spectre (N=64)) en fonction de N. Cette quantité indépendante de l'amplitude de l'interaction est calculée pour un paramètre d'asymétrie de 0.5. Les spectres en rotation ont été effectués avec un rapport (largeur du spectre)/(vitesse de rotation) de 1/10.



Bibliographie

- [1] Segel, S. L. and Creel, R. B., Can. J. phys. 48 2673 (1970).
- [2] Volkoff, G. M., Can. J. phys. 31 820 (1953).
- [3] Amoureux, J.P., Z. Naturforsch 47a 665 (1992).
- [4] Amoureux, J.P., Fernandez, C., Carpentier, L. and Cochon, E., phys. stat. sol.(a) 132 461 (1992).
- [5] Amoureux, J.P., Fernandez, C. and Carpentier, L. Bruker Rep.2, (1990).
- [6] James, F. and Ross, M., Comput. phys. com. 10 343 (1975).
- [7] Nelder, J. A. and Mead, R., Comput. J. 7 308 (1965).
- [8] Fletcher, R., Comput. J. 13 317 (1970).
- [9] Carpentier, L. thèse de doctorat Lille (1990).
- [10] Abragham, A. principes du magnétisme nucléaire, P.U.F. Paris (1961).
- [11] Alderman, D.W., Mark Solum,S., and Grant, D.M. J. chem. phys. 84 7 (1986).
- [12] Jager, C., Kumath, G., Losso, P., and Schelter, G. solid state N.M.R. 2 73 (1993).

CHAPITRE III



ANALYSE DES TRANSITIONS SATELLITES: LE VANADIUM 51.

CHAPITRE III

ANALYSE DES TRANSITIONS SATELLITES: LE VANADIUM 51.

A. Environnement Du Vanadium V^{5+} Et Paramètres R.M.N.	102
1. Environnement Oxygéné Tétraédrique Régulier	103
2. Environnement Oxygéné Tétraédrique Peu Déformé	103
3. Environnement Oxygéné Tétraédrique Très Déformé	103
4. Environnement Oxygéné Octaédrique Très Déformé	104
B. Etude Du Vanadate D'ammonium: NH_4VO_3.	109
1. Aspect Cristallographique.	109
2. Historique De La R.M.N. De NH_4VO_3	110
3. Paramètres Expérimentaux.	110
4. Résultats Et Discussion.	111
5. Conclusion	116
C. Etude De V_2O_5.	119
1. Aspect Cristallographique.	119
2. Historique De La R.M.N. De V_2O_5	120
3. Paramètres Expérimentaux.	120
4. Résultats Et Discussion.	121
5. Conclusion	127
D. Etude De $BiVO_4$.	133
1. Aspect Cristallographique.	133
2. Paramètres Expérimentaux.	134
3. Résultats Et Discussion.	134
4. Conclusion	138
E. Etude Par R.M.N. ^{51}V Du Catalyseur V_2O_5/TiO_2.	143
1. Introduction	143
2. Expérimentation	145
a. Préparation des échantillons.	145
b. Paramètres expérimentaux.	146
3. Résultats Et Discussion.	146
4. Conclusion	152

Dans ce chapitre nous avons appliqué notre analyse théorique du premier chapitre au cas des transitions satellites.

Nous voulions savoir s'il était possible, à partir de l'analyse des bandes de rotation des transitions satellites, de déterminer simultanément les tenseurs quadripolaires et de déplacement chimique, ainsi que leur orientation relative, sur un échantillon de poudre. La détermination de l'orientation absolue de ces deux tenseurs par rapport au réseau cristallin n'est en effet accessible qu'en réalisant une expérience sur monocristal.

Dans ce but, en collaboration avec le laboratoire de catalyse hétérogène et celui de cristallographie et physico-chimie de l'université de Lille-1, nous avons choisi d'analyser le vanadium, qui est un composant majeur dans de multiples implications industrielles.

Ce noyau de spin $I=7/2$, donne presque toujours un spectre du premier ordre sur un spectromètre moderne à haut champ magnétique: la transition centrale est en effet souvent étroite. Ce noyau est de plus soumis à un écrantage non négligeable. Nous avons étudié plusieurs composés d'oxyde de vanadium caractérisés par des interactions quadripolaires et de déplacement chimique de diverses intensités.

Dans le paragraphe B nous avons analysé NH_4VO_3 , composé ayant un $C_q \sim 3\text{MHz}$ et un $\delta_\sigma \sim 240\text{ ppm}$.

Dans le paragraphe C nous avons analysé V_2O_5 , composé ayant un faible $C_q \sim 0.8\text{ MHz}$ et une forte anisotropie de déplacement chimique $\delta_\sigma \sim 640\text{ ppm}$.

Dans le paragraphe D nous avons analysé un composé (BiVO_4) opposé au cas précédent: une constante quadripolaire importante $C_q \sim 5\text{ MHz}$ et une faible anisotropie de déplacement chimique $\delta_\sigma \sim 100\text{ ppm}$.

Pour terminer ce chapitre, nous avons voulu étendre nos méthodes d'analyse à un composé d'intérêt industriel: le système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

En analysant un minerai de plomb du Mexique, Del Rio découvre en 1801 un nouveau métal rouge qu'il nomme "Erythronium". Quelques temps après, avec l'aide de Callet-Descatils il croit pouvoir identifier sa découverte à du chrome impur. Il faut attendre 1830 pour que l'Erythronium soit de nouveau découvert en Scandinavie par N.G. Sefström. Ce dernier, charmé par les multiples couleurs de ces composés l'appelle, Vanadium, faisant ainsi référence à la déesse scandinave de la beauté, Vanadis.

Actuellement outre leur utilisation dans la préparation d'aciers spéciaux, les dérivés du vanadium sont principalement utilisés comme catalyseurs d'oxydation (de l'alcool, du dioxyde de soufre en triacide et du naphthalène en anhydride phtalique) ou d'hydrogénation des oléfines. Ils sont aussi utilisés comme pigments en céramique et verrerie (teintes bleues, brunes et pourpres) et certains sels de vanadium sont également employés comme insecticides.

A. ENVIRONNEMENT DU VANADIUM V^{5+} ET PARAMETRES R.M.N.

A ce jour, les nombreuses investigations R.M.N. des vanadates indiquent que le tenseur de déplacement chimique est intimement et explicitement corrélé à l'environnement du noyau de vanadium, principalement à la sphère de première coordination et à un degré moindre aux sphères de coordinations supérieures. Les informations R.M.N. sur les vanadates associées à celles sur l'environnement structural de l'atome de vanadium incitent à répartir ces composés en quatre classes:

1. Environnement Oxygéné Tétraédrique Régulier

Cette première classe est composée d'orthovanadates de métaux M mono, di ou trivalents (respectivement M_3VO_4 , $M_3(VO_4)_2$, MVO_4). L'atome de vanadium est localisé à l'intérieur d'un tétraèdre isolé [1] (monomère VO_4^{3-}). Cet environnement tétraédrique quasi-régulier est responsable d'une anisotropie de déplacement chimique faible: $\delta_\sigma < 50$ ppm (soit une largeur du spectre statique $\sigma_3 - \sigma_1 < 100$ ppm.)

2. Environnement Oxygéné Tétraédrique Peu Déformé

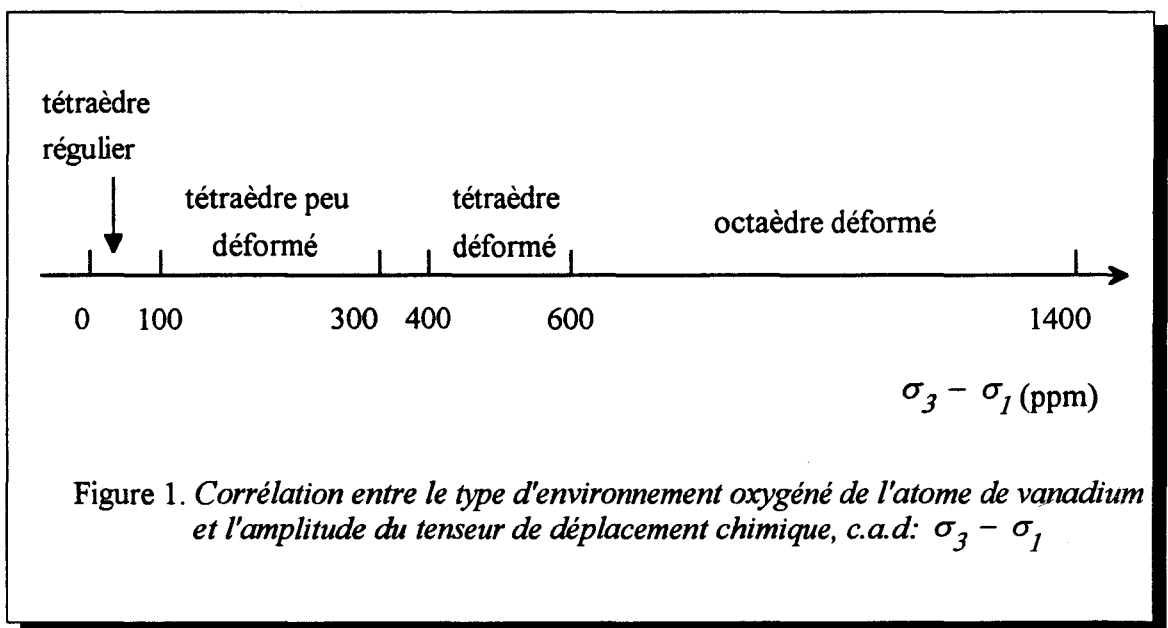
Cette seconde classe est composée de pyrovanadates de métaux mono, di et tétravalents (respectivement $M_4V_2O_7$, $M_2V_2O_7$, MV_2O_7). Ils possèdent une structure formée de deux tétraèdres VO_4^{3-} qui partagent chacun un atome d'oxygène [2]. Les tétraèdres sont alors légèrement déformés. Cette seconde classe est caractérisée par une anisotropie de déplacement chimique δ_σ , supérieure à celle des ortovanadates, comprise entre 50 et 100 ppm (soit une largeur de spectre statique: $100 \text{ ppm} < \sigma_3 - \sigma_1 < 300 \text{ ppm}$).

3. Environnement Oxygéné Tétraédrique Très Déformé

Cette troisième classe est quant à elle composée de métavanadates de métaux monovalents MVO_3 . Ici les tétraèdres VO_4^{3-} forment une chaîne dans laquelle chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec le tétraèdre voisin [3]. La non-équivalence des atomes d'oxygènes dans le tétraèdre VO_4^{3-} entraîne une forte distorsion de l'environnement tétraédrique de l'atome de vanadium. Un tenseur d'anisotropie de déplacement chimique de forte amplitude $230 \text{ ppm} < \delta_\sigma < 310 \text{ ppm}$ ($400 \text{ ppm} < \sigma_3 - \sigma_1 < 600 \text{ ppm}$) est typique de ces composés.

4. Environnement Oxygéné Octaédrique Très Déformé

Cette dernière classe, plus variée comprend des vanadates de métaux alcalins dans lesquels la teneur en vanadium est plus élevée ($M_2V_6O_{16}$, $M_2V_8O_{26}$), des métavanadates hydratés ($MVO_3 \cdot pH_2O$), des metavanadates de métaux divalent $M(VO_3)_2$, des composés $VOMO_4$ ($M = P, As, \dots$) et le pentoxide de vanadium V_2O_5 . Dans ces composés le noyau de vanadium se trouve dans un environnement octaédrique VO_6 très distordu. L'octaèdre est généralement composé d'une liaison V-O d'une taille beaucoup plus grande que les cinq autres qui se décomposent en trois liaisons de longueurs sensiblement identiques et de deux autres plus petites. Cette classe est caractérisée par un tenseur de déplacement chimique axial et une anisotropie comprise entre 400 et 800 ppm ($600 \text{ ppm} < \sigma_3 - \sigma_1 < 1400 \text{ ppm}$)



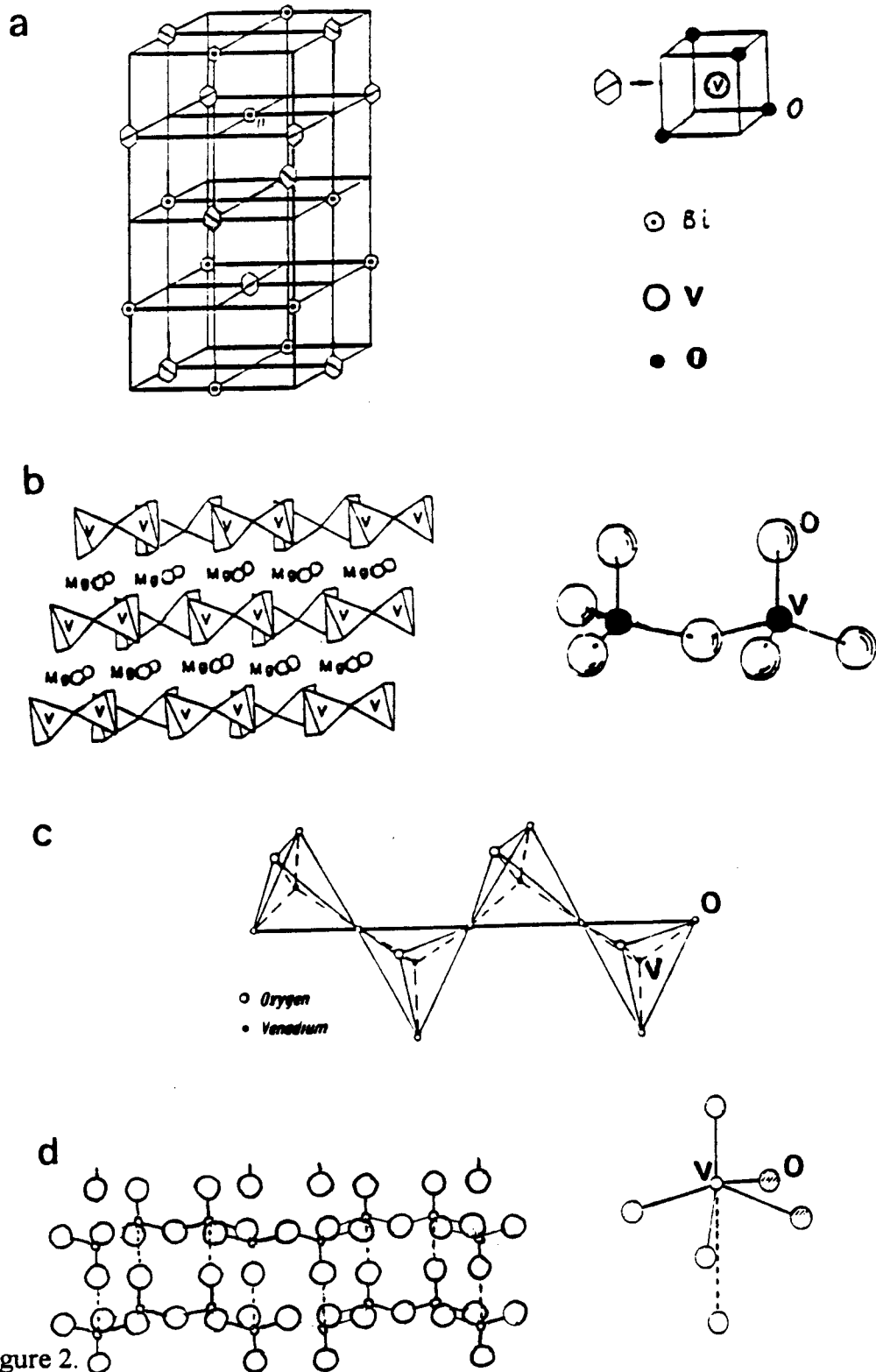
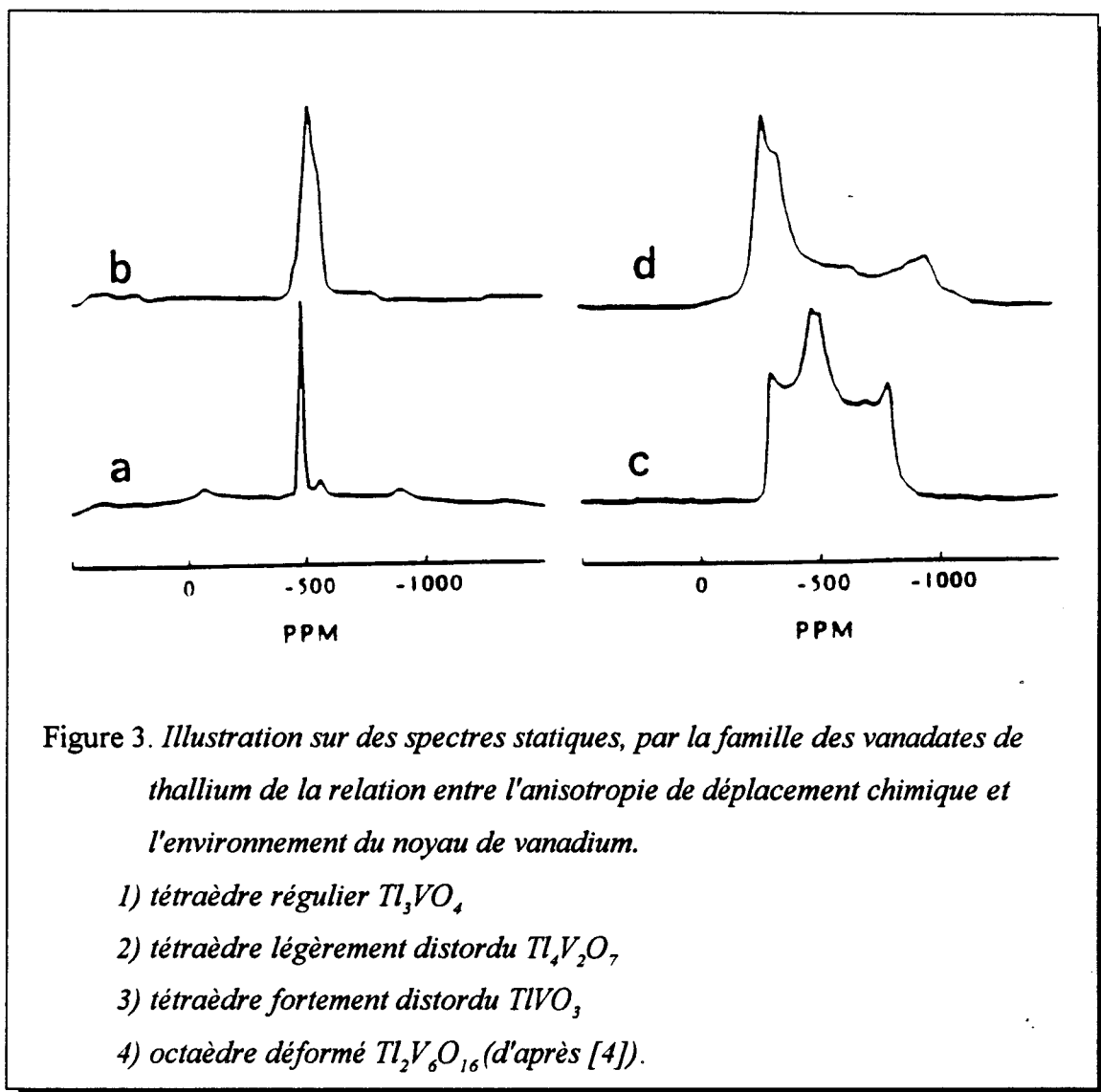


Figure 2.

- a) environnement tétraédrique régulier des orthovanadates (BiVO_4)
 b) environnement tétraédrique peu déformé des pyrovanadates (Mg_2VO_7)
 c) environnement tétraédrique très déformé des metavanadates de métaux alcalins
 d) environnement octaédrique très déformé (V_2O_5)



En quantifiant la déformation des tétraèdres VO_4^{3-} , O.B. Lapina et al. [4] ont montré que la largeur du spectre R.M.N. statique ($\sigma_3 - \sigma_1$) des métavanadates de sodium, césium, rubidium et potassium est une fonction linéaire de l'angle O_3-V-O_3 (cf. figure 4.). Cet angle représente bien la distorsion du tétraèdre et sa valeur est de $108,5^\circ$ lorsque le tétraèdre est régulier. Par la quête d'informations structurales [3] nous avons pu ajouter à la figure originelle de Lapina et al. [4] un nouveau point concernant $TlVO_3$ en très bon accord avec leur droite de corrélation.

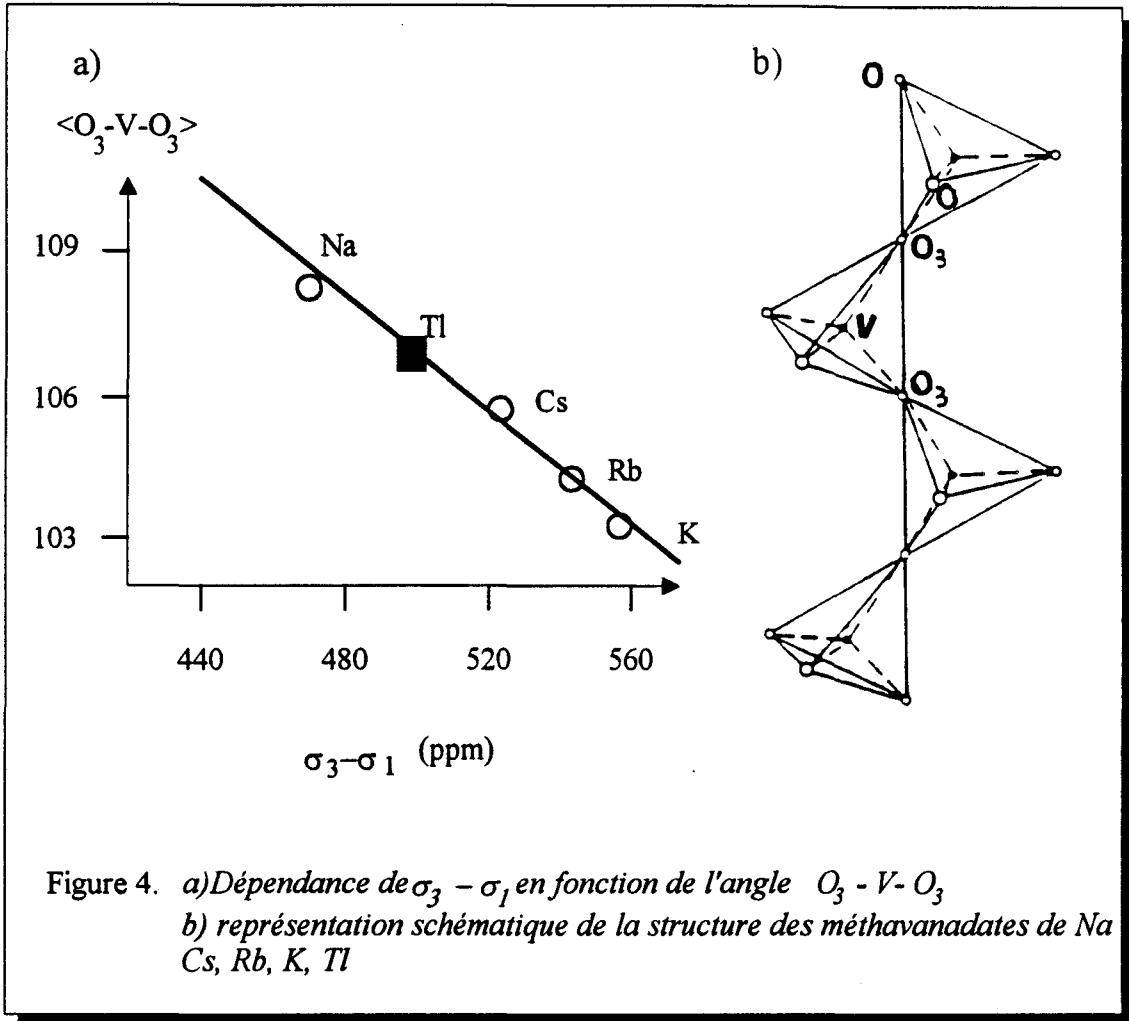


Figure 4. a) Dépendance de $\sigma_3 - \sigma_1$ en fonction de l'angle $O_3 - V - O_3$
 b) représentation schématique de la structure des méthavanadates de Na, Cs, Rb, K, Tl

Dans l'ensemble de ces composés, la constante quadripolaire ($C_q = e^2qQ/h$)⁴ n'est pas caractéristique de l'environnement oxygéné de la première sphère de coordination du vanadium. Par exemple dans un environnement tétraédrique régulier, C_q varie de 0.5 MHz ($Ba_3(VO_4)_2$) à 5 MHz ($LaVO_4$), et dans un environnement octaédrique déformé C_q couvre sensiblement le même domaine de 0.8 MHz (V_2C_5) à 7 MHz ($\alpha-Mg(VO_3)_2$).

La même remarque peut être appliquée au déplacement chimique isotrope qui varie de -428

⁴ Il est important de noter que la constante quadripolaire C_q et le C^Q définis dans la partie I ne sont pas identiques: $C_q = e^2qQ/h$ et $C^Q = eQ/2I(I-1)h$.

ppm (BiVO_4) à -660 ppm (LuVO_4), pour un environnement tétraédrique régulier et de -500 ppm ($\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{11}$) à -700 ppm ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{11}$) pour un environnement octaédrique déformé. Cette relative indépendance de C_q et de σ_i par rapport à l'environnement de la première sphère de coordination est à opposer à ce que l'on observe pour l'aluminium [5] où le silicium [6].

En définitive l'anisotropie de déplacement chimique reste la seule grandeur qui reflète sensiblement l'arrangement local des atomes d'oxygène autour du noyau de vanadium.

B. ETUDE DU VANADATE D'AMMONIUM: NH_4VO_3 .

1. Aspect Cristallographique.

NH_4VO_3 de structure orthorhombique (groupe d'espace Pbcm), de paramètres de maille: $a = 4.909 \text{ \AA}$, $b = 11.786 \text{ \AA}$, $c = 5.830 \text{ \AA}$, se présente sous la forme de chaînes de tétraèdres VO_4 reliés entre eux par un atome d'oxygène (cf. figure 5.) [7]. Les atomes d'oxygènes O_1 sont liés à deux atomes de vanadium tandis que les atomes d'oxygènes O_2 sont reliés à un seul atome de vanadium. L'environnement tétraédrique de l'atome de vanadium est donc très distordu. L'atome de vanadium occupe une position spéciale sur un miroir plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

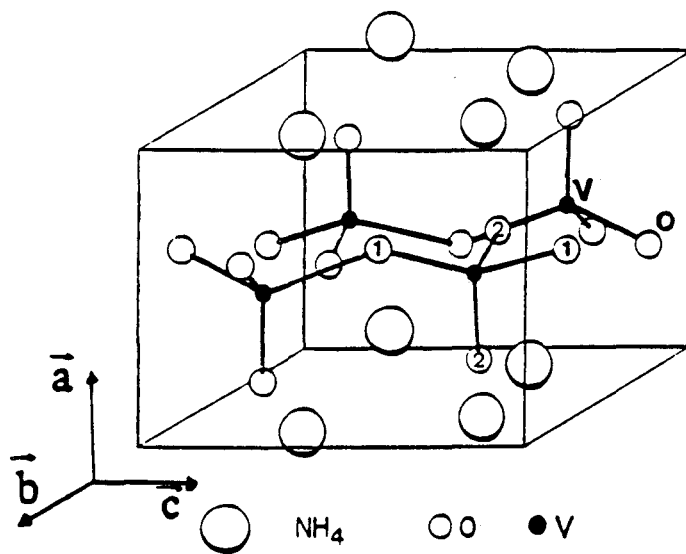


Figure 5. cellule unitaire de NH_4VO_3

2. Historique De La R.M.N. De NH_4VO_3 .

En 1967 V. Saraswati [8] détermine par l'étude du spectre de poudre d'un échantillon statique de NH_4VO_3 , la constante quadripolaire de l'atome de vanadium dans ce composé. Cependant il fait l'hypothèse d'un tenseur de gradient de champ électrique symétrique et omet l'influence de l'interaction de déplacement chimique.

Un an plus tard cette étude est reconduite par J.F. Baugher *et al.* [9] qui, par l'exploitation de la forme de raie du spectre de poudre statique (à 8 et 16 MHz) de la transition centrale, déterminent les valeurs propres des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique. Cependant ils utilisent une hypothèse limitative : les P.A.S. associés aux tenseurs sont supposés alignés.

En 1992 J. Skibsted *et al.* [10], grâce à la simulation du spectre M.A.S. d'un échantillon de poudre de NH_4VO_3 à 105 MHz, parviennent à quantifier complètement les deux interactions et à déterminer en particulier l'orientation relative des deux P.A.S.

3. Paramètres Expérimentaux.

Les spectres M.A.S. ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker M.S.L.400 à 105.2 MHz avec un rotor de 4mm de diamètre tournant à 11 kHz. Les spectres statiques ont été réalisés sur un spectromètre Bruker CXP100 à 26,3 MHz. Un temps de recyclage de 1s a été utilisé avec une durée d'impulsion très courte afin de ne pas distordre le spectre: la durée de l'impulsion correspond dans un liquide à un angle de basculement de $\pi/12$ (cf. chapitre I -fig.5). Le vanadate d'ammonium est un produit commercial Janssen chimica de pureté supérieure à 99%

4. Résultats Et Discussion.

Les travaux précédents indiquent que NH_4VO_3 est caractérisé par une interaction de déplacement chimique d'amplitude $\sigma_3 - \sigma_1$ d'environ 400 ppm et une constante quadripolaire C_q d'environ 3 MHz. Cette valeur de C_q , faible pour un spin $I = 7/2$ permet de prévoir que toutes les transitions seront visibles en M.A.S. [9],[10].

Il est important de rappeler que les C_q de cette partie et les C^Q du premier chapitre ne sont pas identiques: $C_q = \frac{e^2 q Q}{h}$ et $C^Q = \frac{e Q}{2I(2I-1)h}$

Pour pouvoir caractériser, en supplément de l'asymétrie et de l'amplitude des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique, l'orientation relative de leur P.A.S., il est nécessaire de se placer dans des conditions où les effets de ces deux interactions sont du même ordre de grandeur. Cette considération permet de prévoir que des expériences réalisées dans un champ magnétique de 9.4 Teslas présenteront des conditions favorables pour une telle détermination.

En effet dans un champ magnétique de 9.4 Teslas ($\nu_0 = 105,2$ MHz) l'élargissement quadripolaire des transitions $(\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ est environ 9 fois celui lié au C.S.A.. Ce rapport aurait été de 5, soit encore plus favorable, si nous avions pu effectuer l'expérience à 17 Teslas.

Le spectre M.A.S. expérimental d'un échantillon polycristallin de NH_4VO_3 obtenu à 105,2 MHz à une vitesse de 11 kHz est présenté figure 8-a. En accord avec la structure cristallographique, ce spectre révèle l'existence d'une seule espèce de vanadium. La ligne de base est présentée sans correction. Elle montre une forme caractéristique, provoquée par le temps mort instrumental lors de l'acquisition qui a pour effet de supprimer les premiers points du F.I.D. (cf. chapitre II).

La faible largeur des bandes de rotation (4 kHz à la base, 700 Hz à mi-hauteur) et leur espacement de 11 kHz qui proscrieut le chevauchement des bandes de rotation, nous permettent de réaliser un affinement des intensités intégrées. Les résultats de cet ajustement qui porte sur soixante-seize bandes de rotation sont présentés sur la figure 9.

Un ajustement de la forme de raie du spectre expérimental a également été réalisé. La distorsion de la ligne de base ainsi que l'élargissement Lorentzo/Gaussien des bandes de rotation a été pris en compte (cf. chapitre II-A). Une légère correction de phase à l'ordre zéro et au premier ordre a été introduite. Le spectre ainsi affiné sur l'ensemble des paramètres (figure 8.b) reproduit correctement la ligne de base et la forme du spectre expérimental. L'ensemble de nos paramètres d'interactions affinés ainsi que ceux de Skibsted *et al.* [10] sont rassemblés dans le tableau 1.

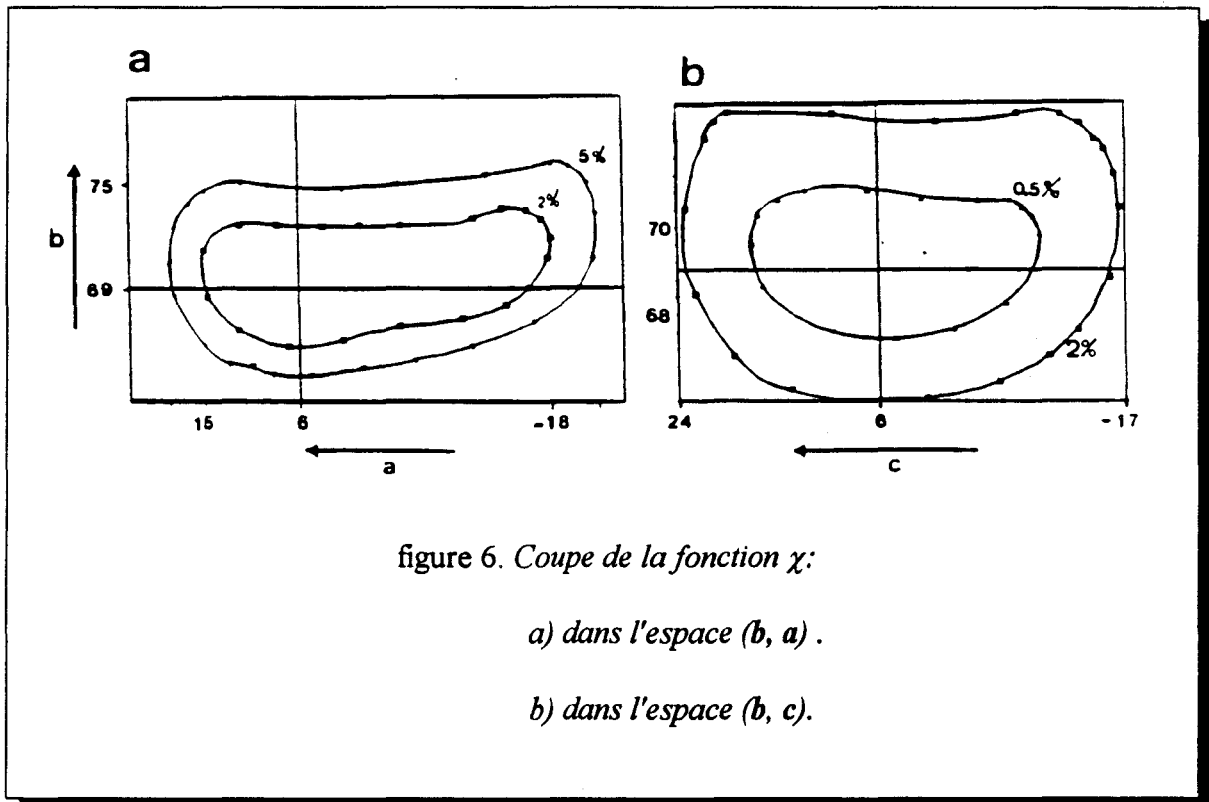
tableau 1	C_q (MHz)	η_q	$\sigma_3 - \sigma_1$ (ppm)	η_σ^a	$a(^\circ)$	$b(^\circ)$	$c(^\circ)$
résultats de Skibsted	2,91(7)	0.30(3)	391(7)	0.71(3)	75(10) ^S 6 ^C	23(7) ^S 68 ^C	34(10) ^S 18 ^C
spectre à 105,2 MHz (intensité intégrée)	2.93(2)	0.298(8)	391(4)	0.70(3)	6(9) ^C	69(2) ^C	9(22) ^C
spectre à 105,2 MHz (forme de raie)	2.93(4)	0.29(3)	393(15)	0.70(1)	6(11) ^C	71(7) ^C	21(22) ^C
S: angles exprimés dans la convention S de Skibsted							
C: angles exprimés dans la convention C							
a: pour une lecture plus familière l'asymétrie du tenseur de déplacement sont exprimées dans la convention H							

☛ Le déplacement chimique isotrope mesuré par rapport à VOCl_3 est de -572(2) ppm

Pour estimer l'erreur commise sur les angles entre les P.A.S. nous avons dessiné, dans les espaces (b, a) et (b, c), des coupes de la surface d'erreur χ : pour chaque coordonné (x, y) on calcule de nouveau la fonction χ , en laissant les autres paramètres p_i fixés à leur valeur p_{i0} qui minimise χ . Les courbes de niveaux sont présentées sur la figure 6.

Dans l'espace (b, a), lorsque l'on suit la courbe de niveau 2%, l'angle b varie de 65° à 73° tandis que l'angle a parcourt l'espace $[-18^\circ, 15^\circ]$.

De même dans l'espace (b, c), b varie de 66° à 73° pour décrire la courbe de niveau 2% alors que l'angle a balaye l'espace $[-17^\circ, 24^\circ]$.



La structure cristallographique de ce composé indique que l'atome de vanadium occupe une position spéciale sur le miroir plan perpendiculaire à l'axe cristallographique \vec{c} . Pour respecter cette symétrie les tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique possèdent nécessairement, un axe propre le long de l'axe \vec{c} , et les deux autres dans le plan miroir.

Nos déterminations des angles d'Euler entre les P.A.S., exprimés dans la convention C: $\{6(9), 69(2), 9(22)\}$ et $\{6(11), 71(7), 21(22)\}$ sont compatibles avec l'orientation $\{0, x, 0\}$ qui respecte la symétrie cristalline.

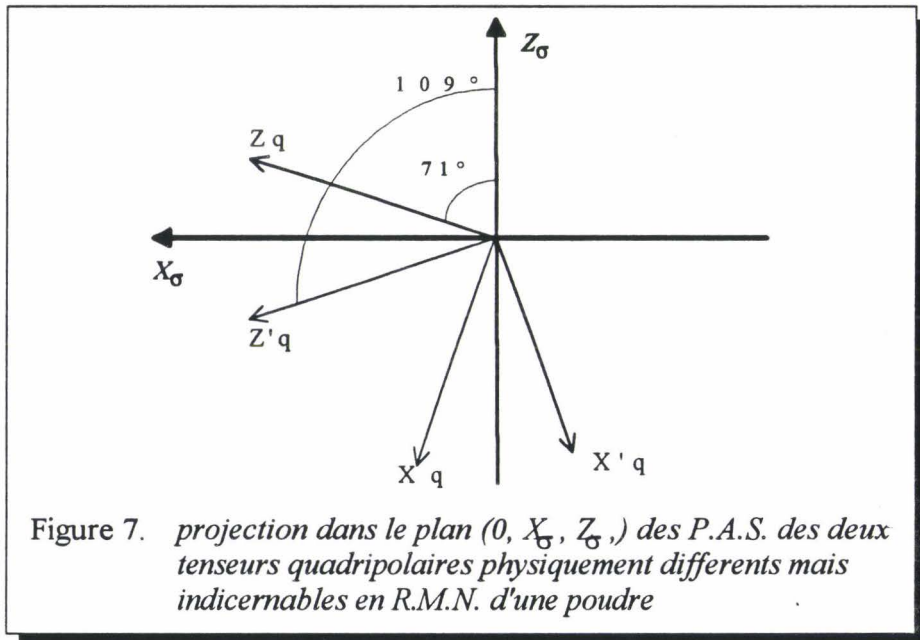
L'estimation des erreurs sur \mathbf{a} et \mathbf{c} , obtenue par le tracé de la fonction erreur χ sur la figure 6, nous permet de penser que les angles d'Euler entre les P.A.S. des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique sont: $(0, 71(7), 0)$.

Cette orientation doit être replacée dans le contexte des 16 familles d'angles d'Euler indiscernables lorsque l'échantillon est une poudre. Dans notre cas particulier, ces 16 familles ne correspondent qu'à huit ensembles d'angles d'Euler de valeurs différentes, ne correspondant qu'à deux orientations physiquement différentes:

$$\{(0, 71, 0); (0, 71, 180); (180, 71, 0); (180, 71, 180)\}$$

$$\text{et: } \{(0, 109, 0); (0, 109, 180); (180, 109, 0); (180, 109, 180)\}$$

Les deux orientations physiquement différentes (indiscernables en R.M.N. par l'étude d'une poudre) qui génèrent ces deux familles sont représentées en figure 7⁵.



⁵ par convivialité, nous avons associé sur la figure 7 un sens aux axes propres. En fait les axes propres ne doivent être considérés que comme des directions propres.

Les angles d'Euler déterminés par Skibsted et al. [10] semblent différents des nôtres parce qu'ils ne sont pas présentés dans la même convention.

Skibsted se place dans la convention ([10] p.406):

$$\left| \lambda_z - \frac{1}{3} \text{Tr}(\lambda) \right| \geq \left| \lambda_x - \frac{1}{3} \text{Tr}(\lambda) \right| \geq \left| \lambda_y - \frac{1}{3} \text{Tr}(\lambda) \right| \quad (2)$$

($\lambda = \text{C.S.A.}$ ou quadripolaire)

Il utilise donc la convention H. Cependant, il définit les composantes sphériques irréductibles associées au tenseur de gradient de champ électrique comme ([10] p.406, relation (4)):

$$\rho_{2+2}^Q = \eta_Q \omega_Q = \frac{eQV_z}{4l(2l-1)\hbar} \eta_Q \quad (3)$$

Dans les conventions C ou H, la quantité équivalente obtenue à partir de (I-63) et (I-68) est:

$$C^Q v_{2+2} = -\frac{eQV_z}{4l(2l-1)\hbar} \eta_Q \quad (4)$$

Avec dans les deux cas:
$$\eta_Q = \frac{V_y - V_x}{V_z} \quad (5)$$

Skibsted utilise évidemment un Hamiltonien quadripolaire formellement identique au notre. La variation du signe dans les définitions (3) et (4) peut s'exprimer simplement en définissant un nouveau paramètre d'asymétrie :

$$\eta_S = \frac{V_x - V_y}{V_z} = -\eta_Q \quad (6)$$

C'est à dire que Skibsted s'est placé dans une convention "mixte" précédemment dénoncée (cf. chapitre I). Nous appelons S la convention employée par Skibsted.

Par rapport à la convention H, la différence de signe dans la définition du paramètre d'asymétrie, ramenée à l'orientation des P.A.S. revient à permuter la direction propre X_q avec celle Y_q . C'est à dire à effectuer une rotation de 90° par rapport à l'axe propre Z_q .

Un tenseur repéré dans S avec l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma)^S$, aura une orientation $(\alpha+90^\circ, \beta, \gamma)^H$ dans H.

Donc pour exprimer les résultats de Skibsted dans la convention C, il suffit d'effectuer successivement les changements de convention:

$$\begin{array}{ccc} \text{S} & & \text{H} \\ (a, b, c) & \rightarrow & (a+90, b, c) \end{array} \xrightarrow{\text{rel. I-89}} \begin{array}{c} \text{C} \\ (\tilde{a}+90, \tilde{b}, \tilde{c}) \end{array}$$

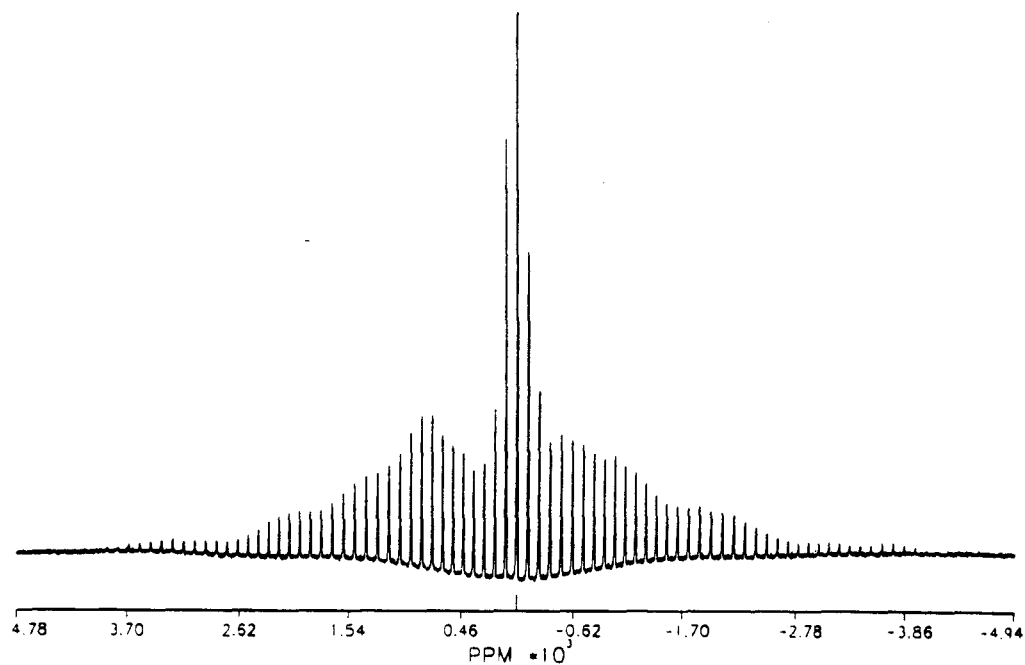
Les angles d'Euler de Skibsted $(75, 23, 34)^{\text{S}}$ sont alors équivalents dans la convention C à $(6, 68, 18)$, ce qui est en parfait accord avec nos résultats.

Dans la convention C, à la vue de la valeur des angles affinis, nous pouvions soupçonner l'orientation symétrique $(0, 71, 0)^{\text{C}}$. Une telle hypothèse serait plus hasardeuse à la vue des résultats obtenus dans les conventions S: $(75, 23, 34)^{\text{S}}$ ou H: $(114, 22, 34)^{\text{H}}$.

5. Conclusion

Si l'on désire déterminer l'orientation respective des P.A.S. des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique, le cas de figure de NH_4VO_3 établit la nécessité de prendre en compte les multiples conventions d'angles d'Euler. De plus si l'on veut relier les résultats obtenus sur une poudre à d'éventuelles symétries (par ex. cristallines) l'utilisation de la convention C est ici plus adaptée que l'utilisation de H ou S.

a)



b)

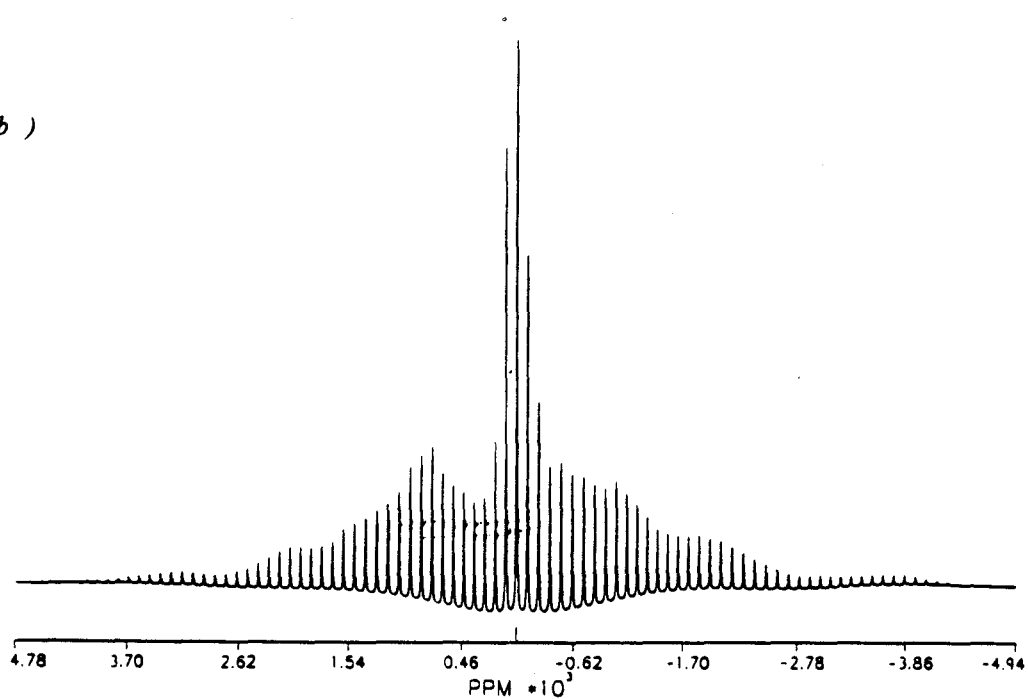


figure 8...spectre expérimental (a) et simulé (b) de NH_4VO_3 à 105.2 Mhz à une vitesse de rotation de 11 Khz. L'échelle des ppm est repérée par rapport au déplacement chimique isotrope

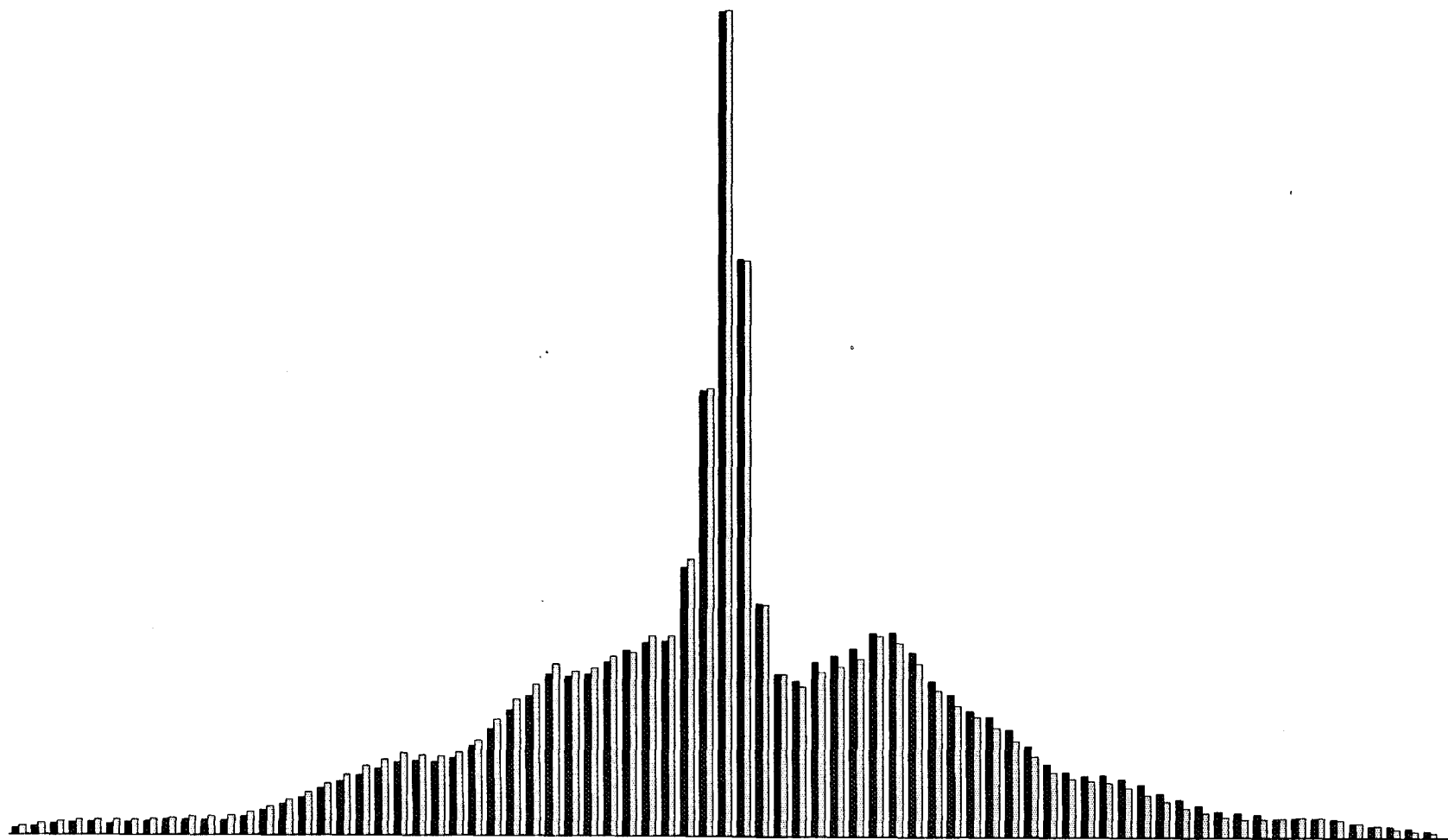


Figure 9. *Intensités intégrées comparées du spectre à 105,2 Mhz, à une vitesse de rotation de 11 Khz*

□ *intensités expérimentales*

■ *intensités calculées.*

C.ETUDE DE V_2O_5 .

1.Aspect Cristallographique.

V_2O_5 , de structure orthorhombique (groupe d'espace $Pmmn$), a pour paramètres de maille:
 $a = 11.512 \text{ \AA}$, $b = 3.564 \text{ \AA}$, $c = 4.368 \text{ \AA}$. Il présente une structure en couche composée de pyramides VO_5 , à bases carrées, reliées les unes aux autres par les sommets et les cotés. Les couches perpendiculaires à l'axe \vec{c} sont liées entre elles par de faibles liaisons V-O de type Van der Waals. La distance de ces liaisons est de 2.79 \AA alors que les cinq autres liaisons sont comprises entre 1.58 et 2.02 \AA . Les pyramides VO_5 sont légèrement déformées, mais leur base reste quasi-plane. L'atome de vanadium occupe une position spéciale sur un miroir plan perpendiculaire à l'axe \vec{b} .

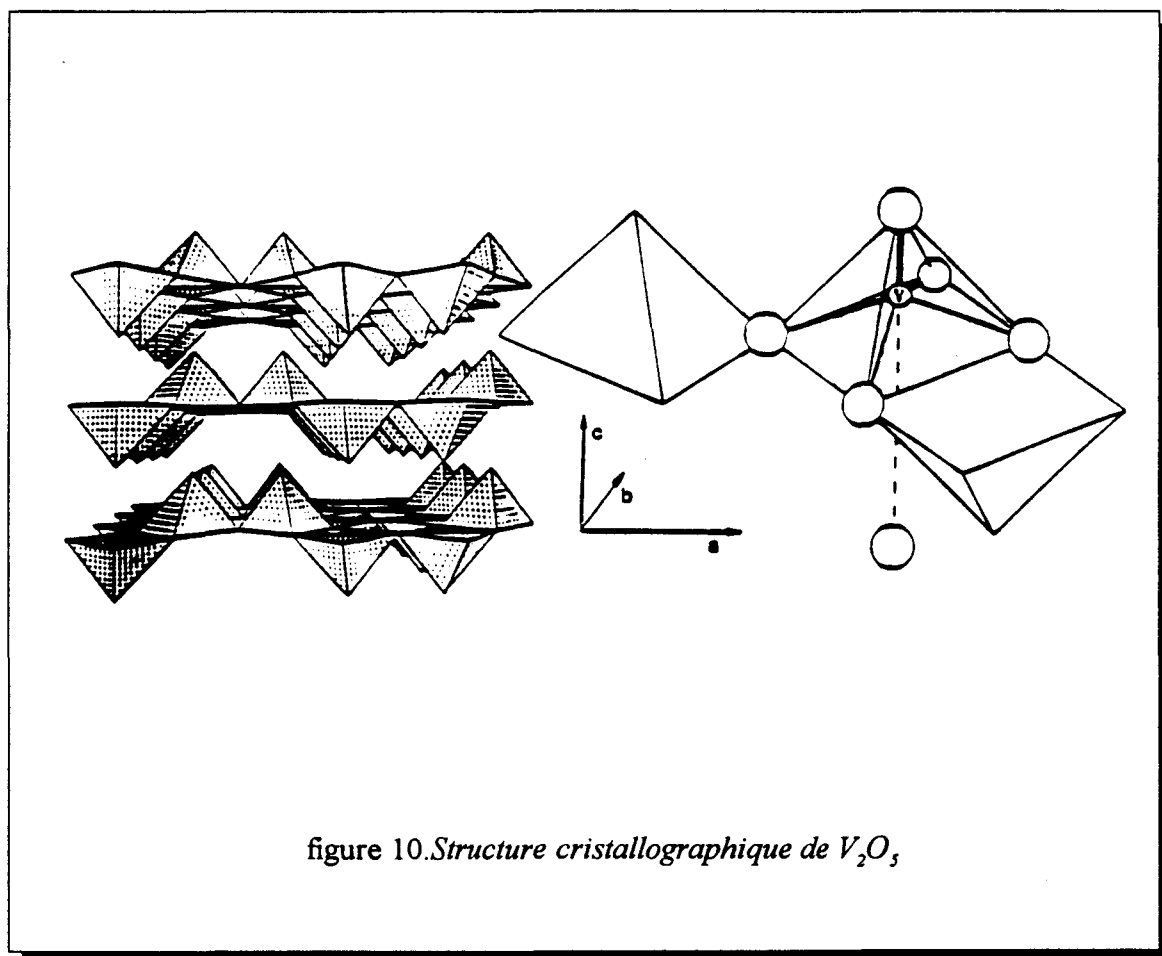


figure 10. Structure cristallographique de V_2O_5

2. Historique De La R.M.N. De V_2O_5 .

Une des premières études ayant permis d'analyser complètement les tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique est celle réalisée à 11 et 16 MHz par S.D. Gornostansky et C.V. Stager [11] sur un échantillon monocristallin d'anhydride vanadique (V_2O_5). Ces derniers sont parvenus à déterminer les grandeurs caractéristiques des deux interactions ainsi que l'orientation de chacun des P.A.S. par rapport au réseau cristallin.

Postérieurement, cette étude a été réitérée par deux fois sur des échantillons de poudre:

* En 1991, P.W. France [12] en examinant les singularités du spectre statique à 20 MHz parvient également à déterminer les valeurs propres des deux tenseurs. Mais son travail est fondé sur l'hypothèse simplificatrice d'un tenseur de déplacement chimique axial ($\eta_\sigma=0$). Cette hypothèse réductrice limite son analyse à une détermination approximative de l'orientation de l'axe propre Oz_q du tenseur de gradient de champ électrique dans le P.A.S._g du tenseur de déplacement chimique.

* Un an plus tard J. Skibsted et al. [10] parviennent à quantifier complètement les deux interactions par la simulation du spectre M.A.S. à 105 MHz. Ils déterminent en particulier l'orientation relative des deux P.A.S. mais leurs résultats diffèrent significativement de ceux déterminés par S.D. Gornostansky et C.V. Stager [11].

3. Paramètres Expérimentaux.

Les spectres M.A.S. ont été réalisés sur trois spectromètres Bruker C.X.P.100, M.S.L.300 et M.S.L.400 à 26,3, 78,9 et 105,2 MHz respectivement. Les spectres à 78,9 et 105,2 MHz ont été réalisés avec un rotor de 4mm de diamètre tournant à 11 kHz. Celui à 26,3 MHz a été enregistré avec un rotor de 7mm de diamètre tournant à une vitesse de 5 kHz. Un temps de

recyclage de 1s a été utilisé avec un temps d'impulsion très court correspondant, pour une solution aqueuse de NH_4VO_3 , à un basculement du vecteur aimantation d'un angle de $\pi/12$. L'anhydride vanadique est un produit commercial Fluka de pureté supérieur à 99%.

4. Résultats Et Discussion.

Les travaux de S.G. Gornostansky et al. [11] et de Skibsted et al. [10] indiquent que V_2O_5 est caractérisé par une constante quadripolaire faible $C_q \sim 0.8$ MHz et par une interaction de déplacement chimique forte d'amplitude $\sigma_3 - \sigma_1$ d'environ 1000 ppm. Pour déterminer l'orientation relative des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique, il est nécessaire d'utiliser un champ magnétique où les deux interactions sont du même ordre de grandeur. Avec un champ magnétique de 9.4 Tesla, l'élargissement sur la transition $(\pm\frac{3}{2}; \pm\frac{1}{2})$ lié au quadripolaire est à peu près égal à celui lié au C.S.A.

Le spectre expérimental d'un échantillon polycristallin de V_2O_5 enregistré à 105,2 MHz est présenté à la figure 13.a. L'ensemble des bandes de rotation de ce spectre correspond à un seul type de vanadium, comme attendu compte tenu de la structure cristallographique. Ce spectre est similaire à celui observé par J. Skibsted et al. [10].

Le spectre de V_2O_5 composé de bandes de rotations séparées les unes des autres, permet sans engendrer une erreur trop importante, de réaliser l'intégration de chaque bande de rotation. Le résultat de l'ajustement des intensités intégrées de trente-deux bandes de rotation est reporté sur la figure 14.

Un ajustement de la forme de raie du spectre expérimental à 105,2 MHz a été réalisé. La distorsion de la ligne de base ainsi que l'élargissement Lorentzo-Gaussien des raies a été pris en compte (cf. chapitre II). Une légère correction de phase à l'ordre zéro et au premier ordre a été introduite. Le spectre ainsi affiné sur l'ensemble des paramètres est reporté figure 13 b.

Pour augmenter la qualité des résultats en multipliant le nombre de données expérimentales, nous avons réalisé l'affinement simultané des intensités intégrées de trois spectres enregistrés à trois fréquences différentes: (26,3, 78,9 et 105,2 MHz). Les figures 15 et 16 représentent les spectres expérimentaux et simulés correspondant à ces expériences.

Les résultats numériques des différents traitements et ajustements sont reportés dans le tableau 1. qui reprend les résultats de S.G. Gornostansky et al.⁶ [11] et de Skibsted et al. [10].

L'amplitude et l'asymétrie des tenseurs de chaque interaction peuvent être comparées à celles obtenues par S.D. Gornostansky et al. [11] sur un échantillon monocristallin et à celles issues des études des spectres de poudre [10],[12]. Pour ce qui est des angles entre les P.A.S., il apparaît clairement que nos résultats sont différents de ceux de l'étude sur monocristal [11]. Par contre ils sont similaires à ceux obtenus par J. Skibsted et al.[10], lorsque que l'on effectue la conversion de la convention C à la convention S: l'orientation (42, 54, -)^S dans S devient (46, 57, -)^C.

Les valeurs de chaque paramètre ainsi que leurs incertitudes obtenues par l'affinement simultané des trois spectres sont similaires à celles obtenues par l'affinement du seul spectre à 105,2 MHz. L'affinement multispectral tel qu'il est présenté et réalisé ici, s'il confirme les résultats précédents, n'apporte cependant pas d'informations complémentaires ou plus précises, en particulier sur la détermination des angles d'Euler entre les P.A.S.. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux deux champs inférieurs à 9.4 Tesla les interactions de déplacement chimique et de gradient de champ électrique ne sont pas du même ordre de grandeur. L'information orientationnelle sur les P.A.S. n'est pas multipliée par le nombre de spectres et par conséquent le résultat de l'affinement et la précision des mesures restent essentiellement déterminés par l'expérience à plus haut champ.

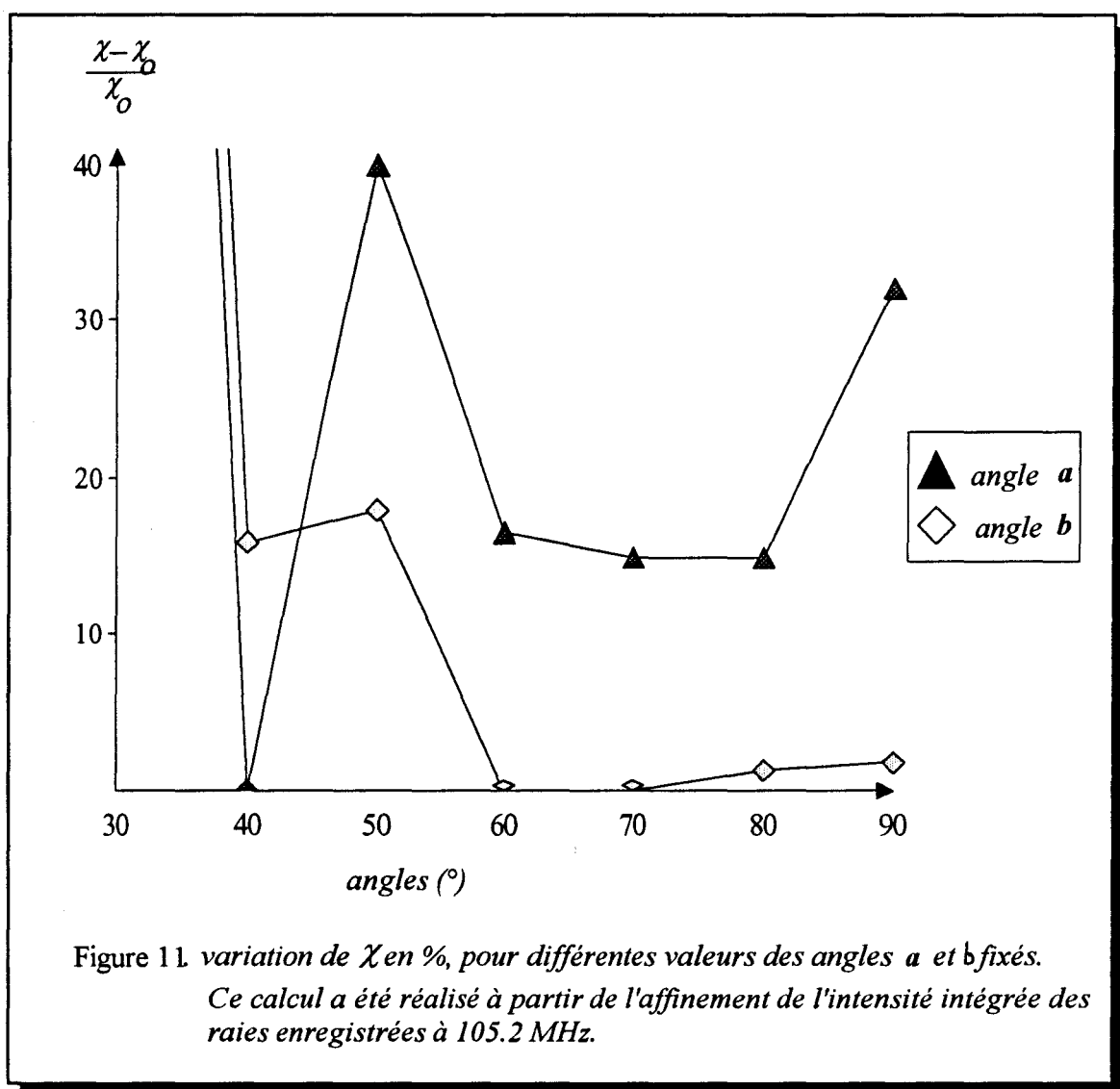
⁶Dans l'article de Gornostansky on estime l'orientation du P.A.S._Q par rapport au P.A.S._σ d'après une figure montrant l'environnement du noyau de vanadium dans l'octaèdre VO₅ et d'après les informations du texte. Celles-ci quelque peu ambiguës ont été interprétées de façon erronée par J. Jackobsen [10]. Il ne faut pas estimer l'orientation relative des P.A.S. à partir des amplitudes des valeurs propres σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} données dans le texte, car alors les angles d'Euler entre les P.A.S. sont (90, 38, 180). Cette orientation doit être déterminée directement à partir des directions propres qui sont indiquées: le résultat est alors: (38, 90, 90).

tableau 1.	C_q (MHz)	η_Q	$\sigma_3 - \sigma_1$ (ppm)	$\eta\sigma^a$	a(°)	b(°)	c(°)
MONOCRISTAL							
résultats de la ref. 11	0.805 ±0.006	0.04 ±0.01	890 ±64	0.20 ±0.12	38 ±2	90 ±1.5	90 ±1.5
POUDRE							
resultats de la ref.10	0.797 ±0.020	0 ±0.05	967 ±7	0.11 ±0.05	42 ^s ±3 46 ^c	54 ^s ±3 57 ^c	∓
spectre à 105,2 MHz (forme de raie)	0.83 ±0.022	0.06 ±0.08	961 ±28	0.18 ±0.06	45 ^c ±5	60 ^c ±3	-
spectre à 105,2 MHz (intensités intégrées)	0.795	0.01 ±0.02	952 ±15	0.10 ±0.04	43 ^c ±6	64 ^c ±3	-
spectres à 105,2, 78,9 et 26,3 MHz (affinement des intensités)	0.811 ±0.012	0.04 ±0.03	930 ±15	0.15 ±0.04	42 ^c ±5	65 ^c ±2	-
spectre à 105,2 MHz (forme de raie) 4 paramètres ajustés	0.829 ± 0.027	0	930 ± 40	0.22 ± 0.07	43 ^c ±5	90 ^c	-
c: angles exprimés dans la convention C s: angles exprimés dans la convention S ∓ le troisième angle d'Euler n'est pas reporté puisque ($\eta_Q \neq 0$) a: l'asymétrie de l'interaction de déplacement chimique est rapportée dans la convention H							

∓ le déplacement chimique isotrope repéré par rapport à VOCl_3 est: -609(4) ppm

Une méthode différente de celle présentée au paragraphe II qui permet de visualiser plus justement la fonction erreur χ de dimension p (p: est le nombre de paramètres à affiner) est de

tracer, une dimension à la fois, la forme de cette surface. Une description approximative de celle-ci peut être réalisée en faisant varier pas à pas un paramètre particulier p_i . Pour chaque valeur particulière de p_i on réalise un nouvel ajustement du spectre expérimental en laissant varier les autres paramètres. L'évolution de la valeur prise par χ en fonction des valeurs du paramètre p_i fournit une mesure de la sensibilité de l'ajustement envers ce paramètre. La méthode est élégante mais extrêmement exigeante en temps de calcul. Elle n'a naturellement pas pu être utilisée systématiquement. Ce type d'étude a été effectué pour deux des angles d'Euler (a , b) entre les P.A.S. des deux tenseurs et les résultats sont présentés sur la figure 11



Cette figure illustre un minimum non symétrique de la fonction χ (cf. chapitre II). Il est important de noter qu'il y a moins de 2% de variation de χ lorsque \mathbf{b} varie de 60 à 90°. Avant de poursuivre la discussion, il est nécessaire d'évaluer les différents facteurs qui peuvent affecter les résultats.

Outre l'interaction quadripolaire au second ordre, faible dans V_2O_5 , les bandes de rotation peuvent éventuellement être élargies par un dérèglement de l'angle magique, par de faibles fluctuations de la vitesse de rotation et par l'interaction dipolaire non totalement moyennée. Tout ceci est phénoménologiquement pris en compte par un élargissement Lorentzo-Gaussien et affecte donc peu l'affinement des paramètres d'interaction.

Par contre un facteur qui peut affecter les résultats est l'inhomogénéité des sites occupés par les noyaux de vanadium dans l'échantillon. Le pentoxide de vanadium est connu pour être sujet à des pertes partielles d'oxygène et plusieurs superstructures ont été reportées [13]. De plus le plan cristallographique \vec{c} est un plan qui présente d'importantes prédispositions au clivage du cristal. La présence de ces défauts dans la structure de V_2O_5 peut causer une distribution (en amplitude et en orientation) des tenseurs d'interactions, laquelle pourrait être responsable des désaccords entre les résultats obtenus sur monocristaux et sur poudre. Nous avons vérifié que la largeur en Hz des bandes de rotation diminue légèrement lorsque l'on augmente le champ magnétique. Ce phénomène montre que la distribution déplacements chimiques des noyaux de vanadium est très faible et en tout état de cause, reste inférieure à la largeur moyenne des raies (~ 1.5 kHz). Cela n'exclue pas pour autant une possible distribution des amplitudes ou des orientations des tenseurs. La faible diminution de largeur des raies peut provenir de l'interaction quadripolaire au second ordre.

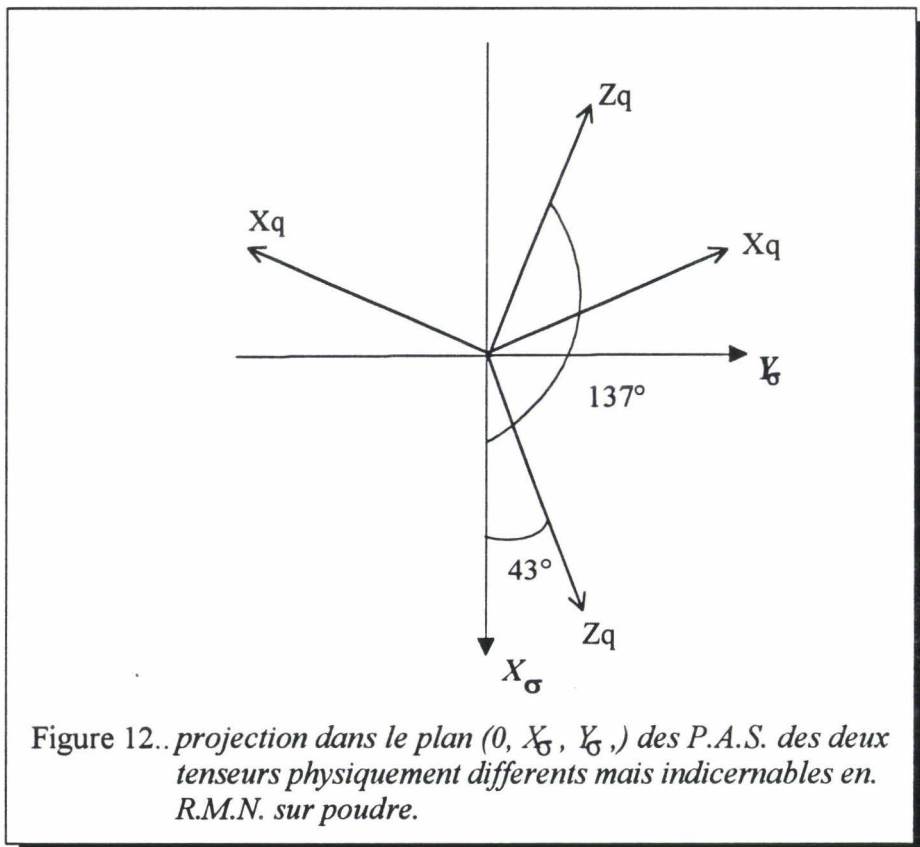
La confrontation de nos résultats R.M.N. et des données cristallographiques permet d'interpréter les résultats de façon microscopique. La position spéciale de l'atome de vanadium sur un miroir plan perpendiculaire à l'axe cristallin \vec{b} impose que celui-ci soit axe principal de chacun des tenseurs.

L'orientation des angles entre les tenseurs $\approx(40, 60, -)$ obtenue en R.M.N. n'est pas compatible avec la symétrie cristalline. Cependant il y a une grande possibilité pour que l'angle b varie dans l'intervalle $[60^\circ, 90^\circ]$ (où la variation de χ est inférieure à 2%). Si on retient la valeur $b=90^\circ$, il est alors possible d'obtenir une orientation relative des tenseurs qui soit compatible avec la symétrie du cristal, en choisissant $c = 90^\circ$ (ceci est autorisé du fait de la valeur quasi-nulle prise par η_Q).

Nous avons donc effectué l'affinement du spectre enregistré à 105,2 MHz, compatible avec la symétrie cristalline, en limitant le nombre de paramètres à quatre: C_Q , δ_σ , η_σ et a (tableau 1)

Les axes propres Y_Q et Z_Q sont suivant \vec{b} . Dans le plan perpendiculaire à \vec{b} , Z_Q et X_Q forment un angle de $43(7)^\circ$ avec X_σ et Y_σ respectivement. En utilisant les équivalences entre les angles (relations (I-91)) on détermine en fait quatre ensembles différents d'angles d'Euler entre les P.A.S. des tenseurs qui correspondent à cette situation: $(137, 90, 90)$; $(137, 90, 270)$; $(43, 90, 90)$; $(43, 90, 270)$.

Parmi ces quatre ensembles, deux sont physiquement différents (cf. figure 12).



5. Conclusion

Lazukova et al. [27] ont réalisé des calculs semi-empiriques de l'orientation et de l'amplitude du tenseur de gradient de champ électrique dans V_2O_5 . Ils ont calculé que l'axe Z_Q devrait faire un angle de $47 - 50^\circ$ avec l'axe cristallographique \vec{c} . Si on suppose comme l'on déterminés Gornostansky et al. [11] que les axes X_σ et Y_σ sont alignés avec les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{c} , ce résultat est très proche des valeurs obtenues dans notre étude.

Ainsi il apparaît que la R.M.N. sur poudre associée à des calculs par modélisation des densités électroniques peut être d'une grande utilité pour les études structurales futures.

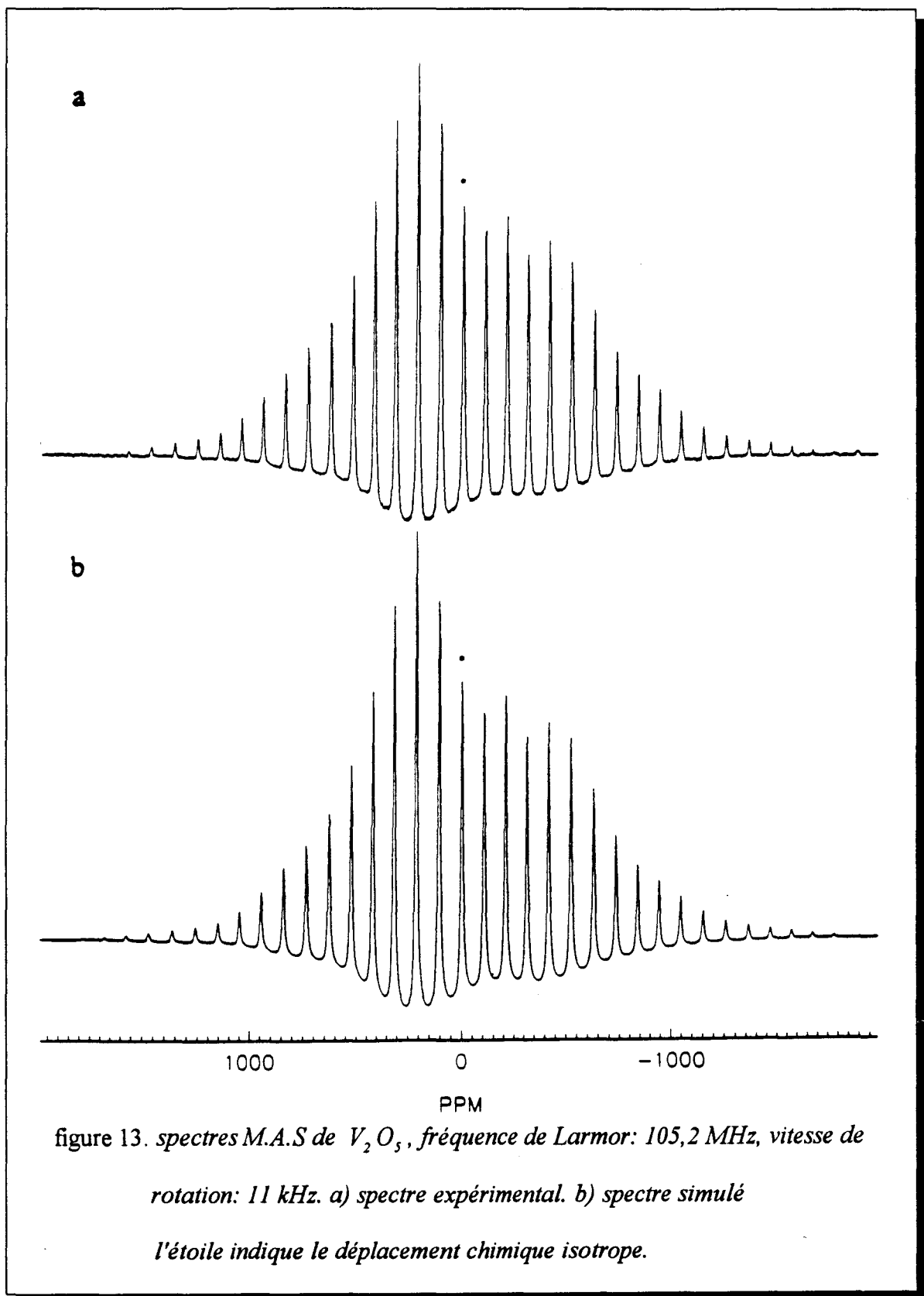


figure 13. *spectres M.A.S de V_2O_5 , fréquence de Larmor: 105,2 MHz, vitesse de rotation: 11 kHz. a) spectre expérimental. b) spectre simulé*
l'étoile indique le déplacement chimique isotrope.

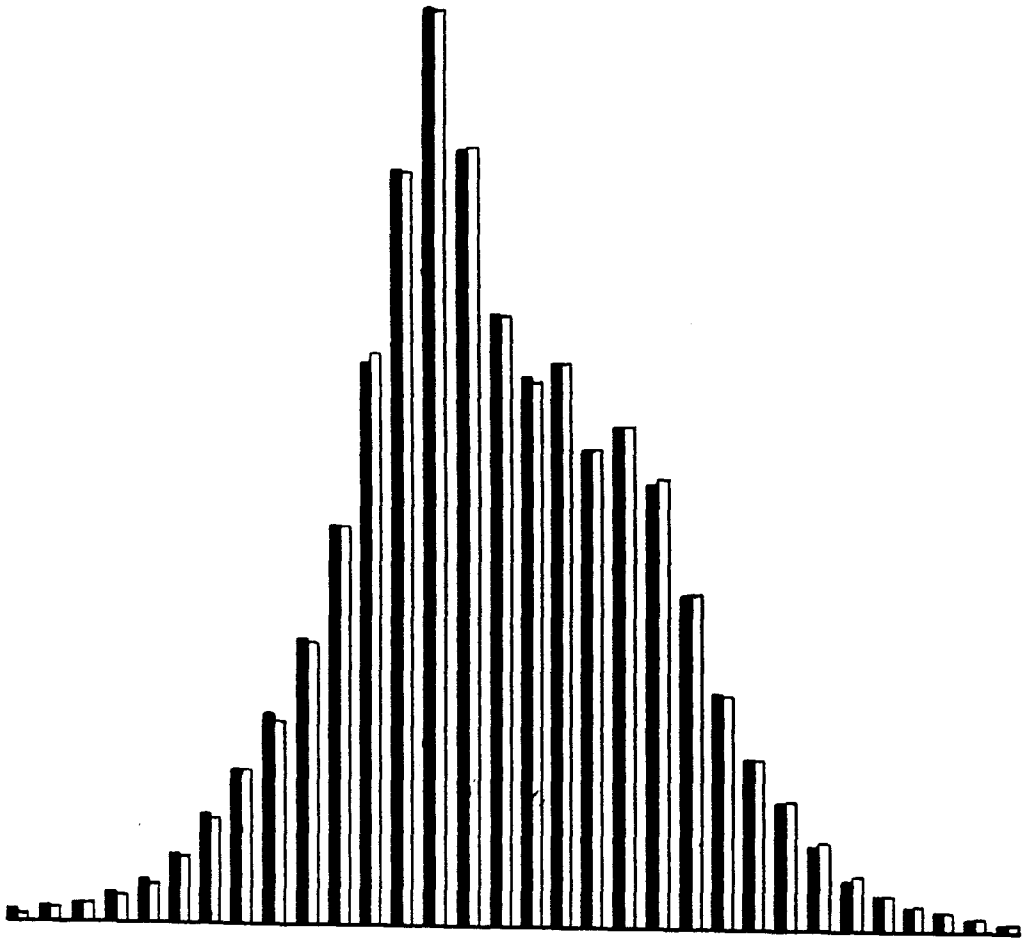


Figure 14. *Intensités intégrées de chaque bande de rotation à 105.2 Mhz*
(vitesse de rotation: 11Khz).

■ calculées.

□ mesurées

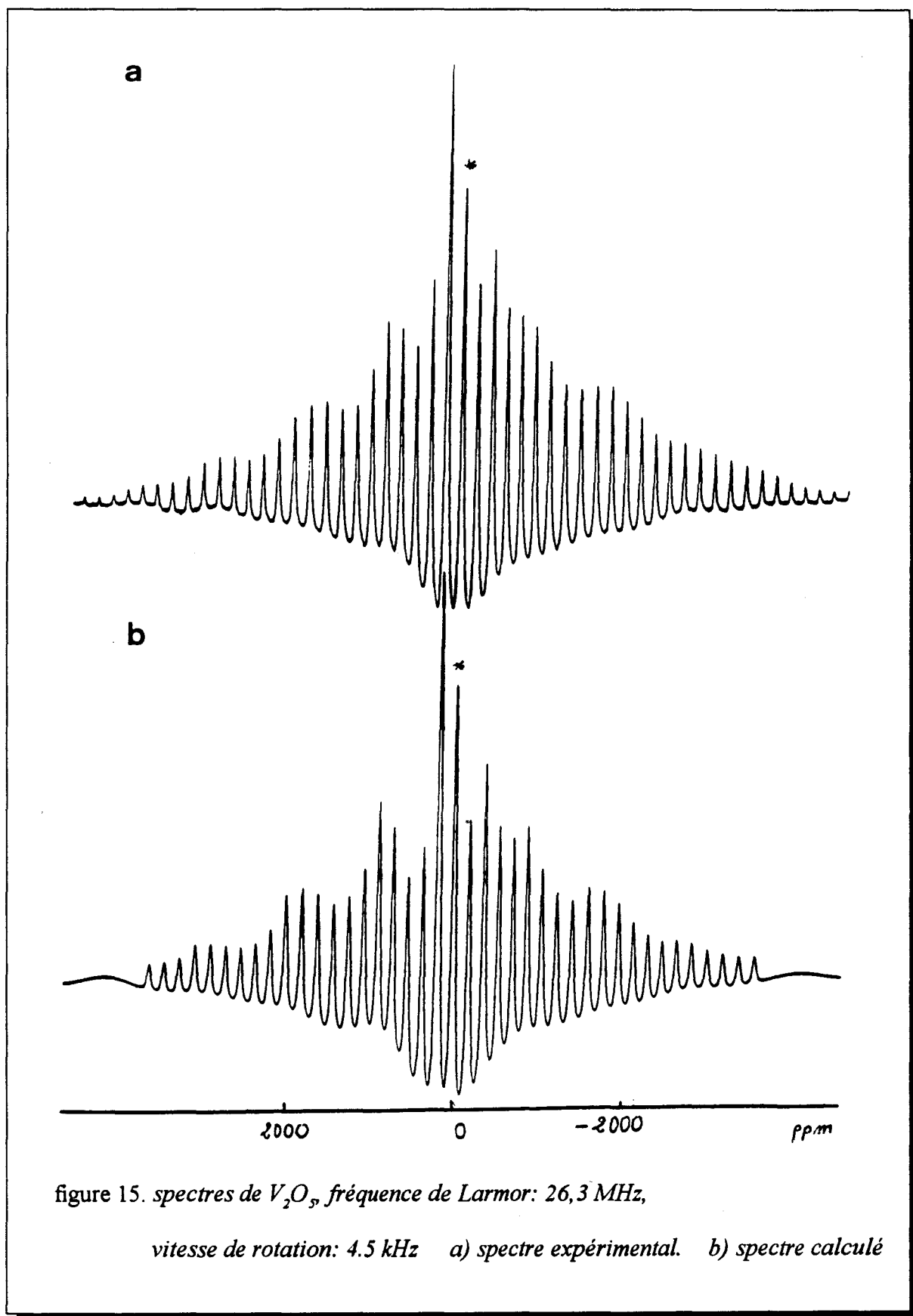


figure 15. spectres de V_2O_5 , fréquence de Larmor: 26,3 MHz,

vitesses de rotation: 4.5 kHz a) spectre expérimental. b) spectre calculé

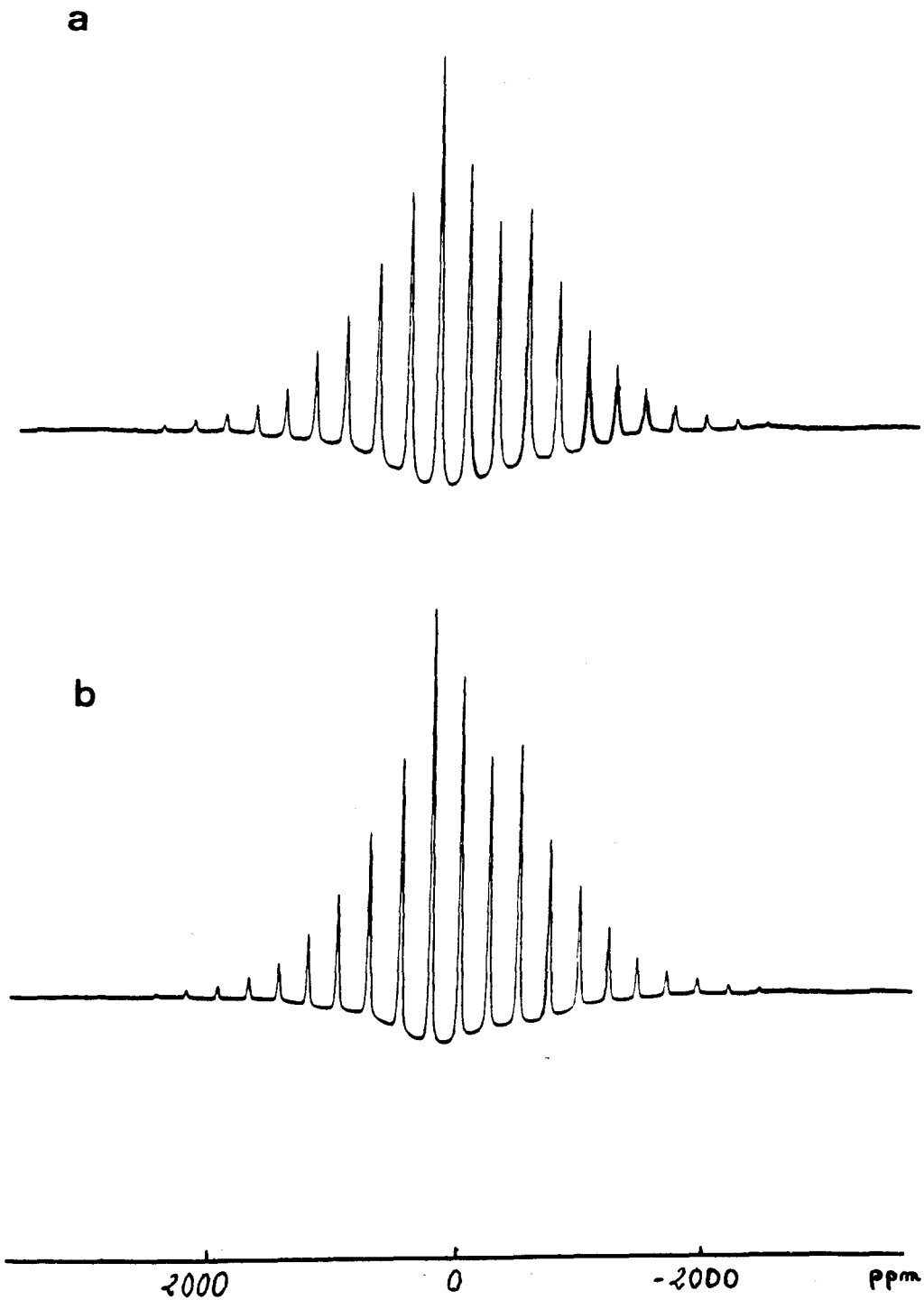


figure 16. spectres de V_2O_5 , fréquence de Larmor: 78,9 MHz, vitesse de rotation: 10 kHz

a) spectre expérimental. b) spectre calculé.

D.ETUDE DE BiVO_4 .

1.Aspect Cristallographique.

A température ambiante BiVO_4 possède une structure monoclinique (groupe d'espace $I2/b$),

[14] dont les paramètres de la maille sont:

$$a = 5.1956 \text{ \AA}, \quad b = 5.0935 \text{ \AA}, \quad c = 11.7045 \text{ \AA}, \quad \gamma = 90.383^\circ.$$

Il se présente sous la forme de tétraèdres isolés VO_4^{3-} réguliers. L'atome de vanadium occupe une position spéciale sur un miroir plan perpendiculaire à \vec{b}

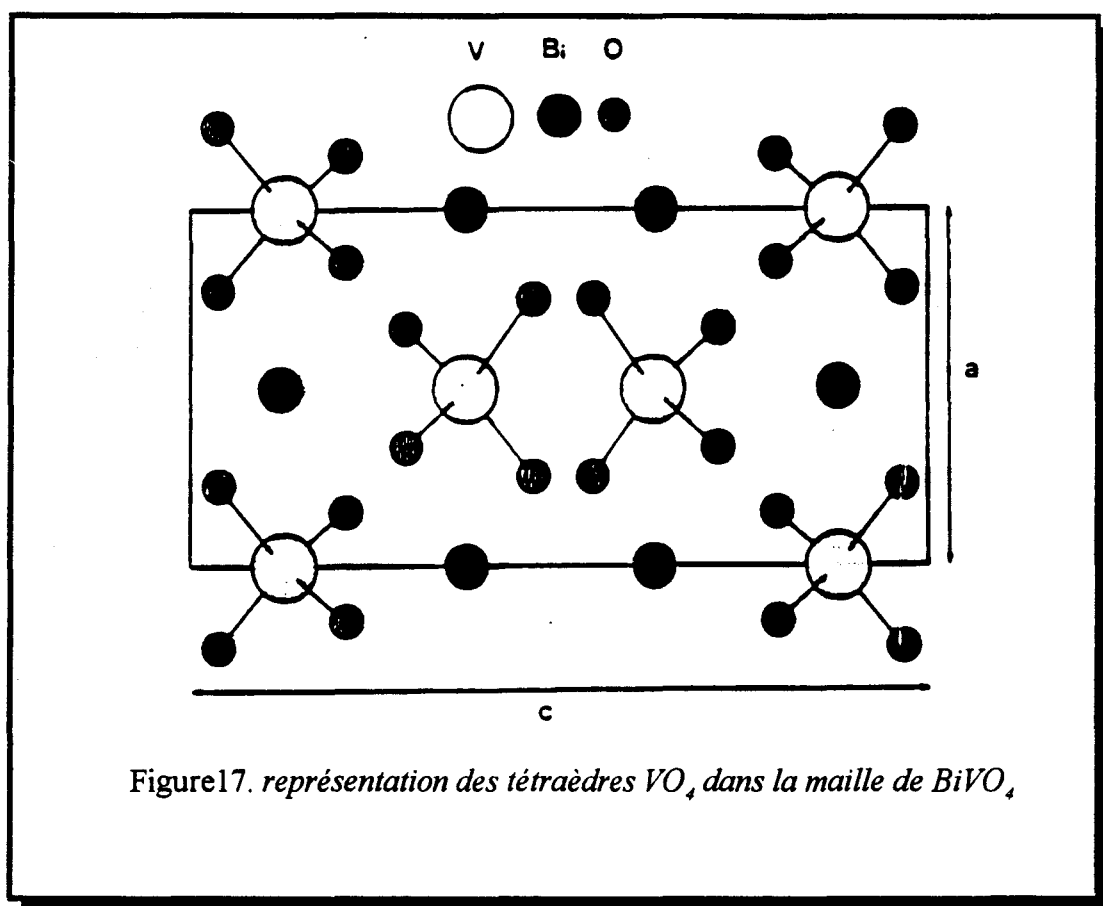


Figure17. représentation des tétraèdres VO_4 dans la maille de BiVO_4

2. Paramètres Expérimentaux.

Les spectres M.A.S. ont été enregistrés sur deux spectromètres Bruker CXP100 (Lille), M.S.L.400 (Namur), et un spectromètre Varian UNITY+600 (Palo-Alto; U.S.A.) à 26,3, 105,2 et 157,7 MHz respectivement. Les spectres à 105,2 et 157,7 MHz ont été réalisés avec un rotor de 4mm de diamètre tournant à 10 et 7.2 kHz; celui à 26,3 MHz avec un rotor de 7mm de diamètre tournant à une vitesse de 2.5 kHz. Un temps de recyclage de 2s a été utilisé avec un temps d'impulsion très court correspondant, dans une solution aqueuse de NH_4VO_3 à un basculement du vecteur aimantation d'un angle de $\pi/12$. Le BiVO_4 que nous avons utilisé est un produit synthétisé dans le Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie de Lille.

3. Résultats Et Discussion.

L'environnement tétraédrique quasi-régulier de l'atome de vanadium dans le composé BiVO_4 laisse présager une interaction de déplacement chimique faible d'une centaine de ppm (cf. paragraphe III-A). Les premiers ajustements des intensités intégrées des soixante bandes de rotation du spectre expérimental enregistré à 105,2 MHz ont établi que le vanadium possédait en effet une faible anisotropie de déplacement chimique $\sigma_3 - \sigma_1 \approx 140$ ppm avec par contre une constante quadripolaire importante $Cq \approx 5$ MHz. Les spectres expérimentaux et calculés sont présentés en figure 20-a et 20-b.

Devant une telle disproportion entre les amplitudes de l'interaction quadripolaire et du déplacement chimique nous avons voulu augmenter l'élargissement lié à ce dernier en accroissant le champ magnétique statique \vec{H}_0 . Dans ce but des mesures à une fréquence de 157,7 MHz ont été réalisées. A cette fréquence l'élargissement quadripolaire (second ordre) de la transition centrale est de 1 kHz et celui lié au C.S.A. est de 23 kHz. Le spectre a été enregistré à une vitesse de rotation de 7.2 kHz de manière à obtenir des bandes de rotation

suffisamment espacées pour pouvoir réaliser un calcul d'intensités intégrées, mais nettement inférieur à 23 kHz afin de ne pas éliminer le C.S.A.. D'après la valeur de C_q obtenue lors des premiers affinements, l'interaction de déplacement chimique est la principale responsable de l'asymétrie des bandes de rotation centrales sur le spectre enregistré à 157,7 MHz. Afin de caractériser les paramètres de l'interaction de déplacement chimique nous avons réalisé l'ajustement des intensités intégrées de sept bandes de rotation situées au centre du spectre (cf. figure 21), en fixant les paramètres de l'interaction quadripolaire (C_q, η_Q) aux valeurs obtenues par le traitement du spectre à 105,2 MHz. L'ajustement dans les mêmes conditions de la forme de raie de ces sept bandes de rotation a également été réalisé. Les spectres calculés correspondants sont présentés sur la figure 21 (b et c). Pour éprouver la validité des résultats, un ajustement des intensités intégrées sur la totalité du spectre (cent bandes de rotation) a été effectué. Dans les deux expériences précédentes (105,2 et 157,7 MHz), une des deux interactions a toujours été très supérieure à l'autre (quelque soit la transition). Nous ne sommes donc pas parvenus à déterminer l'orientation relative des P.A.S. à partir de ces expériences à haut champ magnétique.

Cependant, dans un champ magnétique de 2,35 Tesla l'interaction de déplacement chimique possède une amplitude $\sigma_3 - \sigma_1$ d'environ 4Khz. La largeur de raie de la transition centrale liée à l'interaction quadripolaire au second ordre vaut alors: 6 kHz (en statique). Ce rapport favorable d'environ 1, nous incite à réaliser une analyse de la transition centrale à ce champ. L'expérience est réalisée en M.A.S., à une vitesse de rotation de 2,5 kHz. La vitesse de rotation doit être limitée car l'amplitude de l'interaction de déplacement chimique est faible. Une vitesse de rotation supérieure à 4 kHz moyennerait trop l'Hamiltonien de déplacement chimique. Cependant à cette vitesse les bandes de rotation sont larges et se chevauchent. Seul un ajustement de la forme de raie est donc réalisable. Les spectres expérimentaux et calculés sont présentés sur la figure 22.

L'ensemble des résultats quantitatifs est reporté dans le tableau 3.

tableau 3	C_q (MHz)	η_q	$\sigma_3 - \sigma_1$ (ppm)	η_σ	$a(^{\circ})$	$b(^{\circ})$	$c(^{\circ})$
spectre à 105,2 MHz (intensité intégrée)	4.98(4)	0.37(1)	109(12)	0.47(2)	-	-	-
spectre à 157,7 MHz (intensité intégrée) 7 bandes de rotation centrales	<u>fixé</u> 4.98	<u>fixé</u> 0.37	119(12)	0.5(1)	-	-	-
spectre à 157,7 MHz (forme de raie des bandes de rotation centrales)	<u>fixé</u> 4,98	<u>fixé</u> 0.37	114(12)	0.5(2)	-	-	-
spectre à 157,7 MHz (intensité intégrée de 100 bandes de rotation)	5,08(7)	0.36(4)	121(8)	0.6(2)	-	-	-
spectre à 26.3 MHz (forme de raie)	5.08(5)	0.36(3)	181(31)	0.4(1)	0(16)	30(3)	166(11)
spectre à 26.3 MHz (forme de raie)	<u>fixé</u> 4,98	<u>fixé</u> 0.37	172(60)	0.45(2)	0(13)	34(5)	178(23)

☛ le déplacement chimique isotrope repéré / VOCl_3 est: -428(1) ppm.

A la vue du tableau de résultats nous constatons deux choses:

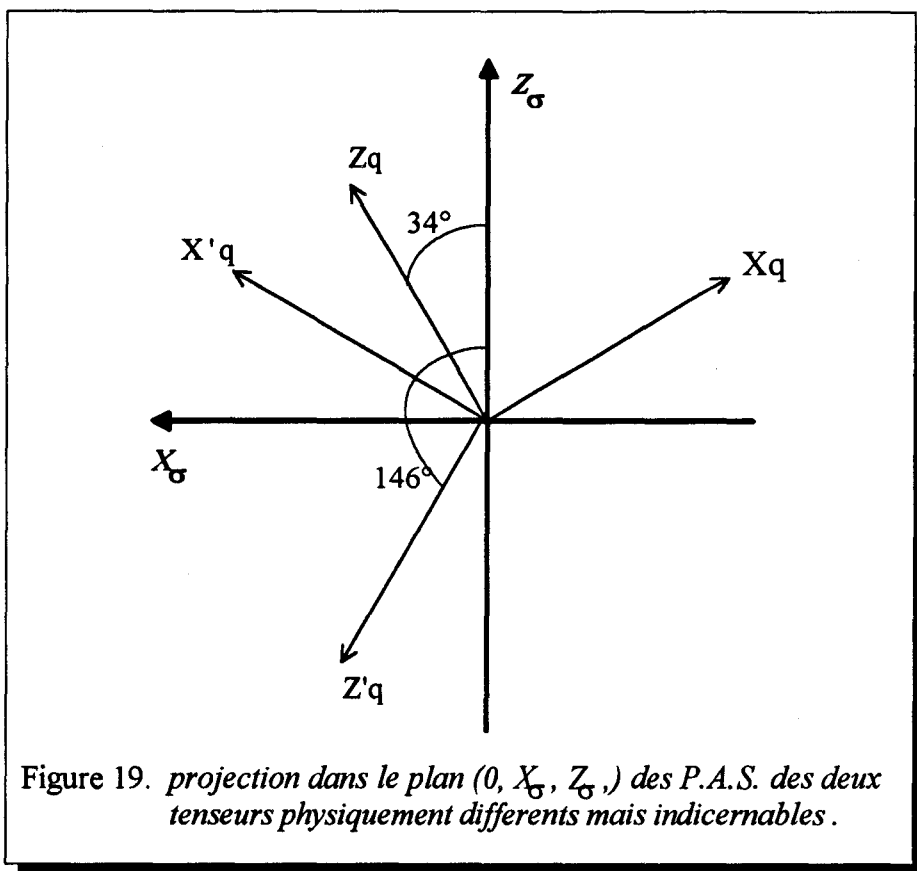
i) Les résultats des ajustements des sept raies centrales du spectre à 157,7 MHz, obtenus en fixant les paramètres de l'interaction quadripolaire sont semblables à ceux résultant d'un ajustement de l'ensemble du spectre. La raison de cette identité est que l'interaction de déplacement chimique influence majoritairement les bandes de rotations liées à la transition centrale alors que l'ensemble du spectre est surtout dominé par l'interaction quadripolaire au premier ordre. Ceci indique que dans certaines conditions, et suivant les grandeurs que l'on

veut caractériser, l'ajustement peut être restreint aux quelques bandes de rotation centrales. Ceci diminue en outre la déformation induite par la bande passante de la sonde (valeur de $Q \sim 140$).

ii) Les résultats de l'analyse des spectres à 26,3 MHz donnent des paramètres d'asymétrie (η_σ, η_Q) semblables à ceux obtenus à plus haut champ, mais l'amplitude de l'interaction de déplacement chimique est supérieure aux premiers résultats: la largeur de l'interaction passe de 114 (12) à 181(31) ppm. Les résultats de l'ajustement du spectre enregistré à 26,3 MHz, obtenus en fixant les paramètres quadripolaires, confirment les résultats déduits de l'ajustement qui portait sur la totalité des paramètres d'interactions: $\sigma_3 - \sigma_1$ reste du même ordre de grandeur, η_σ et les angles d'Euler entre les P.A.S. varient peu. Compte tenu de l'erreur estimée sur $\sigma_3 - \sigma_1$, on peut cependant considérer que l'accord est assez bon. La légère différence entre les valeurs de $\sigma_3 - \sigma_1$ obtenues à haut champ et celles obtenues à bas champ dénote cependant une imprécision qui peut être liée à plusieurs causes. D'abord on peut noter la forte largeur de raie du spectre à bas champ liée à l'élargissement quadripolaire au second ordre, (cf. figure 22.6), à des élargissements dipolaires non moyennés à cause de la faible vitesse de rotation, et enfin à des facteurs instrumentaux: légère vibration de l'axe de rotation ou réglage imparfait de l'angle magique. Ensuite, il est clair que la prise en compte (spectre à bas champ) ou la non prise en compte (spectres à haut champ) de l'orientation relative des P.A.S. des deux tenseurs induit de légères différences (cf. Chapitre IV paragraphe A).

Si nous supposons que les valeurs ajustées des angles d'Euler entre les P.A.S. reflètent bien la réalité. Alors en choisissant l'angle $c = 180^\circ$ nous trouvons des résultats en accord avec la symétrie cristalline. La position spéciale de l'atome de vanadium sur le miroir plan perpendiculaire à \vec{b} , impose en effet que \vec{b} soit un axe propre des deux tenseurs. Les orientations $(0, 34^\circ, 180^\circ)$ et $(180^\circ, 146^\circ, 180^\circ)$ sont les deux orientations physiquement différentes qui sont compatibles avec les résultats du tableau 3 et la symétrie du cristal. Les

axes Y_{σ} et Y_Q sont le long de \vec{b} , les axes Z_Q, X_Q sont eux dans le plan perpendiculaire à \vec{b} et forment dans ce plan un angle de 34° ou 146° avec les axes Z_{σ}, X_{σ} (cf. figure 19).



4. Conclusion

La détermination des angles d'Euler dans le cas de BiVO_4 montre bien les possibilités de ce type d'analyse. Il apparaît clairement que cette détermination n'est véritablement possible que si les conditions expérimentales (champ et vitesse de rotation en particulier) sont judicieusement choisies. Dans le cas particulier de BiVO_4 , l'expérience à bas champ a permis d'accéder plus précisément à l'information relative à l'orientation des P.A.S. des tenseurs. Mais, il est certain que l'expérience idéale est d'obtenir des spectres à 105,2 ou 157,7 MHz avec une vitesse de rotation beaucoup plus faible que celle utilisée dans ce travail.

Malheureusement l'accès limité à ce type de spectromètre ne nous a pas permis de refaire cette expérience. D'autre part, une analyse plus poussée des résultats nécessite, comme cela a été le cas pour V_2O_5 , de réaliser une comparaison avec des modèles théoriques permettant le calcul des tenseurs d'interaction. Cela sera un de nos objectifs dans le futur.

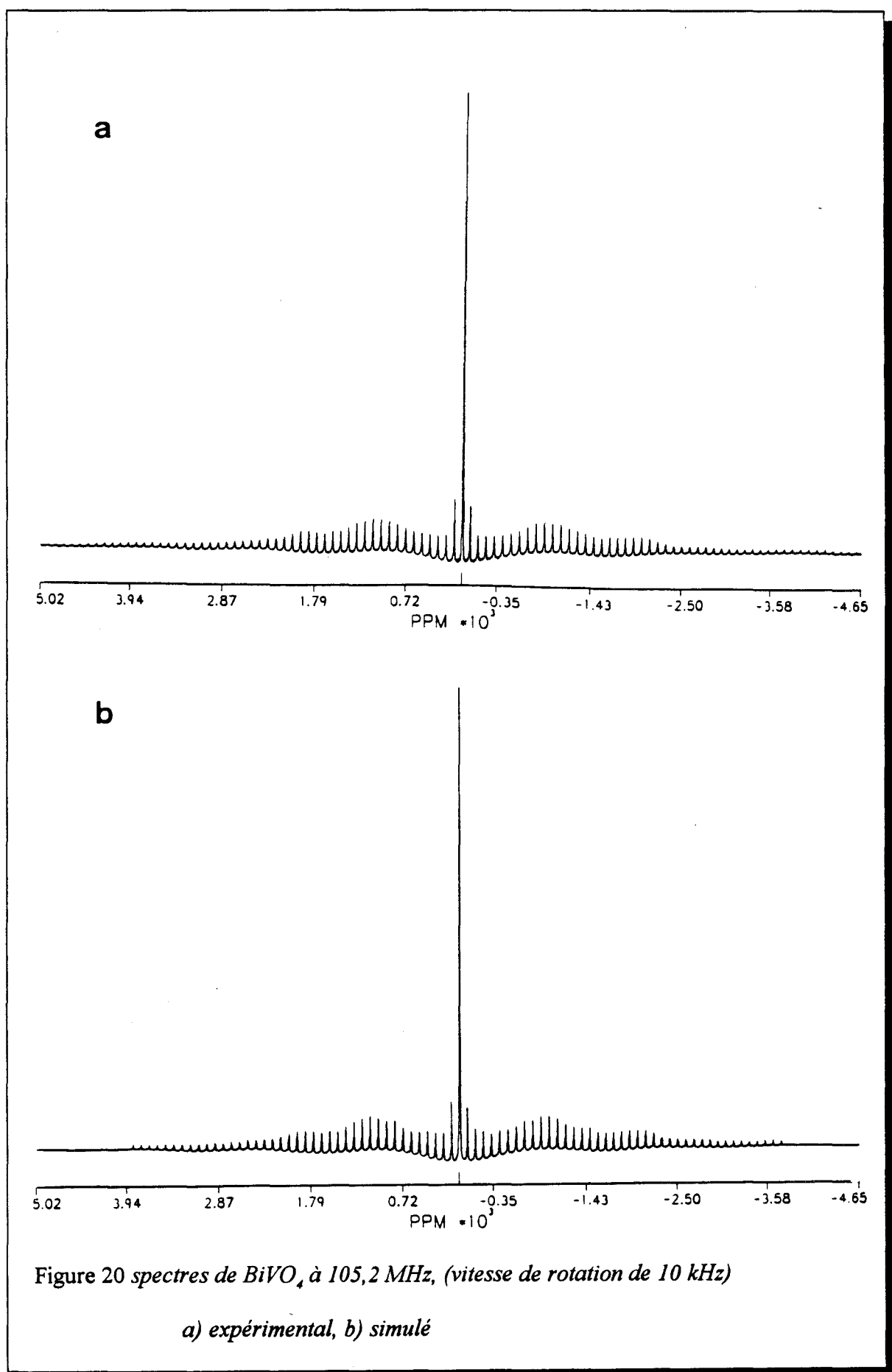
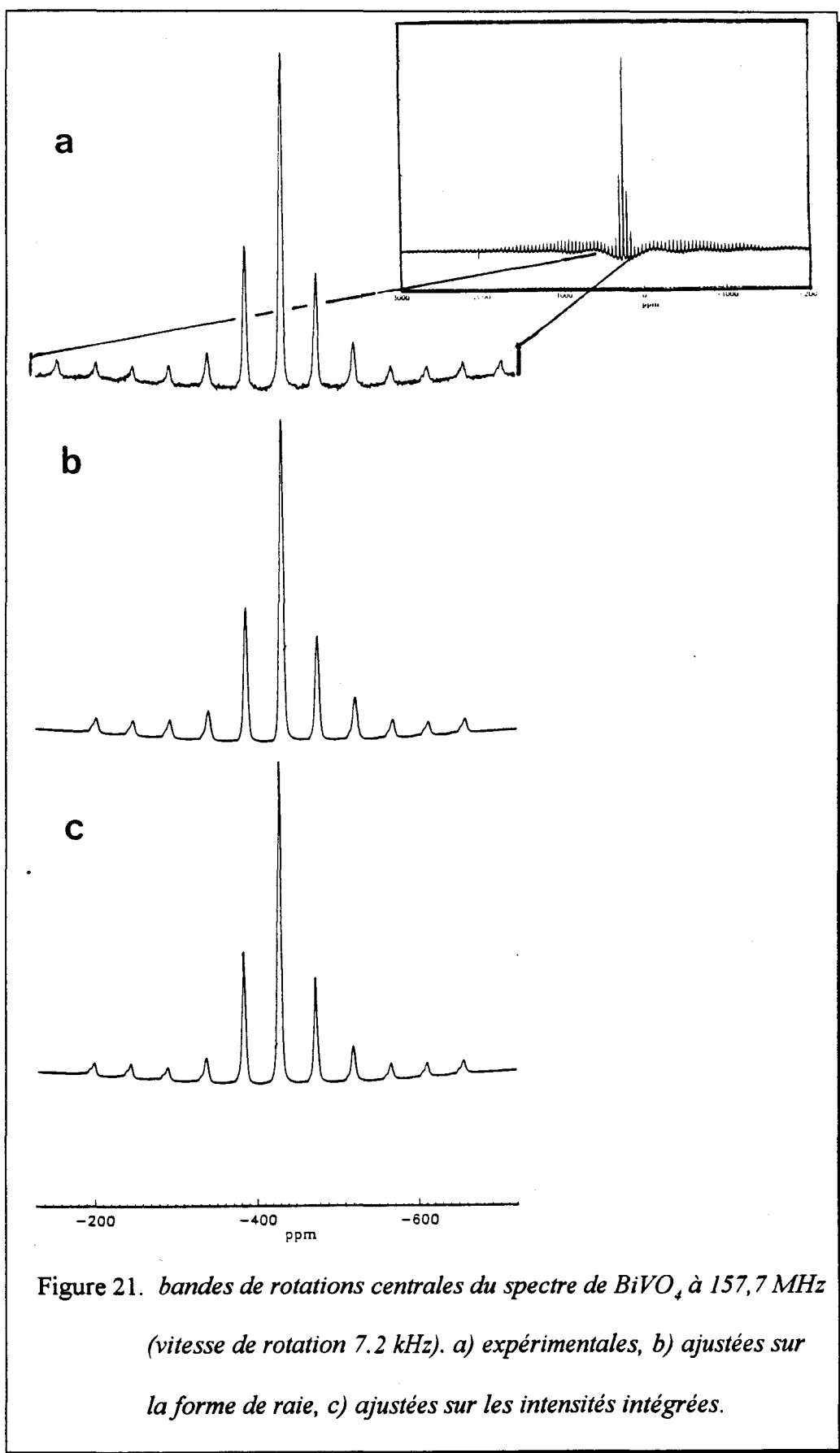


Figure 20 spectres de BiVO_4 à 105,2 MHz, (vitesse de rotation de 10 kHz)

a) expérimental, b) simulé



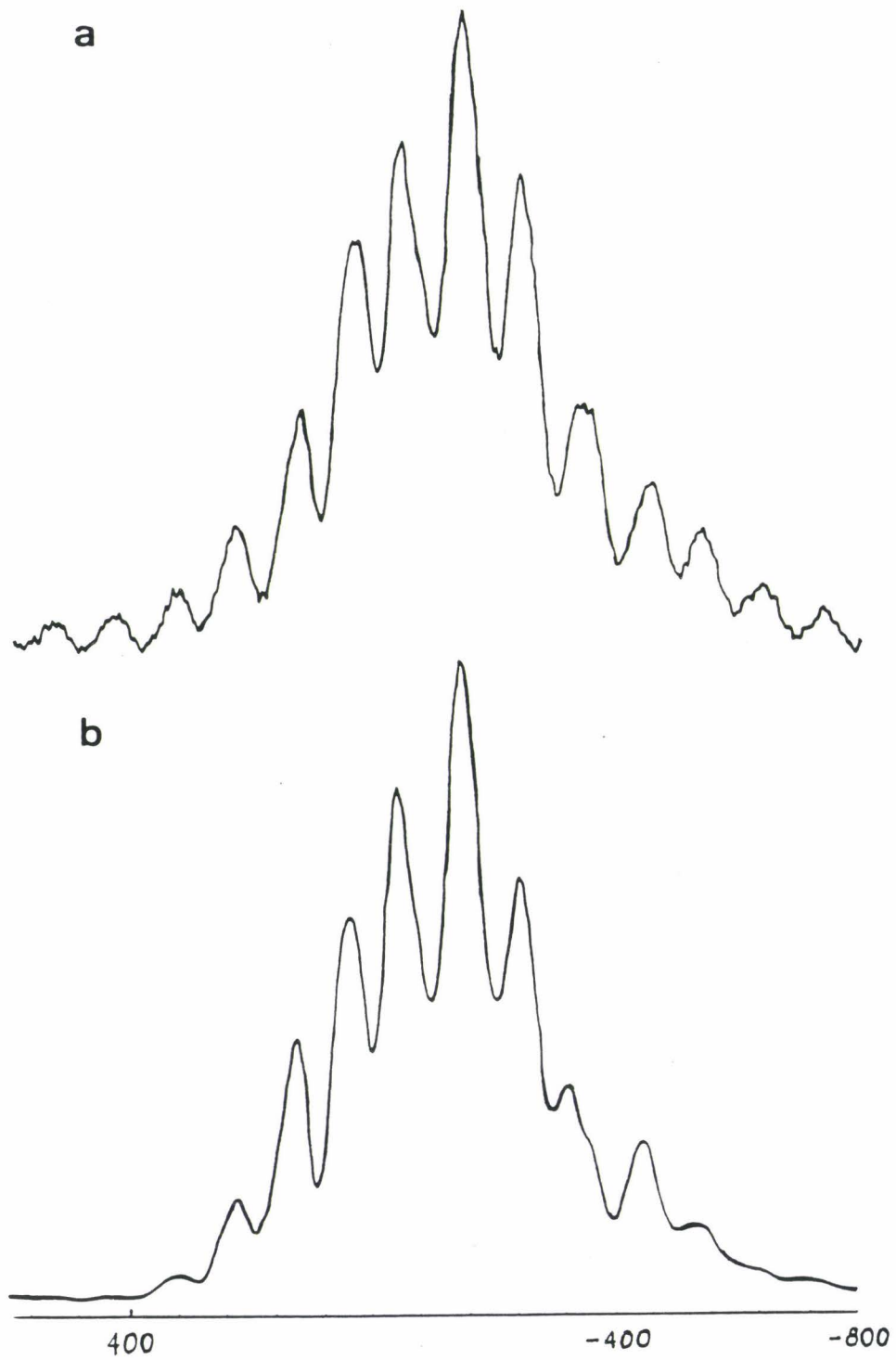


Figure 22. spectres de BiVO_4 à 26.3 Mhz (vitesse de rotation 2.5 KHz).

a) expérimental, b) simulé.

E.ETUDE PAR R.M.N. ^{51}V DU CATALYSEUR $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'U.S.T.L., nous avons voulu étendre les méthodes d'analyse des composés modèles à des matériaux d'intérêt industriel. En particulier nous avons mené une étude par R.M.N. ^{51}V du système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

1.Introduction

Le système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ est un important catalyseur industriel, utilisé pour l'oxydation sélective des hydrocarbures (oxydation partielle de l'orthoxyène en anhydride [15], [16]). De plus, associé à d'autres éléments, il est utilisé comme catalyseur de dépollution par exemple par la réduction sélective des NO_x [17]. Les propriétés catalytiques du système Vanadium-Titane suscitent de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Cependant l'explication du comportement catalytique de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ demeure un problème toujours controversé [18],[19]. Ce composé généralement décrit comme un exemple type de catalyseur bidimensionnel (monocouche) à deux composantes [20], [21], soulève de nombreuses questions. En particulier, la structure des vanadates à la surface du TiO_2 reste indéterminée.

Certains groupes en France, A. Vejux et al [22] et au Japon, K. Mori et al [23] pensent que la surface du TiO_2 est couverte par une ou plusieurs couches ayant une structure continue, lamellaire de V_2O_5 .

D'autres groupes, G.C. Bond et al [24] et I.E. Wachs et al [25] proposent l'existence d'au

moins deux formes d'oxydes de vanadium. L'une d'entre-elle qui couvre le TiO_2 se présenterait sous une forme monomère ou polymère de structure très différente de V_2O_5 .

La R.M.N. du vanadium à l'état solide est une puissante technique d'investigation, particulièrement adaptée dans ce cas, car l'absence d'ordre à longue portée proscrit l'utilisation des techniques usuelles de diffraction. Trois différents types de mesure R.M.N. ont été réalisées sur un échantillon de poudre: l'expérience usuelle à une impulsion, et d'écho quadripolaire sur un échantillon statique et la technique M.A.S. à haute vitesse. Les résultats présentés ci dessous sont ceux obtenus avec la technique qui offre le plus de sensibilité et permet les meilleures caractérisations dans ce cas: le M.A.S.. Les résultats obtenus par les deux autres techniques sont discutés dans l'annexe III-1.

L'expérimentation a porté sur l'étude de plusieurs catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, avec des concentrations variables en oxydes de vanadium déposé.

* Dans un premier temps, suite à notre participation à un travail de standardisation européen (*Eurocat Oxide Group*; (cf. annexe III-1)), deux échantillons de référence ont été étudiés: T10-V1 et T10-V8, avec respectivement: 1 et 8% en unité de masse de V_2O_5 déposé sur le substrat TiO_2 .

* Dans un second temps, l'étude a porté sur trois autres échantillons préparés indépendamment: T18-V1, T18-V3, T18-V8, avec respectivement 1, 3 et 8% en unité de masse de V_2O_5 déposé sur le TiO_2 .

2. Expérimentation

a. Préparation Des Echantillons.

Deux différents types de TiO_2 (en phase anatase) ont été utilisés dans l'élaboration de ces échantillons. Le premier référencé T10, de surface spécifique $10,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, est utilisé dans la préparation des composés T10-V. Le second, de surface spécifique $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, utilisé dans l'élaboration des composés T18-V, est référencé T18. Pour tous les catalyseurs le pourcentage de V_2O_5 ($i\%$) déposé est référencé V_i .

Les deux premiers échantillons référencés T10-V ont été préparés par Rhône Poulenc. Les mesures par fluorescence X du TiO_2 utilisé montrent de nombreuses impuretés: 0.24% de P_2O_5 , 0.22% de Nb_2O_5 , 0.04% de K_2O , 0.023% de Ca, 0.02% de ZrO_2 , 27 ppm de fer. 0.012% d'ions sulfate, du cuivre, du chrome, et du vanadium sont également détectés par R.P.E.

Les catalyseurs référencés T18-V sont préparés dans le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'U.S.T.L. par une imprégnation du dioxyde de titane par une solution d'oxalate de vanadium contenant la concentration de vanadium requise. Les échantillons sont ensuite séchés à 393°K pendant 15 heures puis calcinés à 723°K pendant 4 heures. Le dioxyde de titane contient comme principales impuretés: 0.1% d'ions sulfate, 160 ppm de cuivre ainsi que 12 ppm de chrome. Aucune trace de niobium, potassium, phosphore et vanadium n'a été détectée. Pour tous les échantillons après calcination, le TiO_2 anatase est resté la seule phase du titane détectée par diffraction des rayons X.

Le pentoxide de vanadium (V_2O_5) utilisé comme référence et comme dépôt sur TiO_2 est un produit commercial Janssen Chimica de pureté supérieure à 99.6%.

b.Paramètres Expérimentaux.

Les spectres R.M.N. sont obtenus sur un spectromètre Bruker M.S.L.400 à une fréquence de Larmor de 105,2 MHz, avec un rotor de 4mm de diamètre tournant à une vitesse de 11 kHz. Une impulsion de $\pi/12$ (liquide) accompagnée d'un temps de recyclage de 1s sont utilisés (le $\pi/2$ liquide a été déterminé sur une solution de NH_4VO_3).

3.Résultats Et Discussion.

Les premières investigations (cf. annexe III-1) ont révélé que les spectres larges bandes (à une impulsion ou par écho quadripolaire (deux impulsions) d'échantillons statiques) offrent peu d'informations précises relatives au déplacement isotrope des espèces de vanadium. Nous avons déjà montré que ce type d'information peut être tiré du spectre M.A.S haute vitesse. Afin de posséder une référence des spectres ^{51}V (qui dépendent de l'environnement proche des noyaux de vanadium), nous utiliserons le spectre M.A.S. du V_2O_5 pur (déplacement chimique isotrope -609(1) ppm (figure 24.a)). Les figures 24.b et 24.c montrent les spectres M.A.S correspondant aux échantillons T10-V1 et T10-V8. Le déplacement isotrope (-610ppm) et l'allure générale du spectre de l'espèce majoritaire sont très proches de ceux de V_2O_5 pur. Dans ces deux catalyseurs la majorité du vanadium est donc probablement sous forme de petits cristaux de V_2O_5 ou de polyvanadates de structure octaédrique très proche. Le spectre de l'échantillon T10-V8 montre clairement un second ensemble de bandes de rotation d'intensités faibles, correspondant à une autre espèce de vanadium minoritaire. Le déplacement isotrope associé est de -568 ppm. Pour ce qui est de l'échantillon T10-V1 le rapport signal/bruit (cf. figure 24.c) est trop faible pour conclure à la présence de cette deuxième espèce.

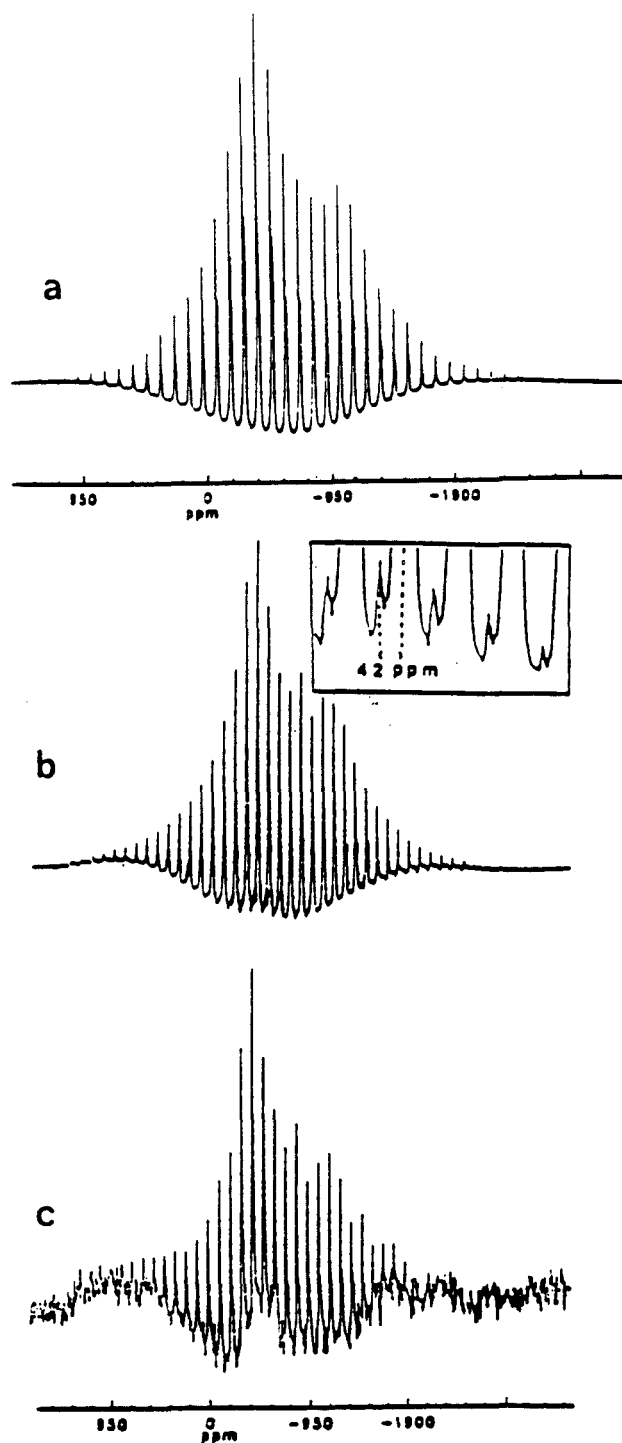


Figure 24 spectres à 105,2 MHz, (vitesse de rotation de 11Khz) de:

- a) référence : V_2O_5 , pur
- b) l'échantillon T10-V8
- c) échantillon T10-V1

La figure 25 montre les spectres R.M.N du vanadium des catalyseurs T18-V8, T18-V3 et T18-V1 obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les échantillons T18-V8 et T18-V3 un peigne majoritaire de bandes de rotation correspondant à l'environnement octaédrique distordu du V_2O_5 (cf. paragraphe II) est détecté. Cependant le catalyseur T18-V3 exhibe un ensemble minoritaire de bandes de rotation de déplacement chimique isotrope: -570 ppm. Cette espèce semble correspondre à celle déjà observée sur l'échantillon T10-V8 mais l'intensité relativement à l'espèce majoritaire est plus élevée que celle constatée sur l'échantillon T10-V8.

Un affinement du spectre du composé T18-V3 (figure 26) révèle que l'espèce majoritaire a les caractéristiques de V_2O_5 (même anisotropie de déplacement chimique et même constante quadripolaire). Par contre l'espèce minoritaire a une constante quadripolaire C_q de l'ordre de 3 à 5 MHz et une anisotropie de déplacement chimique de 500 à 600 ppm. On peut donc l'associer à une espèce de vanadium tétraédrique (cf. paragraphe I).

Un résultat surprenant est obtenu avec l'échantillon T18-V1. Le spectre est totalement différent de celui du composé T10-V1. On observe au moins une espèce de vanadium ayant une anisotropie de déplacement chimique faible. En supposant que les bandes de rotation sont dues à l'interaction de déplacement chimique de la transition centrale (-1/2; 1/2), l'anisotropie de déplacement chimique peut être estimée à: 400-600 ppm. Cette anisotropie peut être attribué à un environnement tétraédrique VO_4^{3-} très distordu.

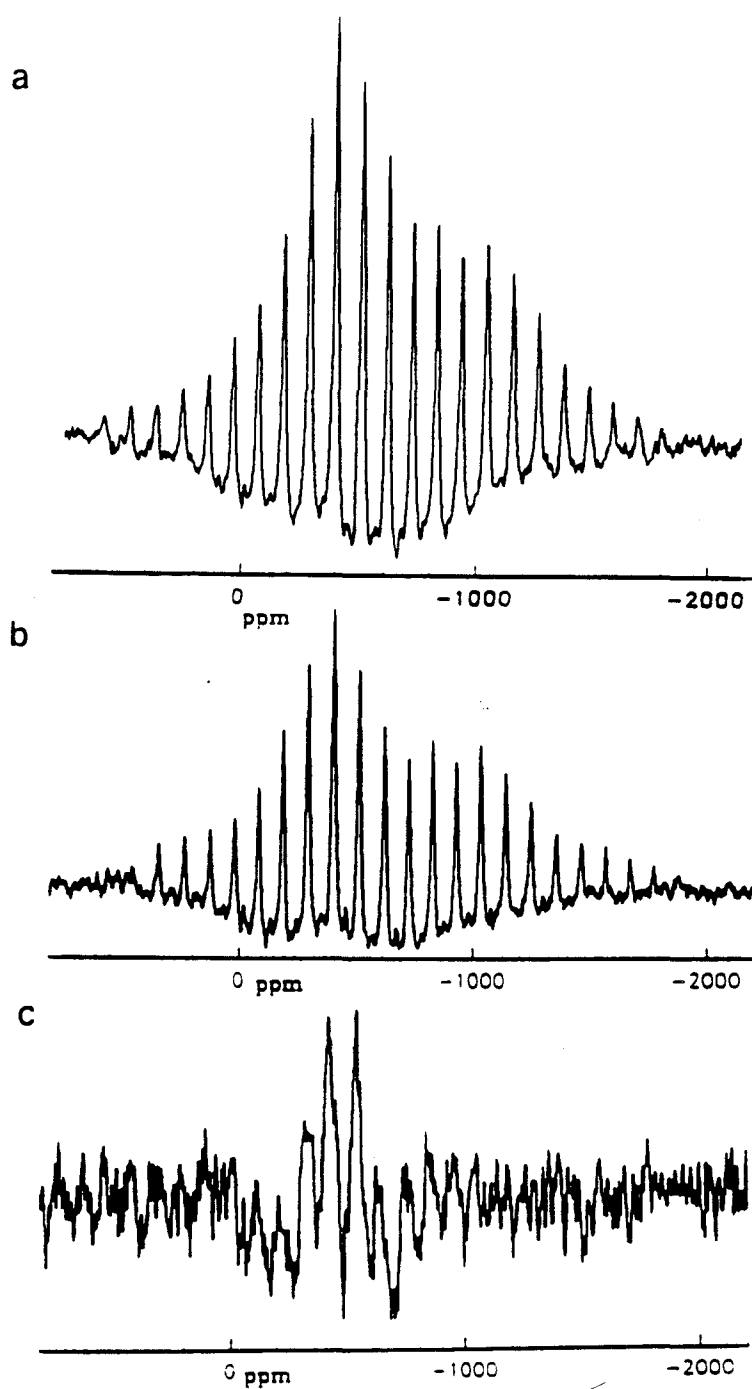


Figure 25 spectres à 105,2 MHz, (vitesse de rotation de 11Khz) de:

a) l'échantillon T18-V8

b) l'échantillon T18-V3

c) l'échantillon T10-V1.

A un niveau structural, un calcul dimensionnel nous apprend qu'une monocouche bidimensionnelle de polyvanadate (semblable à V_2O_5) à la surface du TiO_2 T10 (surface spécifique: $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) correspond à 10^{19} atomes de vanadium par m^2 de support soit 1,5% en unité de masse de V_2O_5 .

La surface couverte par une espèce monomère VO_4^{3-} isolée est de $0,36\text{ nm}^2$. Donc une monocouche de VO_4^{3-} isolés (deux atomes de vanadium ne partagent pas le même oxygène) à la surface du TiO_2 (T10) correspond alors à 0.43 % en unité de masse de V_2O_5 .

Pour l'échantillon T10-V8 plus de cinq couches de polyvanadates sont possibles, par conséquent il n'est pas surprenant d'observer une majorité de signal semblable à celui de V_2O_5 pur.

Si on se réfère aux travaux de G.C. Bond [24] et Wachs [25], le signal faible observé sur l'échantillon T10-V8 pourrait correspondre aux noyaux de vanadium situés à la surface du TiO_2 . Si parmi les espèces superficielles, il existe une espèce polymère, elle présente, lorsque la teneur en V_2O_5 déposée augmente, une base favorable à la croissance d'oxyde de vanadium (de structure proche de V_2O_5). Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par microscopie électronique à haute résolution sur l'échantillon T10-V8 [26].

A partir de cette hypothèse on s'attend sur l'échantillon T10-V1 (en raison de la faible quantité de V_2O_5 déposée (1%) soit deux fois la teneur correspondante au dépôt d'une espèce monomère tétraédrique à la surface de TiO_2) à observer majoritairement l'espèce de vanadium superficielle. En fait le spectre R.M.N. ne met en évidence qu'une espèce octaédrique (semblable à V_2O_5). On peut donc supposer comme le pense A. Vejux [22] et K. Mori [23] que la surface de TiO_2 est couverte par des couches de V_2O_5 . Ou alors que pour cet échantillon, le V_2O_5 s'est aggloméré ponctuellement sur la surface du substrat sous forme de petits cristaux (cluster).

En définitive, ces résultats ne permettent de confirmer ou d'infirmer aucun des deux.

modèles précédents. Devant la contradiction qui semble naître de ces mesures, une seconde étude a été reconduite à partir d'une autre série d'échantillons (T18) synthétisés dans le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille I.

Les spectres R.M.N. des échantillons T18-V8 et T18-V3 confirment que l'espèce principalement observée possède une structure proche de celle de V_2O_5 (ou d'oxydes similaires). Sur le spectre du catalyseur T18-V3 le signal (d'espèces tétraédriques) plus intense que celui observé sur le catalyseur T10-V8 (relativement à l'espèce V_2O_5 majoritaire), confirme que ce faible signal peut être associé aux noyaux de vanadium situés à l'interface V_2O_5/TiO_2 .

En effet, puisque la surface spécifique du dioxyde de titane est de $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dans les échantillons T18 pour $10,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dans les échantillons T10, la dispersion de l'oxyde de vanadium à l'interface est plus grande sur T18. La quantité de vanadium située à l'interface est donc plus importante d'où l'amplitude plus intense du signal observé.

Sur le troisième échantillon T18-V1, la détermination d'une espèce tétraédrique permet de rejeter le modèle développé par A. Vejux [22] et K. Mori [23] et confirme l'existence d'espèces de vanadates (tétraédriques) superficielles, de structures différentes de V_2O_5 .

On peut calculer que la surface occupée par une monocouche de VO_4^{3-} (isolée), déposée sur le dioxyde de titane T18-Ve est de 0,77% (en unité de masse du V_2O_5), soit approximativement la concentration en V_2O_5 de l'échantillon T18-V1. Ce calcul dimensionnel autorise donc l'existence d'une monocouche superficielle d'espèces tétraédriques, monomères et a fortiori polymères sur le TiO_2 dans T18-V1.

4. Conclusion

La R.M.N. du vanadium 51 sur le système V_2O_5/TiO_2 permet de mettre en évidence au moins deux types de résonances différentes

La première résonance présente les caractéristiques spectrales ($\delta_{iso} = -570$ ppm, $\delta_\sigma \sim 600-400$ ppm et $C_q \sim 3-5$ MHz) d'une espèce tétraédrique très déformée. Cette résonance qui n'apparaît de façon significative que sur les échantillons de plus basse teneur en V_2O_5 est attribuée à des espèces tétraédriques superficielles, mono ou polyvanadates.

La seconde résonance qui est prépondérante sur les échantillons susceptibles d'accueillir plusieurs couches d'oxyde de vanadium (3 et 8%) présente des caractéristiques spectrales ($\delta_{iso} = -610$ ppm et $\delta_\sigma \sim 645$ ppm) permettant de l'attribuer à V_2O_5 (ou à une espèce très proche). Cette espèce pourrait reposer sur une base bidimensionnelle de polymères de vanadates tétraédriques.

A partir de ces résultats nous pouvons proposer (figure 23) un modèle qui symbolise la répartition du V_2O_5 sur le substrat TiO_2 .

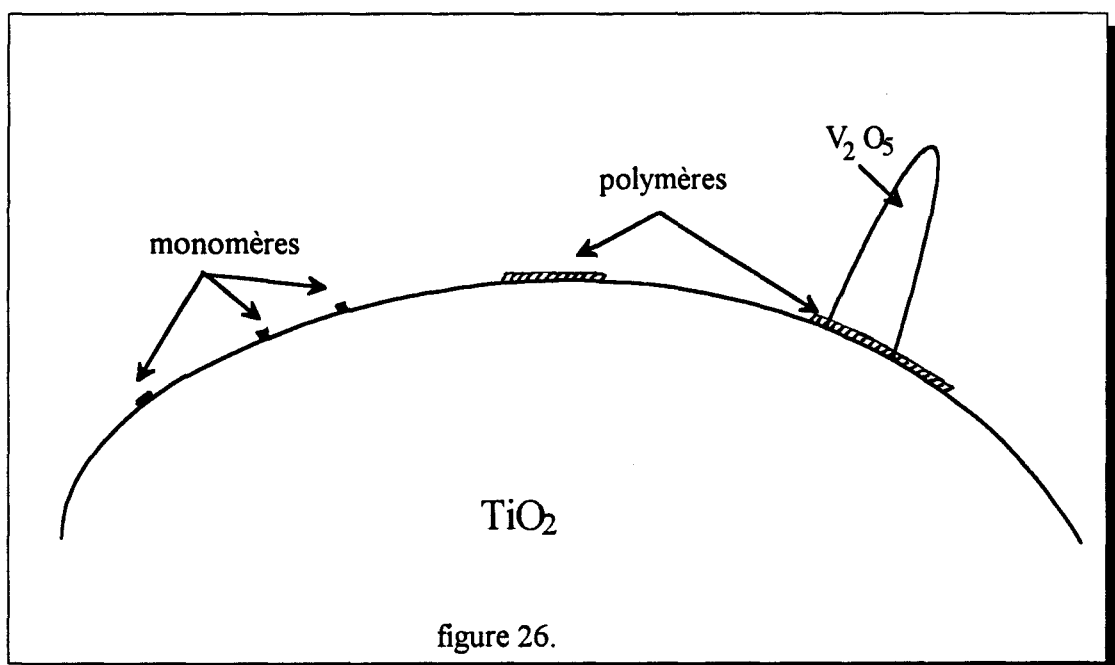
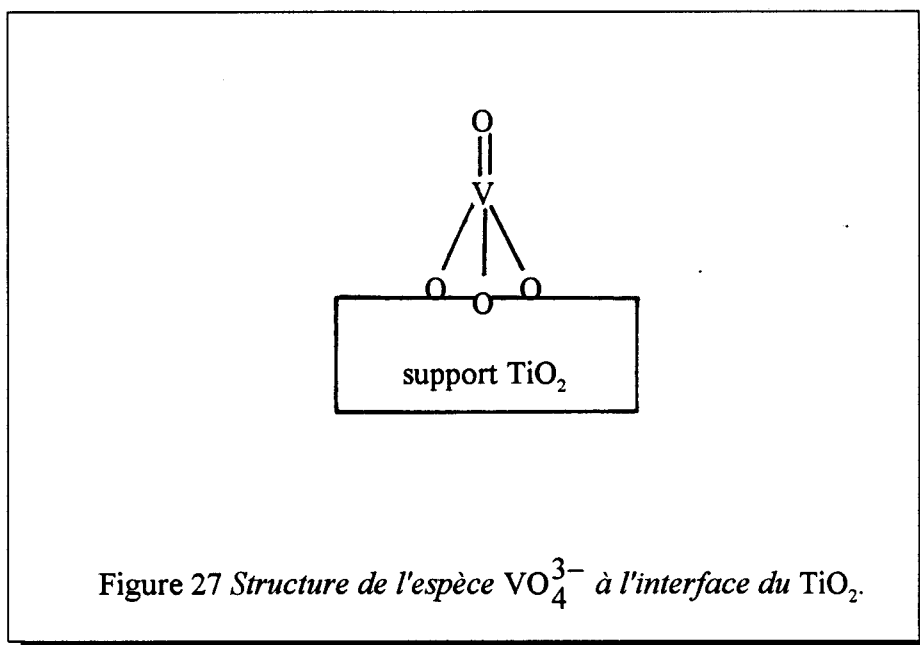


figure 26.



Ce travail constitue un bon exemple de ce que la détermination des paramètres quadripolaire et de déplacement chimique peut apporter dans l'interprétation de spectres complexes. Malheureusement dans ce cas, la faible concentration de vanadium et la difficulté d'obtenir des spectres très bien accumulés rend l'analyse quantitativement peu précise.

Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille I. Cette étude a été un des outils d'une analyse détaillée du comportement catalytique du système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

(cf. Dominique Courcot thèse universitaire de Lille I (1994)).

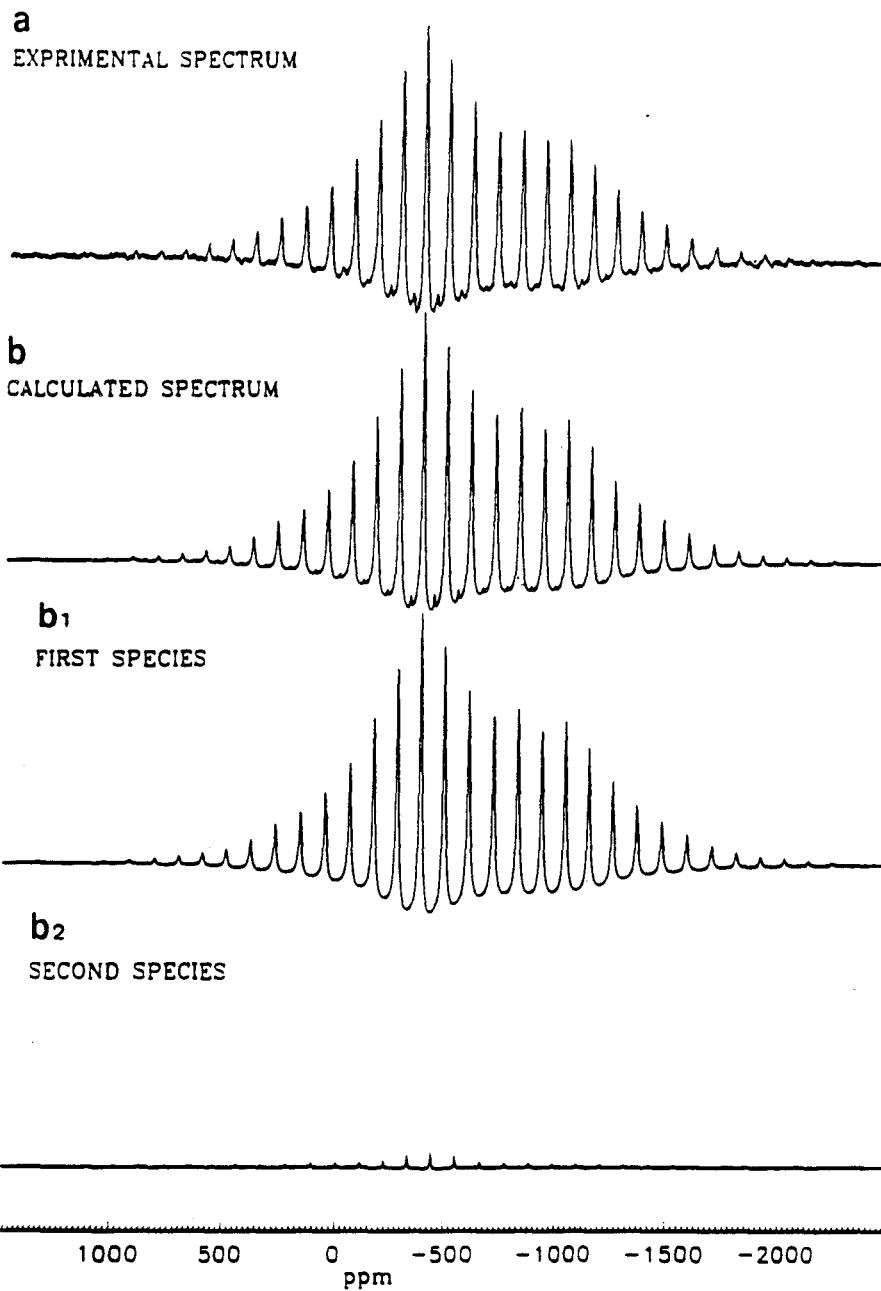


Figure 28 *spectres à 105,2 MHz, (vitesse de rotation de 11Khz) de l'échantillon T18-V3*

a) expérimentale

b) simulé (b1 première espèce; b2 seconde espèce)

Bibliographie

- [1] Shannon, R.D., and Calvo, C., *J. chem. soc. dalton* 6 538 (1973).
- [2] Barker, M.G., and Hooper, J., *J. solid state chem.* 14 1513 (1973) et 23 2614 (1973).
- [3] Hawdhorne, F. and Calvo, C., *J. solid state chem.* 22 157 (1977).
- [4] Lapina, O.B., Mastikhin, V.M., Shubin, A.A., Krasilnikov, V.N., and Zamaraev, K.I. *prog. N.M.R. spectrosc.* 24 457 (1992).
- [5] Muller, D., Gersner, W., and Grimmer, A.R. *Z. chem.* B12 453 (1977).
- [6] Klinowsky J. *prog. N.M.R. spectrosc.* 16 237 (1984)
- [7] Hawthorne, F.C., and Calvo, C. *J. solid state chem.* 22 157 (1977).
- [8] Saraswati, V. *J. phys.soc. Japan* 23 761 (1967).
- [9] Baugher, J.F., Taylor, P.C., Oja, O., and Bray, P.J. *J. chem. phys.* 50 4914 (1969).
- [10] Skibsted, J., Nielsen, N.C., Bildsoe, H., and Jacobsen, H.J. *chem. phys.letters* 188 405 (1992).
- [11] Gornostansky, S.D., and Stager, C.V. *J. chem. phys.* 46 4959 (1966).
- [12] France, P.W. *J. mag. reson.* 92 30 (1991).
- [13] Fermans, L., Clauws, P., Lambrecht, W. Vandenbrouckes, L., and Vennik, J. *phys. stat. sol. (a)* 59 485 (1980).
- [14] Sleight, A.W. Chen, H.Y., and ferretti, A. *mat. res. bill.* 14 1571 (1979).
- [15] Wainwright, M.S., and Foster, N.R. *catal. res. sci. eng.* 19 211 (1979).
- [16] Genti, G., pinelli, D., Trifiro, F., Ghousoub, D., Guelton, M., and Gengembre, L. *J. catal.* 130 220 (1991).
- [17] Went, G.T., Leu, L.J., Rosin, R.R., and Bell, A.T. *J. catal.* 134 492 (1992).
- [18] Dao, G., Turek, A.M., Wachs, I.E., Machey, T., Haber, J., Das, N., Eckert, H., and Hist, A.M. *appl. catal.* 91 27 (1992).
- [19] Bond, G.C., and Flamerz Tahir, S. *appl. catal.* 71 1 (1991).

- [20] Bond, G.C., and Brückman, K. *Faraday disc. chem. soc.* 72 235 (1981).
- [21] Bond, G.C., Zurita, J.P., Flamerz, S., Gellings, P.J., Bosch, H., Van Ommen, J.G., and Kipp, B.J. *appl.catal.* 22 361 (1986).
- [22] Vejux, A., and Courtine, P. *J. solid. state chem.* 23 93 (1978).
- [23] Mori, R., Miyamoto, A., and Murakami, Y. *J. chem. soc. faraday trans. I* 83 (1987).
- [24] Bond, G.C., Zurita J.P., and Glamerz, S. *appl. catal.* 27 353 (1986).
- [25] Wachs, I.E., Chen, S.S., and Saleh, R. *J. catal.* 91 286 (1985).
- [26] *Volume spéciale de Catalysis Today* (1994) sous presse.
- [27] Lazukova N.I., Gribanov, V.A., and Pletnev, R.N. *inst. J. quant. chem.* 9 691 (1975).

CHAPITRE IV

ANALYSE DES TRANSITIONS CENTRALES: LE RUBIDIUM 87.

EFFET D'ORIENTATION DES P.A.S. SUIVANT LES TECHNIQUES.

CHAPITRE IV**ANALYSE DES TRANSITIONS CENTRALES: LE RUBIDIUM 87.
EFFET D'ORIENTATION DES P.A.S. SUIVANT LES TECHNIQUES.**

A. Etude Du Sulfate De Rubidium: Rb_2SO_4	159
1. Aspect Cristallographique.	159
2. Paramètres Expérimentaux	160
3. Rappels Bibliographiques.	160
4. Résultats Et Discussion.	161
5. Conclusion	165
B. Effet D'orientation Suivant Les Techniques	170

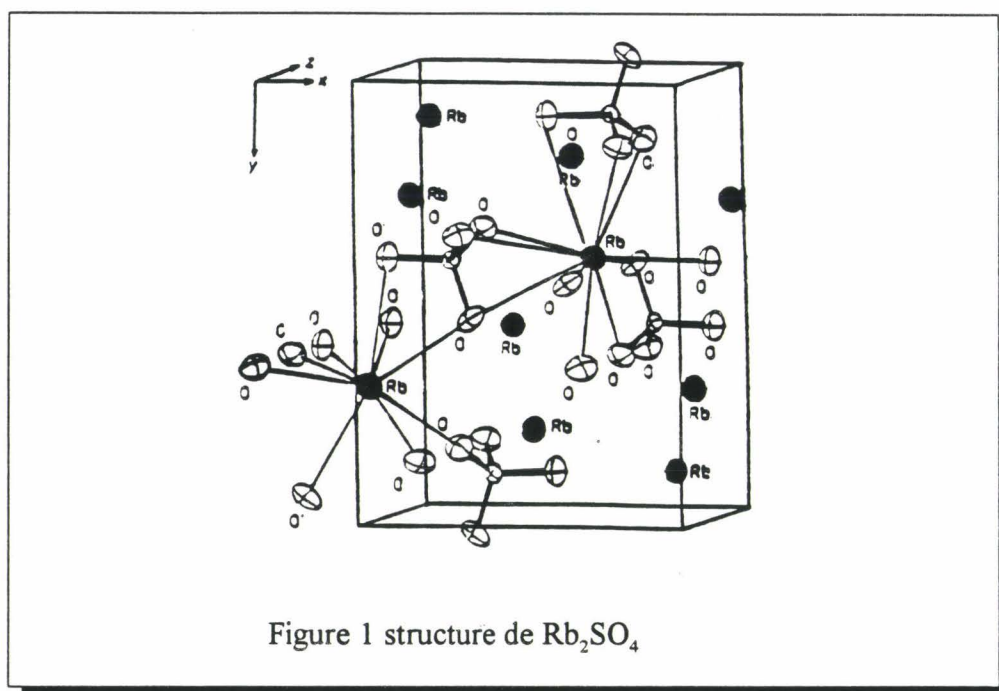
A. ETUDE DU SULFATE DE RUBIDIUM: Rb_2SO_4

Dans ce chapitre nous avons choisi la R.M.N. du rubidium pour illustrer les effets combinés en M.A.S. des interactions de déplacement chimique et quadripolaire sur les spectres de poudre de la transition centrale. Notons cependant, qu'un autre exemple de cet effet peut être trouvé dans le cas de l'analyse à bas champ de BiVO_4 (chapitre III).

Le rubidium 87 ($I=3/2$) est relativement abondant (27.2%) et moyennement sensible (0.175). Il possède un moment quadripolaire électrique important 0.132 [1] barns et un temps de relaxation longitudinal court (100-300 ms) [2], [3]. C'est donc un composé propice pour ce genre d'étude. L'analyse statique de plusieurs sels de rubidium [2] a montré que les anisotropies de déplacement chimique sont faibles pour la majorité de ces sels (de 10 à 200 ppm). Il est donc important d'utiliser un champ magnétique très élevé pour avoir un effet significatif de cette interaction sur les spectres et pour diminuer l'élargissement quadripolaire au second ordre..

1.Aspect Cristallographique.

Le sulfate de rubidium possède une structure orthorhombique $Pnam$ [4] semblable à celle de Cs_2SO_4 [5]. Les ions rubidium sont situés sur deux sites cristallographiques différents. Ces deux rubidiums magnétiquement inéquivalents que l'on nommera Rb1 et Rb2 possèdent un environnement composé de neuf ou onze oxygènes. Chacun de ces atomes est sur un miroir plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} .



2. Paramètres Expérimentaux

Les spectres M.A.S. de Rb_2SO_4 ont été enregistrés à Espoo (Finlande) sur un spectromètre Varian Unity 600 à 196.3 Mhz. L'échantillon de poudre a été placé dans un rotor de 5 mm de diamètre tournant à 3.2 et 5.5 Khz. Pour éviter les distorsions dues au champ radio-fréquence, nous avons utilisé une durée d'impulsion très courte ($\pi/12$ en liquide). Un temps de recyclage de 1 seconde entre deux accumulations a été utilisé.

3. Rappels Bibliographiques.

L'analyse simultanée des interactions de déplacement chimique et quadripolaire a été relatée pour la première fois il y a quatre ans dans des expériences effectuées sur des échantillons de

poudre statiques pour plusieurs sels de rubidium, entre autres Rb_2SO_4 , par Cheng *et al.* [2].

Des expériences M.A.S., V.A.S. et D.A.S. utilisant plusieurs champs magnétiques viennent également d'être réalisées très récemment sur ce composé [3]. Cependant seul le déplacement chimique isotrope (corrigé du déplacement quadripolaire induit) ainsi qu'une estimation de la constante quadripolaire au travers du produit $\frac{e^2qQ}{h} \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$ ont été obtenus.

4. Résultats Et Discussion. [6]

Les spectres M.A.S. de Rb_2SO_4 enregistrés à deux vitesses de rotation différentes (3.2 et 5.5 KHz) sont présentés sur la figure 2. Ils se composent de deux raies de résonance accompagnées de leurs bandes de rotation; ceci conformément à la structure.

L'ajustement du spectre réalisé à la plus haute vitesse de rotation (5.5 KHz) permet immédiatement une détermination précise des constantes quadripolaires et des paramètres d'asymétries quadripolaires des deux espèces (table 1c). Cet ajustement est réalisé sans tenir compte de l'interaction de déplacement chimique (on ajuste simplement les trois paramètres $C_q, \eta_Q, \sigma_{iso}$) car la vitesse de rotation est supérieure à la largeur de l'interaction de déplacement chimique. La forme du spectre est principalement gouvernée par l'interaction quadripolaire au second ordre. Le rapport des intensités associées aux rubidiums de chaque site est exactement 1, conformément aux données structurales.

En examinant ces premiers résultats (tableau 1c) nous constatons que nos résultats sont en accord avec ceux de Baltisberger *et al.* [3] (tableau 1b). En les comparant à ceux de Cheng *et al.* [2] il semble clair que ces derniers ont sous-estimé la valeur de C_q pour le rubidium Rb_2 .

Un autre désaccord entre nos résultats et ceux obtenus par Cheng *et al.* concerne le déplacement chimique isotrope de Rb_2 . On doit rappeler que le déplacement chimique

isotrope d'un noyau soumis à l'interaction quadripolaire doit être calculé indirectement à partir de la constante quadripolaire et du centre de gravité de la bande de rotation centrale. En effet le centre de gravité expérimental du spectre σ_g doit être corrigé par le déplacement quadripolaire induit: σ_q . Pour la transition centrale d'un spin 3/2, nous obtenons, en ppm:

$$\sigma_{\text{iso}} = \sigma_g^{1/2} + \frac{10^6}{40\nu_0^2} C_q^2$$

Le déplacement quadripolaire induit calculé pour un C_q de 3.2 Mhz et celui calculé pour un C_q de 5.3 Mhz diffèrent de 26 ppm (à 130.9 Mhz). Le déplacement chimique isotrope de cheng et al. ne diffère du notre que de 13 ppm. Il semble donc que d'autres facteurs, probablement dus à l'élargissement dipolaire du spectre statique, ont rendu la détermination par Cheng du centre de gravité très imprécise. Ceci souligne le fait que les spectres statiques au second ordre, liés aux interactions quadripolaires fortes, ne permettent pas une détermination correcte et précise des paramètres d'interaction quadripolaires et de déplacement chimique.

Les déplacements chimiques isotropes que nous avons déterminés en M.A.S. sont en parfait accord avec ceux obtenus par la technique D.A.S. [3]. La technique D.A.S. présentant l'avantage de moyenner complètement l'interaction quadripolaire au second ordre, la détermination du centre de gravité $\sigma_g^{1/2}$ (qui doit être corrigé du déplacement quadripolaire induit) est obtenue de façon directe. Il faut cependant noter que si on utilise la technique D.A.S., pour obtenir le déplacement quadripolaire induit et donc le déplacement chimique isotrope il est nécessaire soit d'effectuer plusieurs expériences à plusieurs champs magnétiques, soit d'avoir recours à la simulation d'une expérience en M.A.S.. Il faut de plus rappeler que la technique D.A.S., étant une technique à deux dimensions, demande un temps d'expérience très long. Notre détermination des paramètres d'interactions par une simulation complète des formes de raies observées en M.A.S. présente l'avantage de la simplicité

technologique: utilisation d'un seul spectromètre pendant un temps court.

Nous allons maintenant passer à la quantification de l'interaction de déplacement chimique. La figure 1c montre clairement que si le C.S.A. n'est pas pris en compte le spectre observé à la plus petite vitesse de rotation n'est pas reproduit correctement.

Nous avons par conséquent ajusté les huit paramètres (C_q , η_Q , σ_{iso} , Δ_σ , η_σ , **a**, **b**, **c**) simultanément sur les deux spectres enregistrés aux deux vitesses de rotation: 3,2 et 5,5 Khz. Les figures 3 (e et f) montrent que la forme du spectre est alors très bien reproduite aux deux vitesses de rotation. L'analyse des résultats (tableau 1d) montre que pour Rb1 l'amplitude du C.S.A : $\sigma_3 - \sigma_1$ est identique à celle de la référence [2] si on considère la valeur absolue. Pour Rb2 nous obtenons cependant une valeur 2,7 fois plus grande que celle évaluée par Cheng [2]: 35 contre 13 ppm.

En examinant les angles d'Euler (**a**, **b**, **c**) entre les deux P.A.S. nous constatons que **a** et **c** ne sont pas déterminés précisément (seul l'angle **b** a une valeur précise). On constate de plus que les paramètres d'asymétrie η_σ des interactions de déplacement chimique sont mal connus suite aux faibles valeurs de $\sigma_3 - \sigma_1$. Par conséquent la question qui se pose est de savoir s'il est nécessaire d'ajuster les angles d'Euler, ou si l'on peut les annuler.

Si seulement cinq paramètres (C_q , η_Q , σ_{iso} , Δ_σ , η_σ) sont ajustés et si les deux tenseurs sont supposés coïncident (**a** = **b** = **c** = 0), la figure 4 montre que le spectre simulé à basse vitesse de rotation (3,2 Khz) ne représente pas correctement le spectre expérimental. Le tableau 1d indique de plus que la valeur de l'anisotropie de déplacement chimique est passé de 35 à 15 ppm.

Nous avons alors effectué un affinement en n'ajustant qu'un seul des trois angles; celui

correspondant à l'incertitude la plus faible: **(b)** et en fixant $\eta_{\sigma} = 0$, soit cinq paramètres d'interaction en tout. Nous avons également fixé respectivement à 0 et 90°, les angles **a** et **c** du rubidium du site Rb2 et nous avons fixé à 0° ces mêmes angles pour le rubidium Rb1, ceci afin de respecter la symétrie locale de ces deux atomes. Les résultats obtenus (tableau 1f) ont exactement la même précision que ceux obtenus par l'ajustement des huit paramètres (tableau 1d). Cependant puisque nous utilisons trois paramètres de moins les valeurs des angles **b** sont plus précises que précédemment. Il faut de plus noter que l'asymétrie de déplacement chimique $\sigma_3 - \sigma_1$ a retrouvé une valeur compatible avec le premier affinement (d). Les trois autres grandeurs (C_q , η_Q , σ_{iso}) sont restées sensiblement identiques à celles obtenues à partir de l'affinement avec huit paramètres d'interactions (tableau d).

Ceci montre clairement que l'orientation relative des P.A.S. des deux tenseurs ne peut être négligée en M.A.S., surtout pour des C.S.A. très faibles, si on désire obtenir une information précise sur l'amplitude des interactions.

En considérant les informations cristallines, les deux atomes de Rubidium se situent dans un miroir plan, perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Cet axe cristallographique doit donc être un axe propre des deux P.A.S.

Les deux axes O_z qui définissent l'angle **b** peuvent être dans trois positions particulières:

- tous les deux alignés suivant l'axe \vec{c} , alors **b**=0°.
- l'un suivant \vec{c} l'autre dans le miroir plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} ; alors **b**=90°
- tous les deux dans le miroir plan; **b** peut alors prendre n'importe quelle valeur.

Les résultats numériques que nous avons obtenus pour le rubidium Rb2, relativement précis pour l'angle **b**, nous montrent que les axes O_z des deux P.A.S. sont dans le miroir plan et font un angle de 37°(3) entre eux.

Pour le rubidium Rb1 la même situation que pour le rubidium Rb2 est probable: les axes O_z

faisant un angle de $68^\circ(11)$ dans le miroir plan. Cependant ce résultat est entaché d'une plus grande incertitude à cause de la faible valeur de l'amplitude du C.S.A.. La valeur prise par \mathbf{b} (proche de 90°) associée à son incertitude importante ne nous autorise pas à rejeter totalement l'orientation qui placerait un des axes O_z le long de $\vec{\mathbf{c}}$ et l'autre dans le miroir plan, \mathbf{b} prenant alors la valeur 90° .

5. Conclusion

Ce travail montre les possibilités atteintes par la simulation numérique des systèmes M.A.S.. Les informations atteintes (C.S.A., quadripolaires et orientation relative des tenseurs) sont importantes pour améliorer notre connaissance de la structure locale de tels composés. Nous pensons en particulier à la possibilité de caractériser finement les modifications d'ordre local dans des composés similaires à Rb_2SO_4 . On peut noter par exemple que des composés du type Rb_2ZnCl_4 , sont d'une structure semblable à Rb_2SO_4 et présentent des transitions de phase incommensurables.

Les outils que nous avons mis au point permettront d'analyser ce type de transition par l'étude de l'évolution en température des paramètres d'interactions (surtout quadripolaires) conduisant à la connaissance détaillée de l'ordre local.

Site	quadripolaire		déplacement chimique			orientation relative		
	C_q (Mhz)	η_Q	$\sigma_3 - \sigma_1$ (ppm)	η_σ	σ_{iso}^a (ppm)	a	b	c
résultats de la littérature								
a) spectres statiques enregistrés à 130,9 Mhz, [2]								
Rb1	2,65	0,89	-16,2	0,43	46,6	-46 ^b	-43 ^b	-73 ^b
Rb2	3,21	0,13	13,4	0,01	3	-68	87	-18
b) spectres M,A,S, et D,A,S, enregistrés à 130,9 et 163,6 Mhz [3]								
Rb1	3,0(3) ^c	-	-	-	42(2)	-	-	-
Rb2	5,3(2) ^c	-	-	-	16(2)	-	-	-
résultats de notre étude à 196,3 Mhz								
c) affinement (5,5 KHz) sans prise en compte de l'interaction de déplacement chimique								
Rb1	2,60(1)	0,91(1)	-	-	42,4(1)	-	-	-
Rb2	5,32(3)	0,11(1)	-	-	15,8(2)	-	-	-
d) affinement simultané (3,2 et 5,5 KHz) avec prise en compte du C,S,A, et de l'orientation relative des tenseurs (huit paramètres ajustés),								
Rb1	2,65(1)	0,99(1)	12(6)	0,36(33)	42,3(1)	-6(25)	62(22)	0(88)
Rb2	5,31(3)	0,11(1)	35(4)	0,55(68)	15,8(2)	21(29)	36(8)	77(44)
e) ajustement simultané (3,2 et 5,5 KHz) avec l'hypothèse des P,A,S des tenseurs de C,S,A, et de gradient de champ électrique alignés (cinq paramètres ajustés)								
Rb1	2,68(3)	0,96(4)	13(7)	0,22(28)	42,3(1)	0	0	0
Rb2	5,31(3)	0,11(1)	15(5)	0,88(78)	15,8(2)	0	0	0
f) ajustement simultané (3,2 et 5,5 KHz) avec l'hypothèse des P,A,S des tenseurs non alignés (cinq paramètres ajustés)								
Rb1	2,69(3)	0,96(4)	13(6)	0	42,3(1)	0	68(11)	0
Rb2	5,30(2)	0,11(1)	33(5)	0	15,7(1)	0	37(3)	90

a) référence: solution molaire de $RbNO_3$.

b) d'après la définition des angles d'Euler dans [2] nous avons identifié (a, b, c) = $(-\gamma, -\beta, -\alpha)$

c) cette valeur est $C_q \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$

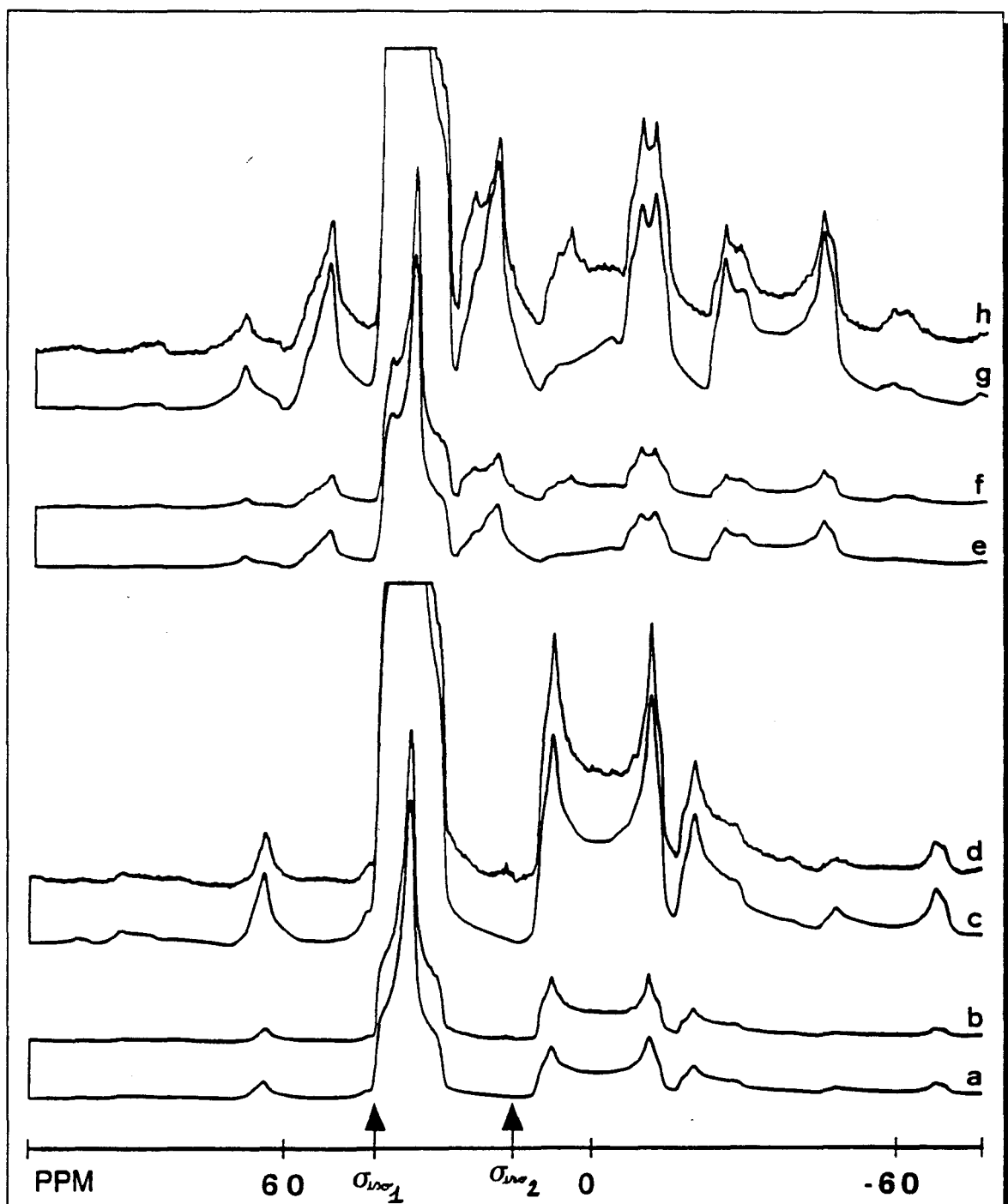


Figure 2 spectres expérimentaux et simulés sans tenir compte du C.S.A.

5.5 KHz: a et c) calculé b et d) expérimental.

3.2 KHz: e et g) calculé f et h) expérimental.

Les spectres c, d, g, h représentent les spectres a, b, e, f multipliés 4 fois.

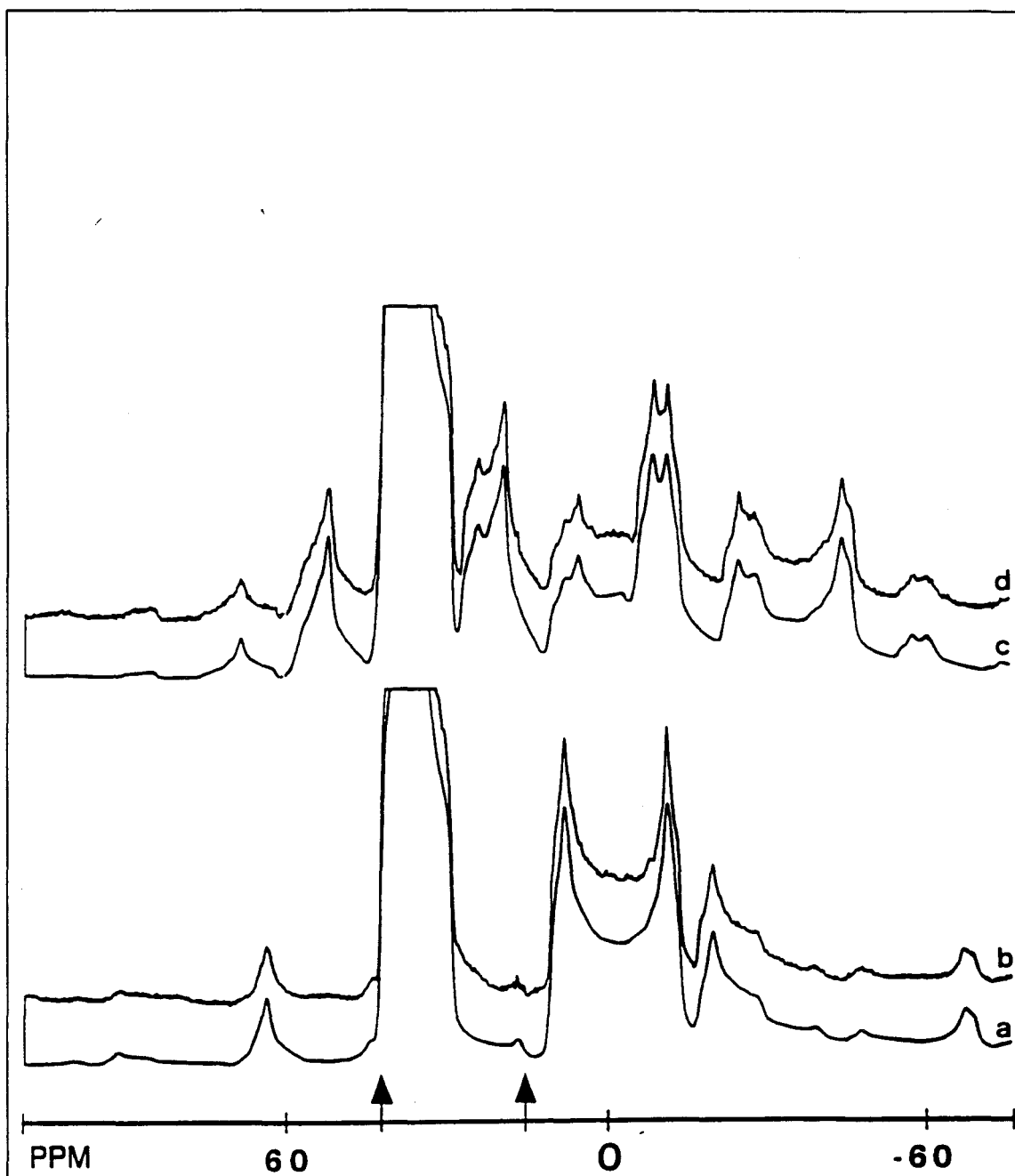


Figure 3 spectres (grossis 4 fois) expérimentaux et simulés avec i: troduction du C.S.A.
 (huit paramètres ajustés)
 5.5 KHz: a) calculé b) expérimental.
 3.2 KHz: c) calculé d) expérimental.

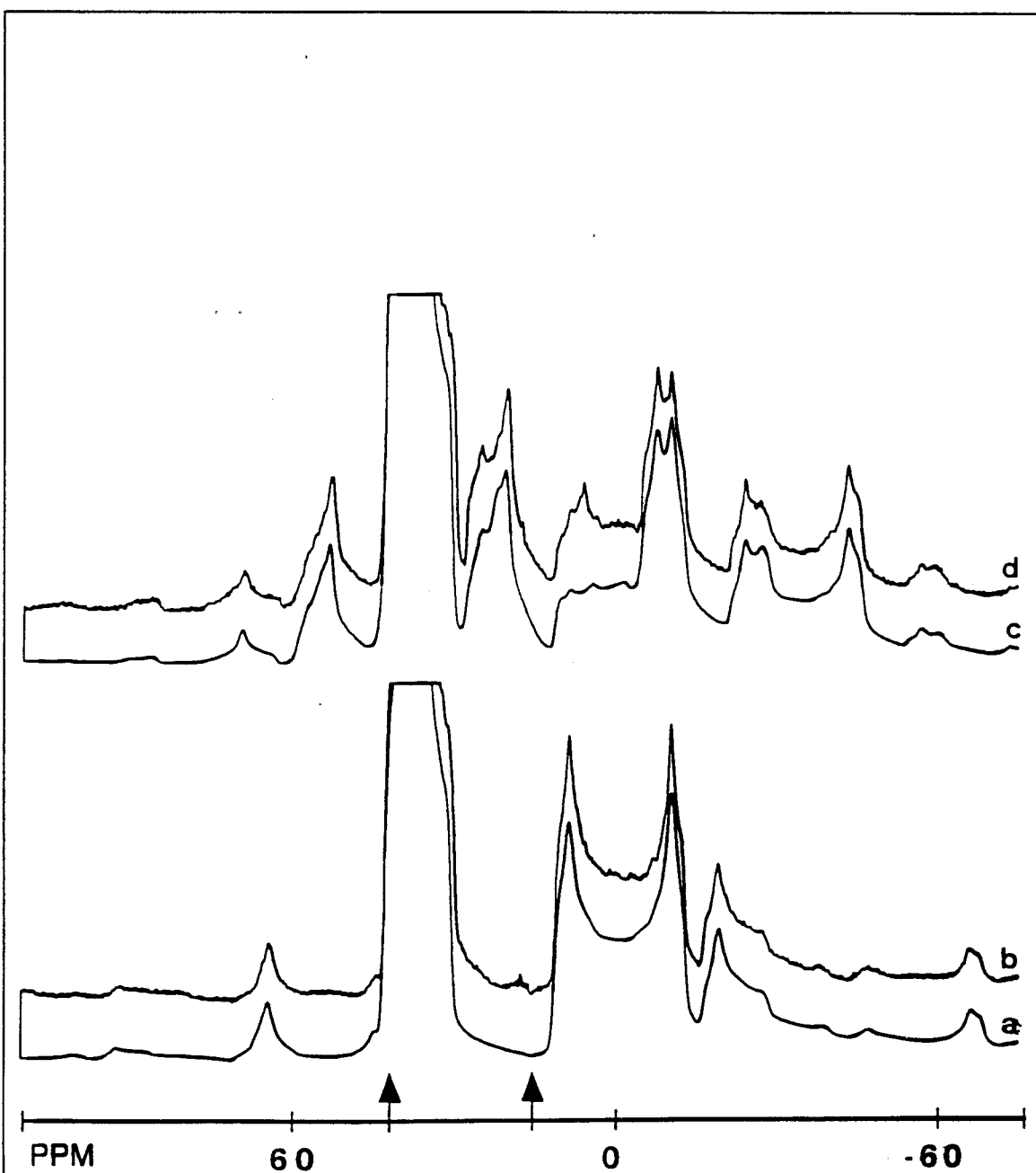


Figure 4 spectres (grossis quatre fois) expérimentaux et simulés avec introduction du C.S.A.. Les P.A.S. sont supposés alignés (cinq paramètres ajustés)
 5.5 KHz: a) calculé b) expérimental.
 3.2 KHz: c) calculé d) expérimental.

B.EFFET D'ORIENTATION SUIVANT LES TECHNIQUES

Nous avons expérimentalement mis en évidence le fait que lorsque l'interaction de C.S.A. n'est pas éliminée par une rotation suffisamment rapide à l'angle magique, il devient nécessaire de considérer l'orientation relative des deux P.A.S.. Ceci a pu être vérifié dans plusieurs composés où les amplitudes des deux interactions étaient des plus variées, aussi bien pour les transitions satellites que pour la transition centrale.

Nous avons désiré illustrer ce phénomène en représentant l'évolution d'un spectre de poudre d'une transition centrale soumise simultanément à une interaction de déplacement chimique et à une interaction quadripolaire forte. Les paramètres de calcul que nous avons utilisés sont représentatifs de la famille des sels de rubidium [2]: $C_q=7$ Mhz, $\eta_Q=0.4$, $\sigma_3-\sigma_1=100$ ppm, $\eta_\sigma=0.14$ et $\nu_o=196.3$ Mhz. Les angles de référence sont $a=30^\circ$, $b=40^\circ$ et $c=50^\circ$. Sur chaque figure nous avons fait varier un des trois angles a , b , ou c de 0 à 360° par pas de 10° ; les deux autres angles restant à leur valeur de référence. Nous avons réalisé cette étude systématique pour plusieurs techniques expérimentales (statique, M.A.S., V.A.S. et D.O.R.).

La figure 5 rend compte de la variation du spectre de poudre d'une expérience réalisée en statique. Cette figure montre que le spectre statique est caractérisé par plusieurs singularités qui évoluent en fréquence. La position de ces singularités permet a priori de déterminer l'orientation relative des deux P.A.S. En réalité cette évolution n'est observable que lorsque l'interaction dipolaire est si faible qu'elle ne fait pas disparaître les caractéristiques du spectre. De plus le spectre est souvent très large et donc fortement distordu par le temps mort électronique, il est alors nécessaire d'utiliser une technique d'échos.

Dans une expérience en M.A.S. utilisant une très haute vitesse de rotation l'interaction de déplacement chimique est totalement moyennée et le spectre n'est théoriquement plus décrit que par l'interaction quadripolaire au second ordre et le déplacement chimique isotrope.

Cependant quand la vitesse de rotation est insuffisante des bandes de rotation apparaissent et leurs intensités peuvent être analysées de manière à obtenir les paramètres du C.S.A.. Contrairement à ce qui a été observé sur les spectres statiques, la position des singularités de la forme de raie ne varie pas avec les angles qui décrivent l'orientation relative des P.A.S.. Les spectres M.A.S. (figure 6, $\nu_r=8$ Khz) ne montrent clairement qu'une modulation d'amplitude des intensités des bandes de rotation en fonction de cette orientation relative. Cet effet est d'autant plus important que la vitesse de rotation est petite par rapport à l'amplitude de l'interaction de C.S.A.

Pour caractériser d'avantage l'orientation relative des tenseurs il serait intéressant de combiner dans une expérience en rotation le déplacement en fréquence des caractéristiques et la modulation en intensité des bandes de rotations. Ceci peut être obtenu par la technique V.A.S. (Variable Angle Spinning) car dans ce cas la fréquence de résonance pour chaque cristallite dépend de l'orientation relative des tenseurs. Ceci peut être observé sur la figure 7 (l'angle de rotation θ a été choisi égal à 68° , la vitesse de rotation: $\nu_r=8$ Khz).

L'évolution du spectre est simultanément décrite par une modulation de fréquence et d'amplitude des singularités du spectre de poudre. Cependant dans ce cas, comme la rotation n'est pas effectuée à l'angle magique, les caractéristiques du spectre, (comme pour l'expérience en statique) risquent de souffrir de l'élargissement dipolaire.

Pour étendre notre description nous avons cherché à déterminer si la technique D.O.R.(DObble Rotation) pourrait être applicable pour ce genre d'étude. Dans ce cas les

interactions sont annulées au second ordre et les bandes de rotation n'ont plus de largeur intrinsèque; seules compte leurs intensités intégrées. Nous avons représenté sur la figure 8 l'évolution de l'intensité intégrée théorique des bandes de rotations d'une expérience D.O.R. synchronisée ($\nu_e=2$ Khz) en fonction des angles (**a**, **b**, **c**). Il apparaît que l'intensité des bandes de rotation est également une fonction de l'orientation relative des tenseurs. Le D.O.R. pourrait donc par conséquent être utilisé dans ce type d'investigation.

Les figures 5,6,7,8 mettent en évidence quelques une des relations de symétrie sur les angles (**a**, **b**, **c**) que nous avons exprimées au chapitre I. C'est ainsi que l'on vérifie que les angles **a** et **c** ont une période de 180° et que les spectres correspondant aux angles **b** et $360-\mathbf{b}$ sont identiques.

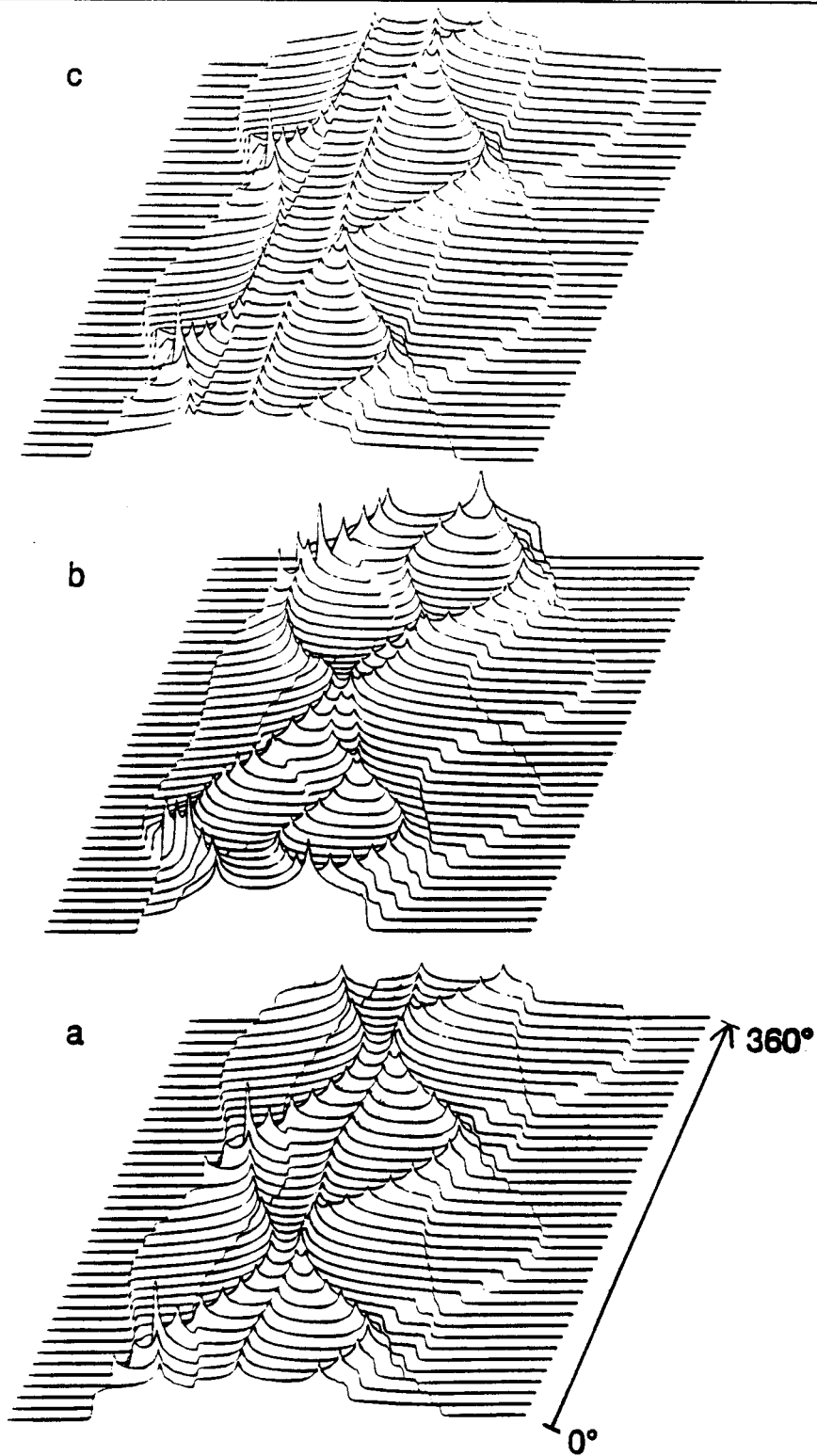


Figure 5 variation de la forme de raie de la transition centrale d'un spectre statique en fonction des angles d'Euler (a, b, c), la fenêtre spectrale est de 80 KHz, a) en fonction de α b) en fonction de β c) en fonction de γ

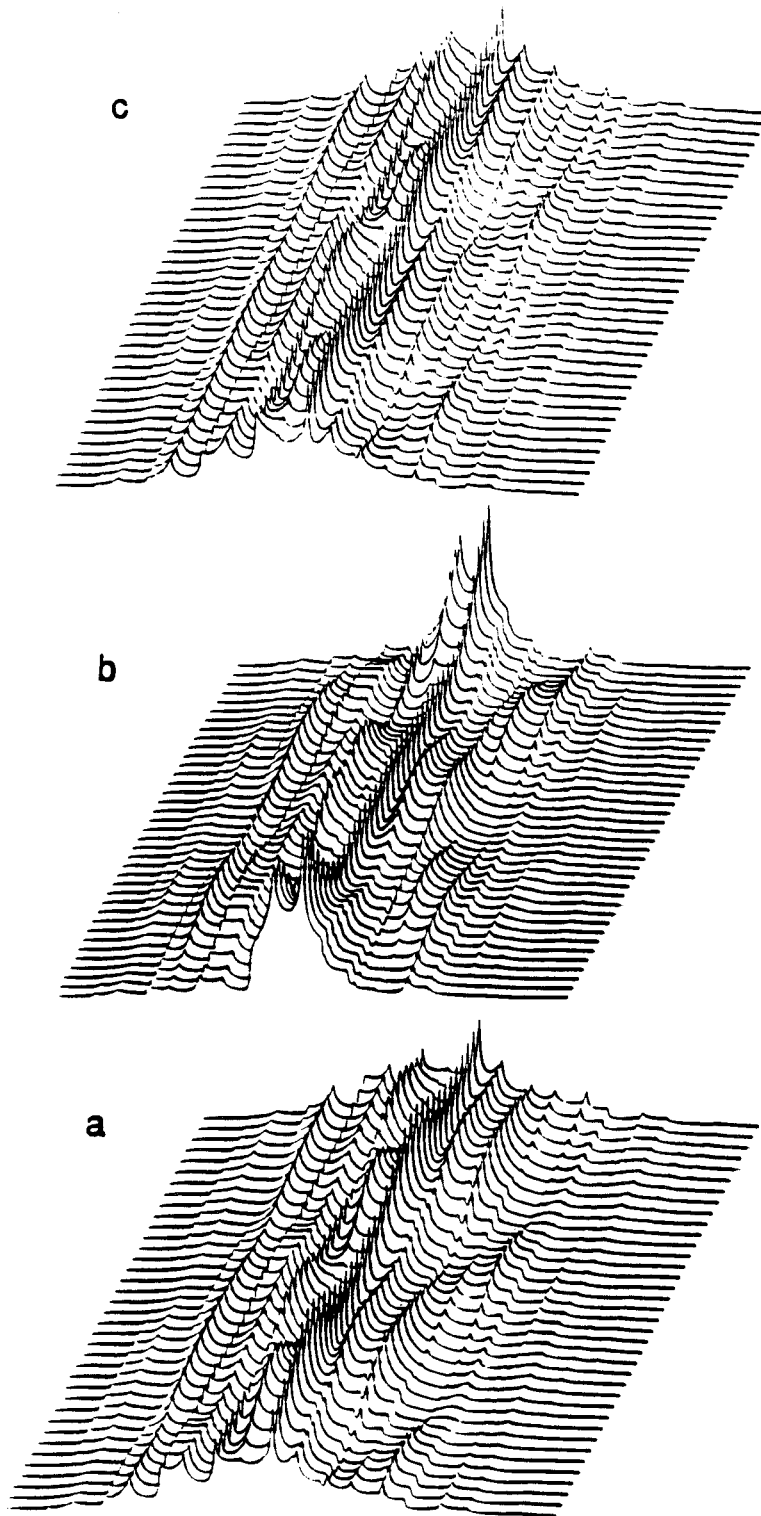


Figure 6 variation de la forme de raie de la transition centrale d'un spectre M.A.S. en fonction des angles d'Euler(a, b, c), fenêtre spectrale: 80 khz, vitesse de rotation: 8 Khz. a) en fonction de α b) en fonction de β c) en fonction de γ .

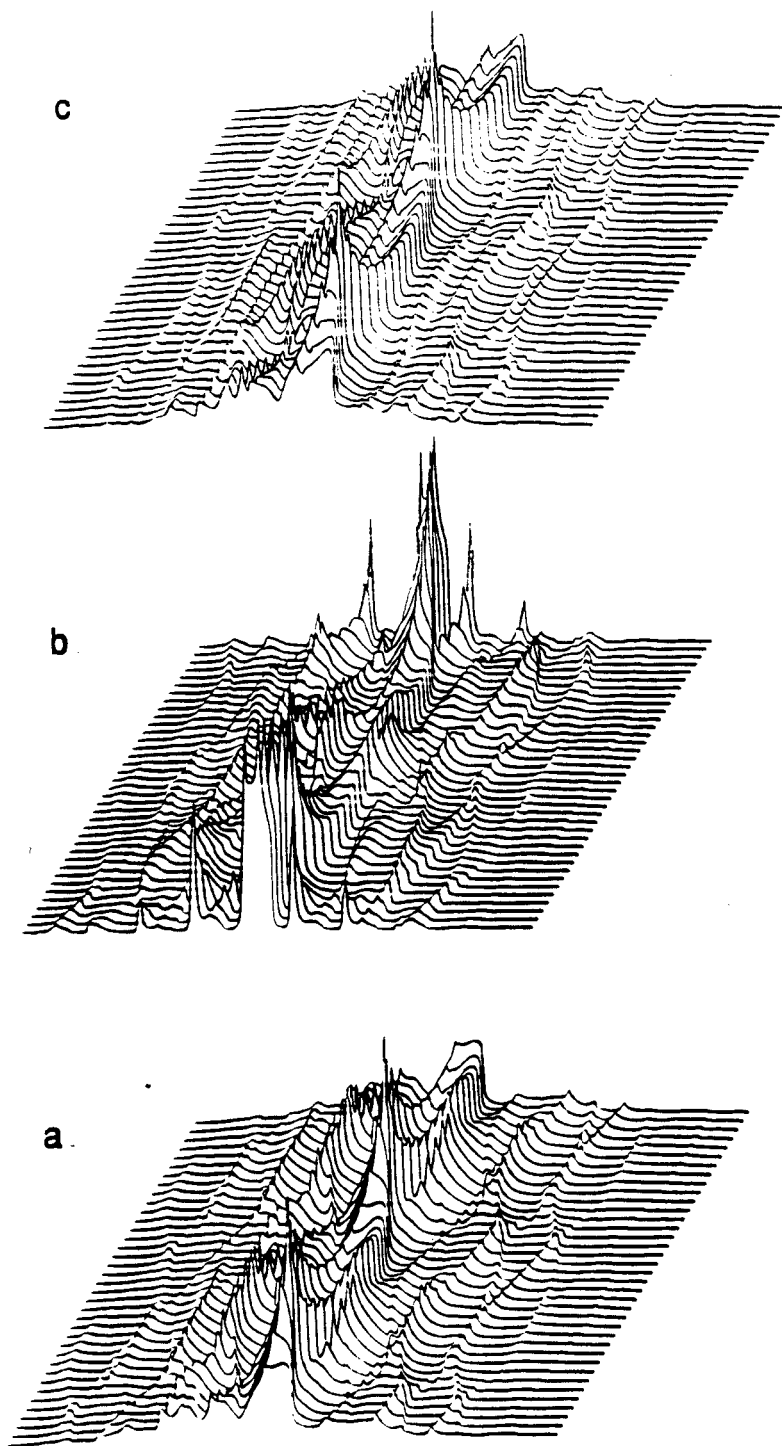


Figure 7 variation de la forme de raie d'une transition centrale d'un spectre V.A.S. ($\theta=68^\circ$) en fonction des angles d'Euler(a, b, c), la fenêtre spectrale est de 80 KHz, la vitesse de rotation 8KHz. a) en fonction de a b) en fonction de b c) en fonction de c.

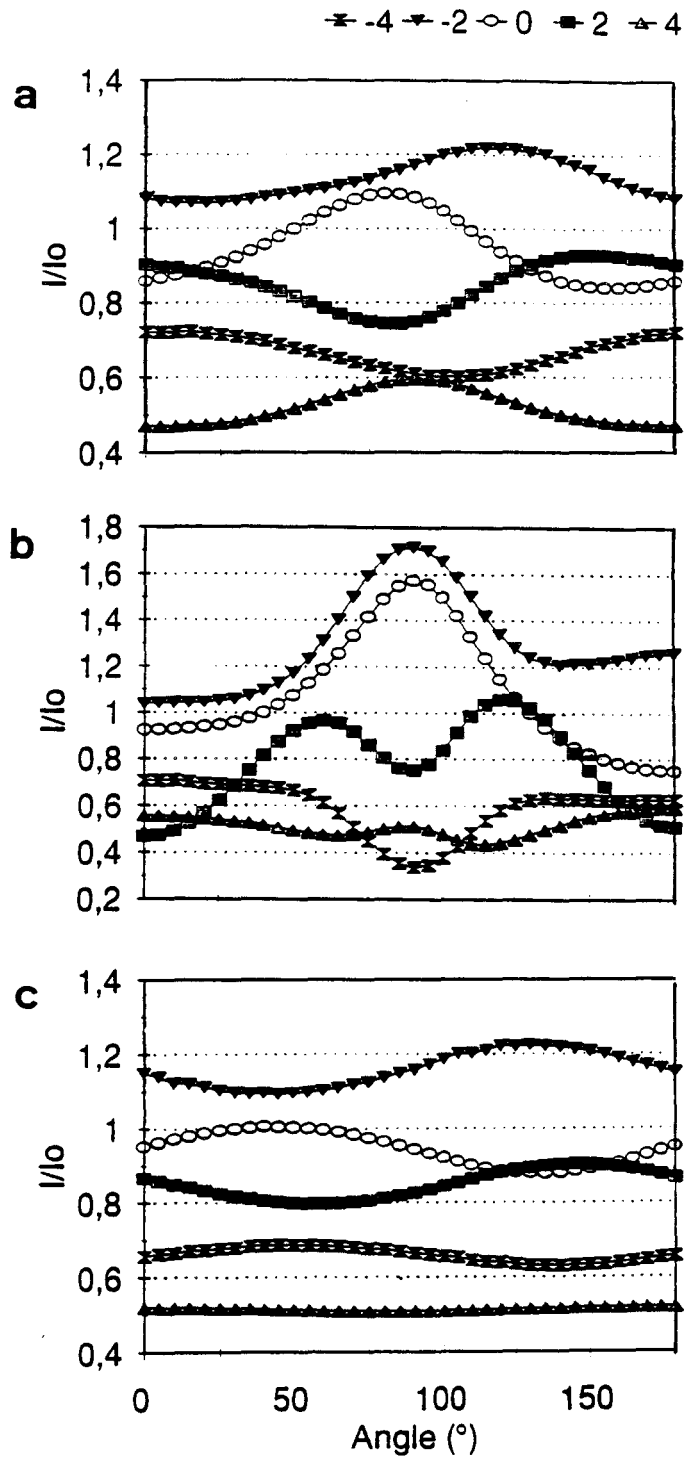


Figure 8 évolution de l'intensité intégrée des bandes de rotations d'une expérience D.O.R. synchronisée en fonction des angles d'Euler(a, b, c), la fenêtre spectral est de 80 KHz et la vitesse de rotation externe 2 KHz.

a) en fonction de a b) en fonction de b c) en fonction de c.

Bibliographie

- [1] Pyykko P. Z. naturforsch. 47a 189 (1992).
- [2] Cheng J.T., Edwards J.C., and Ellis P.D. J. phys. chem. 94 553 (1990).
- [3] Baltisberger J.H., Gann S.L., Wooten T.H., Chang T.H., Mueller K.T., and Pines A. J. am. chem. soc. 114 7491 (1992).
- [4] Nord A.G. acta. cryst. B 30 1640 (1974).
- [5] Fischmeister H.F. monath. chem. 93 420 (1962).
- [6] Fernandez C. Amoureux J.P. Bodart P. Boukadir S. and Majaneu A. J. m. r. soumis (1994).

CHAPITRE V

REPONSE TEMPORELLE DU SPIN $I=5/2$ A L'EXCITATION

RADIO-FREQUENCE

CHAPITRE V

REPONSE TEMPORELLE DU SPIN $I=5/2$ A L'EXCITATION RADIO-FREQUENCE

A. Introduction.	182
1. Expérience De Nutation Des Noyaux Dipolaires $I=1/2$	182
2. Expérience De Nutation Des Noyaux Quadripolaires	184
3. Outil Mathématique: L'opérateur Densité.	186
B. Réponse Temporelle Du Spin $I=5/2$ A L'excitation Radio-Fréquence.	188
1. Développements Mathématiques	188
2. Signal Obtenu	192
3. Développement Des Coefficients a_k Et b_k	197
4. Conclusion	198

Nous allons développer dans ce dernier chapitre le calcul de la réponse temporelle du spin quadripolaire $I=5/2$ à l'excitation radiofréquence. L'application directe de ce calcul est la R.M.N. de nutation quadripolaire, mais ce développement introduit également les techniques d'échos.

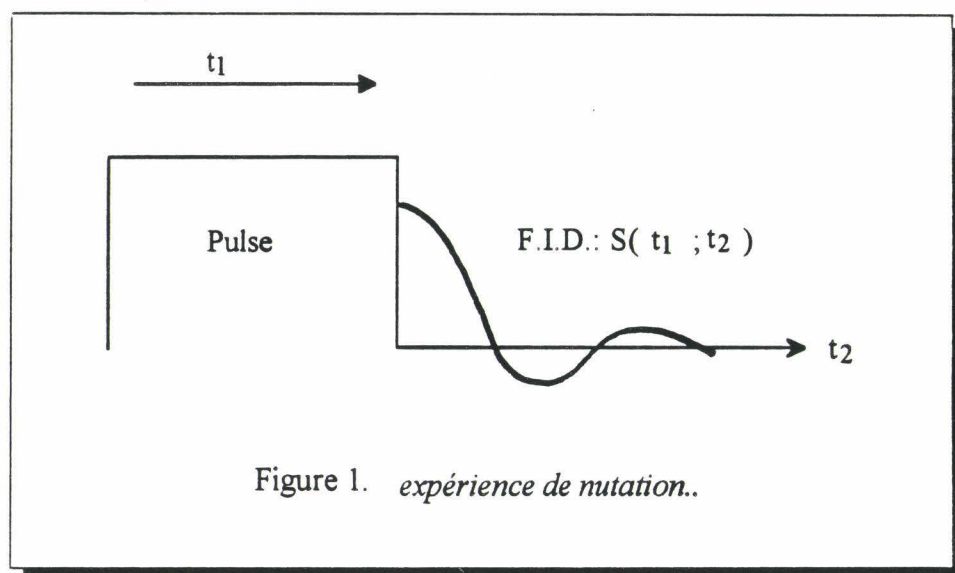
De telles études ont été originellement développées pour des noyaux de spin $I=1$ [1] et très vite la technique d'écho appliquée aux deutériums est devenue un outil R.M.N. couramment usité. On peut mentionner par exemple son application dans l'étude des mouvements moléculaires du benzène deutéré dans les zéolites. [2],[3]

Une extension de la technique d'écho aux noyaux de spin $I=3/2$ a alors été réalisée par P. Man [4] et A.P.M. Kentgens [5].

Dans ce manuscrit nous trouverons le développement de la réponse temporelle du spin quadripolaire $I=5/2$ à l'excitation radio-fréquence. Afin de simplifier les calculs nous ne considérerons que l'interaction quadripolaire.

A.INTRODUCTION.

La R.M.N. à deux dimensions de nutation introduite par Samoson et Lippmaa [6], est une technique dont l'expérience se divise en deux périodes consécutives différentes. Dans la période d'évolution initiale (t_1) le système est irradié par un champ radiofréquence et pendant la période de détection finale (t_2) on enregistre le signal (cf. figure 1).



1. Expérience De Nutation Des Noyaux Dipolaires $I=1/2$.

Lorsque l'on considère des noyaux de spin $I=1/2$, les interactions locales (C.S.A. et dipolaire) sont faibles (< 50 Khz). Elles peuvent donc presque toujours être négligées par rapport au champ magnétique radio-fréquence applicable sur un spectromètre moderne (100-200 Khz).

Dans le référentiel du laboratoire l'Hamiltonien de nutation se présente donc sous la

forme d'une somme de deux Hamiltoniens Zeeman. L'un associé au champ magnétique statique \vec{H}_0 , l'autre au champ magnétique radio-fréquence $\vec{H}_1 : (H_1 \cos \omega t, -H_1 \sin \omega t, 0)$ tournant à la pulsation ω dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_0 .

$$H_n = -\vec{\mu} \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1 \right) = -\gamma \left[H_0 I_z + H_1 \left(\cos \omega t. I_x - \sin \omega t. I_y \right) \right] \quad (1)$$

Cet Hamiltonien peut s'exprimer de façon beaucoup plus simple si l'on se place dans le référentiel tournant lié au champ magnétique \vec{H}_1 . Si de plus ce référentiel tourne à la pulsation $\omega = \omega_0$, alors l'Hamiltonien de nutation s'écrit très simplement:

$$H_n^{\text{rot}} = \gamma H_1 I_x \quad (2)$$

D'après la relation (2), on voit que dans le référentiel tournant l'aimantation du spin précesse autour de \vec{H}_1 avec la pulsation $\omega_1 = \gamma H_1$. Puisque le champ magnétique \vec{H}_1 était déjà en rotation autour de \vec{H}_0 (le champ magnétique statique), l'aimantation subit une double précession communément appelée nutation.

Pour un spin 1/2, l'expérience de nutation peut donc être décrite par la simple considération de l'intensité du signal après une impulsion de longueur t_1 . A $t_1=0$, le signal est nul, puis il augmente avec la durée de l'impulsion jusqu'à $t_1 = \frac{\pi}{2\gamma H_1}$. Il décroît ensuite jusqu'à $t_1 = \frac{\pi}{\gamma H_1}$ puis il s'inverse. Ces oscillations sinusoïdales du signal sont éventuellement corrigées par les processus de relaxation (cf. figure 2.)

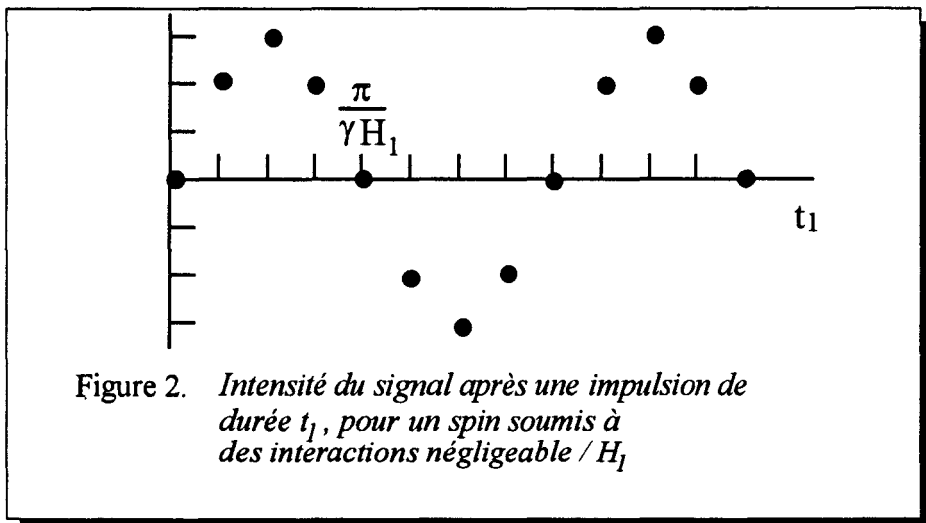


Figure 2. *Intensité du signal après une impulsion de durée t_1 , pour un spin soumis à des interactions négligeables / H_1*

Expérimentalement la fréquence de nutation peut être directement obtenue par une transformation de Fourier de la fonction représentée sur la figure 2. Cependant habituellement cette fréquence de nutation est obtenue à partir d'un spectre à deux dimensions qui résulte d'une double transformée de Fourier, selon t_2 puis selon t_1 , d'une série de F.I.D. enregistrés à des temps t_1 variables.

2. Expérience De Nutation Des Noyaux Quadripolaires

Les noyaux de spin supérieur à 1/2 sont soumis à l'interaction quadripolaire qui est très souvent nettement supérieure au champ radio-fréquence H_1 . Dans ce cas il faut ajouter un terme quadripolaire à l'équation (2):

$$H_n^{\text{rot}} = \gamma H_1 I_x + H_Q^{\text{rot}} \quad (3)$$

Où H_Q^{rot} est l'Hamiltonien quadripolaire exprimé dans le référentiel tournant.

La méthode de calcul pour l'obtention des fréquences de nutation dépend fortement de l'amplitude relative de ces deux contributions:

Si $\gamma H_1 \gg H_Q^{\text{rot}}$ le système de spins est bien décrit par l'équation 2.

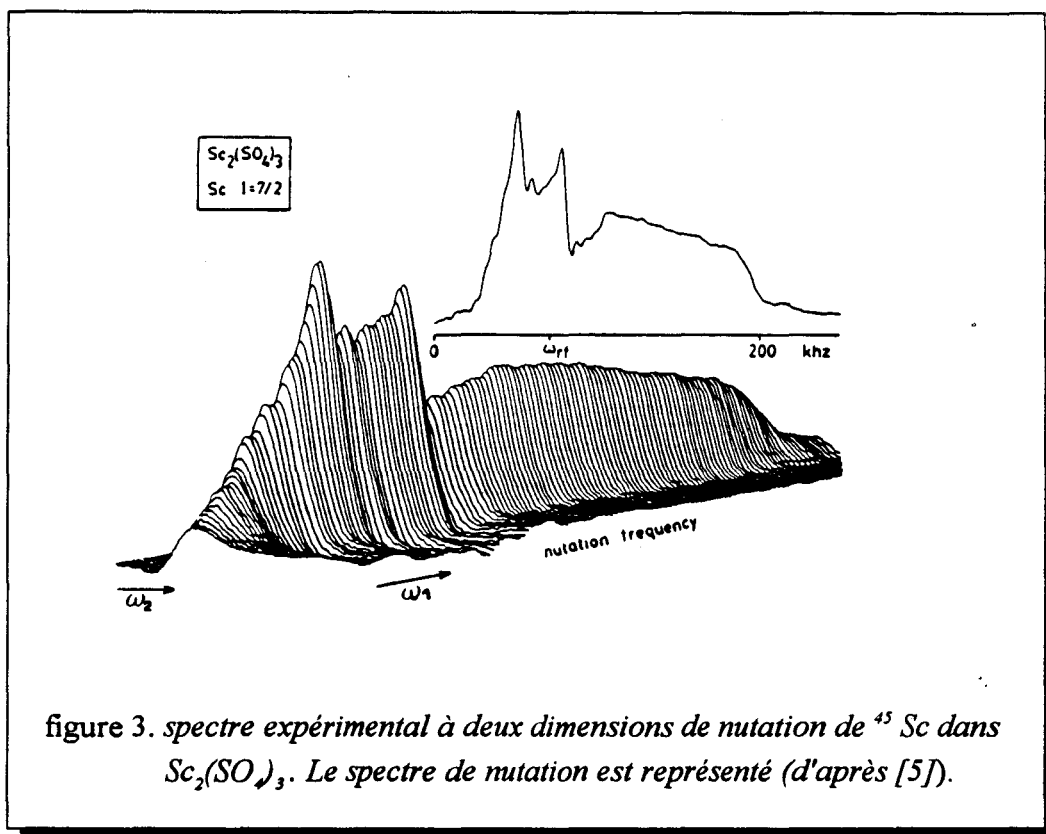
Si $\gamma H_1 \ll H_Q^{\text{rot}}$ l'interaction créée par \vec{H}_1 peut être considérée comme perturbation de l'hamiltonien quadripolaire.

Dans ce chapitre nous traiterons explicitement pour un spin $I=5/2$ le dernier cas:

$\gamma H_1 \approx H_Q^{\text{rot}}$, en ne considérant que l'Hamiltonien quadripolaire au premier ordre.

La figure 3. représente un spectre expérimental à deux dimensions de nutation d'un noyau quadripolaire (S_c , $I=7/2$). Le spectre classique à une dimension $S(\omega_2)$ peut être obtenu par projection sur l'axe ω_2 .

$$S(\omega_2) = \int S(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 \quad (4)$$



La projection sur l'axe ω_1 correspond au spectre de nutation à une dimension. Ce spectre de nutation apporte beaucoup d'informations complémentaires au spectre RMN classique. Malheureusement l'interprétation du spectre de nutation est souvent complexe et nécessite l'utilisation de logiciels de simulation sophistiqués disponibles dans peu de laboratoire.

3. Outil Mathématique: L'opérateur Densité.

La façon la plus courante de décrire un système quantique, et par conséquent d'en connaître les propriétés, consiste à se placer dans l'espace des états \mathcal{H}_n et d'utiliser les opérateurs hermitiques agissant sur cet espace. L'état du système peut alors être décrit par l'opérateur densité qui est hermitique, de trace unité, semi défini positif. Pour un état pur où tous les spins du système sont dans le même état, l'opérateur densité peut s'exprimer comme le produit du ket $|\varphi(t)\rangle$ par le bra $\langle\varphi(t)|$: $\rho(t) = |\varphi(t)\rangle\langle\varphi(t)|$. Le vecteur d'état $|\varphi(t)\rangle$ est à tout instant une combinaison linéaire des n vecteurs propres $|i\rangle$ constituant une base orthonormée de l'espace. Pour un système dans cet état, la valeur d'une observable Q est donnée par: $\langle Q \rangle = \langle\varphi(t)|Q|\varphi(t)\rangle = \text{Tr}(Q\rho(t))$. Cette trace peut être évaluée dans n'importe quelle base puisqu'elle en est indépendante. La relation précédente permet de déterminer les signaux observés lors d'une expérience de RMN; ceci à partir du moment où l'on connaît parfaitement $\rho(t)$.

Dans le formalisme de la mécanique quantique, l'évolution d'un système est décrit à l'aide d'un opérateur Hamiltonien H . La connaissance de l'état du système à différents instants passe donc par l'étude de l'évolution de l'opérateur densité sous l'effet de l'Hamiltonien agissant sur le système. L'équation d'évolution de l'opérateur densité s'obtient de façon générale à partir de l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (5)$$

En présence de l'Hamiltonien H , l'évolution du système peut aussi être étudiée en introduisant l'opérateur unitaire U appelé opérateur d'évolution. Cet opérateur va transformer toute opérateur A ou ρ en une observable A' ou ρ' tel que: $A' = U A U^\dagger$

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

$$U(t-t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H.(t-t_0)} \quad (6)$$

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

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \cdot \rho(0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \quad (7)$$

Dans une expérience R.M.N., avec les spectromètres à très haut champ, si on considère que l'effet Zeeman est prépondérant, alors en s'appuyant sur des considérations statistiques, puis en notant le fait que les énergies impliquées en RMN correspondent à des températures inférieures à 1 Kelvin, on peut émettre l'hypothèse qu'à l'équilibre thermique l'opérateur densité initial est proportionnel à I_z [8]:

$$\rho(0) \sim I_z \quad (8)$$

Par la suite de façon à alléger les notations nous travaillerons en unité \hbar .

La difficulté de ce type de traitement, si l'on désire l'effectuer analytiquement, est la diagonalisation de l'hamiltonien H_n qui est exprimé sous forme d'exponentiel dans la relation (7).

B.REPONSE TEMPORELLE DU SPIN $I=5/2$ A L'EXCITATION RADIO-FREQUENCE.

1. Développements Mathématiques

Pendant l'impulsion, l'Hamiltonien total considéré est une somme de trois termes:

- l'Hamiltonien Zeeman, produit par le champ magnétique statique \vec{H}_0 .
- l'Hamiltonien Zeeman, produit par le champ radio-fréquence \vec{H}_1 .
- l'Hamiltonien quadripolaire.

Le champ radiofréquence \vec{H}_1 est un champ magnétique en rotation à la pulsation ω dans le plan (O,x,y) du laboratoire. L'Hamiltonien total est donc dépendant du temps. Pour contourner ce problème on se place dans le référentiel tournant (O,u,v,z) (cf.partie I) associé au champ \vec{H}_1 .

Les différents Hamiltoniens s'écrivent:

Hamiltonien	référentiel du laboratoire	référentiel tournant
Zeeman	$-\gamma H_0 I_z = -\omega_0 I_z$	$(\omega - \omega_0) I_z$
radio-fréquence	$\gamma H_1 [\cos \omega t. I_x - \sin \omega t. I_y]$	$\gamma H_1 I_x = \omega_1 I_x$
quadripolaire	H_Q	$H_Q^{\text{rot}} = e^{-i\omega I_z t} H_Q e^{i\omega I_z t}$

Lorsque le champ radio fréquence est à la résonance ($\omega = \omega_0$), l'Hamiltonien Zeeman s'annule dans le référentiel tournant :

La première étape du calcul est d'obtenir dans le référentiel tournant un Hamiltonien quadripolaire indépendant du temps. Ceci s'obtient en développant H_Q^{rot} au premier ordre au sens de la théorie de l'Hamiltonien moyen [7].

Cette correction au premier ordre est identique à celle obtenue dans le cadre d'une théorie de perturbation stationnaire. De même les corrections au second ordre sont aussi identiques si l'on ne considère que les termes diagonaux.

Pendant l'impulsion, l'Hamiltonien de nutation considéré dans le référentiel tournant est donc la somme de L'Hamiltonien quadripolaire au premier ordre (partie séculaire) et de l'Hamiltonien associé au champ radiofréquence:

$$H_n = \omega_1 I_x + \varpi_Q (3I_z - I^2) \quad (9)$$

avec
$$\varpi_Q = \frac{Qe^2q}{8I(2I-1)} \{ 3 \cos^2 \beta_Q - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta_Q \cos 2\alpha_Q \} \quad (10)$$

Les angles polaires (α_Q, β_Q) décrivent \vec{H}_0 dans le système d'axes propres de l'interaction quadripolaire.

Quand H_n est représenté dans la base classique β_z des fonctions propres $|I_z; m_z\rangle$ de I_z

$\left\{ \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle, \left| \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle \right\}$, nous obtenons la matrice (6x6) tridiagonale réelle suivante:

$$H_n = \begin{pmatrix} \frac{10}{3}\varpi_Q & \frac{\sqrt{5}}{2}\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2}\omega_1 & -\frac{2}{3}\varpi_Q & \sqrt{2}\omega_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\omega_1 & -\frac{8}{3}\varpi_Q & \frac{3}{2}\omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2}\omega_1 & -\frac{8}{3}\varpi_Q & \sqrt{2}\omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\omega_1 & -\frac{2}{3}\varpi_Q & \frac{\sqrt{5}}{2}\omega_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2}\omega_1 & \frac{10}{3}\varpi_Q \end{pmatrix} \quad (11)$$

Pour exprimer l'opérateur densité (relation 7), il est nécessaire de prendre l'exponentielle de cette matrice. Ce qui implique la diagonalisation de H_n .

H_n exprimé dans la base β_2 est très difficilement diagonalisable analytiquement, il en résulte une équation séculaire du sixième degré! Il est possible de contourner cette difficulté en effectuant un changement de base. Nous exprimons H_n dans la base β_1 des fonctions propres $|I_x; m_x\rangle$ de l'opérateur I_x . La matrice obtenue notée H_n^X se décompose alors en deux blocs diagonaux (3 x 3).

$$H_n^X = \begin{pmatrix} \frac{5}{2}\omega_1 - \frac{5}{3}\omega Q & \frac{\sqrt{10}}{2}\omega Q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{10}}{2}\omega Q & \frac{\omega_1}{2} + \frac{4}{3}\omega Q & \frac{3\sqrt{2}}{2}\omega Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3\sqrt{2}}{2}\omega Q & -\frac{3}{2}\omega_1 + \frac{1}{3}\omega_2 Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\omega_1 + \frac{1}{3}\omega Q & \frac{3\sqrt{2}}{2}\omega Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{2}}{2}\omega Q & -\frac{\omega_1}{2} + \frac{4}{3}\omega Q & \frac{\sqrt{10}}{2}\omega Q \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{10}}{2}\omega Q & -\frac{5}{2}\omega_1 - \frac{5}{3}\omega Q \end{pmatrix} \quad (12)$$

La diagonalisation devient plus facilement réalisable. On tire aisément des deux équations séculaires du troisième degré les valeurs propres qui sont ici exprimées dans un système d'unité réduite ($x = \frac{\omega Q}{\omega_1}$). E_1, E_2, E_3 , sont les valeurs propres correspondant au premier bloc (en haut à gauche) et E_4, E_5, E_6 , celles correspondant au second bloc (en bas à droite).

$$E_1(x) = \frac{1}{2} - 4.A^{-}(x)\cos \frac{\Psi^{-}(x)+2\pi}{3} = \frac{1}{2} - C_1(x) \quad (13-1)$$

$$E_2(x) = \frac{1}{2} - 4.A^{-}(x)\cos \frac{\Psi^{-}(x)-2\pi}{3} = \frac{1}{2} - C_2(x) \quad (13-2)$$

$$E_3(x) = \frac{1}{2} - 4.A^-(x)\cos\frac{\Psi^-(x)}{3} = \frac{1}{2} - C_3(x) \quad (13-3)$$

$$E_4(x) = \frac{1}{2} - 4.A^+(x)\cos\frac{\Psi^+(x)+2\pi}{3} = -\frac{1}{2} - C_4(x) \quad (13-4)$$

$$E_5(x) = \frac{1}{2} - 4.A^+(x)\cos\frac{\Psi^+(x)-2\pi}{3} = -\frac{1}{2} - C_5(x) \quad (13-5)$$

$$E_6(x) = \frac{1}{2} - 4.A^+(x)\cos\frac{\Psi^+(x)}{3} = -\frac{1}{2} - C_6(x) \quad (13-6)$$

$$\text{avec: } A^\pm(x) = \sqrt{\frac{1}{3}\left(1 \pm x + \frac{7}{3}x^2\right)} \quad \text{et} \quad \Psi^\pm(x) = \arccos\left\{\sqrt{3}x \frac{1 \pm x + \frac{10}{9}x^2}{(4.A^\pm(x))^2}\right\} \quad (14)$$

La matrice de passage T exprimée dans la base β_x s'écrit:

$$T = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{5}{D_1}} b_1 x & -\sqrt{\frac{5}{D_2}} b_2 x & -\sqrt{\frac{5}{D_3}} b_3 x & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{D_1}} b_1 a_1 & \sqrt{\frac{2}{D_2}} b_2 a_2 & \sqrt{\frac{2}{D_3}} b_3 a_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{3a_1}{\sqrt{D_1}} x & \frac{3a_2}{\sqrt{D_2}} x & \frac{3a_3}{\sqrt{D_3}} x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3a_4}{\sqrt{D_4}} x & \frac{3a_5}{\sqrt{D_5}} x & \frac{3a_6}{\sqrt{D_6}} x \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{D_4}} b_4 a_4 & -\sqrt{\frac{2}{D_5}} b_5 a_5 & \sqrt{\frac{2}{D_6}} b_6 a_6 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{5}{D_4}} b_4 x & -\sqrt{\frac{5}{D_5}} b_5 x & \sqrt{\frac{5}{D_6}} b_6 x \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\text{avec pour } i=1, 2, 3 \quad a_i(x) = \frac{5}{2} - \frac{5}{3}x - E_i(x) \quad (16-1)$$

$$b_i(x) = \frac{3}{2} - \frac{1}{3}x + E_i(x) \quad (16-2)$$

$$\text{avec pour } i=4, 5, 6 \quad a_i(x) = \frac{5}{2} + \frac{5}{3}x + E_i(x) \quad (16-3)$$

$$b_i(x) = \frac{3}{2} + \frac{1}{3}x - E_i(x) \quad (16-4)$$

$$\text{et} \quad D_i(x) = \left(a_i^2 + \frac{5}{2}x^2 \right) \cdot b_i^2 + \frac{9}{2}a_i^2 x^2 \quad (17)$$

Finalelement si on note H_d l'Hamiltonien H_n exprimé sous forme diagonale, l'opérateur densité (relation (7)) s'écrit:

$$\rho(t) = T \cdot e^{-iH_d t} \cdot T^{-1} \cdot \rho(0) \cdot T \cdot e^{iH_d t} \cdot T^{-1} \quad (18)$$

2.Signal Obtenu

Nous pouvons maintenant exprimer, le signal enregistré lors de la séquence de nutation représentée sur la figure 1.

D'après la relation (18), en utilisant comme condition initiale d'équilibre: $\rho(0)=I_z$, la matrice densité pendant l'impulsion suivant O_u , s'exprime à l'instant t_1 par:

$$\rho(t_1) = T \cdot e^{-iH_d t_1} \cdot T^{-1} \cdot I_z \cdot T \cdot e^{iH_d t_1} \cdot T^{-1} \quad (19)$$

A la suite de cette impulsion de duré t_1 , le champ radiofréquence est coupé. Le système de spins n'est plus soumis qu'à l'action quadripolaire. L'Hamiltonien total agissant sur le système se réduit dans le référentiel tournant à:

$$H_Q^{\text{rot}} = \omega_Q \left(I_z^2 - \frac{I^2}{3} \right) \quad (20)$$

La matrice associée à cet Hamiltonien est diagonale dans la base β_z . L'opérateur densité à l'instant t_2 après l'impulsion radiofréquence de durée t_1 , s'exprime simplement par:

$$\rho(t_1; t_2) = e^{-iH_Q^{\text{rot}} t_2} \cdot \rho(t_1) \cdot e^{iH_Q^{\text{rot}} t_2} \quad (21)$$

L'élément physique que nous atteignons en spectroscopie R.M.N. étant le signal produit dans le plan $(0, u, v)$, il nous reste à extraire cette information de la matrice densité:

$$S(t_1; t_2) = \text{Tr}\{\rho(t_1, t_2) \cdot (I_x - iI_y)\} \quad (22)$$

S_u et S_v , respectivement les parties réelles et imaginaires de S , peuvent être exprimées en fonction de l'unité réduite : $x = \frac{\omega_Q}{\omega_1}$

expression des signaux suivant 0_u

signaux issus des transitions $\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)$ et $\left(-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right)$:

$$S_u^{\pm\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)} = \pm\{X_{53}(x)\cos 4\omega_Q t_2 - Y_{53}(x)\sin 4\omega_Q t_2\} \quad (23)$$

signaux issus des transitions $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ et $\left(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right)$:

$$S_u^{\pm\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)} = \pm\{X_{31}(x)\cos 2\omega_Q t_2 + Y_{31}(x)\sin 2\omega_Q t_2\} \quad (24)$$

signal provenant de la transition centrale

$$S_u^{\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)} = 0 \quad (25)$$

expression des signaux suivant 0_v

signaux issus des transitions $\left(\frac{5}{2}; \frac{3}{2}\right)$ et $\left(-\frac{5}{2}; -\frac{3}{2}\right)$:

$$S_v^{\pm\left(\frac{5}{2}; \frac{3}{2}\right)} = Y_{53}(x)\cos 4\pi Q t_2 + X_{53}(x)\sin 4\pi Q t_2 \quad (26)$$

signaux issus des transitions $\left(\frac{3}{2}; \frac{1}{2}\right)$ et $\left(-\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}\right)$:

$$S_v^{\pm\left(\frac{3}{2}; \frac{1}{2}\right)} = Y_{31}(x)\cos 2\pi Q t_2 - X_{31}(x)\sin 2\pi Q t_2 \quad (27)$$

signal provenant de la transition centrale

$$S_v^{\left(\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}\right)} = 3Y_{25}(x) \quad (28)$$

avec
$$X_{ij}(x) = \sum_{k=1}^9 b_k^{ij}(x)\cos(F_k(x)\omega_1 t_1) \quad (29)$$

$$Y_{ij}(x) = \sum_{k=1}^9 a_k^{ij}(x)\sin(F_k(x)\omega_1 t_1) \quad (30)$$

$$F_k = 1 - C_i + C_j \quad (31)$$

avec $k = i + 3\delta_{j5} + 6\delta_{j6}$ pour $i = 1, 2, 3$ et $j=4, 5, 6$

l'expression des coefficients a_k^{ij} et b_k^{ij} est détaillée à la fin du chapitre (paragraphe 3).

Les $F_k(x)\omega_1$ représentent les pulsations de nutation qui sont aux nombres de neuf. De façon générale, pour un noyau de spin I semi-entier, elles sont toujours au nombre de $(I+1/2)^2$. Ces pulsations sont indépendantes des transitions (de m), par contre leurs amplitudes leur sont très

corrélées.

Le signal total perçu suivant 0_u , obtenu par addition des signaux associés aux $2I$ transitions est nul!. Une explication classique consiste à considérer que puisque l'aimantation originelle est suivant 0_z , l'action du champ suivant 0_u n'induit un signal que selon 0_v . L'aimantation tourne sous l'action de \vec{H}_1 dans le plan $(0,z,v)$: elle précesse autour de \vec{H}_1 .

Quantiquement ceci est évidemment critiquable puisqu'il apparaît manifestement des signaux suivant 0_u , qui s'annulent par paires de transitions symétriques.

Quant à lui, le signal suivant 0_v peut être écrit de façon plus condensée en sommant les équations (26), (27), (28) pour se mettre sous la forme d'une nutation de l'aimantation autour du champ radiofréquence

$$S_v(t_1, t_2) = \sum_{m=\frac{1}{2}}^I \left(\sum_{k=1}^{I+\frac{1}{2}} \right)^2 \left\{ A_k^m(x) \cos(2m-1)\varpi_Q t_2 \cdot \sin(F_k(x)\omega_1 t_1) \right. \quad (32) \\ \left. + B_k^m(x) \sin(2m-1)\varpi_Q t_2 \cdot \cos(F_k(x)\omega_1 t_1) \right\}$$

La première sommation (m) est relative aux transitions prises deux à deux par paires symétriques. La seconde sommation (k) porte sur les neuf fréquences de nutation.

Comparativement aux relations précédentes (23), (24) les amplitudes $A_k(x)$ et $B_k(x)$ sont doubles des amplitudes a_{ij} et b_{ij} puisqu'elles sont relatives aux transitions symétriques.

Les termes en facteur de " $\cos(2m-1)\varpi_Q t_2$ " correspondent par transformée de Fourier par rapport à t_2 , à des signaux d'absorption. Les autres termes en " $\sin(2m-1)\varpi_Q t_2$ " vont engendrer des signaux de dispersion.

Pour une expérience à une dimension effectuée correctement: ($\omega_1 t_1 < \pi/(2I+1)$) les termes de dispersion sont très faibles et négligeables. Cependant lorsque les impulsions deviennent longues, comme dans le cas de la R.M.N. à deux dimensions de nutation, les

signaux de dispersion des transitions satellites ont une amplitude importante qui doit être prise en compte.

Ces signaux de dispersion sont nuls pour la transition centrale. La transformée de Fourier associée va donc nous donner un spectre à deux dimensions de pure absorption.

$$S_v \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \sum_{k=1}^9 A_k^{\frac{1}{2}}(x) \sin \left(F_k(x) \omega_1 t_1 \right) \quad (33)$$

Ce signal, indépendant de t_2 puisque l'interaction quadripolaire n'a été traitée qu'au premier ordre, peut alors être interprété comme la somme de neuf vecteurs aimantations d'amplitude $A_k^{\frac{1}{2}}(x)$ qui tournent dans le plan $(0, v, z)$ à des pulsations $F_k(x) \omega_1$.

Ces coefficients $A_k^m(x)$, $B_k^m(x)$ et $F_k(x)$ sont caractérisés par deux relations particulières:

$$\sum_{k=1}^9 B_k^m(x) = 0 \quad ; \quad \sum_{k=1}^9 A_k^m(x) F_k(x) = 1 \quad \forall m, x \quad (34)$$

3. Développement Des Coefficients a_k^{ij} et b_k^{ij}

$$a_k^{53}(x) = (-1)^\mu \sqrt{5} \left(\gamma_i(x)\alpha_j(x) + \alpha_i(x)\gamma_j(x) \right) \rho'_{ij}(x)$$

$$a_k^{31}(x) = (-1)^\mu 2\sqrt{2} \left(\beta_i(x)\gamma_j(x) + \gamma_i(x)\beta_j(x) \right) \rho'_{ij}(x)$$

$$a_k^{25}(x) = (-1)^\mu 2\beta_i(x)\beta_j(x)\rho'_{ij}(x)$$

$$b_k^{53}(x) = (-1)^\mu \sqrt{5} \left(\alpha_i(x)\gamma_j(x) - \alpha_j(x)\gamma_i(x) \right) \rho'_{ij}(x)$$

$$b_k^{31}(x) = (-1)^\mu 2\sqrt{2} \left(\beta_i(x)\gamma_j(x) - \beta_j(x)\gamma_i(x) \right) \rho'_{ij}(x)$$

$$\rho'_{ij}(x) = (-1)^{\mu+1} \left(5\alpha_i(x)\alpha_j(x) + \beta_i(x)\beta_j(x) - 3\gamma_i(x)\gamma_j(x) \right)$$

$$\alpha(x)_{i/j} = \frac{\sqrt{5}}{8} \frac{1}{\sqrt{D_i(x)}} \left[\left(b_i(x) - 3a_i(x) \right) x - / + 2a_i(x)b_i(x) \right]$$

$$\beta(x)_{i/j} = \frac{1}{8\sqrt{2D_i(x)}} \left[\left(10b_i(x) - 6a_i(x) \right) x - / + 4a_i(x)b_i(x) \right]$$

$$\gamma(x)_{i/j} = \frac{1}{8\sqrt{D_i}} \left[\left(5b_i(x) + 9a_i(x) \right) x - / + 2a_i(x)b_i(x) \right]$$

avec $\mu = 1 + j + \delta_{i3}$ $k = i + 3\delta_{j5} + 6\delta_{j6}$

$$i = 1, 2, 3$$

$$j = 4, 5, 6$$

4. Conclusion

La RMN à deux dimensions de nutation est une technique qui offre un potentiel d'informations très important, notamment le spectre en projection de nutation qui caractérise les phénomènes quadripolaires. Cependant l'interprétation de ces expériences est très délicate et les spectres restent souvent incompris. C'est pourquoi le recours à la simulation informatique et à l'affinement des spectres expérimentaux est indispensable.

Par ailleurs les expériences de nutation sont techniquement très exigeantes. Le champ radio-fréquence \vec{H}_1 doit être très intense (~ 200 Khz) et très homogène. Si l'on met en rotation l'échantillon (M.A.S. ou D.O.R.), il est possible d'améliorer la résolution de cette technique suivant l'axe ν_2 correspondant à t_2 . Cependant ces perspectives demandent d'un côté une amélioration de l'homogénéité de H_1 (surtout en D.O.R) et d'un autre côté une logistique de simulation et d'ajustement de plus en plus sophistiquée.

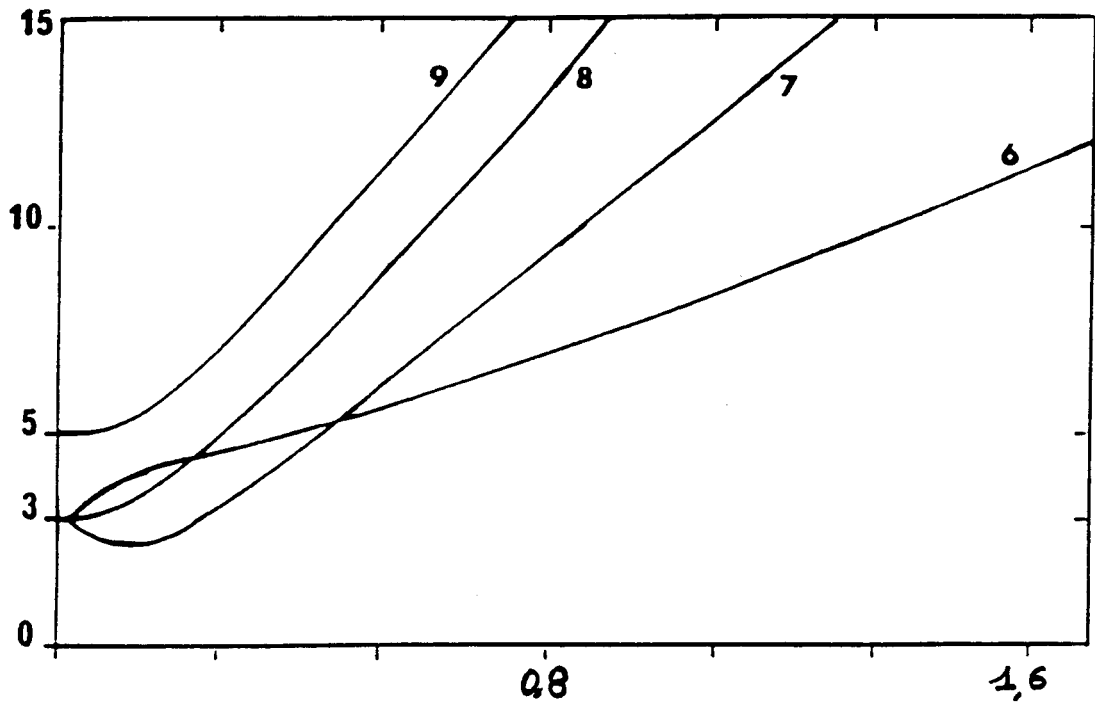
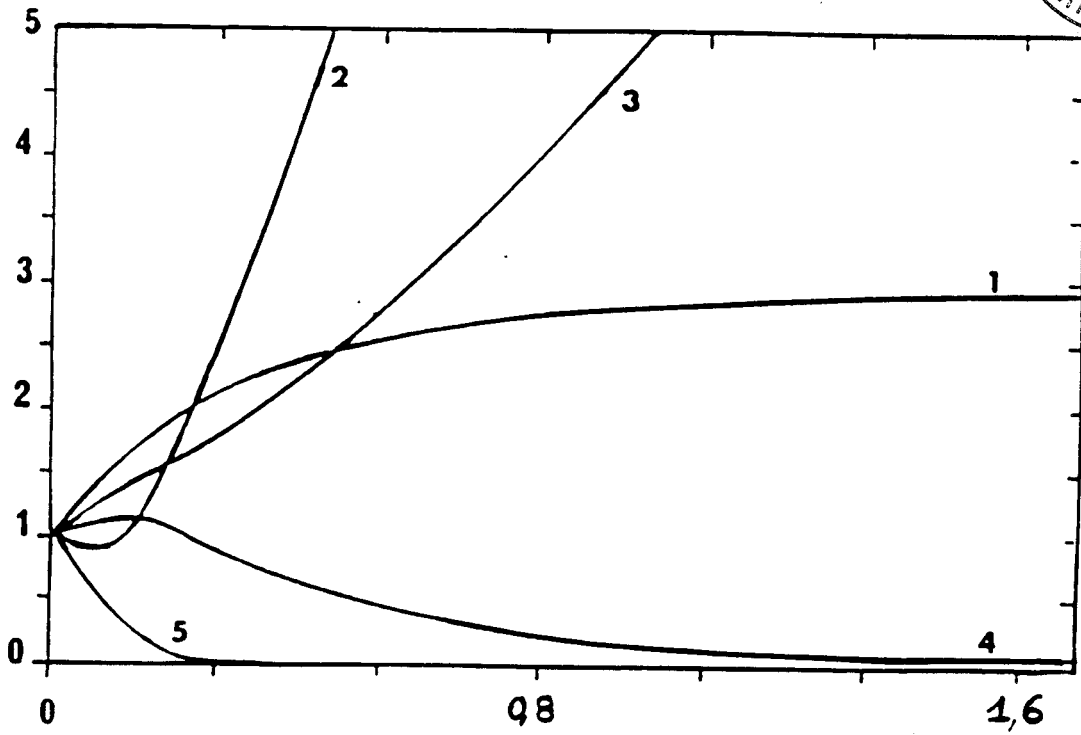
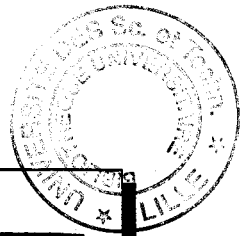


Figure 4 évolution des $F_k(x)$ en fonction de x , l'amplitude est exprimée en unité de ω_1

(normalisées par rapport au liquide).

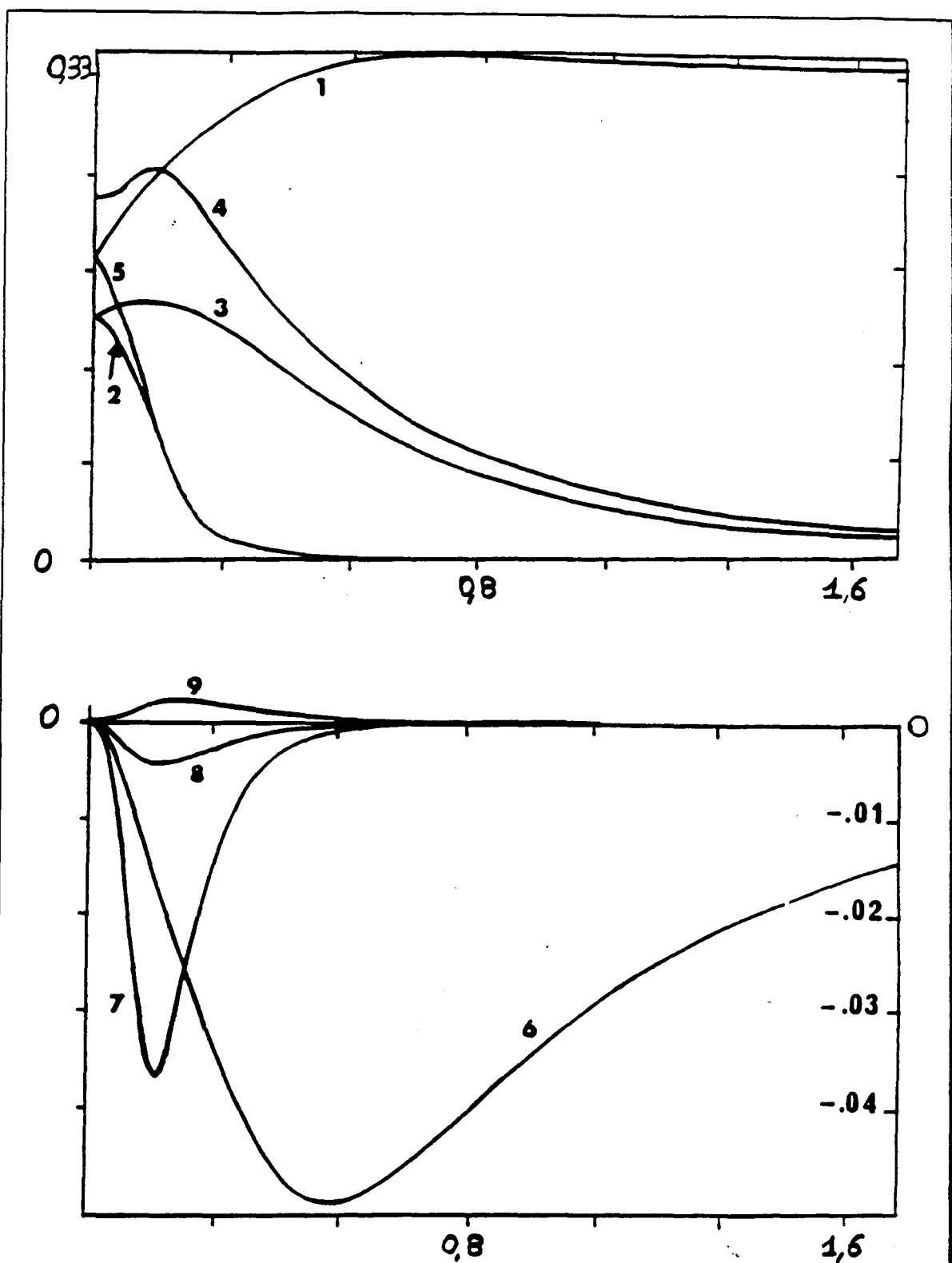


Figure 5 évolution des amplitudes $A_k^{\frac{1}{2}}$ (transition centrale) en fonction de x
(normalisées par rapport au liquide)

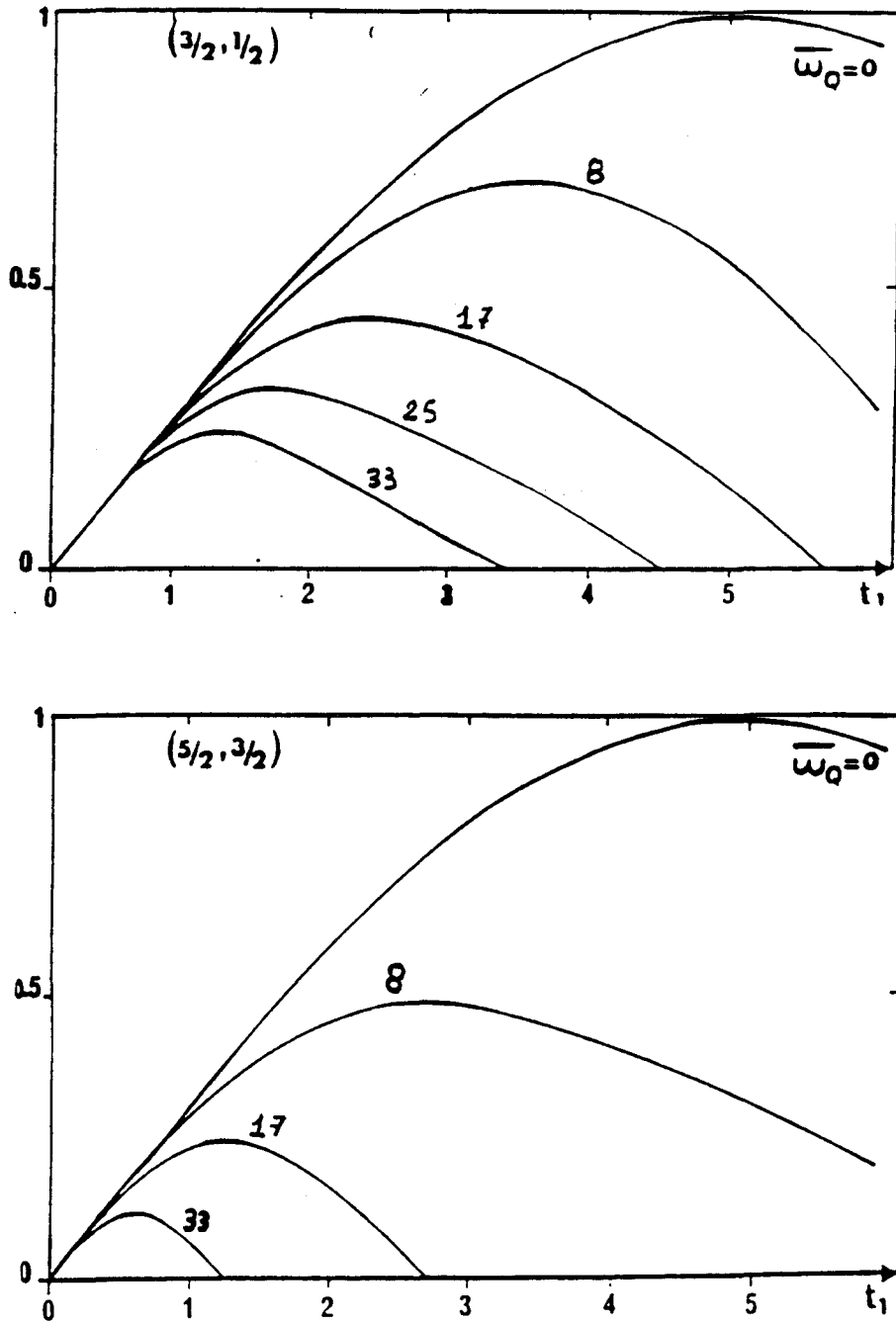


Figure 6 Intensité d'une raie de transition non centrale en fonction de la durée t_1 (μ s)

de l'impulsion radio-fréquence. La valeur du champ magnétique radio-fréquence est égale à 50 Kkz. $\bar{\omega}_0$ (Khz) est le paramètre de calcul et l'irradiation est effectuée au déplacement chimique.

Bibliographie

- [1] Salomon, I; phys. rev. 110 61 (1957)
- [2] Kustanovich I., Fraenkel I. Luz, Z. Vega, S., and Zimmermann, H; J. phys. chem. 92 4134 (1988).
- [3] Zibrowius B, Caro J., and Pfeifer H., J. chem. soc. Faraday trans. 1, 84 2347 (1988).
- [4] Man P. thèse université de Paris VI (1986).
- [5] Kentgens A. P. M. thèse, "Two Dimensionnal Solid State N.M.R" Université de Nijmegen Hollande (1987).
- [6] Samoson A., and Lippmaa E. J. m. r. 79 255 (1988).
- [7] M. Mehring "High resolution N.M.R Spectroscopy in solids" Springer-Verlag (1976).
- [8] Abragham, A. "Les principes du magnétisme nucléaire " P.U.F. (1961).

CONCLUSION

CONCLUSION:

Nous avons montré que l'analyse détaillée des spectres M.A.S. permet de décrire correctement les deux tenseurs: quadripolaire et C.S.A., ainsi que leur orientation relative.

Cette analyse détaillée n'est pas un luxe pour physiciens puristes; que ce soit pour les spectres au premier ordre ou pour ceux au second ordre.

Premier ordre.

-Nous avons vu que certains composés (par exemple V_2O_5) avaient une anisotropie de déplacement chimique tellement importante que celle-ci ne sera jamais éliminée en M.A.S., surtout sur un spectromètre moderne à haut champ magnétique. Dans ce cas, il sera toujours obligatoire de tenir compte des deux interactions pour décrire correctement les spectres M.A.S.

-Dans d'autre composés (par exemple $BiVO_4$) l'anisotropie de déplacement chimique est faible et donc éliminable, même sur un spectromètre à haut champ magnétique en utilisant une sonde M.A.S moderne à très haute vitesse de rotation (~ 23 Khz) . Cependant la simplification de l'affinement, consécutive à l'élimination du C.S.A., serait préjudiciable à l'analyse microscopique du composé puisque nous avons vu (figure III-4) que des droites de corrélation peuvent être établies en fonction de $\sigma_3 - \sigma_1$ et non de C_q .

Deuxième ordre:

L'effet sur la transition centrale du C.S.A. est proportionnel à H_0 , alors que celui du quadripolaire lui est inversement proportionnel. L'utilisation de plus en plus courante de champs magnétiques très élevés (actuellement 17.6 Teslas) va généraliser, surtout pour les noyaux de charge Z élevée, ce que l'on observe sur le noyau de rubidium dans Rb_2SO_4 : c'est à

dire l'observation de transitions centrales très larges (plusieurs dizaines de Khz) influencées de façon équivalente par le C.S.A. et le quadripolaire.

Grâce aux logiciels de simulation et d'ajustement que nous avons développés, nous allons pouvoir analyser des transitions de phase de plusieurs composés, entre autres de sels de rubidium.

Nous serons aidés en cela par l'essor pris par le centre de R.M.N. de Lille qui vient d'être pourvu de trois nouveaux spectromètres modernes utilisables pour les solides: ASX100, ASX400 et AVANCE600 (2.35, 9.4, 14.1 Teslas). L'utilisation de ces trois champs magnétiques très différents nous permettra de séparer très facilement le C.S.A. du quadripolaire et donc d'analyser de façon détaillée les spectres R.M.N. à l'état solide.

Nous aurons accès avec les nouvelles sondes M.A.S. à une gamme de température de 100 à 550 K et à une variation possible de la vitesse de rotation entre 500 et 23000 Hz.

Au travers de l'interaction quadripolaire qui est très sensible aux changements (même faibles) de l'environnement, nous pourrions suivre en température l'ordre local et les transitions de phases du premier et du second ordre.

Grâce aux valeurs des paramètres d'interactions quadripolaire et de C.S.A. que nous aurons déterminées, nous pourrions tester différents modèles de charges atomiques utilisant soit des monopoles soit des dipôles [1]

Cependant en ce qui concerne l'analyse de la dynamique des noyaux quadripolaires, le problème reste ouvert, pour deux raisons:

Fondamentale: Le calcul des temps de relaxations des noyaux quadripolaires est un problème complexe peu abordé. C'est ainsi que la relaxation de l'aimantation n'est pas monoexponentielle et qu'elle dépend fortement du point considéré de la raie de résonance. Le

problème se complique encore si l'on considère une expérience réalisée en rotation.

Expérimentale: L'acquisition correcte d'un spectre de noyau quadripolaire est toujours longue, même en M.A.S. et demande souvent plusieurs heures. L'obtention des temps de relaxation correspondant à une température nécessite l'acquisition d'une vingtaine de spectres. On se rend compte que l'accès à une courbe de relaxation sur une plage de température importante demanderait des semaines ou des mois d'expériences à température variable!

Néanmoins il faut souligner que la solution, concernant l'analyse de la dynamique des noyaux quadripolaire existe potentiellement: c'est la technique D.O.R. de Double Rotation. Avec cette technique les interactions sont moyennées au second ordre et le spectre correspondant à la transition centrale apparaît toujours comme une bande étroite, même lorsque l'interaction quadripolaire est importante. Dans ce cas les deux limitations existant en M.A.S. sont fortement diminuées:

Fondamentale: La raie de résonance n'ayant pas de largeur intrinsèque, seul existe la relaxation de l'intensité intégrée de cette raie. De plus comme tous les cristallites résonnent à la même fréquence, quelque soit leur orientation, il semble que cette relaxation devient monoexponentielle ainsi que cela a été observé sur le sodium Na_2SO_4 [2].

Expérimentalement: La raie de résonance étant étroite et seule une mesure de l'intensité intégrée de cette raie étant nécessaire, les temps d'expériences sont beaucoup plus courts qu'en M.A.S.

Il faut cependant noter que cette technique D.O.R. ne fait que débuter et qu'elle évoluera beaucoup dans les années futures. C'est ainsi que la première sonde D.O.R. dont nous disposons ne fonctionne qu'à température ambiante et ne tourne qu'à 1500 hz. Nous allons donc commencer par améliorer nos méthodes d'analyse "statique" des solides grâce à l'affinement simultané des spectres M.A.S. et D.O.R. L'analyse de la dynamique des noyaux

quadripolaires interviendra en deux étapes consécutives:

- Tout d'abord en M.A.S. de façon qualitative par l'observation de l'évolution en température des paramètres d'interactions quadripolaires et de C.S.A. Il est en effet bien connu que lorsque la fréquence d'un mouvement devient supérieure à l'amplitude d'une interaction, celle-ci est moyennée par ce mouvement; on parle de "motional narrowing". Lorsque l'on élève la température on observe donc des valeurs de C_q et de Δ_σ décroissant par paliers. Le passage d'un palier à un autre correspond au déclenchement d'un type de mouvement que l'on peut alors caractériser.

- L'analyse dynamique quantitative interviendra ensuite, lorsque les sondes D.O.R. auront acquis le degré de maturité technique des sondes M.A.S.: rotation aisée des rotors ($\nu_e \sim 2.5$ kHz) s'effectuant sur une vaste plage de température. Ceci signifie entre autres la fabrication des doubles rotors en céramiques (non en polymères) et la diminution de leur diamètre externe (10mm au lieu de 14 mm).

[1] Hirschinger, J., Mongrelet, T., Marichal, C., Granger, P., Savariault, J.M., Déramond, E., and Galby, J.; J. Physical Chemistry, 10301-10311 (1993).

[2] Amoureux J.P., and Cochon E.; Solid State N.M.R., 2 205-222 (1993).

ANNEXES

ANGLES D'EULER

La rotation d'un trièdre dans un système de référence peut être déterminée par la donnée d'un ensemble de trois grandeurs: les angles d'Euler.

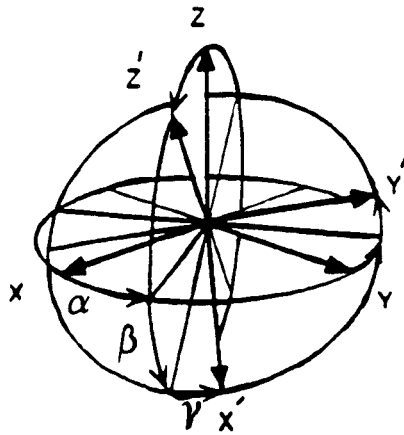


Figure 1. Angles d'Euler qui repèrent le référentiel $\mathcal{P}' (O, x', y', z')$ par rapport au référentiel $\mathcal{P} (O, x, y, z)$

La rotation globale: $R(\alpha, \beta, \gamma)$ résulte de la succession des trois rotations suivantes:

- Rotation $R_z(\alpha)$, d'angle α autour de O_z
- Rotation $R_{y'}(\beta)$, d'angle β autour de $O_{y'}$
- Rotation $R_{z'}(\gamma)$, d'angle γ autour de $O_{z'}$

Elle s'exprime comme: $R(\alpha, \beta, \gamma) = R_{z'}(\gamma) \cdot R_{y'}(\beta) \cdot R_z(\alpha)$

Les rotations définies autour des axes orientés, O_z , $O_{y'}$, $O_{z'}$ sont positives ou négatives.

Il en découle l'association d'une dimension algébrique aux angles (α, β, γ) et une même

rotation peut être définie par plusieurs jeux d'angles d'Euler.

Pour que deux ensembles d'angles (α, β, γ) et $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ définissent la même rotation il est nécessaire qu'ils vérifient:

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_1 + 2.n_\alpha.\pi \\ \beta = \beta_1 + 2.n_\beta.\pi \\ \gamma = \gamma_1 + 2.n_\gamma.\pi \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \alpha = \alpha_1 + \pi + 2.n_\alpha.\pi \\ \beta = -\beta_1 + 2.n_\beta.\pi \\ \gamma = \gamma_1 - \pi + 2.n_\gamma.\pi \end{cases} \quad (1)$$

($n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ sont des entiers quelconques)

Pour éviter d'associer à une même rotation plusieurs triplets d'angles d'Euler, une convention courante, est d'imposer: $0 < \alpha < 2\pi$, $0 < \beta < \pi$, $0 < \gamma < 2\pi$.

Remarque:

La matrice de rotation cartésienne R associée aux angles d'Euler s'exprime par:

$$\begin{pmatrix} \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma) & \sin(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) + \cos(\alpha)\sin(\gamma) & -\sin(\beta)\cos(\gamma) \\ -\cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) - \sin(\alpha)\cos(\gamma) & -\sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) + \cos(\alpha)\cos(\gamma) & \sin(\beta)\sin(\gamma) \\ \cos(\alpha)\sin(\beta) & \sin(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

(Avec cette représentation, un vecteur \vec{V} dans le référentiel \mathcal{R} : (O, x, y, z) sera défini dans le référentiel \mathcal{R}' : (O, x', y', z') par le vecteur $\vec{V}' = R \vec{V}$)

OPERATEURS TENSORIELS ET TENSEURS SPHERIQUES IRREDUCTIBLES

1. Définitions

On définit l'opérateur tensoriel irréductible T_l de rang l comme un opérateur de $2l+1$ composantes T_{lm} qui se transforment suivant la relation:

$$P_{\mathcal{R}} T_{lm} P_{\mathcal{R}}^{-1} = \sum_{m'=-l}^l T_{lm'} D_{m'm}^l(\mathcal{R}) \quad (1)$$

Où \mathcal{R} exprime la matrice de rotation cartésienne ($x' = \mathcal{R}x$; x et x' sont les coordonnées exprimées dans l'ancien et le nouveau système de coordonnées).

$P_{\mathcal{R}}$ est l'opérateur de rotation correspondant qui agit sur la fonction $f(x)$ (cf. [1]):

$$P_{\mathcal{R}} f(\mathcal{R}x) = f(x) \quad \text{ou} \quad P_{\mathcal{R}}(f(x)) = f(\mathcal{R}^{-1}x) \quad (2)$$

Ainsi les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible de rang l se transforment par rotation en une combinaison linéaire des composantes du même opérateur tensoriel T_{lm} .

$D_{m'm}^l(\mathcal{R})$ sont les composantes des matrices de rotation de Wigner où la rotation \mathcal{R}

des coordonnées est décrite par les angles d'Euler (α, β, γ). Il est important de noter que suivant les auteurs la définition des angles d'Euler (et des matrices de Wigner) n'est pas uniforme (annexe 1 et 3).

2. Construction Des Opérateurs Tensoriels Irréductibles.

a. Tenseur De Rang 0.

Trivialement la relation (1) se réduit à un seul terme, invariant par rotation:

$$P_{\mathfrak{R}} T_{00} P_{\mathfrak{R}}^{-1} = T_{00} D_{00}^0 = T_{00} \quad (3)$$

b. Tenseur De Rang L=1.

Nous pouvons donner un exemple à partir de l'opérateur vectoriel qui a pour coordonnées cartésiennes V_x , V_y , V_z . Celles-ci ne satisfaisant pas à la relation (1) ne sont pas des composantes irréductibles. Une combinaison linéaire des composantes cartésiennes conduit à des composantes irréductibles que l'on dénomme souvent composantes sphériques [2].

$$T_{1\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x \pm iV_y)$$

$$T_{10} = V_z \quad (4)$$

c. Tenseur De Rang L=2

Il est possible à partir des tenseurs irréductibles de rang 1 d'obtenir par produit direct [1] des opérateurs tensoriels de rangs quelconques supérieurs.

$$T_{l_1} \times T_{l_2} = \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_L \quad (5)$$

Les composantes T_{LM} de l'opérateur vectoriel T_L obtenu par le produit direct des deux

opérateurs tensoriel T_{1_1} , T_{1_2} suivant l'équation (5) s'expriment:

$$T_{LM} = \sum_m \langle l_1, m, l_2, M | l_1, l_2, L, M \rangle T_{1_1 m} T_{1_2 M-m} \quad (6)$$

Les termes $\langle l_1, m, l_2, M | l_1, l_2, L, M \rangle$ sont les coefficients de Wigner encore appelés coefficients de Clebsch Gordon.

Comme la R.M.N. des composés diamagnétiques ne se réfère généralement qu'à des tenseurs de rang l inférieur à 2, nous nous intéressons principalement au couplage de deux opérateurs vectoriel $l_1 = l_2 = 1$ ($L=0, 1, 2$)

Les coefficients de Glebsch-Gordon associés sont donnés dans la table 1.

	$M - m = 1$	$M - m = 0$	$M - m = -1$
$L = 0$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (-1)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (1)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (-1)$
$L = 1$	$-\frac{1}{2} \sqrt{(1+M)(2-M)}$	$\frac{M}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{(1-M)(2+M)}$
$L = 2$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} \sqrt{(1+M)(2+M)}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{(2-M)(2+M)}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} \sqrt{(1-M)(2-M)}$

Table 1. Coefficient de Clebsch-Gordon

$\langle 1, m, 1, M-m | 1, 1, L, M \rangle$ avec $m = 0, \pm 1$, et $-L \leq M \leq L$

pour $l=0$, les coefficients relatifs à l'équation (10) sont entre parenthèses

En considérant les deux opérateurs vectoriels sous formes irréductibles obtenus à partir de (4): $U_0, U_{\pm 1}$; $V_0, V_{\pm 1}$ nous pouvons grâce à l'équation (6) et au tableau 1 construire les opérateurs tensoriels irréductibles T_{00}, T_{1m}, T_{2m} .

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} (V_1 U_{-1} + V_{-1} U_1 - V_0 U_0) = -\frac{1}{\sqrt{3}} (V_x U_x + V_y U_y - V_z U_z) \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} T_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (V_1 U_{-1} - V_{-1} U_1) = \frac{-i}{\sqrt{2}} (V_y U_x + V_x U_y) \\ T_{1\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm V_{\pm 1} U_0 + V_0 U_{\pm 1}) = -\frac{1}{2} (U_z V_x - U_x V_z \pm i (U_z V_y - U_y V_z)) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned}
 T_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(V_1 U_{-1} + V_{-1} U_1 + 2V_0 U_0) = \frac{1}{\sqrt{6}}(3V_z U_z - (V_x U_x + V_y U_y + V_z U_z)) \\
 T_{2\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{\pm 1} U_0 + V_0 U_{\pm 1}) = \pm \frac{1}{2}(V_x U_z + V_z U_x \pm i(V_y U_z + V_z U_y)) \\
 T_{2\pm 2} &= V_{\pm 1} U_{\pm 1} = \frac{1}{2}(U_x V_x - U_y V_y \pm i(U_y V_x + U_x V_y))
 \end{aligned} \right\} (9)$$

Tinkham, Spiess, Haeberlen ont identifié T_{00} au produit scalaire des deux vecteurs: $U \cdot V$

$$T_{00} = -V_1 U_{-1} + V_0 U_0 - V_{-1} U_1 = V_x U_x + V_y U_y + V_z U_z \quad (10)$$

[1] Tinkham, M. Group theory and quantum mechanics. New York J. Wiley (1957).

[2] Edmonds A.R.: Angular momentum in quantum mechanics Princeton University-press (1957).

ANNEXE I-3

MATRICES DE WIGNER.

Les matrices de Wigner sont un outil mathématique couramment usité de façon très diverse en physique et chimie. Nous limiterons notre annexe aux domaines d'application des matrices de Wigner rencontrés dans ce travail: pour la réalisation d'un changement de base d'un tenseur exprimé dans une représentation sphérique.

Dans la littérature on rencontre deux formes différentes des matrices de Wigner:

*Une première forme employée par Haerberlen (table 1) [1].

* Une seconde forme employée par Mehring (table 2) [2].

Toutes deux s'expriment formellement dans une égalité du type

$$R_{lp} = \sum_{p'} D_{p'/p}^l(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{lp'} \quad (1)$$

Les termes R_{lp} sont les éléments de la représentation sphérique irréductible du tenseur cartésien T exprimé dans le référentiel (O, X, Y, Z). Les termes $\rho_{lp'}$ sont les éléments de la représentation sphérique irréductible du même tenseur T exprimé dans le référentiel cartésien (O, x', y', z').

Dans la convention employée par Haerberlen, les angles (α, β, γ) sont les angles d'Euler qui amènent en coïncidence le référentiel cartésien (O, x', y', z'), associé aux composantes $\rho_{lp'}$ sur le référentiel cartésien (O, X, Y, Z), associé aux composantes R_{lp} .

Par contre Mehring définit les angles d'Euler (α, β, γ) comme les angles qui amènent en coïncidence le référentiel cartésien (O, X, Y, Z), associé à R_{lp} sur le référentiel cartésien (O, x', y', z').

En définitive les deux ensembles de Matrice de Wigner sont similaires, l'un est l'adjoint de l'autre. Ils sont simplement associés à des rotations opposées. On passe d'un ensemble à l'autre en effectuant le changement de variable: (α, β, γ) en $(-\gamma, -\beta, -\alpha)$.

[1] Haeberlen, U., High resolution N.M.R. in solids selective averaging accademic press, New York, (1976).

[2] Mehring, M., High resolution N.M.R. spectroscopy in solids, springer verlag Berlin(1976).

$p \quad p'$	2	1	0	-1	-2
2	$\left(\frac{1+\cos(\beta)}{4}\right)^2 e^{-2i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{-i(2\alpha+\gamma)}$	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2(\beta)\right) e^{-2i\alpha}$	$-\left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{i(-2\alpha+\gamma)}$	$\left(\frac{1-\cos(\beta)}{4}\right)^2 e^{-2i(\alpha-\gamma)}$
1	$\left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{-i(\alpha+2\gamma)}$	$\left(\cos^2(\beta) - \frac{1-\cos(\beta)}{2}\right) e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin(2\beta)\right) e^{-i\alpha}$	$\left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} - \cos^2(\beta)\right) e^{i(-\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{-i(\alpha-2\gamma)}$
0	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2(\beta)\right) \cdot e^{-2i\gamma}$	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin(2\beta)\right) e^{-i\gamma}$	$\frac{3\cos^2(\beta)-1}{2}$	$-\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin(2\beta)\right) \cdot e^{i\gamma}$	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2(\beta)\right) \cdot e^{2i\gamma}$
-1	$\left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{-i(\alpha-2\gamma)}$	$\left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} - \cos^2(\beta)\right) e^{-i(\alpha-\gamma)}$	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin(2\beta)\right) e^{i\alpha}$	$\left(\cos^2(\beta) - \frac{1-\cos(\beta)}{2}\right) e^{i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{i(\alpha+2\gamma)}$
-2	$\left(\frac{1-\cos(\beta)}{4}\right)^2 e^{2i(\alpha-\gamma)}$	$\left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{i(2\alpha-\gamma)}$	$\left(\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2(\beta)\right) e^{i2\alpha}$	$\left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \sin(\beta)\right) e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left(\frac{1+\cos(\beta)}{4}\right)^2 e^{2i(\alpha+\gamma)}$

Table 2 Matrices de Wigner $D_{p'/p}^2(\alpha, \beta, \gamma)$ (employées par Mehring)
 $R_{1p} = \sum_{p'} D_{p'/p}^1(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{1p'}$. Les angles d'Euler (α, β, γ) amènent en coïncidence le référentiel cartésien (O, X, Y, Z) , associé à R_{1p} sur le référentiel cartésien (O, x', y', z') , associé à $\rho_{1p'}$

p	p'				
	2	1	0	-1	-2
2	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha+2\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\gamma}$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\gamma-\alpha)}$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\gamma-\alpha)}$
1	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2} \right] e^{i(\alpha+\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\gamma}$	$\left[\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta \right] e^{i(\gamma-\alpha)}$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\gamma-2\alpha)}$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\alpha}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\alpha}$	$\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\alpha}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\alpha}$
-1	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha-\gamma)}$	$\left[-\cos^2\beta + \frac{1+\cos\beta}{2} \right] e^{i(\alpha-\gamma)}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\gamma}$	$\left[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2} \right] e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\alpha+\gamma)}$
2	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{2} e^{2i(\alpha-\gamma)}$	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha-2\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\gamma}$	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha+2\gamma)}$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{2} e^{-2i(\alpha+\gamma)}$

Table 1 Matrices de Wigner $D_{p'/p}^2(\alpha, \beta, \gamma)$ (employées par Haeberlen)

$R_{lp} = \sum_{p'} D_{p'/p}^1(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{lp'}$ Les angles d'Euler (α, β, γ) amènent en coïncidence le référentiel cartésien (O, x', y', z') , associé à $\rho_{lp'}$ sur le référentiel cartésien (O, X, Y, Z) , associé à R_{lp}

ANNEXE I-4

**QUADRIQUES REPRESENTATIVES DES TENSEURS SYMETRIQUES DE
RANG DEUX**

Chaque tenseur réel symétrique de rang deux peut être décrit par une quadrique représentative [1].

A un tenseur cartésien symétrique de rang 2: \bar{T}

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

il correspond une quadrique représentative d'équation:

$$T_{11}x^2 + T_{22}y^2 + T_{33}z^2 + 2T_{12}xy + 2T_{13}xz + 2T_{23}yz = 1 \quad (2)$$

Un tenseur symétrique quelconque prend sa forme la plus simple quand il est rapporté à ses axes principaux:

$$\begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Il en est de même pour la quadrique représentative qui possède également des axes principaux. Il existe trois directions orthogonales telles que l'équation de la quadrique prenne la forme:

$$T_1x^2 + T_2y^2 + T_3z^2 = 1 \quad (4)$$

La comparaison de l'égalité (4) avec l'équation classique

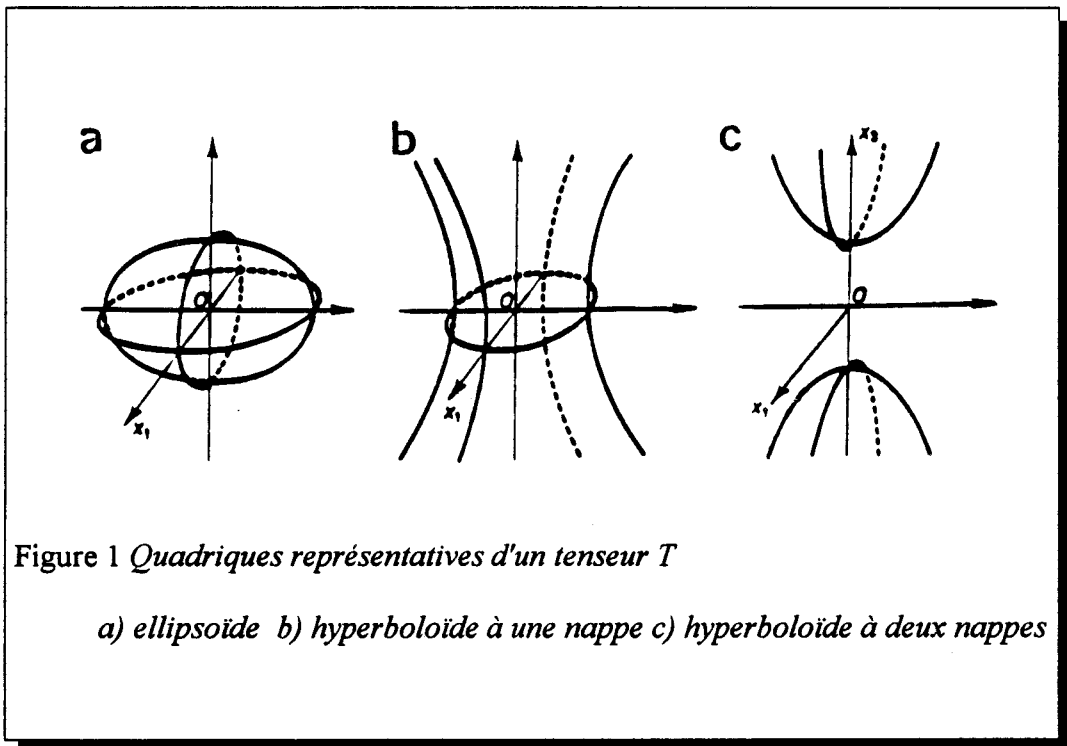
$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (5)$$

montre que les longueurs des demi-axes de la quadrique sont $\frac{1}{\sqrt{|T_1|}}$, $\frac{1}{\sqrt{|T_2|}}$, $\frac{1}{\sqrt{|T_3|}}$,

Si T_1 , T_2 , T_3 sont positifs la surface décrite par l'équation (4) est une ellipsoïde.

Si deux des coefficients sont positifs et le troisième négatif, la surface définie en (4) est une hyperboloïde à une nappe.

Si un seul des coefficients est positif, la surface est un hyperboloïde à deux nappes



Dans un tenseur symétrique rapporté à des axes arbitraires, il y a six composantes indépendantes. Si le tenseur est rapporté à ses axes propres, le nombre de composantes indépendantes se réduit à trois, le nombre de degré de liberté reste cependant égale à six car trois des quantités indépendantes sont nécessaires pour préciser les directions (il faut

remarquer que l'on ne considère pas les sens) des axes et trois pour fixer les valeurs des composantes principales.

Cette analogie permet de figurer toute les opérations de symétries du groupe D_{2h} qui laissent globalement le tenseur inchangé:

Symétrie / aux plans (O, x, y) (O, x, z) (O, y, z)

Symétrie par rapport aux axes Ox, Oy, Oz

Inversion par rapport à l'origine O

Les Hamiltoniens de C.S.A. et quadripolaire reflètent cette symétrie issue des tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique.

[1] Nije J.F., Pho M.A. Dunod propriétés physique des cristaux (1961)

ANNEXE III-1

Numero special de Catalysis Today, Elsewer, (1994) sous presse.

Characterization of V_2O_5/TiO_2 catalysts by solid state N.M.R. of ^{51}V

Compilers: C. Fernandez (F-7) and M.Guelton*(F-2)

Contributors: C. Fernandez and Ph. Bodart (F-7),
M. Guelton and M. Rigole (F-2),
F. Lefebvre (F-3)

Abstract

The catalysts V_2O_5 (8%) / TiO_2 (EL10V8) and V_2O_5 (1%) / TiO_2 (EL10V1) have been studied by solid state ^{51}V -NMR spectroscopy using both wide-line (static samples) and MAS conditions (magic angle spinning samples). The experimental results, obtained using three different spectrometers and three experimental methods, are discussed and analysed. It is demonstrated that the quadrupolar echo method allows a better detection of the vanadium nuclei than the single pulse method if only a wide-line signal analysis is desired. It is also shown that the MAS method can detect small changes in the chemical shift of different species; however, in this case, very high spinning frequencies are necessary in order to separate the peaks from their spinning sidebands. In both samples, all experiments reveal that the majority of the surface vanadium atoms are in a distorted octahedral environment similar to that of the vanadium in V_2O_5 . Moreover, the use of high speed magic angle spinning shows that a small quantity of another vanadium species is present on EL10V8 with a structure also nearly similar to V_2O_5 .

1. INTRODUCTION

Solid state NMR is a very powerful technique to analyze the local surroundings of a nucleus possessing a nuclear spin I , and particularly $I > 1/2$. The technique is especially well adapted for the study of small particles where the lack of long range ordering precludes the use of standard diffraction techniques, as in the case of V_2O_5/TiO_2 . In addition, the ^{51}V nucleus (spin $I=7/2$) is very favourable for solid-state NMR because it is 99,8% abundant, has a large nuclear magnetic moment and a short spin-lattice relaxation time. The lineshape of the NMR powder spectra is determined by various anisotropic interactions in the neighbourhood of the observed nucleus. In addition to the dipole-dipole interactions which cause a broadening of the lines, two main contributions affect the NMR lineshapes of nucleus with a spin $I > 1/2$:

* To whom correspondence should be addressed

(i) *Chemical Shift Anisotropy (CSA)*, due to the anisotropic electronic shielding of the nucleus; This effect is therefore directly determined by the distribution and the symmetry of charges in the local environment of the nucleus;

(ii) *Quadrupolar Interaction*, existing only if the nucleus possesses an electric quadrupolar moment and, hence, if $I > 1/2$; the quadrupolar moment interacts with the electrostatic field gradient (EFG) created by an asymmetric electronic environment and the NMR spectrum can be modified strongly.

These interactions exhibit different behavior depending on the *spectrometer frequency* (related to the spectrometer static magnetic field). CSA interaction increases when the field is increased, while the quadrupolar interaction becomes less important. As a result, several spectrometers are needed to study these effects when they are present simultaneously, as happens for ^{51}V .

Several solid state NMR methods are also possible in order to characterize the local symmetry of sites, for example:

(i) *Static wide-line experiments*, for which signals are generally broad and sensitivity is poor, so that only qualitative information can be derived by comparison with reference compounds [1-8];

(ii) *Magic Angle Spinning experiments (MAS)*, giving more accurate and more sensitive information about site symmetry, as well as a *chemical characterization* [3]; In addition, *spinning sidebands* appear and allow determination of the parameters of CSA and quadrupolar interactions [9-13]; and

(iii) *Quadrupolar echo technique*, which compared to the classic wide line method gives more sensitive detection, because the initial time information (lost in wide line experiments which need, in the time domain, an instrumental delay before signal acquisition) is restored.

The present work gives an overview of several applications of ^{51}V solid state NMR to V_2O_5 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (EL10V1 and EL10V8) catalysts. The *complementarity* of the different NMR techniques is demonstrated.

2. EXPERIMENTAL

The various ^{51}V NMR spectra were obtained on a Bruker CXP100 (^{51}V resonance at $\nu_0 = 26.3$ MHz), a Bruker MSL300 ($\nu_0 = 78.9$ MHz) and a Bruker MSL400 ($\nu_0 = 105.2$ MHz). The wide line spectra of static powder samples were recorded only at 26.3 and 78.9 MHz. MAS spinning powder spectra were recorded at 78.9 MHz using a 7mm double-bearing probehead and a rotation frequency of 3.5 KHz. Those recorded at 105.2 MHz were obtained using a 4mm double-bearing probehead and a rotation frequency of 11 KHz. In all cases (wide line and MAS spectra), a single $\pi/12$ pulse was used with a 1s repetition rate. The adjustment of the pulse width for the $\pi/2$ pulse was made on an aqueous solution of ammonium vanadate.

Quadrupolar echo was performed at 26.3 MHz using the two-pulses sequence: $\pi/12(\text{X})-t_1-\pi/12(\text{Y})-t_2-\text{acq.}$, where the t_1 and t_2 were empirically adjusted.

All chemical shifts are referred to VOCl_3 as external standard.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Wide line spectra of static samples

Figures 1 and 2 show the spectra of EL10V1 and EL10V8 samples recorded on a static powder sample using single pulse excitation at 26.3 and 78.9 MHz, respectively. It should be noted that no ^{51}V NMR signal could be detected with the EL10V1 sample at 26.3 MHz (Fig. 1-b).

These spectra are quite similar to those observed for pure V_2O_5 [1-3] and correspond to the signal of vanadium (V^{5+}) species in a distorted octahedral environment. However, it must be emphasized that due to the long dead time (typically 10 to 20 μs) during which the signal cannot be acquired, the widest parts of the spectrum are not detected and baseline distortions arise. Indeed, the widest components are of about 260 KHz on a CXP100 (at 26.3 MHz) but a dead time of ca. 15 μs suppresses most of the components outside a spectral width of $1/15 \mu\text{s}^{-1}$ (67 KHz). Moreover, the aspect of wide line spectra is dependent upon the phasing of the spectra after Fourier transformation of the time domain. This is illustrated in Figure 3 which shows a theoretical wide line spectrum for V_2O_5 and the signal which should be obtained at 26.3 MHz when the dead time is taken into account. The latter spectrum is very similar to those observed in Figures 1 and 2. Hence, the signals shown in these figures are the results of the dead time and phasing effects which make the spectra appear with two lines at -300 and -1300 ppm. It is clear that these spectra represent only a (small) fraction of the actual signal from ^{51}V species.

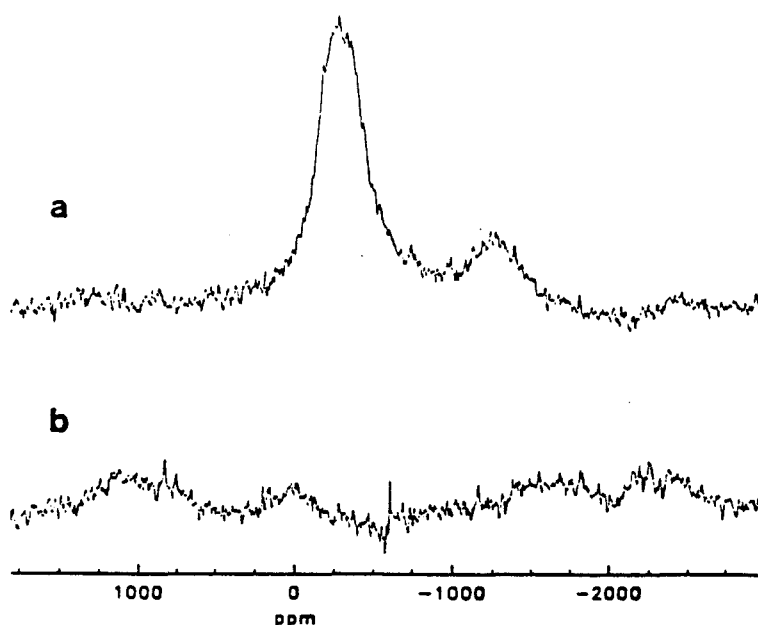


Figure 1. Wide-line ^{51}V NMR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ samples at 26.3 MHz. a)EL10V8
b)EL10V1

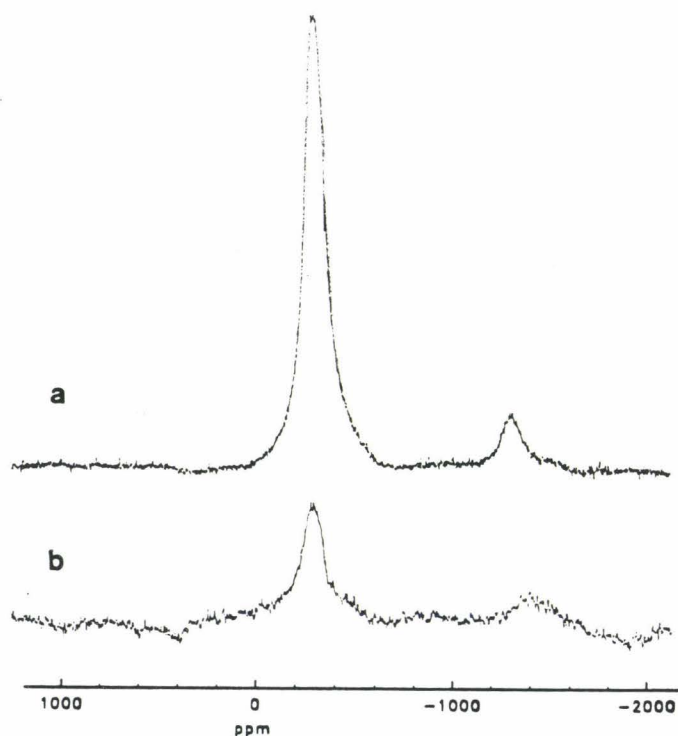


Figure 2. Wide line ^{51}V NMR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ samples at 78.9 MHz. a)EL10V8
b)EL10V1

These two lines may be roughly ascribed to the δ_{\parallel} and δ_{\perp} components of an axial chemical shift tensor. However, it should be noted that it is known from a monocrystal study [14] and more recent powder studies [13,15,16] that the lineshape is dominated by both chemical shift anisotropy and the first order quadrupolar interaction. Hence, it is not straightforward to accurately obtain the actual chemical shift components because the apparent position and shape of the signal may be affected by the quadrupolar interaction.

3.2. Quadrupolar echo spectra of static samples

Other experimental NMR methods were used in order to yield more information about the samples under study. Solid state wide line spectra show only broad bands because there is no averaging of the different magnetic interactions by the motion as in the liquid state. Therefore, the possible differences between various samples do not always appear clearly.

In order to avoid such a problem, two methods may be used: (i) quadrupolar echo and (ii) high speed magic angle spinning.

The quadrupolar echo is currently used to study broad band spectrum for deuterium

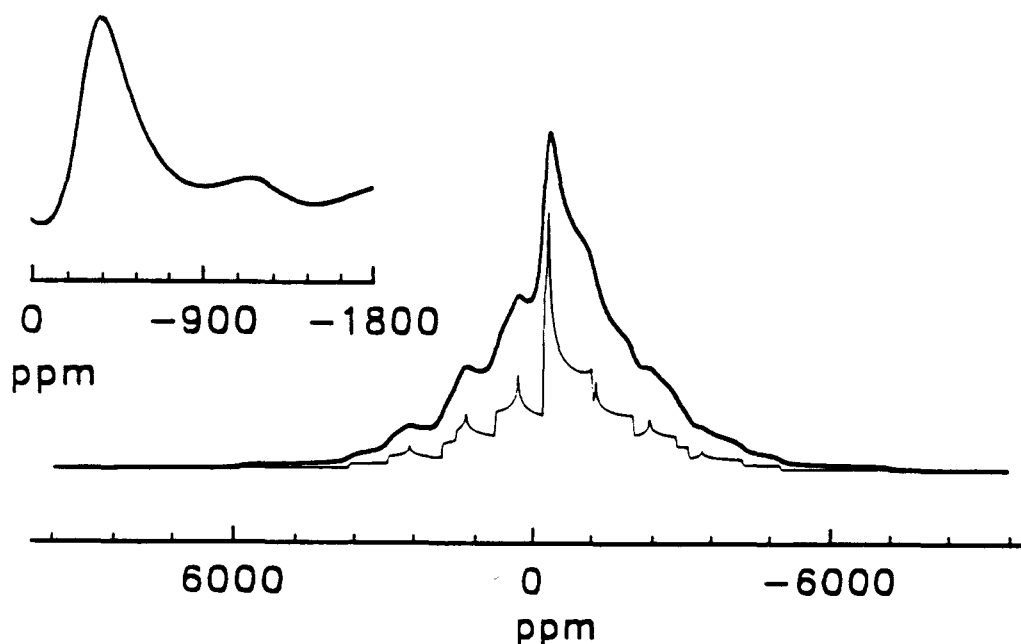


Figure 3. Theoretical wide-line ^{51}V NMR spectra of V_2O_5 at 26.3 MHz assuming a quadrupolar constant 0.794 MHz and a chemical shift anisotropy 997 ppm [16]. The lineshape of the spectrum is due to the superposition of resonances coming from all possible energy state transitions ($I=7/2$). The upper left insert represent the part of the signal which can be expected in a single pulse experiment when a dead-time of 15 μs and a broadening of 7 KHz are considered. Simulations were made using a home-made program [17].

in solids ($I=1$) because it allows the removal of the dead-time effects using a two-pulse sequence. For half-integer spin such as vanadium ($I=7/2$), the theory and the experimental method are not very well documented in the literature, so we have found empirically the best experimental conditions. First, we performed a classical pulse sequence : $\{\pi/2(X) - t - \pi/2(Y) - t - \text{acquisition}\}$, but some phase distortions were observed. Then, the problem seems to be solved using the sequence $\{\pi/12(X) - t_1 - \pi/12(Y) - t_2 - \text{acquisition}\}$, where t_1 and t_2 must be adjusted carefully to get a good quality spectrum. It appears that a good spectrum is obtained with a value of ca. 85 μs for t_1 and t_2 .

The quadrupolar echo spectra for samples of pure polycrystalline (commercial) V_2O_5 and EL10V1 and EL10V8 are reported in Fig. 4. These spectra have to be compared with the theoretical spectrum of V_2O_5 shown in Fig. 3. The simulation was performed using a computer program [9-11,17] taking into account both chemical shift and quadrupolar tensor interactions and assuming that there is no effect of the radiofrequency pulse power. The quadrupolar and CSA parameters used for the simulation were obtained from an accurate refinement of the experimental MAS spectra using several spectrometer fields. The complete report of this work is outside the scope of the present

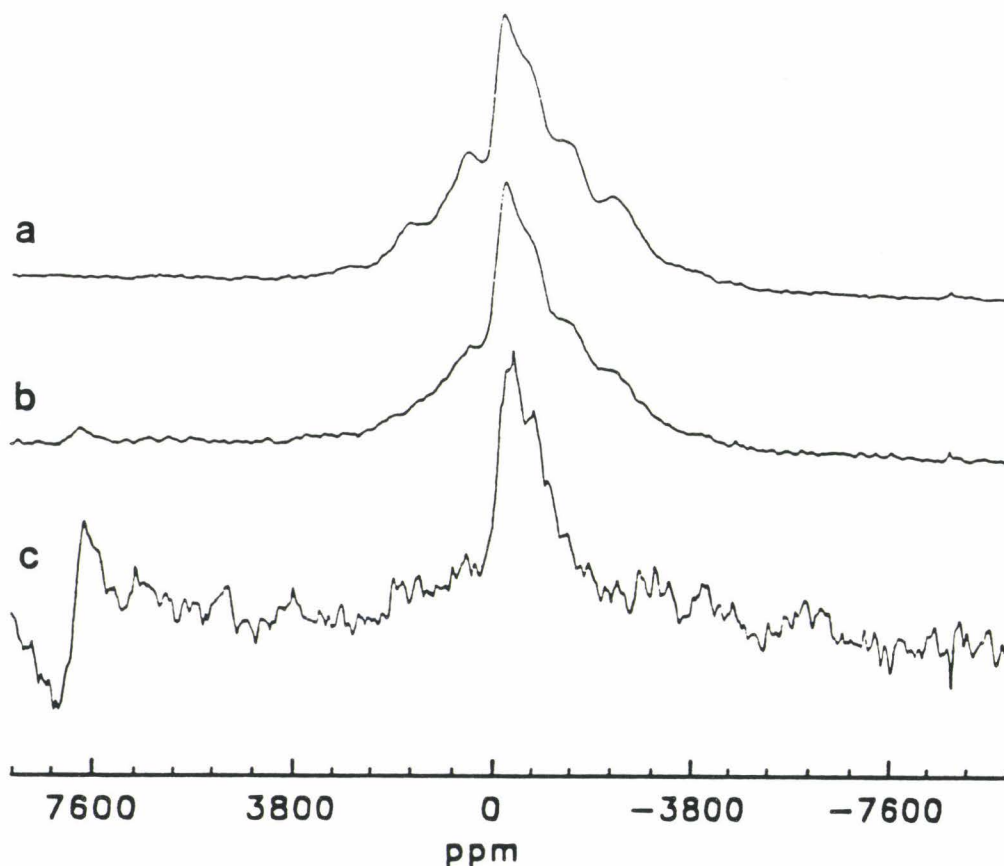


Figure. 4. Wide line ^{51}V NMR spectra using the quadrupolar echo method ($\pi/12 - t_1 - \pi/12 - t_2 - \text{acq.}$). a) Commercial V_2O_5 b) EL10V8 c) EL10V1

study and will be published elsewhere[16]. It is clear that there is a good agreement between simulated and experimental spectra. Small discrepancies between experimental and theoretical spectra may arise from approximations used during the simulation, e.g. the effect of the RF pulse. In addition, particular spectrum distortions may be due to the echo pulse sequence itself. Note that the various peaks observed in such echo spectrum are due to the satellite transitions ($m, m-1$) and must be assigned to an unique kind of nucleus.

The echo spectrum for the sample EL10V8 is quite similar to that of V_2O_5 , in agreement with the previous wide-line result. The two results indicate that a major part of the vanadium in EL10V8 has the V_2O_5 structure. The spectrum of EL10V1 is very difficult to observe at 26.3 MHz perhaps because of the low concentration of vanadium V^{5+} . The quality of the spectrum is therefore quite poor. Nevertheless, the shape of the spectrum obtained also suggests that the vanadium which is detected has a structure similar to that of V_2O_5 .

The main conclusions which may be drawn from this kind of experiment are: (i) the quadrupolar echo method gives a much better detection of the vanadium species in EL10

samples than the single pulse method (e.g., note that the signal could not be recorded for EL10V1 using only a single pulse method on CXP100); and (ii) this technique allows the observation of the overall shape of the vanadium spectrum (with all satellite transitions). Unfortunately this technique is not very easy to use because the operating conditions are difficult to adjust.

3.3. High speed magic angle spinning technique

Wide-line spectra (single pulse or echo spectrum of static samples) suffer a severe limitation: it is not generally easy to extract any accurate information about isotropic chemical shifts of the vanadium species. Fortunately, this kind of information may be obtained from magic angle spinning samples. A small variation of the spinning speed allows the accurate determination of the unshifted lines which correspond to the isotropic chemical shifts of the various species. This is illustrated for V_2O_5 in Figure 5 where the isotropic chemical shift is indicated by the arrow. The other lines are due to

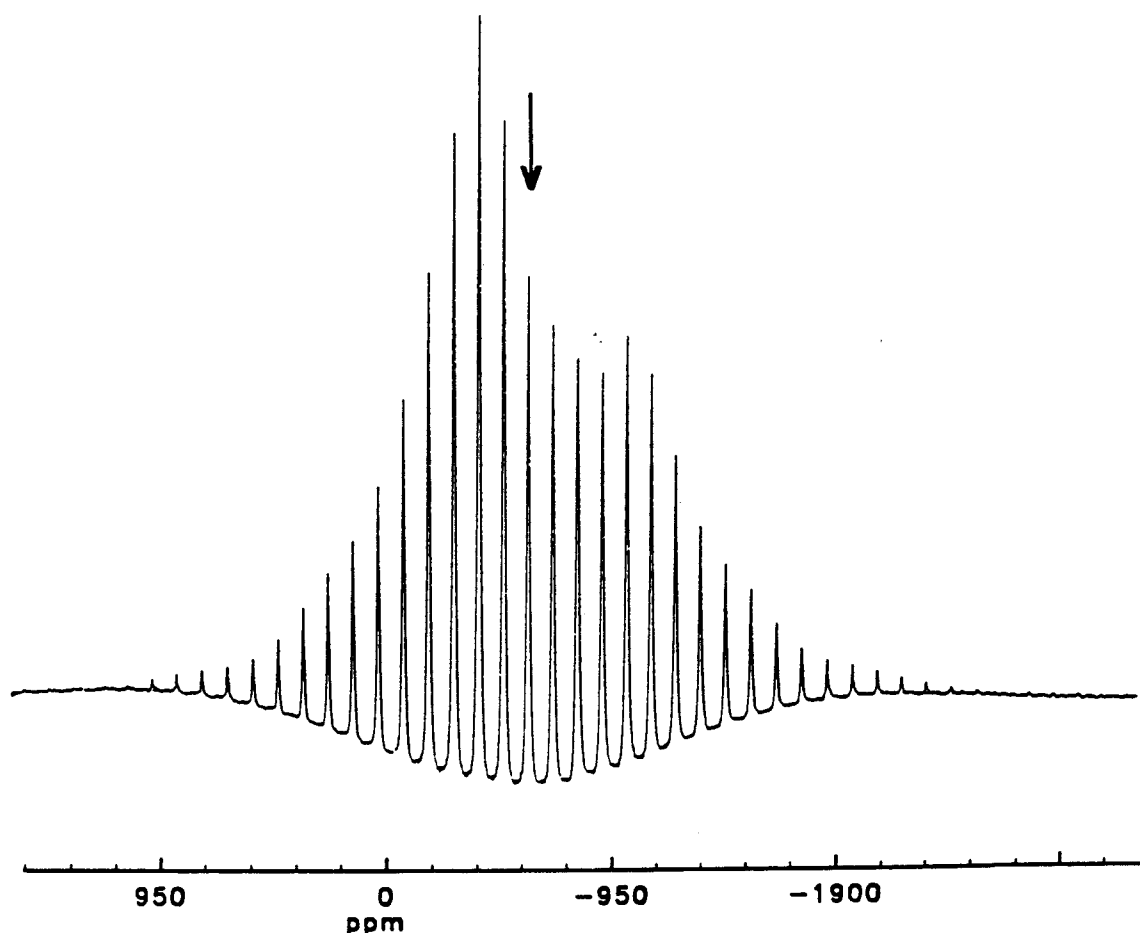


Figure 5. MAS ^{51}V NMR spectrum of V_2O_5 at 105.2 MHz (spinning frequency: 11 KHz)

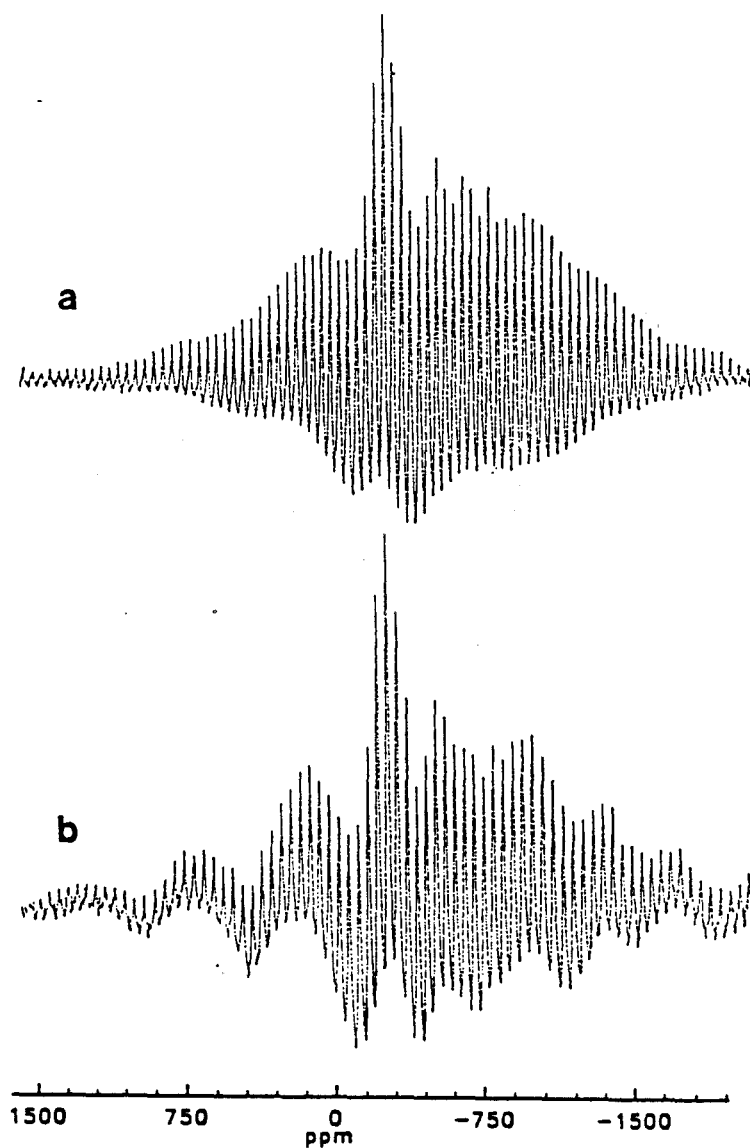


Figure 6. MAS ^{51}V NMR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ samples at 78.9 MHz (spinning frequency: 3.5 KHz) a) EL10V8 b) EL10V1

the frequency modulation of the signal by the sample rotation (spinning sidebands). These lines are exactly separated by the spinning frequency, so for maximum resolution it is necessary to spin the sample with the highest available frequency.

Figure 6 shows the spinning sideband pattern obtained at 78.9 MHz for both EL10V8 and EL10V1 samples with a moderate speed of about 3.5 KHz. These spectra show only one kind of species (as only one set of spinning sidebands can be distinguished in both spectra). This leads to the conclusion that the most of detected vanadium has the same

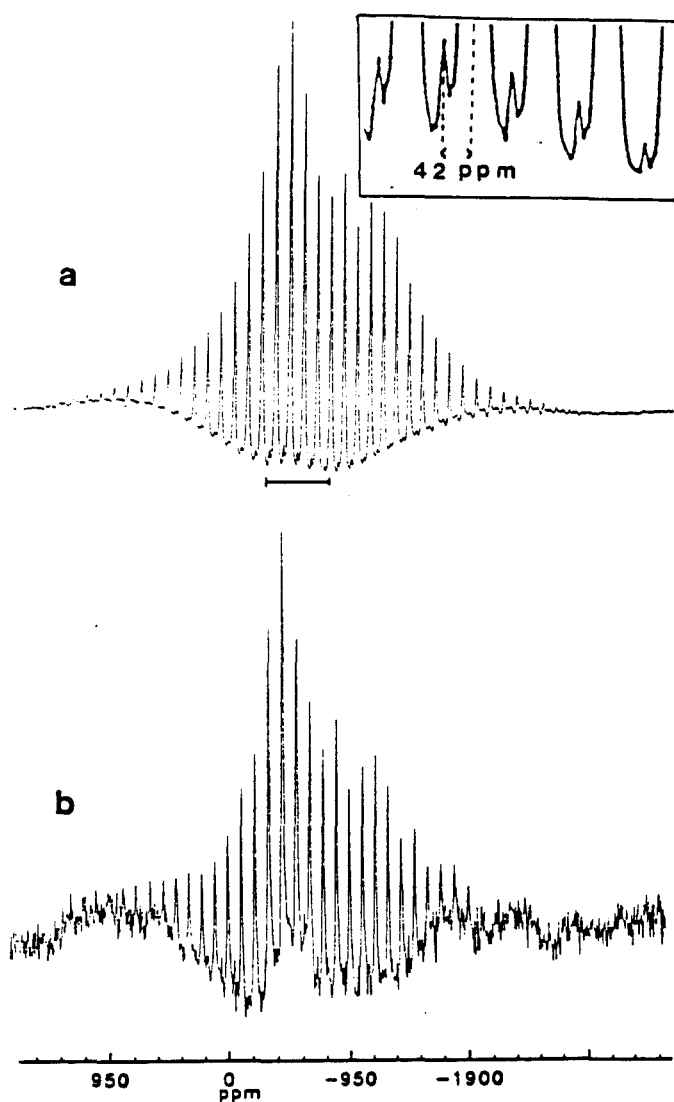


Figure 7. MAS ^{51}V NMR spectra of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ samples at 105.2 MHz (spinning frequency: 11 KHz) a) EL10V8 (the upper right insert show a magnification of the marked region), b) EL10V1

coordination.

In order to obtain a higher resolution spectrum for EL10 samples, a high spinning speed probehead (11 KHz) was used to record both spectra at 105.2 MHz (Fig. 7). The shape of the sideband pattern for the two samples is very close to that of V_2O_5 (Fig. 5) and therefore the major part of the vanadium species in EL10 samples is like V_2O_5 (same chemical shifts for EL10V8, EL10V1 and V_2O_5 samples). In addition, the EL10V8 sample clearly exhibits a small intensity sideband pattern with a shift of +42 ppm with respect to V_2O_5 but with a sideband envelope similar to that of V_2O_5 . This result

suggests that the environment of the vanadium species associated with this resonance has a local symmetry similar to that of ^{51}V in V_2O_5 . However, the 42 ppm paramagnetic shift with respect to V_2O_5 is quite surprising. The relative concentration of this additional species (estimated by the ratio of their central bands as they have similar envelopes) is about 5%. For EL10V1 the lower signal/noise ratio yields rather poor resolution, but this additional species seems also to be present at the bottom of each sideband, although the ratio cannot be determined because the lines are broader and overlapping with the main V_2O_5 line.

4. CONCLUSIONS

This NMR study of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ indicates that most of the vanadium detected is in a distorted octahedral environment and probably has the V_2O_5 crystallographic structure. An additional species appears at higher chemical shift ($\Delta\delta = +42$ ppm) with a sideband pattern almost the same as that of the main species and this suggests that it has also a structure close to that of V_2O_5 . The nature of this species has to be elucidated. Several possible explanations may be suggested.

(i) There is influence of some paramagnetic (V^{4+} ?) surface species on the closest V^{5+} nucleus but as very few (or no) V^{4+} species have been detected by ESR in samples "as received", this is not very probable.

(ii) There is interaction of vanadium atoms with the support surface at the interface between the V_2O_5 particles and TiO_2 . This interpretation could be compatible with a model of "towers" of V_2O_5 at the surface of TiO_2 , where only a small part of the vanadium is in close interaction with the support. The ratio of the low field small signal to the intense V_2O_5 peak could then be correlated with the surface / bulk vanadium atoms ratio and would give information about the size of V_2O_5 towers.

However, the spectra for EL10V1 and EL10V8 are somewhat similar, and therefore it may be concluded that there is no fundamental difference in the structure of the V_2O_5 particles between the two samples. For instance, the formation of a vanadium monolayer on the TiO_2 surface for V1 sample is not obvious, and the presence of small V_2O_5 particles is more likely

Acknowledgments

We are indebted to Prof. J. B. Nagy and E. G. Derouane (F.N.D.P. of Namur, Belgique) for access to the MSL400 spectrometer and high speed probehead. We thank Prof. J.P. Amoureux (U.S.T.L.-Lille) and Prof. B. Gerstein (Iowa State University, USA) for valuable discussions. We are also grateful to Mr. B. Revel (U.S.T.L. -Lille) and Mr. G. Daelen for their help in recording the spectra on CXP100 and MSL400, respectively.

References

1. L. R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988)1230
2. B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988)6700
3. H. Eckert and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989)6796
4. F. D. Harcastle, I.E. Wachs H. Eckert and D.A. Jefferson, *J. Sol. St. Chem.*, **90**(1991)194
5. M.L. Ocelli, R.L. Maxwell and H. Eckert, *J. Catal.*, **137**(1992)36
6. O.B. Lapina, V.M. Mastikhin, L.G. Simonova and O. Bulgakova, *J. Mol. Catal.*, **69**(1991)61
7. O.B. Lapina, V.M. Mastikhin, A.V. Nosov, T. Beutel and H. Knözinger, *Catal. Lett.*, **13**(1992)203
8. M. Nobavi, F. Taulelle, C. Sanchez and M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. Sol.*, **51**(1990)1375
9. J.P. Amoureux, C. Fernandez and F. Lefebvre, *Mag. Reson. in Chem.*, **28**(1990)5
10. J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier and E. Cochon, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **132**(1992)461
11. J.P. Amoureux, *Z. Naturforsch.*, **47a**(1992)665
12. H.J. Jacobsen, J. Skibsted, H. Bildsoe and N.C. Nielsen, *J. Magn. Reson.*, **85**(1989)173
13. J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jacobsen, *Chem. Phys. Letters*, **188**(1992)405
14. S.D. Gornotansky and C.V. Stager, *J. Chem. Phys.*, **46**(1967)4959
15. P.W. France, *J. Magn. Reson.*, **92**(1991)30
16. C. Fernandez, P. Bodart and J.P. Amoureux, to be published
17. J.P. Amoureux, C. Fernandez and L. Carpentier, *Bruker Report*, **2**(1990)

