

cfen 20006642

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET
TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

n° d'ordre : 2091

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

mention

SCIENCES DES MATERIAUX

présentée par

Yves DUMAZY



**LES ECHOS QUADRUPOLAIRES :
OPTIMISATION ET APPLICATIONS A LA
CARACTERISATION DE COMPOSES A BASE DE
SODIUM, DE CUIVRE ET DE NIOBIUM**

Soutenue le 27 Novembre 1997 devant la commission d'examen

Membres du JURY

J. LEFEBVRE	Professeur à l'Université de Lille I	Président
D. MASSIOT	Directeur de Recherche à l'Université d'Orléans	Rapporteur
D. PETIT	Chargé de Recherche à l'Ecole Polytechnique	Rapporteur
C. FERNANDEZ	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Examineur
J.P. KORB	Directeur de Recherche à l'Ecole Polytechnique	Examineur
G. LIPPENS	Chargé de Recherche à l'Institut Pasteur de Lille	Examineur
F. TAULELLE	Professeur à l'Université de Strasbourg	Examineur
J.V. HANNA	Directeur de Recherche au CSIRO de Sydney	Examineur
J.P. AMOUREUX	Professeur à l'Université de Lille I	Directeur de thèse

PRÉFACE	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	3
CHAPITRE 1 : LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DANS LES SOLIDES	8
CHAPITRE 2 : LES ECHOS QUADRUPOLAIRES	43
CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DE LA SÉQUENCE DES ECHOS QUADRUPOLAIRES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	104
CONCLUSION GÉNÉRALE	177

PREFACE

PREFACE

C'est très tôt, au cours de mes études universitaires (1991), que j'ai découvert la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). J'ai approché cette technique à travers l'une de ses plus belles applications - l'Imagerie Médicale ou IRM - lors d'une visite au centre de Médecine Nucléaire du CHR de Lille. La compétence et l'intervention éclairée du P^r X. MARCHANDISE, responsable de ce service, m'ont fait prendre conscience de la beauté et de la puissance de cet outil.

La RMN est connectée à la mécanique quantique, au traitement du signal et à la chimie des molécules étudiées. Cette multidisciplinarité est un atout pour la RMN car c'est un élément de développement rapide qui ouvre de nombreuses applications possibles dans l'étude des matériaux solides et d'échantillons en solution comme les molécules biologiques.

Profitant du formidable creuset de connaissances de l'Université, je me suis naturellement tourné, en maîtrise de physique, vers le P^r J.P. AMOUREUX pour en apprendre d'avantage et travailler sur l'aspect plus physique de la RMN. Celui-ci développe le thème de la RMN des solides des noyaux quadrupolaires conjointement avec le D^r C. FERNANDEZ qui m'a ouvert à l'aspect expérimental et chimique de la RMN.

Grâce à leurs encadrements complémentaires, éclairés et patients, et à travers la passion qu'ils vivent pour la RMN, nous nous sommes ensemble intéressés à la séquence des échos quadrupolaires de la transition centrale. Qu'ils soient assurés de ma gratitude pour ces trois années de recherche et d'apprentissage à leurs côtés.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, dirigé par le P^r J. LEFEBVRE, de l'Université de Lille I. Je le remercie pour les moyens mis à ma disposition pour les mener à terme.

Je n'oublie pas les Permanents du Laboratoire et mes Collègues de bureau avec lesquels j'ai partagé pendant trois ans le même espace de travail et de vie.

Le matériel de RMN est en service commun sur 3 sites différents : à l'Université de Lille I, à l'Institut Pasteur de Lille et à la Faculté de Pharmacie de Lille. Je remercie les Responsables et le Personnel Technique de m'avoir facilité l'accès aux différents spectromètres.

Je pense également aux nombreux échanges et contacts que j'ai pu avoir au cours de cette thèse pendant les congrès, les séminaires hebdomadaires du Groupement Scientifique mais aussi avec d'autres Laboratoires comme celui, par exemple, de Catalyse Hétérogène de l'USTL. Ils ont tous contribué à ma formation en RMN des solides.

J'adresse un remerciement spécial au D^r J.V. HANNA du CSIRO de Sydney pour m'avoir accueilli pendant un mois dans son Laboratoire en Australie. Ce fut une expérience humaine très enrichissante.

Je tiens à saluer mes Parents et mes Amis qui m'ont soutenu dans les moments déterminants de ma vie.

Enfin, je remercie tous les Membres du Jury car c'est un grand honneur pour moi qu'ils aient accepté de juger ce travail que je leur soumetts aujourd'hui.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Il y a plus de 60 ans, la notion de Résonance Magnétique Nucléaire naissait. Depuis, elle a évolué et mûri pour devenir une méthode d'analyse spectroscopique à part entière, utilisée dans des domaines très divers comme la Biologie, la Chimie Organique, la Physico-chimie et la Physique, et ceci de façon complémentaire aux autres techniques d'investigation des matériaux que sont les RX, les diffusions Raman et Infrarouge.

Maintenant, il est désormais possible de déterminer des structures tridimensionnelles de molécules en solution grâce aux spectres RMN qui donnent la signature fine de l'environnement local du noyau.

La RMN des solides n'a pas encore atteint ce niveau d'efficacité, car des interactions microscopiques anisotropes et intenses masquent la structure fine des spectres. De plus, la majorité des noyaux ($I > 1/2$) possède un moment quadripolaire électrique qui cause un élargissement des raies de résonance sur un spectre de poudre par l'intermédiaire de l'interaction quadripolaire dans le cas d'une symétrie locale non isotrope.

C'est pour cette raison que les recherches en RMN des solides se sont essentiellement axées vers l'augmentation de la résolution des spectres. Parallèlement à l'avènement des aimants supraconducteurs et aux progrès de l'informatique, de nombreuses techniques de haute résolution ont été mises au point. Conjointement, des programmes de simulation ont été développés pour interpréter la forme des raies de résonance.

Cela a ouvert de nombreux champs d'applications. La détermination structurale des solides inorganiques a progressé de façon remarquable. La RMN s'est aussi révélée comme une technique redoutable pour l'étude des mouvements moléculaires.

Plus récemment, une méthode à deux dimensions, le MQMAS a provoqué une véritable révolution en RMN des solides pour les noyaux quadrupolaires. Non seulement la résolution est atteinte dans une des deux dimensions, mais la possibilité d'accéder à la distribution d'environnements du noyau étudié est une donnée fondamentale désormais accessible.

Néanmoins, comme toutes les techniques de haute résolution utilisent des rotations d'échantillons, elles deviennent inefficaces lorsque le signal s'étale sur une gamme de fréquences très grande devant la vitesse de rotation. En relation avec la RMN multi-impulsionnelle, nous nous sommes intéressés, dans cette thèse, à une méthode largement répandue et découverte il y a cinquante ans : la séquence d'écho de spins dans un échantillon statique. Celle-ci est utile pour enregistrer des signaux très larges en évitant le problème du temps mort électronique.

Le but poursuivi est de déterminer les conditions expérimentales optimales à l'enregistrement du signal d'écho de la transition centrale avec le maximum de signal et le minimum de distorsion, par rapport au spectre qui serait obtenu avec une impulsion radiofréquence (RF) parfaite. Pour traiter le système de spins en tenant compte, entre autre, de l'interaction quadrupolaire au second ordre, nous avons utilisé un programme de simulation des spectres de poudre qui permet d'introduire les effets de plusieurs impulsions RF appliquées successivement sur le système.

Peu de travaux ont donné une approche expérimentale et une description complète de ce type de problème. Bien qu'il soit toujours possible de mener des calculs analytiques sur l'opérateur densité, en tenant compte simultanément de l'interaction quadrupolaire au second ordre et des champs radiofréquences, les résultats ne sont pas toujours exploitables, surtout lorsque la valeur du spin I augmente. Le problème ne se pose pas en terme d'impossibilité mais plutôt en terme d'utilité. C'est pourquoi, nous avons choisi la voie du calcul numérique pour donner une meilleure description du phénomène et aboutir à des règles simples d'utilisation de la séquence d'écho.

L'organisation de cette thèse, qui s'articule autour de trois grandes parties, est la suivante :

dans une première partie, nous rappelons les grands principes de la RMN des solides et notamment les interactions subies par le noyau étudié. En effet, à partir de la forme de raie, il est possible d'extraire les paramètres caractéristiques de ces interactions compte tenu du fait, par exemple, que ces interactions ont des comportements différents en regard du champ magnétique statique appliqué. On peut ensuite associer ces paramètres à la structure du composé.

Dans la seconde partie, grâce aux outils préalablement définis, nous étudions la séquence des échos quadrupolaires pour tous les spins semi-entiers ($3/2$, $5/2$, $7/2$, et $9/2$) et, plus particulièrement, les types de signaux qui apparaissent lorsque deux impulsions sont appliquées au système.

Ensuite, à l'aide d'un programme de simulation, basé sur le calcul complet de la matrice densité, qui calcule l'amplitude de chaque terme de la matrice densité et le spectre de poudre correspondant, nous déterminerons les meilleures conditions expérimentales à l'enregistrement du signal d'écho pour la transition centrale d'un spectre de poudre élargie au second ordre par l'interaction quadrupolaire.

Ces différentes conditions expérimentales (amplitude du champ radiofréquence, longueur des deux impulsions et cycle de phases) sont finalement vérifiées sur quelques échantillons tests et appliquées à des composés inconnus à partir desquels il est possible de trouver les paramètres caractéristiques des interactions présentes.

CHAPITRE 1

La Résonance Magnétique Nucléaire dans les Solides

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	10
1. PRINCIPES ET VUE CLASSIQUE.....	11
1.1. Généralités.....	11
1.2. Résonance et équations de Bloch en régime permanent.....	12
1.3. RMN en mode pulsé.....	15
2. INTERACTIONS DANS LES SOLIDES.....	17
2.1. Tenseurs irréductibles.....	18
2.2. Déplacement chimique	20
2.3. Interaction Dipolaire	22
2.4. Interaction Quadrupolaire.....	24
3. PERTURBATIONS ET FORMES DE RAIES.....	27
3.1. Référentiel tournant et Hamiltonien moyen.....	27
3.2. Interactions comme une perturbation.....	29
3.3. Formes de raies dans les solides.....	30
4. MÉTHODES DE HAUTES RÉOLUTIONS DANS LES SOLIDES.....	36
ANNEXE 1	39
BIBLIOGRAPHIE.....	41

INTRODUCTION

La méthode de Résonance Magnétique appliquée à des jets moléculaires est introduite par Rabi en 1938^[1]. Vers la fin de l'année 1945, le premier signal d'hydrogène est observé dans des phases condensées par deux groupes de physiciens anglais. A Stanford, Bloch, Hansen et Packard^[2] ont visualisé la RMN en termes classiques de moments magnétiques qui s'orientent lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur. Tandis qu'à Cambridge, Purcell, Torrey et Pound^[3] ont pensé la RMN 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 présentes dans une expérience de RMN. Il faut alors avoir recours à la seconde approche dite "spectroscopiste".

Après une brève présentation des principes de la RMN, nous considérerons les interactions microscopiques qui sont à l'origine des formes de raies dans les solides, en insistant sur les outils nécessaires à leur étude.

1. PRINCIPES ET VUE CLASSIQUE

1.1. Généralités

Le phénomène de la RMN est associé à l'existence du paramagnétisme nucléaire résultant de l'orientation des moments nucléaires individuels $\vec{\mu}$ sous l'action d'un champ magnétique statique extérieur \vec{B}_0 . Ce moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ est proportionnel au moment cinétique de spin \vec{I} du noyau :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1-1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau étudié et $\hbar = h / 2\pi$ la constante de Planck réduite.

Suivant la valeur de leur spin I , on peut classer les noyaux ${}^A_Z X$ en trois catégories : les noyaux de spin nul (A et Z sont pairs) inobservables en RMN, les noyaux de spin entier (A pair et Z impair) et enfin les noyaux de spin semi-entier (A impair). Les noyaux de spin non nul sont habituellement séparés en deux catégories : les noyaux de spin $1/2$ (1H , ${}^{13}C$, ${}^{19}F$, ${}^{29}Si$, ${}^{31}P$, ...) appelés "dipolaires" et les noyaux "quadrupolaires" de spin supérieur à $1/2$ (${}^{17}O$, ${}^{23}Na$, ${}^{27}Al$, ...) qui représentent les $3/4$ des éléments chimiques. C'est particulièrement cette dernière famille de spins qui nous intéressera dans ce mémoire.

Considérons un ensemble de N spins identiques I , isolés et placés dans un champ magnétique \vec{B}_0 . Ceux-ci se répartissent statistiquement sur les $(2I+1)$ niveaux d'énergie suivant une distribution de Boltzmann qui favorise les niveaux de plus basse énergie.

C'est l'effet Zeeman. Il apparaît alors une aimantation macroscopique longitudinale \vec{M}_0

alignée le long de \vec{B}_0 telle que :
$$\vec{M}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \chi_0 \vec{B}_0 = \frac{N\hbar^2 \gamma^2 I(I+1)}{3kT} \vec{B}_0 \quad (1-2)$$

où χ_0 est la susceptibilité magnétique donnée par la loi de Curie et où la somme porte sur le nombre de dipôles (moments magnétiques nucléaires) par unité de volume.

1.2. Résonance et équations de Bloch en régime permanent

On définit le repère du Laboratoire par le trièdre direct (OXYZ). On peut écarter cette aimantation macroscopique de sa position d'équilibre ($\vec{M}_0 \rightarrow \vec{M}$) dirigée suivant OZ (le long de \vec{B}_0). Dans ce cas, cette aimantation subit le couple $\vec{M} \wedge \vec{B}_0$ et son évolution temporelle est régie par la relation classique suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (1-3).$$

La solution de cette équation correspond à un mouvement de précession de \vec{M} autour de OZ à la fréquence de Larmor définie comme $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{-\gamma B_0}{2\pi}$. Chaque noyau $^A_Z X$ possède une fréquence propre de résonance, proportionnelle à la valeur du champ magnétique extérieur appliqué.

Cependant, le signal lié au paramagnétisme nucléaire est de faible intensité. Sa détection nécessite l'utilisation d'un phénomène de résonance. A l'aide d'un champ magnétique \vec{B}_1 faible mais oscillant à une fréquence proche de celle de Larmor, il a été montré qu'un opérateur

extérieur est capable d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie Zeeman ($\Delta E = -\gamma\hbar B_0$). C'est la loi de Rabi^[1].

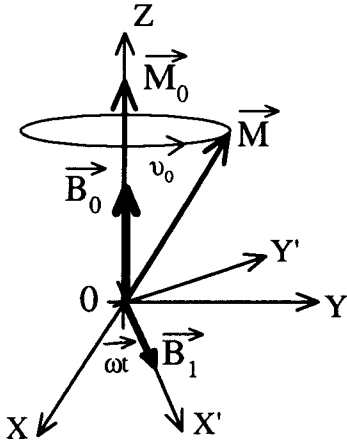
Il est évident que l'équation (1-3) est incomplète puisqu'elle décrit un mouvement de précession perpétuel de l'aimantation nucléaire hors de sa position d'équilibre. Pour tenir compte des phénomènes de relaxation qui ramèneront l'aimantation vers sa valeur d'équilibre (selon OZ), Bloch^[4] a introduit deux temps de relaxation distincts T_1 et T_2 . Le temps de relaxation longitudinal T_1 , ou spin-réseau, ne concerne que le retour à l'équilibre de la composante suivant \vec{B}_0 de l'aimantation longitudinale et caractérise la vitesse des échanges énergétiques des spins nucléaires avec le milieu extérieur. Tandis que le temps de relaxation transversal T_2 , ou spin-spin, caractérise la relaxation des composantes transverses de \vec{M} .

Expérimentalement, on applique dans le plan XOY un champ magnétique à la fréquence ν proche de celle de Larmor ν_0 . L'aimantation \vec{M} suit alors le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_z + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \end{cases} \quad (1-4)$$

avec $\vec{B} = \vec{B}_0 + 2\vec{B}_1 \cos\omega t$. Le dernier terme, qui correspond à un champ linéaire oscillant, peut se décomposer en deux composantes d'amplitudes constantes B_1 tournant autour de OZ aux fréquences $\pm\nu$. Seul, le champ magnétique RF tournant à $+\nu$ (dans le même sens que l'aimantation) est à prendre en compte (approximation du champ tournant).

Il est commode de se placer dans le référentiel $(OX'Y'Z)$ tournant autour de l'axe OZ à la fréquence $+\nu$ du champ \vec{B}_1 . Dans ce référentiel, les champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 sont stationnaires (figure n° 1-1).



Les équations (1-4) deviennent :

$$\begin{cases} \frac{\delta M_{x'}}{\delta t} = \Delta\omega M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} = -\Delta\omega M_{x'} - \frac{M_{y'}}{T_2} - \omega_1 M_z \\ \frac{\delta M_z}{\delta t} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} + \omega_1 M_{y'} \end{cases} \quad (1-5)$$

Figure 1-1 : Champs et référentiel avec $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ qui mesure l'écart à la résonance ou offset.

La solution générale de ce système d'équations est la somme d'une solution de régime transitoire (exponentielles décroissantes) et d'une solution de régime permanent (stationnaire).

Les solutions du régime stationnaire sont trouvées lorsque $\frac{\delta M_{x'}}{\delta t} = \frac{\delta M_{y'}}{\delta t} = \frac{\delta M_z}{\delta t} = 0$.

On a alors dans le référentiel tournant :

$$\begin{cases} M_{x'} = \frac{\Delta\omega\gamma B_1 T_2^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_{y'} = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_z = \frac{[1 + (\Delta\omega T_2)^2]}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \end{cases} \quad (1-6).$$

Les solutions du régime permanent correspondent aux spectres fréquentiels d'absorption (M_y) et de dispersion (M_x), plus ou moins élargis par la saturation ($\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$), enregistrés dans une expérience de RMN en balayage continu durant laquelle on observe l'aimantation \vec{M} en faisant varier, soit la fréquence du champ B_1 , soit l'intensité de B_0 . Aujourd'hui on préfère utiliser la RMN en mode pulsé.

1.3. RMN en mode pulsé

Dans une expérience de RMN pulsée^[5], on applique un champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 intense et de courte durée t_1 . Cette impulsion RF, appliquée à la résonance, écarte l'aimantation \vec{M}_0 de sa position d'équilibre d'un angle $\theta_1 = -\gamma B_1 t_1$. La bobine réceptrice, qui est aussi la bobine émettrice, enregistre le signal temporel transverse du retour à l'équilibre de cette aimantation sous l'effet des interactions (relaxation). C'est le FID (Free Induction Decay) ou signal d'induction libre. En introduisant une aimantation transverse complexe $M_T = M_x + iM_y$ et compte tenu des conditions initiales $M_T(0) = M_0$ et $M_z(0) = 0$ (après une impulsion d'un angle $\theta_1 = \pi/2$) on obtient facilement le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} M_T(t) = M_0 e^{-t/T_2} e^{i\Delta\omega t} \\ M_z(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \end{cases} \quad (1-7).$$

En appliquant une transformée de Fourier du FID :

$$\begin{aligned}
 TF(M_T(t)) &= \int_0^{+\infty} M_T(t) e^{-i\omega' t} dt = \frac{M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\Delta\omega - \omega')^2} + i \frac{M_0 T_2^2 (\Delta\omega - \omega')}{1 + T_2^2 (\Delta\omega - \omega')^2} \\
 &= A(\omega') + iD(\omega')
 \end{aligned}
 \tag{1-8}$$

on retrouve les spectres classiques d'absorption (A) et de dispersion (D) centrés en $\omega' = \Delta\omega$ et de largeur à mi-hauteur $1/T_2$ (figure n° 1-2).

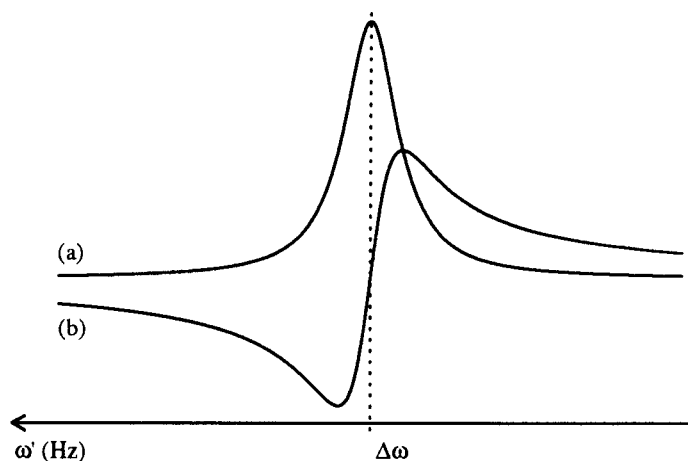


Figure 1-2 : (a) Spectre d'absorption : $A(\omega')$
 (b) Spectre de dispersion : $D(\omega')$

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport au balayage en champ continu car avec une impulsion on obtient tout le spectre. Pour augmenter le rapport signal sur bruit (S/N) on répète de nombreuses fois l'expérience. On peut mesurer directement les temps de relaxation, préparer l'état du système de spin, transférer la polarisation d'un noyau sur un autre (CP), faire de la RMN multidimensionnelle (2D et 3D) ou multiquanta ...

Cependant, si les équations de Bloch rendent bien compte des formes de raies dans les liquides où les interactions sont moyennées par le mouvement brownien des molécules, elles s'avèrent, par contre, souvent insuffisantes dans les solides.

En plus du champ magnétique permanent \vec{B}_0 (effet Zeeman), les états quantiques des spins nucléaires sont en effet perturbés par de nombreuses interactions noyaux-noyaux et noyaux-électrons, directes ou indirectes, comme le montre la figure suivante (figure n° 1-3)^[6].

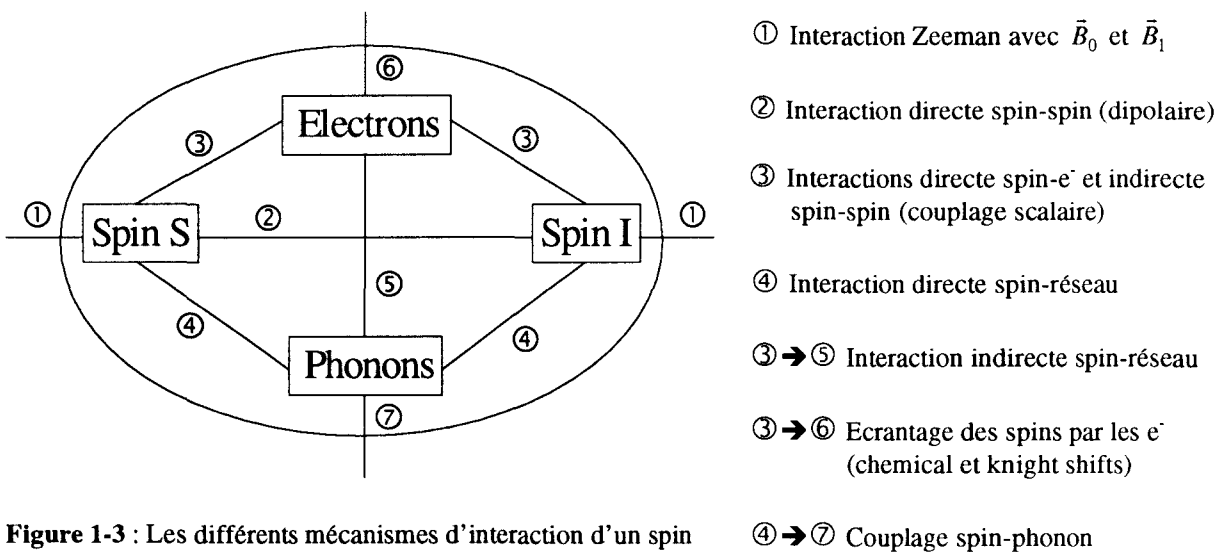


Figure 1-3 : Les différents mécanismes d'interaction d'un spin avec son entourage

2. INTERACTIONS DANS LES SOLIDES

Dans les solides, toutes les interactions sont anisotropes et ainsi dépendent de l'orientation du cristal par rapport à \vec{B}_0 . Elles doivent donc être décrites par des tenseurs. A partir de leur définition classique, les Hamiltoniens représentant ces interactions s'écrivent comme le produit scalaire d'une partie spatiale et d'une partie opérateur de spin.

On préfère alors les faire apparaître sous la forme d'un produit de deux tenseurs sphériques irréductibles^[6]. Cette notation présente l'énorme avantage de pouvoir effectuer les changements de base nécessaires lorsque plusieurs interactions sont présentes simultanément et d'exprimer les composantes du référentiel d'axes propres (PAS : repère dans lequel le tenseur est diagonal) dans le référentiel du Laboratoire^[7].

Ce changement de repères caractérise le passage des composantes microscopiques vers une description macroscopique dans le repère (OX'Y'Z) de détection du signal. Ces manipulations peuvent aussi bien se faire sur les variables spatiales que sur celles de spins.

2.1. Tenseurs irréductibles

De façon générale, un tenseur $\overline{\overline{T}}$ exprimé dans un référentiel cartésien :

$$\overline{\overline{T}} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \text{ peut se décomposer en 9 composantes de tenseurs sphériques}$$

irréductibles^[7, 8].

$$1 \text{ composante de rang 0 : } T_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) \quad (1-9a)$$

$$3 \text{ composantes de rang 1 : } \begin{cases} T_{10} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) \\ T_{1\pm 1} = -\frac{1}{2}(T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})) \end{cases} \quad (1-9b)$$

$$\text{et 5 composantes de rang 2 : } \begin{cases} T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})) \\ T_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2}(T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})) \\ T_{2\pm 2} = \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})) \end{cases} \quad (1-9c).$$

Par définition, les $(2k+1)$ opérateurs T_{kq} ($q = -k, \dots, k$) sont les composantes d'un tenseur irréductible de rang k , qui se transforme sous l'effet d'une rotation \mathfrak{R} en :

$$\begin{aligned} T'_{kq} &= \mathfrak{R} T_{kq} \mathfrak{R}^{-1} = \sum_{q'=-k}^k \mathbb{D}_{q'q}^k(\alpha, \beta, \gamma) T_{kq'} \\ &= \sum_{q=-k}^k e^{-i\alpha q'} \mathbb{d}_{q'q}^k(\beta) e^{-i\gamma q} T_{kq'} \end{aligned} \quad (1-10).$$

$\mathbb{D}_{q'q}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les coordonnées des matrices de Wigner de rang k ^[6, 9] et $\mathbb{d}_{q'q}^k$ ses coordonnées réduites. (α, β, γ) sont les angles d'Euler qui amènent en coïncidence le référentiel cartésien associé à T'_{kq} sur le référentiel cartésien associé à T_{kq} (convention de Mehring, Annexe 1).

Le produit scalaire de deux tenseurs sphériques irréductibles de rang k , A_k et T_k , est égal à :

$$A_k T_k = \sum_{q=-k}^k (-1)^q A_{kq} T_{k-q} \quad (1-11).$$

Toutes ces propriétés sur les tenseurs sphériques irréductibles permettent de définir les Hamiltoniens qui correspondent aux interactions présentes. Dans les solides, en plus de l'effet

Zeeman, nous en explorons essentiellement trois autres : le déplacement chimique, l'interaction dipolaire et l'interaction quadrupolaire. Elles sont d'origines magnétiques ou électriques^[10].

2.2. Déplacement chimique

Le déplacement chimique provient du couplage indirect du champ statique \vec{B}_0 avec le nuage électronique entourant le noyau. Grâce au formalisme développé par Lamb dès 1941^[11] et un peu plus tard par Ramsey^[12], cette interaction électrons-noyaux se divise en plusieurs composantes : une contribution diamagnétique et un effet paramagnétique souvent plus important. Par la présence de \vec{B}_0 , les nuages électroniques se polarisent et créent un champ magnétique local. Le champ global "vu" par le noyau est alors modifié et devient $(1 - \overline{\sigma})\vec{B}_0$ où $\overline{\sigma}$ est le tenseur d'écrantage chimique indépendant de \vec{B}_0 .

On observe un déplacement dans la fréquence de résonance du noyau étudié. Ce déplacement est directement lié à l'environnement électronique du noyau, ce qui permet, dans une molécule, de distinguer des noyaux ayant des environnements chimiques différents.

L'Hamiltonien de déplacement chimique, noté H_σ , est défini comme le produit du spin nucléaire \vec{I} avec le champ écranté $\overline{\sigma} \vec{B}_0$:

$$H_\sigma = \gamma \hbar \overline{\sigma} \vec{B}_0 = \gamma \hbar \sum_{k,j=1}^3 I_k \sigma_{kj} B_{j0} = \gamma \hbar \sum_{k,j=1}^3 \sigma_{kj} T_{jk}^\sigma \quad (1-12)$$

avec $T_{jk}^\sigma = I_k B_{j0}$.

En écrivant cette relation sous forme d'un produit de tenseurs sphériques dans le repère du Laboratoire (OXYZ), on obtient :

$$H_{\sigma}^{Lab} = \gamma \hbar \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q \sigma_{kq}^{Lab} T_{k-q}^{\sigma} \quad (1-13).$$

Les composantes T_{kq}^{σ} peuvent se calculer aisément à l'aide des relations (1-9),

$$\begin{cases} T_{00}^{\sigma} = -\frac{1}{\sqrt{3}} I_z B_0 \\ T_{10}^{\sigma} = 0 \\ T_{1\pm 1}^{\sigma} = -\frac{B_0}{2} I^{\pm} \\ T_{20}^{\sigma} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z B_0 \\ T_{2\pm 1}^{\sigma} = \mp \frac{1}{2} B_0 I^{\pm} \\ T_{2\pm 2}^{\sigma} = 0 \end{cases} \quad (1-14)$$

avec $I^{\pm} = I_x \pm iI_y$.

Il faut maintenant calculer les composantes sphériques du tenseur $\overline{\overline{\sigma}}$. En se plaçant dans le repère d'axes propres de $\overline{\overline{\sigma}}$ (PAS : Principal Axes System de la partie symétrique du tenseur de trace nulle si on néglige l'effet de la partie antisymétrique^[9]), c'est-à-dire le repère

dans lequel $\overline{\overline{\sigma}}$ est diagonal : $\overline{\overline{\sigma}}^{PAS} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$, seules trois composantes en notation

sphérique sont non nulles :

$$\sigma_{00}^{PAS} = -\sqrt{3}\sigma_{iso}, \quad \sigma_{20}^{PAS} = \sqrt{\frac{3}{2}}\delta_{\sigma} \quad \text{et} \quad \sigma_{2\pm 2}^{PAS} = -\frac{1}{2}\eta_{\sigma}\delta_{\sigma} \quad (1-15),$$

avec : $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$, le déplacement chimique isotrope (1-16a)

$\delta_{\sigma} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$, l'anisotropie de déplacement chimique (1-16b)

$\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\delta_{\sigma}}$ ($0 \leq \eta_{\sigma} \leq 1$), le paramètre d'asymétrie (1-16c).

Avec les relations (1-14) et (1-15), H_{σ}^{Lab} s'écrit :

$$H_{\sigma}^{Lab} = \gamma \hbar (\sigma_{00}^{Lab} T_{00}^{\sigma} + \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \sigma_{2q}^{Lab} T_{2-q}^{\sigma}) \quad (1-17).$$

Enfin, c'est à l'aide des matrices de Wigner que l'on va exprimer les composantes σ_{2q}^{Lab}

à partir des valeurs obtenues dans le PAS :

$$\sigma_{2q}^{Lab} = \sum_{q'=-2}^2 \sigma_{2q'}^{PAS} D_{q'q}^2(\alpha, \beta, \gamma) \quad (1-18).$$

Les différentes étapes de calcul qui viennent d'être développées sont similaires pour les deux autres interactions.

2.3. Interaction Dipolaire

L'interaction dipolaire est liée au couplage entre deux dipôles magnétiques (I_1 et I_2) distants de r_{12} . L'Hamiltonien dipolaire s'écrit sous la forme^[10] :

$$H_D^{Lab} = -\frac{\gamma_1\gamma_2\mu_0\hbar^2}{4\pi r_{12}^3} \left[\frac{3(\vec{I}_1\vec{r}_{12})(\vec{I}_2\vec{r}_{12})}{r_{12}^2} - \vec{I}_1\vec{I}_2 \right] \quad (1-19)$$

et en notation sphérique sous la forme :

$$H_D^{Lab} = -\frac{\gamma_1\gamma_2\mu_0\hbar^2}{4\pi} 2 \sum_{q=-2}^2 (-1)^q D_{2q}^{Lab} T_{2-q}^D \quad (1-20)$$

avec $T_{kq}^D = I_{1k} I_{2q}$

et le tenseur dipolaire exprimé dans son PAS : $\overline{\overline{D}}^{PAS} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2r_{12}^3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2r_{12}^3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r_{12}^3} \end{bmatrix}$.

Il existe alors un seul élément sphérique non nul : $D_{20}^{PAS} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{r_{12}^3}$.

L'Hamiltonien dipolaire devient finalement :

$$H_D^{Lab} = -\frac{\gamma_1\gamma_2\mu_0\hbar^2}{4\pi} \frac{\sqrt{6}}{r_{12}^3} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q D_{0q}^2(\alpha, \beta, \gamma) T_{2-q}^D \quad (1-21).$$

Les différents termes de cet Hamiltonien sont souvent rencontrés sous la forme de l'alphabet de Van Vleck^[10].

Cette interaction est responsable de l'élargissement des raies de résonance observé sur un monocristal. Comme son intensité dépend de la distance inter-atomique r_{12} , cette interaction peut se révéler très utile dans le cas d'une analyse structurale en phase solide.

Néanmoins, l'effet du dipolaire est souvent masqué par l'interaction quadrupolaire qui existe uniquement pour les noyaux de spin $I > 1/2$.

2.4. Interaction Quadrupolaire

Les noyaux de spin $I > 1/2$ possèdent un moment quadrupolaire électrique provenant de la distribution non sphérique des protons. Ce moment quadrupolaire électrique qui interagit avec les gradients de champs électriques, qui existent à l'emplacement du noyau, est à l'origine de l'interaction quadrupolaire^[13].

A partir d'un développement limité du potentiel électrique, on définit l'Hamiltonien comme le produit scalaire du moment nucléaire quadrupolaire électrique $\overline{\overline{Q}}$ avec les gradients de champs électriques $\overline{\overline{V}}$ ^[6] :

$$H_Q^{Lab} = \frac{1}{6} \overline{\overline{Q}} \overline{\overline{V}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \overline{\overline{I}} \overline{\overline{V}} \overline{\overline{I}} \quad (1-22)$$

où eQ est le moment quadrupolaire électrique (constante propre à chaque noyau).

En notation sphérique, on a :

$$H_Q^{Lab} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q V_{kq}^{Lab} T_{k-q}^Q \quad (1-23).$$

Dans le référentiel d'axes propres de $\bar{\bar{V}}$, on écrit $\bar{\bar{V}} = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$ sous sa forme

diagonale. Comme $\bar{\bar{V}}$ est un tenseur symétrique à trace nulle, seules les composantes du tenseur irréductible V_{2q} seront nécessaires au développement de l'Hamiltonien quadrupolaire.

En supposant que les électrons qui créent le gradient de champ électrique ne pénètrent pas à l'intérieur du noyau, l'équation de Laplace implique que la trace de $\bar{\bar{V}}$ doit être nulle ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) et en utilisant la convention suivante : $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, $\bar{\bar{V}}$ peut être entièrement décrit par les deux variables : $V_{zz} = eQ$ et $0 \leq \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \leq 1$.

Il vient aisément :

$$V_{20}^{PAS} = \sqrt{\frac{3}{2}}eQ, \quad V_{2\pm 1}^{PAS} = 0, \quad V_{2\pm 2}^{PAS} = \frac{1}{2}\eta_Q eQ \quad (1-24).$$

L'Hamiltonien quadrupolaire exprimé dans le référentiel du Laboratoire s'écrit sous la forme :

$$H_Q^{Lab} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{2q}^{Lab} T_{2-q}^Q \quad (1-25)$$

avec les opérateurs tensoriels quadrupolaires :

$$\begin{cases} T_{20}^Q = \frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z^2 - I(I+1)) \\ T_{2\pm 1}^Q = \frac{1}{2}(\mp I^\pm I_z \mp I_z I^\pm) \\ T_{2\pm 2}^Q = \frac{I^{\pm 2}}{2} \end{cases} \quad (1-26).$$

On définit ici la constante quadripolaire : $C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$ (1-27a)

et la fréquence quadripolaire : $\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$ (1-27b).

Cette interaction très sensible à l'environnement du noyau se révèle être comme une sonde locale fine pour l'étude des transitions de phases et des distorsions des angles de liaisons inter-atomiques.

En résumé, chacune de ces interactions est caractérisée par six paramètres :

(i) les trois valeurs principales : α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} ou α_{iso} (déplacement isotrope), δ_α (anisotropie) et η_α (paramètre d'asymétrie)

(ii) les trois angles d'Euler qui orientent le PAS dans le référentiel du Laboratoire^[14].

En général, l'effet Zeeman est l'interaction qui domine : $|H_Z| \geq |H_Q| \geq |H_\sigma| \geq |H_D|$. On peut traiter le système par un calcul de perturbation stationnaire au premier et au second ordre pour connaître la correction des niveaux d'énergie de l'Hamiltonien Zeeman. Ensuite, à partir des fréquences de résonance d'un cristallite, des logiciels adéquats permettent de simuler le spectre de poudre correspondant aux interactions présentes.

3. PERTURBATIONS ET FORMES DE RAIES

3.1. Référentiel tournant et Hamiltonien moyen

En raison de la présence du terme tournant associé au champ RF \vec{B}_1 , l'Hamiltonien décrivant le système de spins est dépendant du temps, même pour un échantillon statique. Pour éviter ce problème, on se place dans le référentiel tournant à la fréquence $\nu = \omega / 2\pi$ du champ RF. Ce passage dans (OX'Y'Z) transforme la fonction propre du système ψ en $\tilde{\psi} = e^{i\omega I_z t} \psi$, qui correspond à la rotation d'un angle ωt autour de OZ.

Dans le référentiel tournant, l'Hamiltonien peut s'écrire de façon tout à fait générale :

$$\tilde{H}(t) = -\hbar\omega I_z + e^{i\omega I_z t} H(t) e^{-i\omega I_z t} \quad (1-28a).$$

En appliquant (1-28a) aux champs magnétiques macroscopiques extérieurs B_0 et $B_1 = \frac{-\omega_1}{\gamma}$, donc à $H(t) = \hbar[\omega_0 I_z + \omega_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t)]$, on aboutit à un Hamiltonien indépendant du temps :

$$\tilde{H}(t) = \hbar[(\omega_0 - \omega) I_z + \omega_1 I_x] \quad (1-28b).$$

Néanmoins, lorsque l'on transforme les autres interactions microscopiques dans le référentiel tournant, celles-ci deviennent explicitement dépendantes du temps. Pour les rendre stationnaires on applique la théorie de l'Hamiltonien moyen^[15].

Un système quantique est complètement défini par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = H(t)\psi(t) \quad (1-29).$$

Connaissant la fonction à l'origine des temps $\psi(0)$ on peut la connaître à un instant t , si l'on sait calculer l'opérateur d'évolution associé au système : $\psi(t) = U(t, 0)\psi(0)$. Trois cas de figures se présentent :

(i) $H(t)$ est indépendant du temps : $U(t, 0) = e^{-iHt/\hbar}$ (1-30a)

(ii) $H(t)$ est dépendant du temps mais à tout instant t et t' tel que $t > t'$ on a

$$[H(t'), H(t)] = 0, \text{ alors } U(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'} \quad (1-30b)$$

(iii) $H(t)$ est dépendant du temps mais ne commute pas avec lui-même à deux instants

différents, on a : $U(t, 0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'}$ (1-30c).

Pour calculer l'opérateur temporel de Dyson T (équation 1-30c), nous avons recours au formalisme de l'Hamiltonien moyen évalué par le développement de Magnus^[16]. L'approche stroboscopique est appliquée sur des Hamiltoniens dépendant du temps et périodiques dans le repère tournant^[9]. Le principe est de décomposer $H(t)$ sur des petits intervalles de temps durant lequel l'Hamiltonien $H(t)$ est considéré comme constant. L'opérateur d'évolution se met sous la forme :

$$U(t,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\langle H^{(0)} \rangle + \langle H^{(1)} \rangle + \langle H^{(2)} \rangle + \dots)t} = e^{-\frac{i}{\hbar} \langle H \rangle t} = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'} \quad (1-31a)$$

$$\begin{aligned} \langle H^{(0)} \rangle &= \frac{1}{t} \int_0^t H(t') dt' \\ \text{avec} \quad \langle H^{(1)} \rangle &= -\frac{i}{2\hbar t} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} [H(t''), H(t')] dt' \end{aligned} \quad (1-31b).$$

Ce formalisme de l'Hamiltonien moyen est souvent utilisé dans un système où l'une des interactions est dominante. Dans le référentiel de l'interaction dominante, ici l'effet Zeeman, un Hamiltonien quelconque s'exprime par : $\tilde{H}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} H e^{-iH_0 t/\hbar} = e^{i\omega_0 I_z t} H e^{-i\omega_0 I_z t}$ (1-32) et devient dépendant du temps, s'il ne commute pas avec I_z . Il devient alors possible de transformer $\tilde{H}(t)$ en série croissante de l'Hamiltonien moyen $\langle \tilde{H} \rangle$ dont les premiers termes se calculent avec les équations (1-31b).

3.2. Interactions comme une perturbation

D'après (1-32), dans le référentiel tournant, les interactions en tant que perturbations de l'effet Zeeman, s'écrivent :

$$\text{Hamiltonien Zeeman : } \tilde{H}_0 = \hbar(\omega_0 - \omega) I_z \quad (1-33)$$

$$\text{Hamiltonien RF : } \tilde{H}_1 = \hbar\omega_1 I_x \quad (1-34)$$

$$\text{Hamiltonien de CS : } \tilde{H}_\sigma = \gamma \hbar (\sigma_{00}^{Lab} T_{00}^\sigma + \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \sigma_{2q}^{Lab} T_{2-q}^\sigma e^{iq\omega_0 t}) \quad (1-35)$$

$$\text{Hamiltonien Dipolaire : } \tilde{H}_D = -\frac{\gamma_1 \gamma_2 \mu_0 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} \sqrt{6} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q D_{2q}^2(\alpha, \beta, \gamma) T_{2-q}^D e^{iq\omega_0 t} \quad (1-36)$$

$$\text{et enfin l'Hamiltonien Quadrupolaire : } \tilde{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{2q}^{Lab} T_{2-q}^Q e^{iq\omega_0 t} \quad (1-37).$$

Remarque : La partie séculaire des Hamiltoniens de perturbations correspond à la partie qui commute avec I_z soit avec l'Hamiltonien Zeeman. Cette partie séculaire est responsable de la forme de raie. Par la suite, nous ne garderons que les termes séculaires.

3.3. Formes de raies dans les solides

3.3.1. Correction au 1^{er} ordre

La correction des niveaux d'énergie Zeeman est calculée pour une orientation (α, β, γ) possible, c'est-à-dire pour un cristallite donné.

Pour une poudre, toutes les orientations sont équiprobables et le spectre est alors composé de l'enveloppe des raies de résonance de tous les cristallites individuels. Une procédure d'interpolation sur l'ensemble de l'espace des fréquences correspondantes a été introduite par Alderman *et al.*^[17] et permet de simuler rapidement un spectre de poudre.

La correction au premier ordre des niveaux d'énergie de l'effet Zeeman se calcule à partir de (1-31b). Quel que soit le type d'interaction, sur une période de Larmor, l'égalité $\int_0^{2\pi/\omega_0} e^{iq\omega_0 t} dt = 0$ est toujours vraie si $q \neq 0$.

L'Hamiltonien de l'anisotropie de déplacement chimique s'écrit dans le référentiel tournant :

$$\langle \tilde{H}_\sigma^{(0)} \rangle = \gamma(\sigma_{00}^{Lab} T_{00}^\sigma + \sigma_{20}^{Lab} T_{20}^\sigma) \text{ soit :}$$

$$\langle \tilde{H}_\sigma^{(0)} \rangle = \gamma \hbar I_z B_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{\delta_\sigma}{2} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_\sigma \sin^2 \beta \cos 2\alpha) \right] \quad (1-38).$$

Le premier terme est une composante isotrope, c'est-à-dire indépendante de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique. C'est la seule observée dans les liquides, car la composante anisotrope (second terme) est moyennée par le mouvement brownien des molécules. Dans les solides, c'est cette partie anisotrope qui donne des formes de raies variables en fonction η_σ , comme l'illustre la figure n° 1-4 suivante.

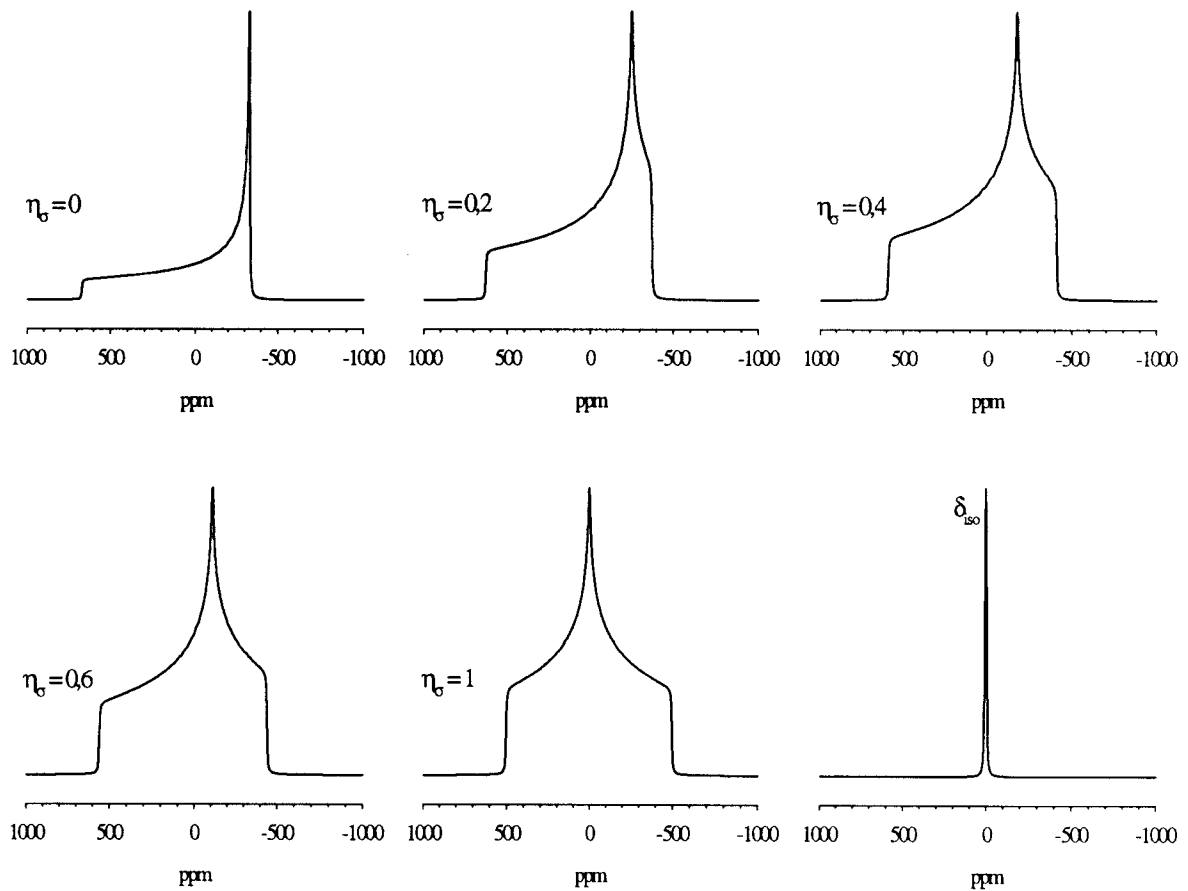


Figure 1-4 : Formes de raies à $\nu_0 = 20$ MHz en fonction du paramètre d'asymétrie η_σ ($\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = 1000$ ppm)

$$\text{Pour l'interaction dipolaire } \langle \tilde{H}_D^{(0)} \rangle = -\frac{\gamma_1 \gamma_2 \mu_0 \hbar^2}{4\pi} D_{20}^{Lab} T_{20}^D,$$

$$\text{soit : } \langle \tilde{H}_D^{(0)} \rangle = -\frac{\gamma_1 \gamma_2 \mu_0 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} (3 \cos^2 \beta - 1) [I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+)] \quad (1-39).$$

Dans les systèmes hétéronucléaires ($\gamma_1 \neq \gamma_2$) ou homonucléaires ($\gamma_1 = \gamma_2$) pour lesquels les raies de résonance des diverses espèces ne se recouvrent pas quels que soient les cristallites observés (spins magnétiquement inéquivalents)^[10] ; l'expression (1-39) peut se réduire si on néglige les phénomènes de relaxation (approche statique). Les termes de flip-flop ($I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+$) responsables de la diffusion de spins peuvent être alors éliminés et l'Hamiltonien dipolaire "tronqué" s'écrit alors :

$$\langle \tilde{H}_D^{(0)} \rangle = -\frac{\gamma_1 \gamma_2 \mu_0 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} (3 \cos^2 \beta - 1) (I_{1z} I_{2z}) \quad (1-40).$$

En conséquence, sur un monocristal et pour chaque transition ($\Delta m_{I_1} = 1$ et $\Delta m_{I_2} = 0$), on observe un multiplet composé de $2I_2 + 1$ raies. Pour un échantillon de poudre on obtient les spectres de la figure n° 1-5.

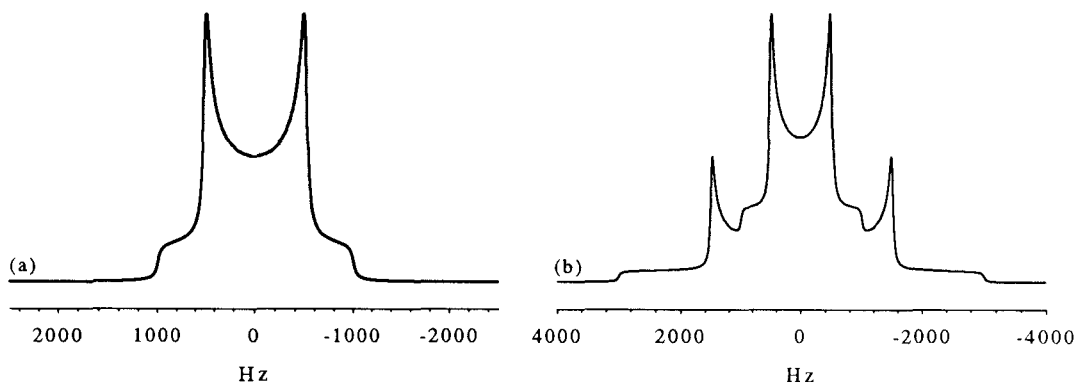


Figure 1-5 : (a) Interaction de 2 spins 1/2 (doublet de Pake)
(b) Interaction d'un spin 1/2 avec un spin 3/2 (4 singularités)

L'interaction quadrupolaire s'écrit au 1^{er} ordre :

$$\langle \tilde{H}_Q^{(0)} \rangle = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{20}^{Lab} \quad (1-41).$$

En exprimant V_{20}^{Lab} on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H}_Q^{(0)} \rangle^{Lab} &= \frac{h\nu_Q}{6} \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta_Q}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha \right) [3I_z^2 - I(I+1)] \\ &= \frac{h\bar{\nu}_Q}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] \end{aligned} \quad (1-42)$$

où $\bar{\nu}_Q = \frac{\nu_Q}{4} (3\cos^2\beta - 1 + \eta_Q \sin^2\beta \cos 2\alpha)$

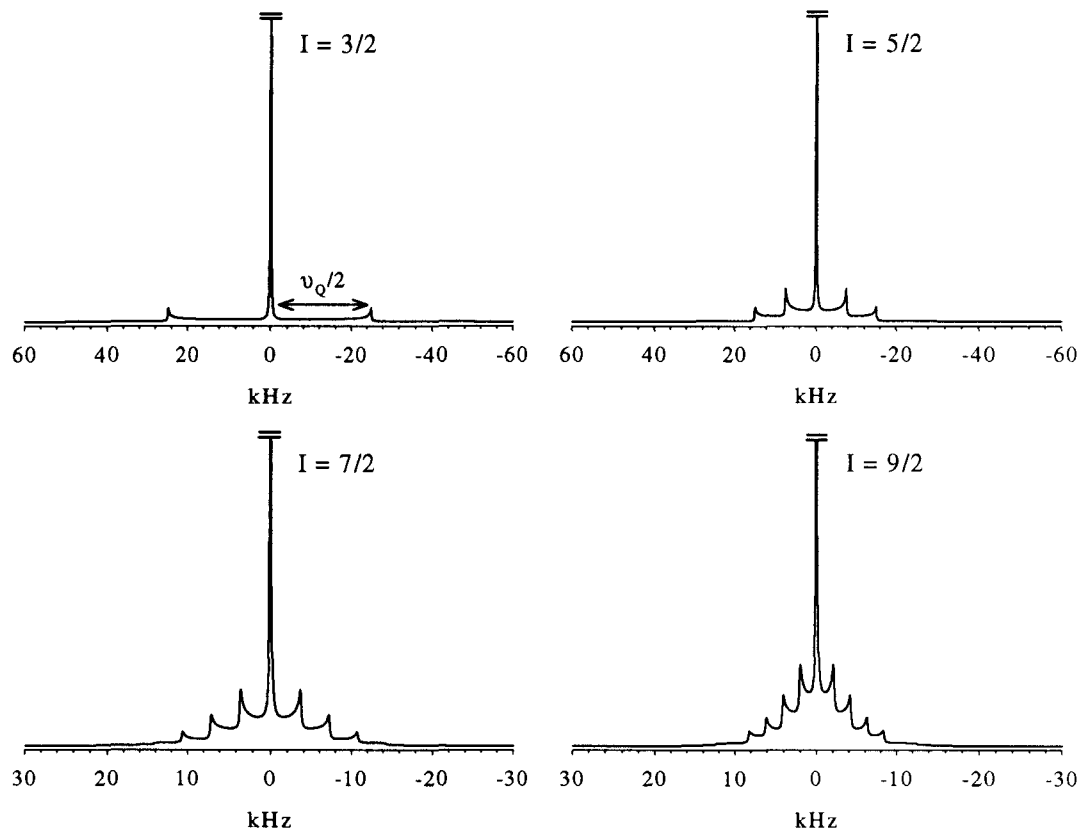


Figure 1-6 : Spectres de poudre pour une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre en fonction de la valeur de spin I ($C_Q = 100$ kHz, $\eta_Q = 0$)

Cette correction au 1^{er} ordre est indépendante de ν_0 . On observe 2I transitions et donc 2I raies de résonance pour un cristallite dont la fréquence pour la transition (m-1, m)

$$\text{est égale à : } \nu_Q^{(0)}(m-1, m) = \frac{\bar{\nu}_Q}{2}(1-2m) \quad (m = -I, \dots, I, \text{ par pas de } 1) \quad (1-43).$$

Le spectre de poudre est composé de la transition centrale ($m = 1/2$) très intense flanquée de (2I-1) transitions satellites (figure n° 1-6).

3.3.2. Correction au 2nd ordre

Il est important de noter que la fréquence de résonance de la transition centrale ($m = 1/2$) n'est pas modifiée au premier ordre. Pour calculer la fréquence qui correspond à cette transition, il faut pousser le calcul jusqu'au second ordre. En utilisant la relation (1-31b) on peut écrire l'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre dans le référentiel tournant :

$$\langle \tilde{H}_Q^{(1)} \rangle = -\frac{h}{\nu_0} \left(\frac{eQ}{4I(2I-1)h} \right)^2 [V_{2-1}^{Lab} V_{21}^{Lab} (4I^2 - 8I_z^2 - 1) + V_{2-2}^{Lab} V_{22}^{Lab} (2I^2 - 2I_z^2 - 1)] 2I_z \quad (1-44).$$

Les produits $V_{2-1}^{Lab} V_{21}^{Lab}$, $V_{2-2}^{Lab} V_{22}^{Lab}$ sont exprimés à partir des composantes du tenseur EFG dans le repère d'axes propres.

La correction de la transition centrale au second ordre est alors :

$$\nu_Q^{(1)} (\pm 1/2) = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} [I(I+1) - 3/4] f(\alpha, \beta, \eta_Q) \quad (1-45)$$

où f est un terme d'orientation fonction de α , β et η_Q . Comme cette fréquence est inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor, l'effet au second ordre se réduit lorsque l'on augmente le champ magnétique.

En plus d'un élargissement au second ordre de la transition centrale, le spectre de poudre correspondant n'apparaît pas au déplacement chimique isotrope. Le centre de gravité de cette transition est translaté du déplacement quadrupolaire induit ν_{qind} :

$$\nu_{qind} = -\frac{\nu_Q^2}{30\nu_0} (I(I+1) - 3/4) \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right) \quad (1-46).$$

L'équation (1-45) permet de calculer les formes de raies de la transition centrale pour un échantillon de poudre statique (figure n° 1-7)^[17].

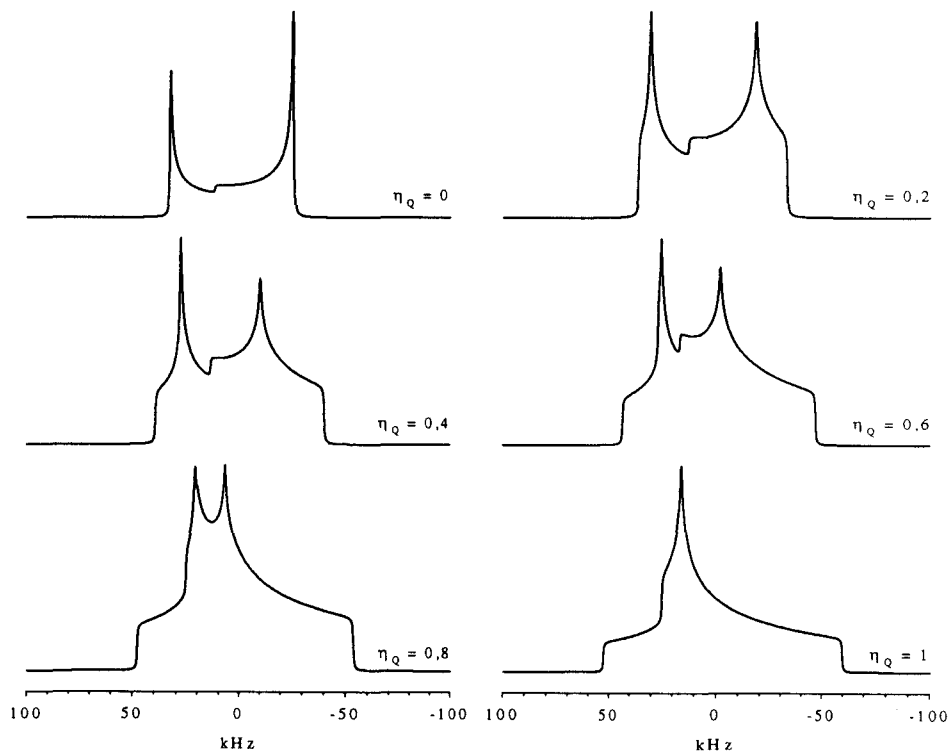


Figure 1-7 : Spectres de poudre de la transition centrale d'un spin 3/2 en fonction de η_Q à $\nu_0 = 20$ MHz pour $C_Q = 3$ MHz

4. MÉTHODES DE HAUTES RÉOLUTIONS DANS LES SOLIDES

En statique, les spectres de poudre sont souvent larges mais peuvent présenter des formes caractéristiques *via* les interactions subies par le noyau. Ces formes peuvent devenir très complexes lorsque plusieurs interactions existent simultanément ou lorsque plusieurs sites différents sont présents et donnent lieu à des recouvrements de leurs raies de résonance. Dans ce cas, un programme de simulation est nécessaire pour analyser et interpréter les spectres, c'est-à-dire extraire les paramètres caractéristiques des interactions, d'en séparer les effets respectifs et surtout de donner les concentrations relatives des diverses espèces.

Depuis quelques années, de nombreuses techniques de haute résolution dans les solides se sont développées pour tenter d'appréhender plus finement l'environnement chimique du noyau (existence de différents sites, couplage entre atomes ...). Ces méthodes sont basées sur l'annulation de la partie anisotrope de l'Hamiltonien grâce au moyennage, soit de sa partie spatiale, soit de celle des opérateurs de spin.

Le moyennage de la partie spatiale des Hamiltoniens au niveau moléculaire (mouvement brownien ou réorientation moléculaire isotrope ...) est un phénomène rare dans les solides. On utilise alors des mouvements macroscopiques. La rotation d'un échantillon autour d'un axe placé à $54,7^\circ$ par rapport à \vec{B}_0 élimine les interactions au premier ordre si la vitesse de rotation ν_r est plus grande que ces interactions. Dans le cas contraire, il y a apparition de bandes de rotation espacées tous les ν_r . C'est la rotation à l'angle magique ou MAS^[19, 20] (figure n° 1-8).

Pour éliminer les effets au second ordre de l'interaction quadrupolaire, nous avons recours à des rotations par rapport à plusieurs axes : la Double Rotation (DOR)^[21, 22] (figure n° 1-8) ou le DAS (Dynamic Angle Spinning)^[23].

De nombreux articles traitent de la forme des raies de résonance en fonction des interactions présentes et de la technique utilisée. En effet, l'extraction des paramètres caractéristiques des interactions, ainsi que de leurs orientations relatives, permet dans certains cas, de remonter au niveau structural du matériau étudié^[24, 25, 26].

Une autre méthode consiste à moyennner l'espace des opérateurs de spin à l'aide d'un cycle d'impulsions radiofréquences qui manipulent les opérateurs de spin. C'est ainsi que de nombreuses séquences d'impulsions ont vu le jour dans le but de réduire la contribution dipolaire homonucléaire à la largeur de raies sur des spectres en proton (WAHUA-4, MREV-8, BR-24)^[14].

En combinant les deux types de moyennages : de la partie spatiale et des opérateurs de spins, on peut encore améliorer la résolution des spectres. C'est ainsi que cela est utilisé pour les spins "dipolaires" ($I = 1/2$), en RMN du proton surtout grâce à la technique CRAMPS^[27]. Plus récemment, Frydman *et al.*^[28], en combinant la rotation à l'angle magique et une séquence d'impulsions adaptée, ont montré qu'il est possible, pour des solides, d'obtenir des spectres haute résolution en 2 dimensions en éliminant l'interaction quadrupolaire au second ordre. C'est la méthode MQMAS. Cette méthode prometteuse a été fortement améliorée par l'usage de nouvelles séquences d'impulsions^[29, 30, 31] qui augmentent notamment l'efficacité du signal tout en diminuant les distorsions de phase. Cette méthode MQMAS est, de plus, en grande partie à l'origine du sujet de cette thèse sur les échos quadrupolaires.

Toutes ces techniques utilisant des rotors (MAS, VAS, MQMAS, DOR, DAS, CRAMPS) souffrent de la limitation imposée par les vitesses des rotors ($< 35\text{kHz}$). Celles-ci impliquent beaucoup de bandes de rotation lorsque l'interaction quadrupolaire est trop importante. Dans les échantillons de poudre, lorsque l'on observe une large distribution des fréquences de résonance quadrupolaire, la technique de l'écho à deux impulsions est alors la méthode la plus utilisée pour enregistrer ce genre de spectres.

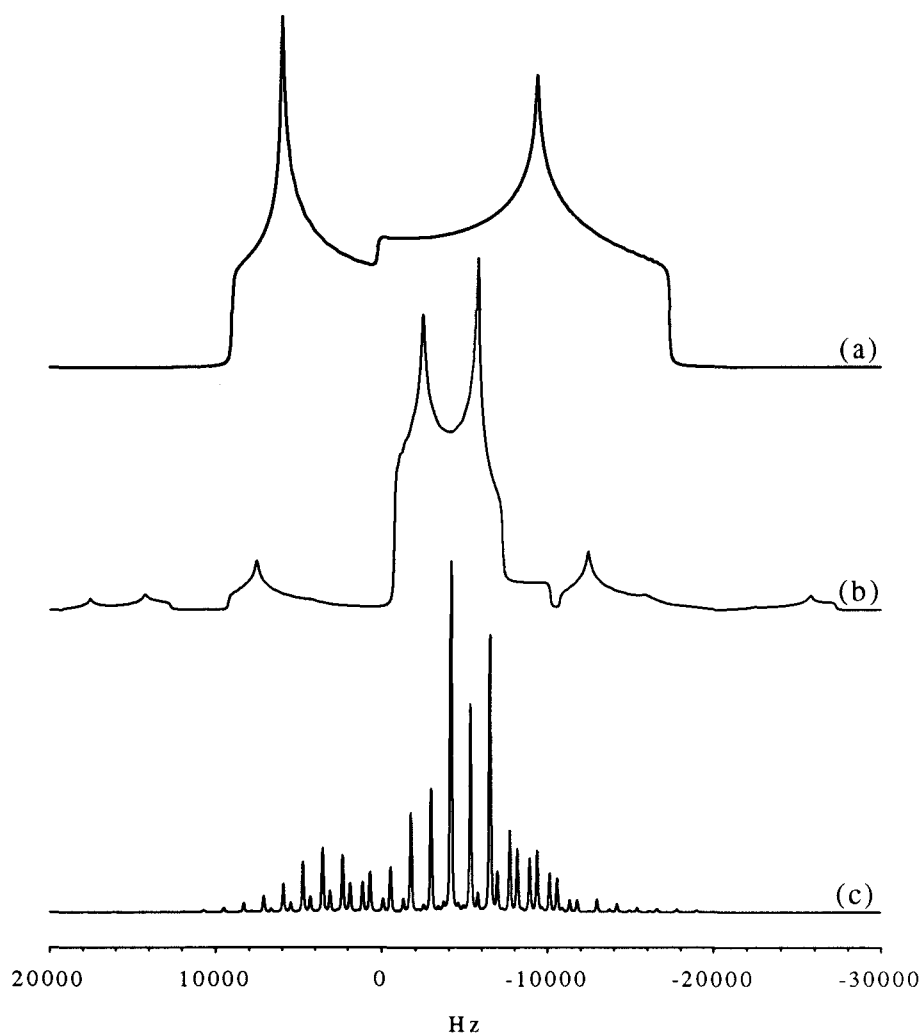


Figure 1-8 : Spectres de poudre d'un spin $3/2$ ($C_Q = 2\text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,3$) à 25 MHz pour différents types d'expériences :
 (a) **Statique**, (b) **MAS** ($\nu_r = 10\text{ kHz}$) et (c) **DOR** ($\nu_e = 1200\text{ Hz}$ et $\nu_i = 5250\text{ Hz}$)

ANNEXE 1

q	q'				
	2	1	0	-1	-2
2	$\left(\frac{(1 + \cos \beta)^2}{4}\right) e^{-2i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1 + \cos \beta}{4} \sin \beta\right) e^{-i(2\alpha+\gamma)}$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin^2 \beta\right) e^{-2i\alpha}$	$-\left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{i(-2\alpha+\gamma)}$	$\left(\frac{(1 - \cos \beta)^2}{4}\right) e^{-2i(\alpha-\gamma)}$
1	$\left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{-i(\alpha+2\gamma)}$	$\left(\cos^2 \beta - \frac{1 - \cos \beta}{2}\right) e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin(2\beta)\right) e^{-i\alpha}$	$\left(-\cos^2 \beta + \frac{1 + \cos \beta}{2}\right) e^{i(-\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{-i(\alpha-2\gamma)}$
0	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin^2 \beta\right) e^{-2i\gamma}$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin(2\beta)\right) e^{-i\gamma}$	$\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$	$-\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin(2\beta)\right) e^{i\gamma}$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin^2 \beta\right) e^{2i\gamma}$
-1	$\left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{i(\alpha-2\gamma)}$	$\left(-\cos^2 \beta + \frac{1 + \cos \beta}{2}\right) e^{i(\alpha-\gamma)}$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin(2\beta)\right) e^{i\alpha}$	$\left(\cos^2 \beta - \frac{1 - \cos \beta}{2}\right) e^{i(\alpha+\gamma)}$	$-\left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{i(\alpha+2\gamma)}$
-2	$\left(\frac{(1 - \cos \beta)^2}{4}\right) e^{2i(\alpha-\gamma)}$	$\left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{i(2\alpha-\gamma)}$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{8} \sin^2 \beta\right) e^{2i\alpha}$	$\left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta\right) e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left(\frac{(1 + \cos \beta)^2}{4}\right) e^{2i(\alpha+\gamma)}$

Tableau 1-1 : Les matrices de Wigner d'ordre 2 : $D_{qq'}^2(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha q} d_{qq'}^2(\beta) e^{-i\gamma q'}$

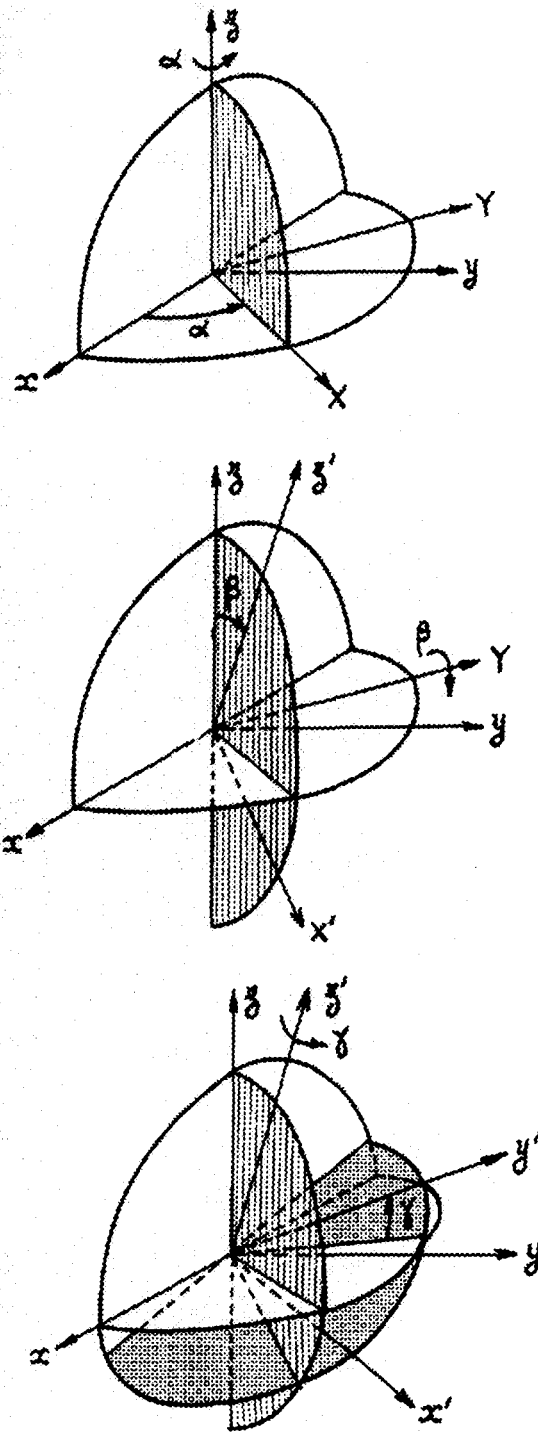


Figure 1-9 : Définition des angles d'Euler α, β, γ

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.I. Rabi, J.M.B. Kellog and J.R. Zacharias, *Phys. Rev.*, **53**, 318 (1938).
- [2] F. Block, W.W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69**, 680 (1946).
- [3] E.M. Purcell, H. Torrey and R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- [4] F. Block, *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1960).
- [5] R.R. Ernst, *Adv. Magn. Reson.*, **2**, 1 (1966).
- [6] M. Mehring, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer Verlag (1976).
- [7] A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum mechanics*, University Press (1957).
- [8] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, J. Wiley, New York (1957).
- [9] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids Selective Averaging*, Academic Press (1976).
- [10] A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press Oxford (1961).
- [11] W.E. Lamb, *Phys. Rev.*, **60**, 817 (1941).
- [12] N.F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78(6)**, 699 (1950).
- [13] M.H. Cohen and F. Reif, *Solid States Physics*, **5**, 321 (1957).
- [14] B.C. Gerstein and C.R. Dybowski, *Transients Techniques en NMR of Solids*, Academic Press (1985).
- [15] U. Haeberlen and J.S Waugh, *Phys. Rev.*, **175(2)**, 453 (1968).
- [16] W. Magnus, *Commun. Pure and Appli. Math.*, **7**, 649 (1954).
- [17] D.W. Alderman, M.S. Solum and D.M. Grant, *J. Chem. Phys.*, **84(7)**, 3717 (1986).
- [18] K. Narita, J. Umeda and H. Kasumoto, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2719, (1966).
- [19] E.R. Andrew, A. Bradbury and R.G. Eades, *Nature*, **82**, 1659 (1958).

- [20] I.J. Lowe, Phys. Rev. Lett., **2**, 285 (1959).
- [21] A. Llor and J. Virlet, Chem. Phys. Lett., **152(2)**, 248 (1988).
- [22] A. Samoson, E. Lippmaa and A. Pines, Mol. Phys., **65(4)**, 1013 (1988).
- [23] K.J. Muller, B.Q. Sun, G.C. Chingas, J.W. Zwanziger, T. Terao and A. Pines, J. Magn. Reson., **86**, 470 (1990).
- [24] P.J. Chu and B.C. Gerstein, J. Chem. Phys, **91(4)**, 2081 (1989).
- [25] P.W. France, J. Magn. Reson., **92**, 30 (1991)
- [26] J. Skibsted, N. Chr. Nielsen, H. Bildsøe and H.J. Jakobsen, Chem. Phys. Lett., **188(5, 6)**, 405 (1992).
- [27] J.S. Waugh, L.M. Huber and U. Haeberlen, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
- [28] L. Frydman and J.S. Harwood, J. Am. Chem. Soc., **117**, 5367 (1995).
- [29] C. Fernandez and J.P. Amoureux, Solid State NMR, **5**, 315 (1996).
- [30] D. Massiot, J. Magn. Reson., **A122**, 240 (1996).
- [31] J.P. Amoureux, C. Fernandez and S. Steuernagel, J Magn. Reson. , **A123**, 116 (1996).

CHAPITRE 2

Les Echos Quadrupolaires

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	45
1. OUTILS MATHÉMATIQUES	46
1.1. Opérateur et matrice densité.....	46
1.2. Eléments de la matrice.....	48
1.3. Spin fictif	49
2. IRRADIATION DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES	53
2.1. Cas d'un spin 3/2.....	54
2.2. Cas Général.....	60
3. PROBLÈMES EXPÉRIMENTAUX.....	62
3.1. Inhomogénéité des champs magnétiques.....	63
3.2. Facteur de qualité de la bobine	64
3.3. Erreur de forme et de phase de l'impulsion RF.....	64
3.4. Le temps mort.....	65
4. DESCRIPTION DES SÉQUENCES D'ÉCHOS.....	66
4.1. Modèle vectoriel	66
4.2. Historique des travaux effectués.....	68
4.3. Problématique	72
4.4. Description du programme de simulation : PULSAR.....	74
5. SIGNAUX ET POSITIONS DES ÉCHOS	85
5.1. Théorie	85
5.2. Positions temporelles.....	93
CONCLUSION	101
BIBLIOGRAPHIE.....	102

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous définissons les différents outils mathématiques nécessaires à l'étude d'un système de spins, lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs impulsions radiofréquence. Cela permet de calculer, pour un échantillon de poudre, l'intensité du signal et la forme de raie observées après plusieurs impulsions radiofréquences en fonction de leurs spécifications.

Après avoir mis en lumière certains problèmes expérimentaux liés à la mesure d'un signal RMN, la séquence des échos quadrupolaires est décrite en fonction de son utilité et de ses implications par rapport aux paramètres qui composent cette séquence, à savoir : - champ radiofréquence appliqué - cycle de phase - offset d'irradiation - délai entre les impulsions et longueurs de ces dernières -.

Finalement, nous montrons qu'un programme de simulation est nécessaire pour la compréhension et le calcul de l'intensité des échos quadrupolaires, car aucun calcul analytique n'est possible lorsque l'on tient compte de l'interaction quadrupolaire au second ordre, en particulier pour des valeurs de spin I élevées.

Grâce à ce programme de simulation (PULSAR), nous recherchons les meilleures conditions expérimentales dans le but d'enregistrer un écho qui soit le moins déformé possible avec le signal maximum. En effet, à partir de la forme de raie, les différents paramètres des interactions présentes peuvent être extraits et fournir des informations sur l'environnement et la symétrie du noyau étudié.

1. OUTILS MATHÉMATIQUES

1.1. Opérateur et matrice densité

1.1.1. Généralités

La description d'un système de spins est facilitée par l'utilisation de l'opérateur densité $\rho(t) = \overline{|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|}$. Celui-ci est défini à partir de la moyenne statistique des projecteurs formés par les vecteurs d'état ψ du système dont l'évolution temporelle est régie par l'équation de Schrödinger.

La dépendance temporelle de l'opérateur densité est donnée par l'équation de

$$\text{Liouville-Von Neumann : } \frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)] \quad (2-1)$$

où $H(t)$ est l'Hamiltonien total du système.

Cette équation différentielle admet pour solution : $\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t)$ (2-2)

avec $U(t) = Te^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'}$ l'opérateur d'évolution (voir Chapitre 1, §3). L'état du système, à un instant t , est connu à partir de sa forme initiale à $t = 0$. Pour un système conservatif, l'Hamiltonien est indépendant du temps et l'opérateur d'évolution s'écrit sous la forme :

$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Ht}$. La connaissance de l'opérateur densité permet de déterminer les populations et les valeurs moyennes de toute observable A par $\langle A \rangle = Tr(A\rho(t))$. Cette relation est utile pour calculer la réponse temporelle ou FID du système de spins.

1.1.2. Opérateur densité à l'équilibre

A l'équilibre thermique, les niveaux d'énergie des spins se répartissent selon la distribution statistique de Boltzmann.

$$\text{L'opérateur densité à l'équilibre noté } \rho(0) \text{ s'écrit : } \rho(0) = \frac{1}{Z} e^{-H/kT} \quad (2-3)$$

où $Z = \text{Tr}(e^{-H/kT})$ est la fonction de partition du système, k la constante de Boltzmann et H l'Hamiltonien total du système.

Les énergies impliquées en RMN correspondent à des températures inférieures à 100 mK. Dans l'approximation des hautes températures ($H \ll kT$), on peut donc remplacer l'exponentielle par son développement de Taylor au premier ordre :

$$\rho(0) \approx \frac{1}{\text{Tr}(Id)} \left(Id - \frac{H}{kT} \right) \quad (2-4).$$

Lorsque le champ magnétique statique est suffisant, le terme principal de H correspond à l'énergie Zeeman ($H \approx -\hbar\omega_0 I_z$) qui va définir la distribution en énergie des populations. Ceci donne, en considérant un seul spin I :

$$\rho(0) \approx \frac{1}{2I+1} \left(Id + \frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z \right) \propto I_z \quad \text{où } 2I+1 \text{ est le nombre d'états} \quad (2-5).$$

Le premier terme (Id) n'a aucune influence en RMN et, à l'équilibre, l'opérateur densité est donc proportionnel à I_z , c'est-à-dire que les spins sont statistiquement alignés suivant OZ (le long de \vec{B}_0) et la population de chaque niveau est m_z la valeur propre de I_z .

1.2. Eléments de la matrice^[1]

La matrice densité, qui est hermitique, décrit complètement l'état du système à chaque instant. Pour un noyau isolé de spin I , celle-ci est composée de $(2I+1)^2$ éléments (l, m) appelés "cohérences". Les éléments (l, m) de la matrice densité ont une signification particulière.

A l'équilibre et en exprimant la matrice densité sur une base propre qui diagonalise l'Hamiltonien présent à cet équilibre thermodynamique, seuls les éléments diagonaux ($l = m$) sont non nuls car la matrice densité est alors proportionnelle à I_z . Ces éléments correspondent à la probabilité de trouver le système dans l'état $|l\rangle$ ($l = -I, \dots, I$). Pour un spin non couplé, l'ensemble de ces éléments diagonaux représentent les populations à l'équilibre ou les cohérences à "zéro quanta".

Les éléments non diagonaux ($l \neq m$) indiquent des cohérences entre les états $|l\rangle$ et $|m\rangle$. On parle alors de cohérence à $p = (l - m)$ quanta.

Il existe $(4I+1)$ niveaux de quanta variant de $-2I$ à $2I$ par pas de 1. Il est important de noter que seules les transitions "simple quanta" ($p = \pm 1$) sont observables en RMN. La détection synchrone, en phase et en quadrature, sélectionne soit $p = +1$ ou -1 . Par convention, on enregistre le signal complexe des éléments proportionnels à I^- ; c'est-à-dire $p = -1$. Les cohérences à multi-quanta sont aussi observables, mais indirectement. Il faut d'abord les convertir en simple quanta afin de les détecter.

De façon générale, lorsqu'on envoie une impulsion radiofréquence, on "éclate" certaines des cohérences sur d'autres cohérences. Il s'agit d'un transfert de cohérences.

1.3. Spin fictif

Pour calculer la réponse temporelle d'un système de spins soumis à une impulsion radiofréquence, il est impératif de connaître l'évolution de $\rho(t)$ pendant cette impulsion.

Au moins deux approches différentes peuvent être adoptées. La première utilise le concept des opérateurs multipolaires^[2, 3, 4] et la seconde est basée sur le formalisme du spin fictif 1/2^[5, 6]. Cette dernière sera employée par la suite, car elle est plus adaptée aux calculs dans le cas d'une irradiation sélective et elle permet de mettre en évidence les différentes transitions entre les niveaux $|r\rangle$ et $|c\rangle$ (transitions multi-quanta).

Pour traiter ce problème, l'opérateur densité doit être exprimé en fonction d'observables décrivant le système.

Ainsi, pour un système de spins à $2I+1$ états, on doit construire une base orthonormée de $(2I+1)^2-1$ opérateurs de spin fictif 1/2 de traces nulles et linéairement indépendants. La matrice densité pourra s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de ces $(2I+1)^2-1$ opérateurs de spin fictif A_n et de la matrice identité :

$$\rho(t) = \sum_{n=1}^{(2I+1)^2-1} \alpha_n(t) A_n + \alpha_0 Id \quad (2-6)$$

les coefficients $\alpha_n(t)$ sont déterminés en résolvant l'équation de Liouville.

On numérote de nouvelle façon les valeurs propres m_z (variant de $-I$ à I par pas de 1) de I_z par $|r\rangle = |I - m_z + 1\rangle = 1, \dots, 2I+1$ (figures n° 2-1 et 2-2).

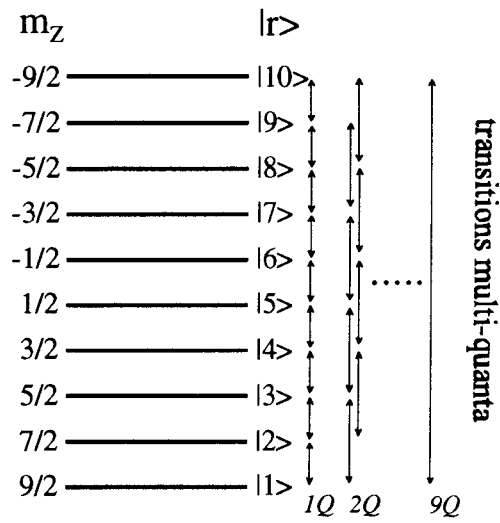


Figure 2-1 : Niveaux d'énergie d'un spin 9/2 et transitions multi-quanta

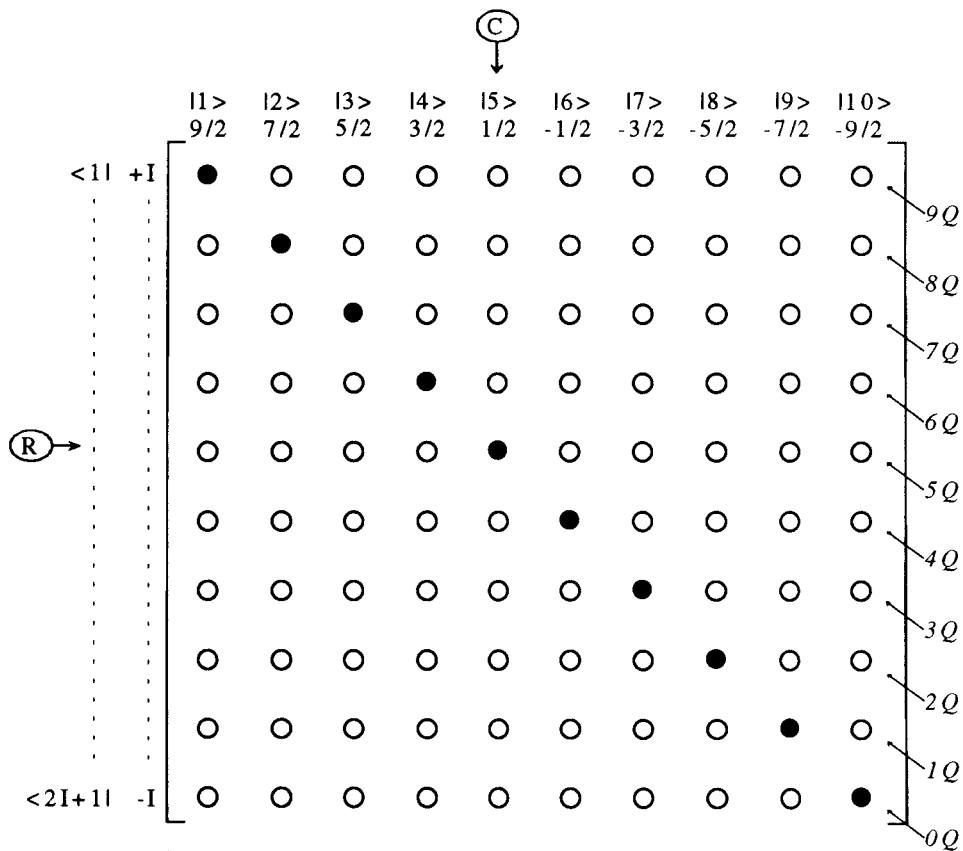


Figure 2-2 : Matrice densité d'un spin 9/2

Les principales propriétés de ces opérateurs sont rappelées maintenant.

Pour chaque transition $|r\rangle, |c\rangle$, on définit les trois opérateurs suivants :

$$\begin{aligned} \langle k | I_x^{rc} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{kr} \delta_{jc} + \delta_{kc} \delta_{jr}) = \langle k | I_x^{cr} | j \rangle \\ \langle k | I_y^{rc} | j \rangle &= \frac{i}{2} (\delta_{kr} \delta_{jc} - \delta_{kc} \delta_{jr}) = -\langle k | I_y^{cr} | j \rangle \\ \langle k | I_z^{rc} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{kr} \delta_{jr} - \delta_{kc} \delta_{jc}) = -\langle k | I_z^{cr} | j \rangle. \end{aligned} \quad (2-7a)$$

Pour une transition donnée ($|r\rangle, |c\rangle$) les trois opérateurs associés vérifient les relations habituelles de commutation :

$$[I_\alpha^{rc}, I_\beta^{rc}] = i I_\gamma^{rc} \text{ où } (\alpha, \beta, \gamma) \text{ est une permutation cyclique de } (x, y, z) \quad (2-7b).$$

Pour deux transitions ayant un état propre commun, nous avons les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [I_x^{rc}, I_x^{ct}] &= \frac{i}{2} I_y^{rc} = [I_y^{rc}, I_y^{ct}], \quad [I_x^{rc}, I_z^{ct}] = \mp \frac{i}{2} I_x^{rc} \\ \text{et } [I_z^{rc}, I_z^{ct}] &= 0 \end{aligned} \quad (2-7c).$$

Par contre tous les opérateurs n'ayant pas d'état commun commutent entre eux :

$$[I_\alpha^{rc}, I_\beta^{tr}] = 0 \text{ avec } (\alpha, \beta) = (x, y, z) \quad (2-7d).$$

Il existe une relation de linéarité entre les opérateurs $I_z^{ij} : I_z^{rc} + I_z^{ct} + I_z^{tr} = 0 \quad (2-7e).$

Les opérateurs I_x , I_y , I_z sont définis par :

$$\begin{aligned}
 I_{x,y} &= \sum_{r=1}^{2I} \sqrt{C^{r,r+1}} I_{x,y}^{r,r+1} \\
 I_z &= \sum_{r=1}^{2I} C^{r,r+1} I_z^{r,r+1}
 \end{aligned}
 \tag{2-7f}$$

avec $C^{r,r+1} = I(I+1) - m_r m_{r+1}$, où $(m_r = I - r + 1)$ et $(m_{r+1} = I - r)$ sont les nombres magnétiques des états $|r\rangle$ et $|r+1\rangle$.

Enfin, si trois observables P , Q , R vérifient entre elles les relations de commutation suivantes : $i[P, Q] = nR$ et $i[R, Q] = -nP$, sous l'action de l'Hamiltonien θQ on a :

$$\begin{aligned}
 e^{-i\theta Q} P e^{i\theta Q} &= P \cos(n\theta) + R \sin(n\theta) \\
 e^{-i\theta Q} R e^{i\theta Q} &= R \cos(n\theta) - P \sin(n\theta)
 \end{aligned}
 \tag{2-8}.$$

Ces relations sont très pratiques lorsqu'il s'agit de calculer l'opérateur d'évolution dans le référentiel tournant.

2. IRRADIATION DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES

Après une impulsion courte et intense fournie par un spectromètre sans temps mort, la valeur initiale du FID et la surface du spectre sont proportionnelles au nombre de noyaux qui résonnent dans l'échantillon. En utilisant un échantillon de référence contenant un nombre connu de noyaux, il est possible de mesurer le nombre réel de noyaux présents dans l'échantillon de façon absolue. La RMN est une méthode quantitative, à condition d'être bien utilisée.

Cependant, en RMN des solides, la grandeur des interactions dépend fortement du cristallite considéré. Elle peut, de plus, varier pendant l'irradiation si l'échantillon est en rotation. Dans le cas des noyaux quadrupolaires, l'intensité et la forme du spectre dépendent de la longueur de l'impulsion mais aussi du rapport ω_Q / ω_1 ^[7].

Dans un échantillon où les noyaux sont soumis à des environnements physico-chimiques différents, c'est-à-dire à des gradients de champs électriques d'amplitudes très variables, l'excitation peut être à la fois sélective et non sélective. Il devient alors difficile de comparer l'intensité d'échantillons contenant des valeurs de ω_Q très différentes. En effet, chaque cristallite ne sera pas excité de la même façon et le spectre sera déformé. Ainsi, la longueur de l'impulsion devient un paramètre critique pour les mesures quantitatives, mais parfois elle peut être exploitée pour déterminer les propriétés quadrupolaires (expériences de nutation).

Il est bien établi que l'analyse quantitative nécessite un choix de la valeur de ω_1 . Deux cas extrêmes sont à distinguer :

- l'excitation non sélective ou "hard pulse" : $\omega_Q \ll \omega_1$
dans ce cas toutes les transitions sont excitées simultanément ;
- l'excitation sélective ou "soft pulse" : $\omega_Q \gg \omega_1$
à la résonance, seule la transition centrale est excitée.

Les autres cas sont des cas intermédiaires.

Dans cette partie, l'intensité du signal dans des poudres statiques est analysée en tenant compte des effets quadrupolaires au premier ordre. Le but est d'effectuer sur un spin 3/2 une mesure quantitative des concentrations des différentes espèces après une impulsion RF.

2.1. Cas d'un spin 3/2^[8, 9]

Une mesure de RMN s'effectue en deux étapes : une période d'évolution et une période de détection. Avant l'étape d'évolution, les spins sont alignés à l'équilibre suivant \vec{B}_0 . Au cours de la phase d'évolution, les spins sont excités par un champ RF d'amplitude ω_1 et de durée t_1 appliqué le long de $-X$ ($H_{RF} = \omega_1 I_x$) (figure n° 2-3).

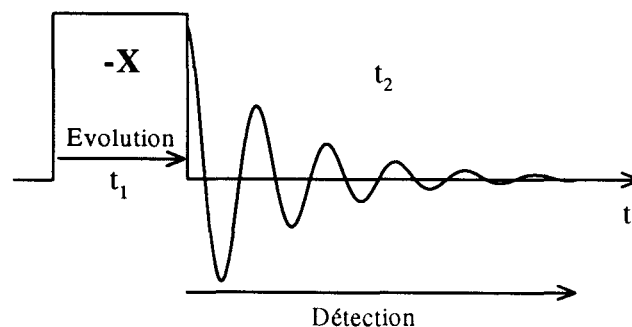


Figure 2-3 : Séquence d'impulsion ("one pulse")

L'hypothèse suivante est utilisée : $H_Q^{(1)}$ et $H_{RF} \gg H_Q^{(2)}$, ce qui permet de négliger l'interaction quadrupolaire au second ordre ($H_Q^{(2)}$).

Pour un cristallite particulier, l'opérateur densité à la fin de l'impulsion peut s'écrire :

$$\rho(t_1) = e^{-i(\omega_1 I_x + H_Q^{(1)})t_1} \rho(0) e^{i(\omega_1 I_x + H_Q^{(1)})t_1} \quad (2-9)$$

$$\text{où } H_Q^{(1)} = \frac{\bar{\omega}_Q}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (2-10)$$

$$\text{avec } \bar{\omega}_Q = \frac{3e^2 q Q}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos 2\alpha) \quad (2-11)$$

et $\rho(0) = I_z$ est l'opérateur densité à l'équilibre.

Durant la détection du signal pendant t_2 , le système de spin est soumis uniquement à l'interaction quadrupolaire, ce qui permet d'écrire :

$$\rho(t_1, t_2) = e^{-iH_Q^{(1)}t_2} \rho(t_1) e^{iH_Q^{(1)}t_2} \quad (2-12).$$

$\rho(t_1, t_2)$ autorise le calcul du signal de précession libre en fonction de (t_1, t_2) . La forme de raie est obtenue par transformée de Fourier en t_2 . $\rho(t_1, t_2 = 0) = \rho(t_1)$ est l'intensité du signal après l'impulsion RF.

Les calculs sont assez simples si l'on arrive à diagonaliser l'Hamiltonien total H_1 , c'est-à-dire la matrice suivante :

$$H_1 = H_2^{(1)} + \omega_1 I_x = \begin{pmatrix} \bar{\omega}_2 & \sqrt{3}\omega_1/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\omega_1/2 & -\bar{\omega}_2 & \omega_1 & 0 \\ 0 & \omega_1 & -\bar{\omega}_2 & \sqrt{3}\omega_1/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\omega_1/2 & \bar{\omega}_2 \end{pmatrix} \quad (2-13),$$

en termes d'opérateurs de spins fictifs, H_1 s'écrit :

$$H_1 = \omega_1 (2I_x^{23} + \sqrt{3}(I_x^{12} + I_x^{34})) + 2\bar{\omega}_2 (I_z^{12} - I_z^{34}) \quad (2-14).$$

La matrice unitaire de passage T , dans la base où l'Hamiltonien H_1 s'exprime sous sa forme diagonale H_1' , a été déterminée par A. Wokaun *et al* [5]:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos\theta_1 & -\sin\theta_1 & \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 \\ \sin\theta_1 & \cos\theta_1 & \sin\theta_2 & \cos\theta_2 \\ \sin\theta_1 & \cos\theta_1 & -\sin\theta_2 & -\cos\theta_2 \\ \cos\theta_1 & -\sin\theta_1 & -\cos\theta_2 & \sin\theta_2 \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

$$= e^{i\frac{\pi}{2}(I_y^{14} - I_y^{23})} e^{2i\theta_1 I_y^{13}} e^{2i\theta_2 I_y^{24}}$$

$$\text{avec } \tan 2\theta_1 = \frac{\sqrt{3}\omega_1}{2\bar{\omega}_2 - \omega_1} \text{ et } \tan 2\theta_2 = \frac{\sqrt{3}\omega_1}{2\bar{\omega}_2 + \omega_1}.$$

$$\text{Il vient : } H_1' = T^+ H_1 T = \omega_1 (I_z^{12} + I_z^{34}) + \omega_{13} I_z^{13} + \omega_{24} I_z^{24} \quad (2-16)$$

$$\text{avec } \omega_{13} = \sqrt{3\omega_1^2 + (\omega_1 - 2\bar{\omega}_2)^2} \text{ et } \omega_{24} = \sqrt{3\omega_1^2 + (\omega_1 + 2\bar{\omega}_2)^2}.$$

A la fin de la première impulsion, la matrice densité pour un spin 3/2 est [8]:

$$\rho(t_1) = \frac{1}{2} \xi M K \quad (2-17),$$

$$\frac{1}{2} (\cos \theta^+, \cos \theta^-, -\sin \theta^+, -\sin \theta^-) \begin{pmatrix} A & A & D & -D & B & -B & F & -F \\ H & -H & E & E & C & C & G & G \\ -B & -B & -F & F & A & -A & D & -D \\ -C & C & -G & -G & H & H & E & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{14} \cos \omega_{14} t_1 \\ C_{23} \cos \omega_{23} t_1 \\ C_{23} \sin \omega_{23} t_1 \\ -C_{14} \sin \omega_{14} t_1 \\ S_{34} \cos \omega_{34} t_1 \\ -S_{12} \cos \omega_{12} t_1 \\ -S_{12} \sin \omega_{12} t_1 \\ -S_{34} \sin \omega_{34} t_1 \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} A = I_z^{14} - I_z^{23}; H = I_z^{14} + I_z^{23} \\ B = I_x^{34} - I_x^{12}; G = I_y^{34} + I_y^{12} \\ C = I_x^{13} - I_x^{24}; F = I_y^{13} + I_y^{24} \\ D = I_y^{23} - I_y^{14}; E = I_y^{23} + I_y^{14} \end{array} \right. ; \left. \begin{array}{l} \omega_{12} = \omega_1 + \frac{1}{2}(\omega_{13} - \omega_{24}) \\ \omega_{23} = -\omega_1 + \frac{1}{2}(\omega_{13} + \omega_{24}) \\ \omega_{14} = \omega_1 + \frac{1}{2}(\omega_{13} + \omega_{24}) \\ \omega_{34} = \omega_1 - \frac{1}{2}(\omega_{13} - \omega_{24}) \end{array} \right\}$$

$$\text{et } \left\{ \begin{array}{l} C_{14} = \cos \theta^+ \pm 2 \cos \theta^- \\ S_{12} = \sin \theta^+ \mp 2 \sin \theta^- \end{array} \right. \quad \text{où } \theta^\pm = \theta_1 \pm \theta_2$$

$\rho(t_1)$ peut s'écrire comme la somme d'une combinaison linéaire de 12 opérateurs de spins fictifs 1/2.

Le signal observé, suivant un axe Op' pour une transition $(m-1, m)$, est donné par la

$$\text{relation suivante : } S_{p'}^{m-1,m} = \frac{3\sqrt{I(I+1) - m(m-1)}}{2I(I+1)(2I+1)} \text{Tr}(I_{p'}^{m-1,m} \rho(t)) \quad (2-18).$$

Ainsi, le signal de la transition centrale ($m = 1/2$) est :

$$S_y^{23}(t_1) = \frac{1}{10} [C_{23} (\cos \theta^+ + \cos \theta^-) \sin \omega_{23} t_1 + C_{14} (\cos \theta^+ - \cos \theta^-) \sin \omega_{14} t_1 \\ + S_{12} (\sin \theta^+ + \sin \theta^-) \sin \omega_{12} t_1 + S_{34} (\sin \theta^+ - \sin \theta^-) \sin \omega_{34} t_1] \quad (2-19).$$

Cette relation, qui est calculée pour un cristallite défini, est valable quel que soit le rapport $\frac{\bar{\nu}_Q}{\nu_1}$ tant que $\|H_Q^{(2)}\| \ll \|H_{RF}\|$. L'évolution du module de S_y^{23} (normalisée à 1 pour un liquide), en fonction de la longueur de l'impulsion t_1 , est représentée, avec une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre (figure n° 2-4) et au 2nd ordre (figure n° 2-5), pour plusieurs valeurs de cristallites ($\bar{\nu}_Q$) et pour une moyenne de poudre.

L'intensité de la transition centrale diminue lorsque $\bar{\nu}_Q$ augmente alors que la précession de la magnétisation semble plus rapide.

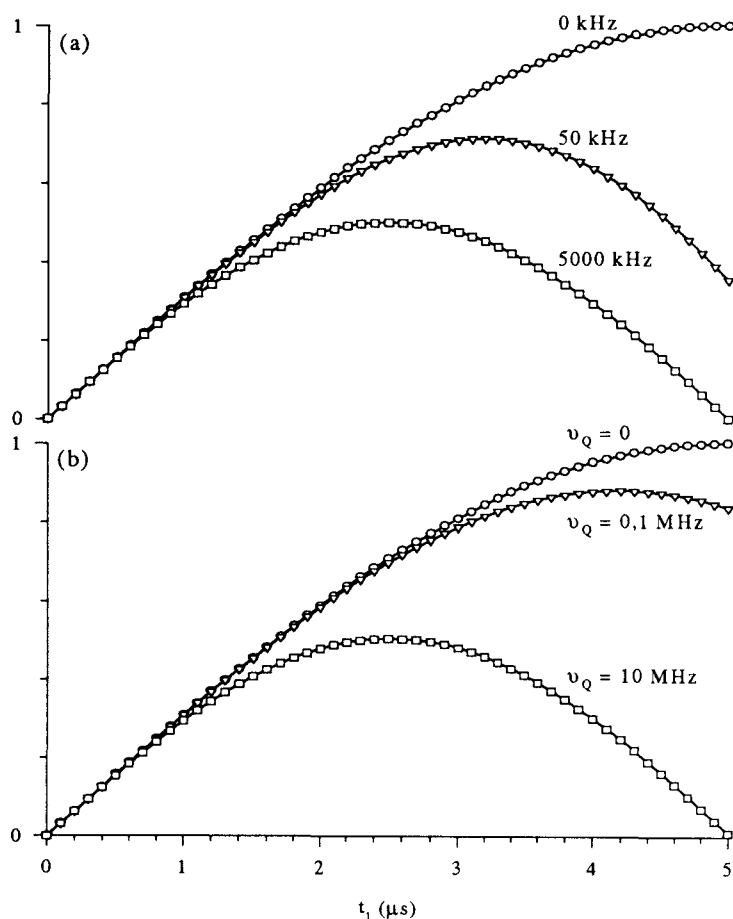


Figure 2-4 : Intensité du module de la transition centrale d'un spin 3/2 en fonction de t_1 pour $\nu_1 = 50$ kHz en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au premier ordre uniquement. (a) pour un cristallite, $\bar{\nu}_Q = \nu_Q / 2$ est le paramètre de calcul ; (b) pour une poudre, $\nu_Q = C_Q / 2$

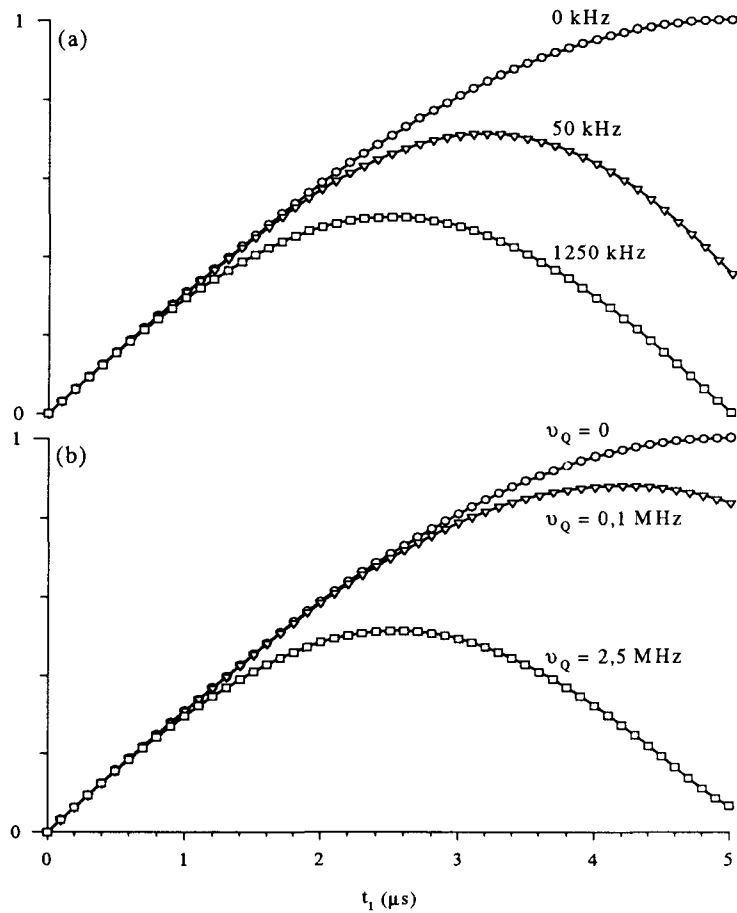


Figure 2-5 : Intensité du module de la transition centrale d'un spin $3/2$ en fonction de t_1 pour $\nu_1 = 50$ kHz en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au second ordre ($\nu_0 = 100$ MHz). (a) pour un cristallite, $\bar{\nu}_Q = \nu_Q / 2$ est le paramètre de calcul ; (b) pour une poudre $\nu_Q = C_Q / 2$.

Pour deux cas extrêmes, à partir de l'équation (2-19) on obtient :

- $\bar{\omega}_Q = 0 : S_y^{23}(t_1) = \sin \omega_1 t_1$ (2-20)

- $\bar{\omega}_Q \gg \omega_1 : S_y^{23}(t_1) = \frac{1}{2} \sin 2\omega_1 t_1$ (2-21).

Ces courbes sont très utiles pour une étude sur un monocristal car $\bar{\omega}_Q$ dépend de l'orientation du tenseur de gradient de champ électrique par rapport à \vec{B}_0 :

$$-\frac{\omega_Q}{4}(1 + \eta_Q) \leq \bar{\omega}_Q \leq \frac{\omega_Q}{2} \quad (2-22).$$

$(\alpha = \beta = 90^\circ)$ $(\beta = 0^\circ)$

Pour une poudre où toutes les orientations sont équiprobables (figures n° 2-4b, 2-5b), il faut exciter tous les cristallites de la même façon pour obtenir un spectre non déformé. Cette condition est vérifiée si on se place dans la partie linéaire, c'est-à-dire là où l'intensité relative est proportionnelle à t_1 et indépendante de $\bar{\nu}_Q$.

2.2. Cas Général

De façon plus générale^[9, 10], pour une excitation non sélective ($\bar{\omega}_Q \rightarrow 0$) l'intensité

$$\text{s'écrit : } I_{m-1,m}^{NS}(t_1) = \left(\frac{I(I+1) - m(m-1)}{\sum_{m=-I+1}^I I(I+1) - m(m-1)} \right) \sin \omega_1 t_1 \quad (2-23).$$

Elle est sinusoïdale et le maximum apparaît pour $\omega_1 t_1 = 90^\circ$.

Par contre, pour une excitation sélective ($\bar{\omega}_Q \gg \omega_1$), on a :

$$I_{m-1,m}^S(t_1) = \left(\frac{\sqrt{I(I+1) - m(m-1)}}{\sum_{m=-I+1}^I I(I+1) - m(m-1)} \right) \sin[(\sqrt{I(I+1) - m(m-1)})\omega_1 t_1] \quad (2-24).$$

Ainsi, l'intensité de la transition centrale diminue de $(I + 1/2)$ et le maximum apparaît à $(I + 1/2)\omega_1 t_1 = 90^\circ$.

Nous définissons, ici la notion de durée d'impulsion 90° liquide (non sélective) et solide (sélective) pour la transition centrale par la relation suivante :

$$t_{\pi/2}^{liquide} = (I + 1/2) t_{\pi/2}^{solide} \quad (2-25).$$

Finalement, si la durée de l'impulsion est suffisamment faible (de courte durée), il vient :

$$I_{m-1,m}^{NS}(t_1) \approx I_{m-1,m}^S(t_1) \approx \frac{I(I+1) - m(m-1)}{\sum_{m=-I+1}^I I(I+1) - m(m-1)} \omega_1 t_1 \quad (2-26).$$

Cette relation est toujours vraie, pourvu que le temps d'impulsion soit suffisamment court et cela quelle que soit la valeur du spin I. L'intensité relative entre les différentes transitions est résumée dans le tableau suivant :

	3/2	5/2	7/2	9/2
$\pm 1/2$	40 % (4)	25,7 % (9)	19 % (16)	15,1 % (25)
$\pm 3/2, \pm 1/2$	60 % (3)	45,7 % (8)	35,7 % (15)	29,1 % (24)
$\pm 5/2, \pm 3/2$		28,6 % (5)	28,6 % (12)	25,4 % (21)
$\pm 7/2, \pm 5/2$			16,7 % (7)	19,4 % (16)
$\pm 9/2, \pm 7/2$				11 % (9)

Tableau 2-1 : Intensité relative entre les différentes transitions en pourcentage. Le nombre entre parenthèses correspond à I(I+1)-m(m-1).

Dans le cas d'une impulsion RF courte, la réponse du système de spin est linéaire et proportionnelle à la durée t_1 de l'impulsion. Elle est aussi, et surtout, indépendante de $\bar{\omega}_Q$.

Dans un échantillon de poudre, où il y a distribution de $\bar{\omega}_Q$, il est donc nécessaire d'utiliser de courtes impulsions pour obtenir une information quantitative.

Dans cet exemple de calcul, qui utilise le formalisme du spin fictif, des solutions analytiques ont été obtenues sur un spin 3/2 pour une interaction quadrupolaire au premier ordre. Toutefois, il paraît plus commode d'utiliser un programme de simulation numérique pour éviter la lourdeur des calculs lorsque la valeur du spin I augmente. Ce programme donne, pour l'évolution de la cohérence de la transition centrale d'un spin 3/2 dans le cas d'une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre, des résultats identiques à ceux obtenus par le calcul analytique.

Le calcul de l'opérateur densité pendant la période d'évolution a donné lieu à des solutions analytiques pour les spins 3/2^[11], 5/2^[12, 13] et 7/2^[14] lorsque $H_Q^{(2)}$ est supposé négligeable pendant l'impulsion RF. Ces solutions permettent de calculer les spectres de poudre pour ces spins en fonction de t_1 et donc d'en déduire les paramètres quadrupolaires pour des spectres 2D de nutation^[15, 16, 17].

3. PROBLÈMES EXPÉRIMENTAUX

Tous les spectres de poudre simulés dans le chapitre 1 supposent l'utilisation d'une impulsion parfaite, c'est-à-dire d'amplitude infinie et de durée très brève (pic de Dirac). Par contre, dans la partie ci-dessus, la réponse du système de spin a été donnée en fonction de l'amplitude ω_1 de l'impulsion et de sa durée t_1 , pour un spin 3/2, en considérant l'interaction quadrupolaire au premier ordre.

Expérimentalement, l'impulsion radiofréquence est envoyée dans une bobine accordée à la fréquence de résonance du noyau étudié. Chaque impulsion (figure n° 2-6) est caractérisée par quatre paramètres :

- sa durée (t_1) ;
- sa phase (ϕ_1) ;
- son amplitude ν_{RF} (en Hz) ;
- sa fréquence d'irradiation.

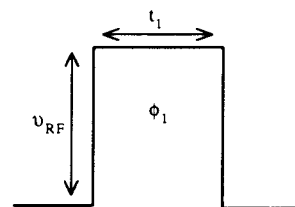


Figure 2-6 : Impulsion RF

L'amplitude est déterminée expérimentalement à partir de la relation suivante : $\theta_1 = 2\pi\nu_{RF}t_1$. Dans un liquide, pour un angle de basculement $\theta_1 = \pi/2$, on obtient : $\nu_{RF}t_1 = 250\,000$, si ν_{RF} est exprimé en Hertz et t_1 en micro seconde.

En RMN des solides, la largeur spectrale du champ radiofréquence est souvent inférieure à celle du spectre étudié. Ainsi, une puissance RF trop faible déphase et déforme le spectre (excitation trop sélective). Cependant, d'autres erreurs, liées à la nature même des sondes, distordent aussi les spectres enregistrés comme le mentionnent les exemples suivants :

3.1. Inhomogénéité des champs magnétiques

Le champ magnétique RF créé par la bobine est inévitablement inhomogène. Cependant, cette inhomogénéité peut être atténuée par l'usage de petits échantillons sphériques, surtout lorsque le composé lui-même est inhomogène et présente des variations de

susceptibilité magnétique. Il existe aussi une inhomogénéité du champ statique \vec{B}_0 du fait du diamètre de la sonde. Cependant, la dépendance spatiale de cette inhomogénéité peut être partiellement corrigée par l'intermédiaire de petites bobines de shim. Ces inhomogénéités provoquent un élargissement des raies de résonance. Ces effets sont surtout sensibles dans les liquides où la largeur des pics est de l'ordre de quelques hertz.

3.2. Facteur de qualité de la bobine

Le facteur de qualité de la bobine ($Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu_{1/2}}$; $\Delta\nu_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur) limite

la largeur spectrale de réception. La réponse spectrale de la bobine se présente sous la forme d'une courbe en cloche et toutes les fréquences n'auront pas la même efficacité autour de la fréquence de résonance.

Typiquement pour une sonde MAS, le facteur de qualité Q est de 120, c'est-à-dire que le signal situé à 200 kHz de part et d'autre de la résonance est divisé par 2 à $\nu_0 = 24$ MHz.

3.3. Erreur de forme et de phase de l'impulsion RF

Les erreurs de forme et de phase de l'impulsion RF sont liées au fait que la réponse de la bobine (circuit RLC) à une oscillation forcée n'est pas instantanée (régime transitoire). Il existe un temps de montée et un temps de descente ($\tau = \frac{10Q}{\nu_0}$) de l'impulsion. Il est clair que les différences relatives entre la phase et l'amplitude de l'impulsion réelle et celles d'une impulsion théoriquement rectangulaire sont d'autant plus importantes que la durée de l'impulsion est

courte. Ceci pose un problème en RMN des solides où il faut en général, pour exciter correctement tout le spectre, utiliser des impulsions très brèves.

De plus, pour les noyaux dont la fréquence de résonance est faible, on observe un phénomène acoustique de "ringing" (vibrations mécaniques des spires de la bobine).

3.4. Le temps mort

En RMN, sur un spectromètre moderne, c'est la même bobine qui envoie les impulsions et qui mesure le retour à l'équilibre de l'aimantation (FID). Entre ces deux périodes, il existe un temps mort durant lequel la bobine est incapable d'enregistrer le signal électrique qui passe de plusieurs centaines de volts (impulsion) à quelques microvolts (FID). Ce temps mort au début du FID correspond à une perte d'information temporelle sur les premiers points du FID qui se traduit dans le domaine fréquentiel par une distorsion et un déphasage du spectre (figure n° 2-7).

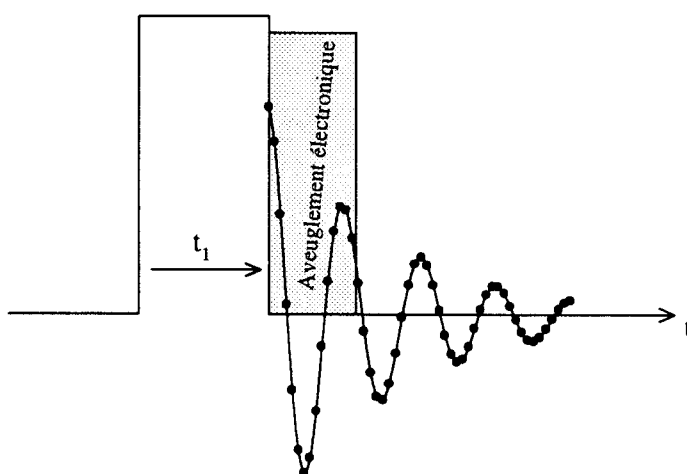


Figure 2-7 : Acquisition du FID et définition du temps mort

Pour les études sur poudre des noyaux quadrupolaires, pour lesquels existe une large distribution en fréquence des raies de résonance, le FID est en partie noyé dans le temps mort : un FID court correspond à une raie de résonance large. De plus, comme nous l'avons vu, les méthodes de hautes résolutions peuvent être assez inefficaces, car les vitesses de rotation des échantillons sont alors insuffisantes.

C'est donc en général la méthode des échos de spins pour des échantillons statiques qui est alors la plus utilisée. Cette méthode est souvent inévitable pour enregistrer des signaux très élargis car elle permet de contourner le problème du temps mort.

Venons-en maintenant à la séquence d'échos qui va être décrite et à un aperçu des travaux déjà effectués dans ce domaine. Ensuite la problématique de cette thèse sera mise en place.

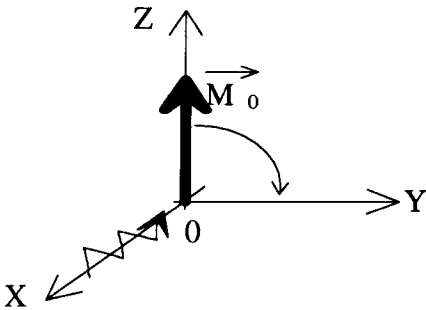
4. DESCRIPTION DES SÉQUENCES D'ÉCHOS

4.1. Modèle vectoriel

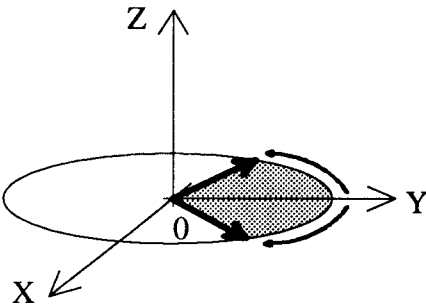
L'effet de refocalisation du signal par une impulsion π après une première impulsion de $\pi/2$ a été découvert par Hahn^[18]. Cette méthode à deux impulsions RF, séparées par un délai, est la base des séquences d'échos. Il existe, de façon générale, deux types de séquences :

- ◆ les échos de spins ou échos liquides ;
- ◆ les échos solides.

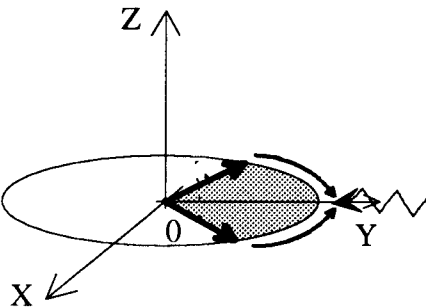
Grâce au modèle vectoriel, nous pouvons facilement illustrer, en quatre étapes, ce qui se passe lors d'une séquence d'échos de spins. Cela correspond typiquement à une séquence à 2 dimensions.



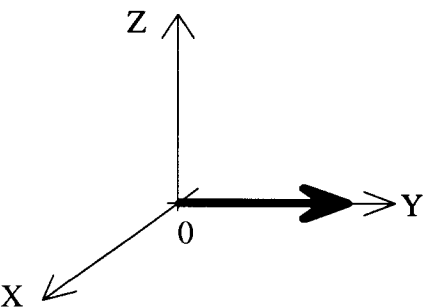
Pendant la première impulsion $(\pi/2)^x$, l'aimantation macroscopique \vec{M}_0 bascule dans le plan (OXY) sur OY.



Pendant la période d'évolution (τ_2) , les diverses aimantations microscopiques vont se déphaser les unes par rapport aux autres (décroissance transversale caractérisée par le temps T_2^* , essentiellement dû à l'inhomogénéité du champ magnétique).



Si on applique une seconde impulsion $(\pi)^y$, les déphasages changent de signe, les aimantations microscopiques en avance sont en retard et réciproquement.



On observe finalement pendant la période de détection du signal une refocalisation des aimantations microscopiques à τ_2 après la seconde impulsion. On a recréé la cohérence qui existait à la fin de la première impulsion. Le signal est reconstruit, mais bien après la seconde impulsion, si bien que nous ne sommes pas gênés par le temps mort.

Ainsi, nous refocalisons l'aimantation perdue dans le temps mort de la bobine après la première impulsion. En augmentant le délai τ_2 entre les deux impulsions, nous observons une décroissance de l'écho. Cette diminution de l'amplitude donne des informations sur la dynamique du système de spin lié aux mouvements moléculaires, en particulier par mesure du temps de relaxation T_2 .

Comme pour bien d'autres systèmes de spins non isolés, pour les noyaux quadrupolaires, il est impossible de décrire l'évolution du système par une représentation vectorielle. On utilise donc un traitement quantique par l'intermédiaire de la matrice densité. Comme l'écho est fortement influencé par la présence de l'interaction quadrupolaire, il est important de calculer la forme du signal, après les deux impulsions RF, en tenant compte des interactions présentes pendant toute la séquence. En général, la gamme limitée d'excitation du spectre est une source de complications pour expliquer le comportement des échos. Il faut tenir compte de l'amplitude du champ RF pour les spectres de poudre.

Nous nous sommes intéressés à la formation des échos quadrupolaires de la transition centrale. En effet, dans le cas d'une forte interaction quadrupolaire, cette transition peut s'étaler sur plusieurs centaines de kilohertz pour un échantillon de poudre.

4.2. Historique des travaux effectués

La découverte par Hahn en 1950 du phénomène des échos de spins^[18] pour les liquides est suivie par celle de Solomon en 1958 sur des échantillons solides^[19]. Une multitude de travaux découlent de ces deux trouvailles.

Pour les noyaux quadrupolaires, les nombreuses études antérieures sur les échos ont souvent utilisé une excitation non sélective et des échantillons de poudre. Les auteurs se sont très peu intéressés aux formes de raies, mais plutôt aux amplitudes, aux positions des échos et à leurs décroissances lorsque le délai τ_2 entre les impulsions augmente. Dans la majorité des cas, les échos sont des échos de spins et la première impulsion un " $\pi/2$ ". L'état initial du système de spins est donc décrit par l'opérateur densité $\rho(0^+) = I_y$.

Das *et al.*^[20] ont calculé la réponse d'un système de spins $I = 1, 3/2$ ou 2 soumis uniquement à une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre de symétrie axiale ($\eta_Q = 0$). La séquence d'échos employait deux impulsions de même durée et de même phase en négligeant l'interaction dipolaire.

Cette analyse a été étendue à ^{127}I dans un cristal de K^{127}I , par Solomon aux spins $5/2$, sur lequel il a montré deux résultats significatifs^[19] :

- les échos sont le reflet de la distribution des gradients de champs électriques dans le solide ;
- l'interaction quadrupolaire, pendant les impulsions, cause une évolution significative du système de spins. Des échos interdits ou "sine échos" apparaissent, qui ne sont pas des courbes en forme de "cloches" mais plutôt des "dérivées" de ces dernières. On sait maintenant que ces "sine échos" proviennent des transitions multi-quanta générées pendant la première impulsion qui refocalisent et cela d'autant plus que l'interaction quadrupolaire est faible.

L'avantage d'utiliser une phase différente sur la seconde impulsion (90° au lieu de 0°) a été démontré pour un spin $3/2$ dans KBr (^{79}Br et ^{81}Br) par Bonera *et al.*^[21] et sur un spin $5/2$ par Weisman *et al.*^[22]. Ils ont montré en particulier, à l'aide d'une excitation non sélective, que l'amplitude de l'écho augmente d'un facteur 3 (pour le spin $3/2$) en absence d'inhomogénéité magnétique.

Déjà, on s'était rendu compte que l'amplitude de l'écho dépendait de la durée et de la phase de la seconde impulsion^[23, 24].

Deux articles seulement traitent des échos d'un système de spins $7/2$, l'un sur une série de composés V_3X (^{51}V)^[25] et l'autre est uniquement théorique^[26]. Les solutions analytiques qui décrivent la position et l'amplitude des échos sont obtenues de la même façon que lors des études précédentes. Toutefois il faut signaler, qu'à ce jour, il n'existe aucune expérience ni aucun calcul théorique sur les échos de spin $9/2$. En effet, il est impossible de résoudre l'équation du 5^{ème} degré qui en résulte analytiquement.

Néanmoins, les principales limitations de ces résultats sont (i) qu'ils ne sont applicables que dans le cas où l'amplitude du champ RF est supérieure à l'interaction quadrupolaire ($\nu_1 \gg \nu_Q$), irradiation non sélective et (ii) qu'ils ne tiennent compte que de l'interaction quadrupolaire au premier ordre. Comme expérimentalement la condition d'excitation non sélective n'est presque jamais remplie, tous ces calculs ont été étendus, un peu plus tard, à n'importe quel type d'irradiation, c'est-à-dire quelle que soit la valeur du rapport $\frac{\omega_Q}{\omega_1}$, mais toujours pour une interaction quadrupolaire au premier ordre.

Jusqu'à présent, deux types de systèmes de spins $3/2$ ^[27 - 31] et $5/2$ ^[32] ont été traités analytiquement avec succès et les calculs ont été étendus numériquement pour les spins $7/2$ et $9/2$ ^[33, 34]. En considérant uniquement l'interaction quadrupolaire au premier ordre durant toute l'expérience, les positions et les amplitudes des échos sont obtenues.

Il reste que la transition centrale, dans l'approximation du quadrupolaire au 1^{er} ordre, n'a pas d'écho mais seulement un FID après la seconde impulsion, car l'interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre n'a pas d'effet sur cette transition.

En ajoutant un terme ϕI_z , censé représenter la partie séculaire de l'interaction dipolaire hétéronucléaire pendant les périodes τ_2 entre les impulsions et τ_4 de détection, un écho de la transition centrale peut être alors prédit^[35, 36]. En fait, ϕI_z peut recevoir plusieurs significations : représenter le déplacement chimique, l'écart à la résonance de l'irradiation ou l'inhomogénéité de B_0 comme dans l'article original de Hahn^[18].

A partir des solutions analytiques de l'amplitude de l'écho en fonction de la durée des deux impulsions t_1 et t_3 , les paramètres quadrupolaires (C_Q , η_Q) sont obtenus en faisant varier la durée t_3 de la seconde impulsion. En effet, la variation de t_3 s'accompagne d'une modulation du signal d'écho calculable par les relations analytiques^[27, 29].

Les premières solutions basées sur la matrice densité, pour une séquence de deux impulsions sélectives sur un spin $3/2$, sont données par Campolieti *et al.*^[37]. Ce résultat est obtenu grâce à l'approche des opérateurs multipolaires pour une interaction quadrupolaire au premier ordre. Plus récemment, la technique de spin-écho est utilisée pour obtenir des spectres

non distordus (après transformée de Fourier de l'écho) de la transition centrale élargie par l'interaction quadrupolaire au second ordre^[38, 39, 40, 41].

Mansfield^[42] a considéré une excitation sélective de la transition centrale et a traité l'écho avec une séquence de deux impulsions identiques, mais sous l'influence de l'interaction dipolaire. Il a montré, en présence d'un fort couplage quadrupolaire, que la décroissance de l'écho est prévisible, par l'intermédiaire des seconds moments de la raie d'absorption de l'écho, si les interactions dipolaires sont connues et du même ordre de grandeur que l'interaction quadrupolaire. Cette approche devient très importante pour l'étude des noyaux quadrupolaires dans les solides inorganiques. L'étude de l'élargissement dipolaire sur la transition centrale a été utilisée pour mesurer le second moment d'une variété de systèmes solides^[41, 42, 43, 44].

4.3. Problématique

Il faut remarquer qu'aucun de ces calculs n'utilise l'Hamiltonien quadrupolaire au second ordre. Or, dans certains composés, il n'est plus possible de le négliger, car il est du même ordre de grandeur, voire plus grand, que l'amplitude du champ radiofréquence B_1 . De plus, aucune condition expérimentale optimale n'est déduite pour obtenir une forme de raie à partir de laquelle il serait possible de trouver, par exemple, directement les paramètres quadrupolaires et d'anisotropie de déplacement chimique.

C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés, à partir de la matrice densité, à la formation et à l'amplitude des échos de la transition centrale élargie par l'interaction quadrupolaire au second ordre d'un échantillon de poudre statique, pour les quatre valeurs de spins quadrupolaires semi-entiers.

En réalité, le signal après la seconde impulsion est composé d'échos, d'anti-échos et de transitoires. Le but que nous avons poursuivi a été de sélectionner le signal de la cohérence qui conduit à la formation de l'écho de la transition centrale et d'éliminer les différents signaux qui distordent le spectre d'écho.

Dans un premier temps, l'analyse de chaque terme de la matrice densité permet d'identifier les divers types de signaux donnés par les conditions de refocalisation : échos, anti-échos, transitoires, échos mal focalisés Cette première étape permet de choisir le chemin de transfert de cohérence optimum, c'est-à-dire les bons cycles de phases des deux impulsions.

Dans une seconde étape, nous utilisons les autres paramètres expérimentaux disponibles (excitation de la cohérence responsable de la formation de l'écho de la transition centrale, choix d'un champ radiofréquence, longueur des impulsions appliquées au système et offset d'irradiation) pour obtenir un écho présentant le maximum de signal et le minimum de distorsion par rapport au signal qui serait obtenu avec une impulsion parfaite. Les meilleures conditions expérimentales sont ensuite déduites.

Peu de travaux ont donné une approche expérimentale rigoureuse et une description complète de ce type de problème. En effet, bien qu'il soit toujours possible de mener des calculs analytiques sur l'opérateur densité, en tenant compte simultanément de l'interaction quadrupolaire au second ordre et des champs RF, les résultats ne sont pas toujours exploitables et cela, d'autant plus, que la valeur du spin I augmente. C'est pourquoi, nous avons choisi de travailler de façon numérique pour simplifier la description du phénomène et aboutir à des règles simples d'utilisation de la séquence d'écho

En conséquence, nous avons utilisé un programme de simulation numérique des spectres de poudre basé sur le calcul complet de la matrice densité^[45].

4.4. Description du programme de simulation : PULSAR^[45]

Le programme PULSAR est le résultat d'un travail de plus de dix ans effectué par le P^r J.P. Amoureux. Il est toujours en développement et peut maintenant analyser plusieurs espèces irradiées simultanément, ceci afin de simuler les expériences de type REDOR, CP-MAS

On peut toujours décomposer une expérience de RMN en deux parties (figure n° 2-8) :

- l'une de préparation ;
- l'autre de détection.

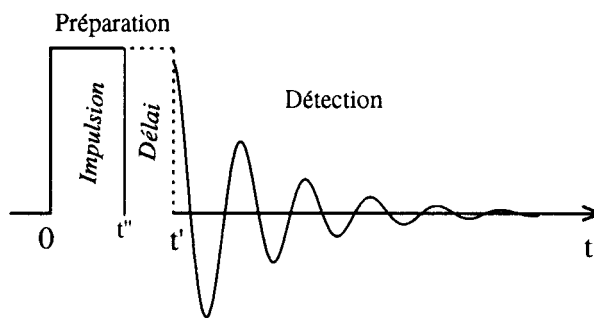


Figure 2-8 : Expérience type en RMN divisée en deux parties

Cette décomposition permet, en effet, de décrire n'importe quel type de séquence RMN (modulation d'amplitude, de phase, variation de la longueur des impulsions ...).

La période de préparation est composée d'impulsions et de délais. Une impulsion est définie par 4 paramètres : (i) amplitude, (ii) longueur, (iii) phase par rapport à celle de réception et (iv) "offset" d'irradiation définie par rapport au milieu de la fenêtre spectrale.

Toutes les impulsions et interactions sont définies dans le même repère : par rapport au milieu de la fenêtre spectrale. Comme les Hamiltoniens d'interactions sont séculaires, leurs matrices correspondantes sont diagonales dans la base des vecteurs propres $|m_z\rangle$.

Toutes les interactions (dipolaire inhomogène, couplage scalaire J, CSA, quadrupolaire au 1^{er} et 2nd ordre) sont prises en compte dans le calcul de l'opérateur densité durant toute la durée de la séquence, c'est-à-dire pendant les délais et même durant les impulsions. Seules, la partie non séculaire de l'interaction dipolaire homogène (termes de "flip-flop") et les phénomènes de relaxation sont négligés.

Il faut calculer l'opérateur densité $\rho(t')$ à la fin de la séquence de préparation.

4.4.1. Pendant une impulsion

Si l'interaction quadrupolaire (au 1^{er} ou au 2nd ordre) est présente, chaque cohérence "éclate" sur toutes les autres cohérences. Dans le cas contraire, seules les cohérences $\pm 1Q$ sont peuplées quelle que soit la durée de l'impulsion. La matrice des interactions H_{int} n'est plus diagonale à cause des termes provenant de l'impulsion RF.

En t'' (figure n° 2-8), l'opérateur densité s'écrit : $\rho(t'') = U(t'')\rho(0)U^{-1}(t'')$. On distingue deux cas, si l'échantillon est :

(i) statique : $U(t'') = e^{-iH_{\text{int}}t''/\hbar}$;

(ii) ou en rotation : $U(t'') = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^{t''} H_{\text{int}}(t) dt}$.

(i) Les termes de H_{int} restent constants en fonction du temps. On utilise alors une procédure normale de diagonalisation et l'intégration peut être effectuée sur la durée de l'impulsion tant que ses caractéristiques sont constantes.

(ii) Par contre, en rotation, la matrice est dépendante du temps. On peut appliquer deux théories : celle de Floquet^[46, 47] ou celle de l'Hamiltonien moyen. Ces deux principes sont équivalents mais la théorie de Floquet utilise, à priori, des matrices de dimension infinie.

Celles-ci sont malgré tout tronquées, mais leurs dimensions restent importantes, ce qui allonge considérablement le temps de calcul. On préfère employer la théorie de l'Hamiltonien moyen développée au chapitre 1 (§3-1). Dans ce cas, on tronçonne l'impulsion en petits pas successifs durant lesquels on considère H_{int} indépendant du temps (figure n° 2-9) et on peut ainsi appliquer une méthode de diagonalisation standard. En anglais, on nomme cette méthode "leap-frog".

Pour ce faire, on calcule les valeurs et vecteurs propres de H_{int} au milieu du premier pas à $t_1''/2$. Connaissant $\rho(0)$ on obtient donc : $\rho(t_1'') = e^{-iH_{\text{int}}(t_1''/2)/\hbar} \rho(0) e^{iH_{\text{int}}(t_1''/2)/\hbar}$. Par itérations successives, on retrouve finalement $\rho(t'')$.

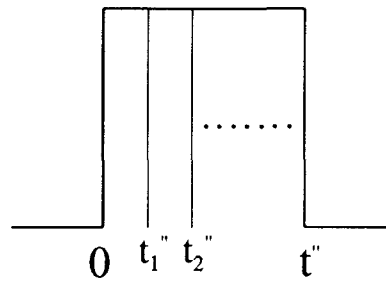


Figure 2-9 : Schéma d'une impulsion avec

$$t'' = \sum t_i''$$

4.4.2. Pendant un délai ($t'' \rightarrow t'$)

Comme les Hamiltoniens sont séculaires, leurs matrices respectives sont diagonales. Chaque cohérence, pendant un délai, ne change pas d'amplitude mais subit trois types de processus :

- une relaxation (diffusion de spins irréversibles et mouvements moléculaires),
- Flip-flop d'origine statique (diffusion de spins réversibles)

Ces deux contributions sont négligées dans PULSAR

- un déphasage, à une vitesse qui correspond à l'écart entre les niveaux d'énergie Zeeman.

Cela reste vrai, que l'échantillon soit statique ou en rotation.

On connaît maintenant complètement $\rho(t')$ à la fin de la séquence de préparation.

4.4.3. Pendant la détection

Deux types d'approche permettent de calculer le signal pendant cette période durant laquelle aucune impulsion RF n'est envoyée.

La première de type temporelle : le FID est calculé point par point grâce à la trace de $(\rho(t)I^+)$ et on utilise une procédure de moyennage spatiale de poudre sur chaque point du FID. Ensuite, on effectue une transformée de Fourier pour obtenir le spectre de poudre. Les calculs sont donc dans ce cas très longs.

La seconde approche utilise les informations lues dans la matrice densité à la fin de la séquence de préparation. En effet, pour un cristallite donné, les positions fréquentielles des résonances correspondent aux écarts entre les niveaux d'énergie Zeeman et les amplitudes aux éléments complexes (symbolisés par une *) en $-1Q$ de cette matrice. Ces cohérences mono quanta conduisent aux amplitudes des spectres d'absorption (parties réelles) et de dispersion (parties imaginaires) (figure n° 2-10). Ensuite, on effectue une moyenne de poudre fréquentielle sur l'ensemble des cristallites. Le FID est calculé à partir de la transformée de Fourier inverse du spectre.

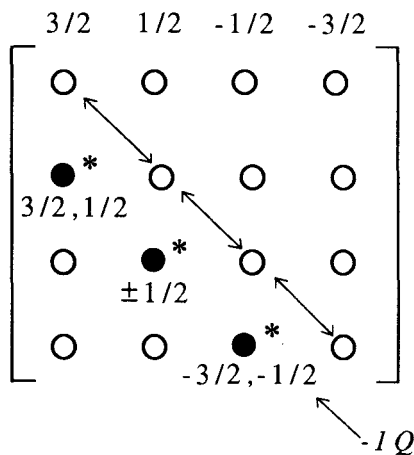


Figure 2-10 : Eléments complexes en t'' donnant l'amplitude des transitions

La force de ce programme réside aussi dans la possibilité d'introduire des paramètres expérimentaux en plus des impulsions RF appliquées pendant l'expérience, comme le facteur de qualité Q de la bobine (important lorsque les spectres sont larges), des élargissements résiduels pour rendre compte de la superposition des phénomènes de relaxation (T_2 , forme lorentzienne) et de l'interaction dipolaire statique (forme gaussienne), le temps mort électronique de la bobine ou des vitesses de rotation.

On peut se reporter à l'article suivant paru en 1995 sur le programme PULSAR^[45].

J Chim Phys (1995) 92, 1939-1942
© Elsevier, Paris

A useful tool for the elaboration of new solid-state NMR experiments: PULSAR

JP Amoureux, C Fernandez, Y Dumazy

*Laboratoire de dynamique et structure des matériaux moléculaires, CNRS URA 801,
université des sciences et technologies de Lille, 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex, France*

Résumé : PULSAR est un programme capable de simuler rapidement les spectres correspondant à :
(i) des poudres statiques ou en rotation, (ii) des noyaux soumis simultanément à des interactions quadrupolaires, dipolaires ou de CSA, (iii) n'importe quelle période de préparation.

Abstract : PULSAR is a program able to simulate very rapidly any spectra corresponding to : (i) all static or rotating powder samples, (ii) all nuclei simultaneously subjected to CSA, dipolar and quadrupolar interactions, (iii) all kind of preparation periods

Key-Words : Solid-state NMR, quadrupolar nuclei

1- INTRODUCTION

In NMR, Hamiltonians are the products of two parts :

- * a spatial part which is described with tensors in solids. This part can be affected by sample rotations : MAS, VAS, DOR and DAS techniques. Spectra corresponding to these techniques can be described analytically when ideal pulses are used.
- * A spin part which can be manipulated from RF pulses. Unfortunately, the spectra lineshape distortions arising from the actual RF pulses are impossible to describe analytically, especially for quadrupolar nuclei.

Therefore a program has been written (PULSAR) which is able to simulate very rapidly any one-dimensional spectra corresponding to :

- (*) all powder samples : static or rotating around one (MAS, VAS) or two (DOR) spinning axes
- (**) all kind of preparation periods including several RF pulses (with different amplitudes, shapes, lengths, phases, offsets ...) and several waiting times.

In PULSAR, we use a description of the density matrix. However, computation times have been drastically reduced by using as often as possible analytical formula and precalculated data files.

— 1940 —

II- PROGRAM FEATURES

The time evolution of the spin-system is decomposed in two parts :

(1) a preparation period which is described using one or several cycles. Every cycle is composed of one RF pulse, eventually followed by a waiting time. Each pulse is described using 4 parameters : (i) amplitude, (ii) phase, (iii) duration, (iiii) frequency.

(2) An observation period : the time signals along O_x and O_y are then calculated. An exponential-Gaussian multiplication follows, leading to the description of the broadening effects arising from : (i) the magnetic field inhomogeneity, (ii) some small distributions of the chemical shifts, (iii) the usual line-broadening used to increase the S/N ratio, (iiii) the residual homogeneous dipolar interactions, (v) transverse relaxation

In PULSAR, 5 external or internal spin interactions are considered in the rotating frame : (1) Zeeman interaction with static field, (2) Zeeman interaction with the RF field, (3) CSA at the first order, (4) quadrupole interaction to the second order, (5) inhomogeneous dipolar interactions with several nuclei.

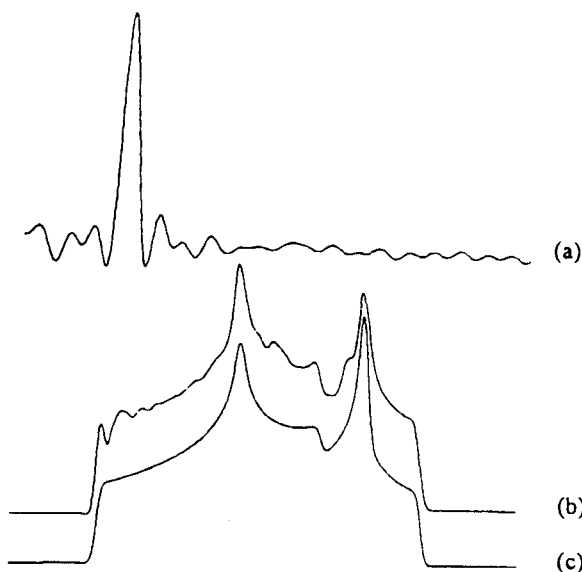
The relative orientations of the 3 last interactions are taken into account using Euler angles. When the sample is spun, the values of these interactions are calculated by taking into consideration the instantaneous space-orientation of the crystallites.

Powder-samples may be considered as : (i) static, (ii) spinning around one axis of any angle (MAS or VAS), (iii) spinning around two axes of any angles (DOR).

III- EXAMPLES

Fig. 1 : The two spin-echo sequence $\pi/2(x)-\tau-\pi/2(x)-\tau$ -FID [3], applied to a spin $I=9/2$ submitted to a strong quadrupole interaction : $C_q = 27$ MHz, $\eta_q = 0.5$, $\nu_o = 98$ MHz, $B_1 = 50$ kHz, $\tau = 100$ μ s, SW = 120 kHz.

- (a) FID observed over 500 μ s directly after the second pulse
 (b) spectrum corresponding to the top of the echo (X10)
 (c) spectrum corresponding to a perfect $\pi/2$ pulse



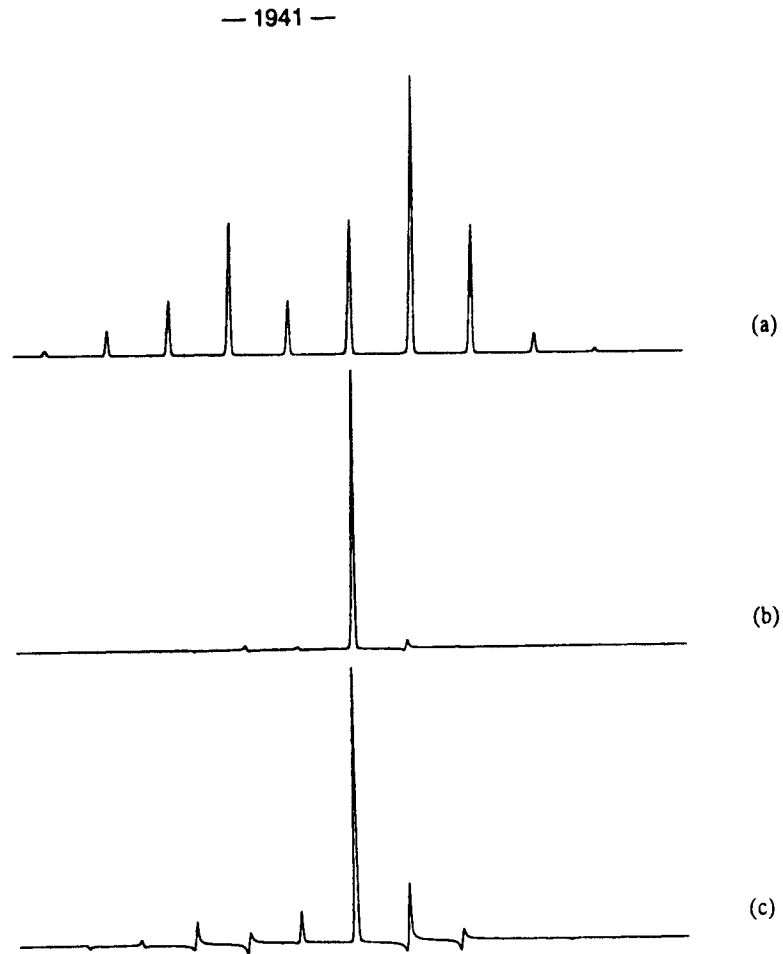


Fig 2 : Spin $I=1/2$ in MAS, only subjected to CSA ($\sigma_s - \sigma_{iso} = 200$ ppm, $\eta_o = 0$). Larmor frequency : $\nu_o = 200$ MHz, spinning speed $\nu_r = 10$ kHz and Spectral Width = 600 ppm.
Three spectra are displayed : usual MAS spectrum (a), spectrum observed after a 4π TOSS [1] sequence with $B_1 = 250$ kHz : on resonance (b) or with an offset of 100 kHz (c).

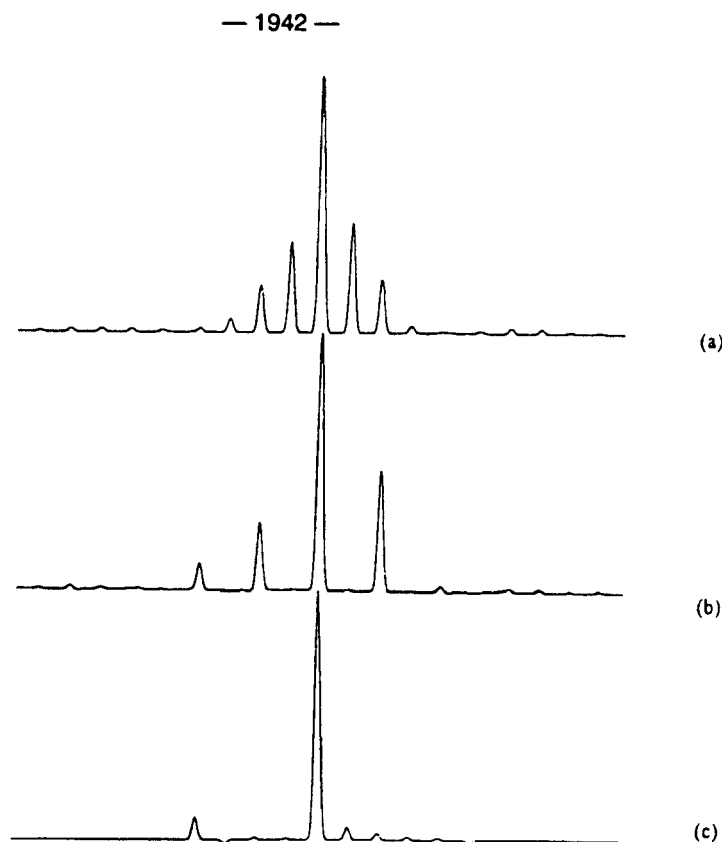


Fig. 3 : Spin $I=3/2$ in DOR, only subjected to a quadrupole interaction : $C_q = 2.43$ MHz, $\eta_q = 0.77$, $\nu_s = 95.5$ MHz, $\nu_c = 1000$ Hz, $\nu_r = 6250$ Hz, $B_1 = \infty$, Spectral Width = 200 ppm.
 Three spectra are displayed : usual spectra synchronized (b) or not (a), spectrum observed after a RISC [2] sequence (c).

IV- CONCLUSION

This version of PULSAR will be improved in the near future, in order to take into account :

- Double resonance. We want to take into account the inhomogeneous dipolar interactions for the description of the double resonance experiments, where the sequences of pulses are involved at both the Larmor frequencies of the 2 interacting nuclei : CP-MAS, SEDOR, TEDOR, REDOR ...
- Homogeneous dipolar interactions. These interactions may be very important in the case of the overlapping central transitions of quadrupolar nuclei.

The results shown in this paper, demonstrate the high potential of such a program for the description or the development of future NMR experiments such as DAS, DACSY, MQ-MAS ...

- References : (1) W.T. Dixon, J. Chem. Phys., 77 (1982) 1800-1809
 (2) A. Samoson, Chem. Phys. Lett., 214 (1993) 456
 (3) P.P. Man, J. Magn. Reson, 100 (1992) 157-165

Ainsi PULSAR est un programme capable de simuler rapidement les spectres de poudre pour des expériences statiques ou en rotation, pour un ou plusieurs noyaux soumis simultanément à l'interaction quadrupolaire, au déplacement chimique ou dipolaire (orientation relative) et pour n'importe quelle période de préparation. Ce programme s'appuie sur le calcul de la matrice densité en tenant compte de toutes les interactions pendant toute la durée de la séquence.

PULSAR apparaît comme un outil puissant pour l'élaboration de nouvelles expériences de RMN des solides et la compréhension de certains phénomènes (en particulier les transferts de cohérence pendant les impulsions).

La figure 2-11 suivante résume la définition de chacune des interactions dans leur repère d'axes propres et les unes par rapport aux autres. Pour les expériences en rotation, des changements de repères supplémentaires sont nécessaires mais facilement réalisables avec les matrices de Wigner. Comme seule l'interaction quadrupolaire est traitée au second ordre, son PAS est choisi comme repère pour les autres interactions (dipolaire et CSA : Anisotropie de Déplacement Chimique).

La partie suivante traite de l'identification dans la matrice densité des différents termes qui contribuent à la formation de l'écho, c'est-à-dire aux différents types de signaux qui apparaissent lors de la séquence d'écho.

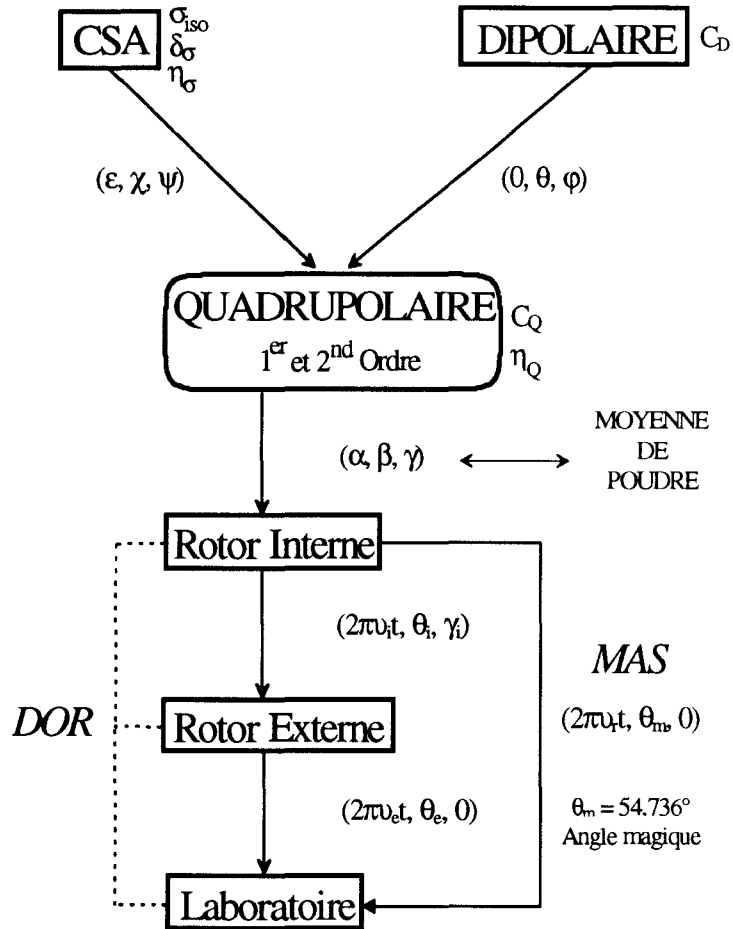


Figure 2-11 : Interactions et changement de repères

5. SIGNAUX ET POSITIONS DES ÉCHOS

5.1. Théorie

On définit de la façon suivante les interactions présentes pendant les phases (a) et (b) de la séquence d'échos (figure n° 2-12) :

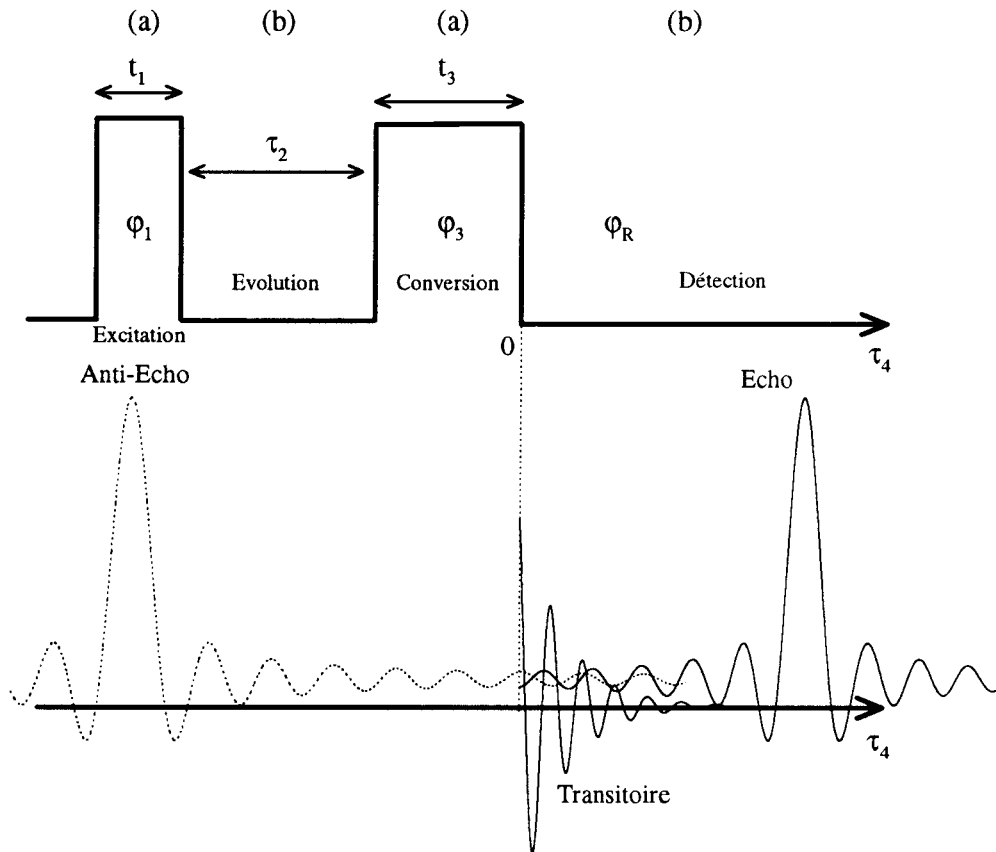


Figure 2-12 : Séquence d'échos. Définition des temps et des phases. Représentation des signaux qui composent le FID

$$H^{(a)} = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} + \phi(\alpha, \beta)I_z + H_{RF} \quad (2-27a)$$

et
$$H^{(b)} = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} + \phi(\alpha, \beta)I_z \quad (2-27b)$$

où $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ représentent les Hamiltoniens de l'interaction quadrupolaire au premier et second ordre (équations 1-42 et 1-44), soit :

$$H_Q^{(1)} = \bar{\omega}_Q(\alpha, \beta) \left[I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] \quad (2-28a)$$

$$\text{et } H_Q^{(2)} = A(\alpha, \beta)I_z + B(\alpha, \beta)I_z^3 \quad (2-28b)$$

avec (α, β) , les angles polaires qui décrivent \vec{B}_0 dans le repère du gradient de champ électrique. Le terme $\phi(\alpha, \beta)$ représente, lui, l'ensemble des parties séculaires de toutes les autres interactions anisotropes comme le CSA et le dipolaire inhomogène ou isotropes comme "l'offset" d'irradiation et le déplacement chimique.

L'opérateur densité $\rho(t_1)$ à la fin de la première impulsion constante est donné par :

$$\rho(t_1) = e^{-iH^{(a)}t_1} \rho(0) e^{iH^{(a)}t_1} \quad (2-29).$$

Comme $H^{(a)}$ ne commute pas avec I_z , une procédure analytique de diagonalisation de cet Hamiltonien, réduit au champ RF et à l'interaction quadrupolaire au premier ordre, a été donnée pour un spin $3/2$ ^[5, 8] et $5/2$ ^[12, 13].

Ici, nous allons essayer de résoudre le problème en utilisant seulement la forme mathématique de $H^{(b)}$.

Avant la seconde impulsion, l'évolution du système de spin est décrite par :

$$\rho(t_1, \tau_2) = e^{-iH^{(b)}\tau_2} \rho(t_1) e^{iH^{(b)}\tau_2} \quad (2-30)$$

et l'effet de la seconde impulsion est :

$$\rho(t_1, \tau_2, t_3) = e^{-iH^{(a)}t_3} \rho(t_1, \tau_2) e^{iH^{(a)}t_3} \quad (2-31).$$

Pendant la période de détection, l'opérateur densité final devient :

$$\rho(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) = e^{-iH^{(b)}\tau_4} \rho(t_1, \tau_2, t_3) e^{iH^{(b)}\tau_4} \quad (2-32).$$

Seuls les éléments de $\rho(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4)$ associés à la transition simple quanta ($m-1 \leftrightarrow m$) sont détectables expérimentalement en RMN, ainsi :

$$\begin{aligned} \rho_{m-1,m}(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) &= e^{-i\langle m-1|H^{(b)}|m-1\rangle\tau_4} \rho_{m-1,m}(t_1, \tau_2, t_3) e^{i\langle m|H^{(b)}|m\rangle\tau_4} \\ &= \rho_{m-1,m}(t_1, \tau_2, t_3) e^{-i\tau_4 \{ \bar{\omega}_Q(1-2m) - (A+\phi) + B(-3m^2+3m-1) \}} \end{aligned} \quad (2-33).$$

Les éléments de la matrice densité $\rho_{m-1,m}(t_1, \tau_2, t_3)$ à la fin de la seconde impulsion correspondent aux éléments de la première diagonale située au-dessous de la diagonale principale (termes -1Q).

Pour obtenir un écho après la seconde impulsion, il faut que les déphasages, accumulés dans les cohérences ($m-1, m$) pendant la détection de durée τ_4 , annulent les déphasages accumulés dans les cohérences (r, c) pendant l'évolution de durée τ_2 .

Donc, Il n'y a que certaines cohérences (r, c) qui conduisent à la formation d'échos. Seules les cohérences (r, c), qui sont effectivement transférées vers les cohérences ($m-1, m$) pendant la deuxième impulsion de durée t_3 , sont à prendre en compte.

L'annulation des déphasages n'implique que les termes de $\rho_{m-1,m}(t_1, \tau_2, t_3)$ et $\rho_{r,c}(t_1, \tau_2)$. $\rho_{r,c}$ représente l'élément de la $(I-m+1)^{\text{ème}}$ rangée et de la $(I-m'+1)^{\text{ème}}$ colonne, avec $(m, m') \in [-I, I]$ variant par pas de 1. D'après l'équation (2-30) on a :

$$\rho_{r,c}(t_1, \tau_2) = e^{-i\tau_2 [\bar{\omega}_Q(r^2-c^2) + (A+\phi)(r-c) + B(r^3-c^3)]} \rho_{r,c}(t_1) \quad (2-34).$$

On aboutit donc à la condition suivante de refocalisation :

$$-\tau_2[\bar{\omega}_Q(r^2 - c^2) + (A + \phi)(r - c) + B(r^3 - c^3)] = \tau_4[\bar{\omega}_Q(1 - 2m) - (A + \phi) + B(-3m^2 + 3m - 1)] \quad (2-35)$$

$$\text{soit : } \bar{\omega}_Q[(c^2 - r^2)\tau_2 + (2m - 1)\tau_4] + (A + \phi)[\tau_4 + (c - r)\tau_2] + B[(3m^2 - 3m + 1)\tau_4 + (c^3 - r^3)\tau_2] = 0 \quad (2-36).$$

Cette relation est fondamentale puisqu'elle permet de sélectionner les cohérences (r, c) de la période d'évolution τ_2 , utiles pour prévoir l'existence et la position temporelle des échos refocalisés pendant la période de détection de durée τ_4 .

5.1.1. Refocalisation au premier ordre

L'interaction quadrupolaire au second ordre est dans un premier temps négligée ($A = B = 0$). L'évolution des phases des différentes cohérences est gouvernée par le terme de l'interaction quadrupolaire au premier ordre en $\bar{\omega}_Q$ et par toutes les autres interactions incluses dans $\phi(\alpha, \beta)$. Il y a refocalisation du signal pendant τ_4 , si pour toutes les orientations des cristallites, la phase pour le chemin de transfert de cohérence $\{(r, c) \rightarrow (m-1, m)\}$ peut s'annuler pour certaines valeurs de τ_4 .

Un signal d'écho apparaît donc si les deux termes de phase peuvent être annulés simultanément :

$$\bar{\omega}_Q[(c^2 - r^2)\tau_2 + (2m - 1)\tau_4] + \phi[\tau_4 + (c - r)\tau_2] = 0 \quad (2-37a)$$

$$\text{On obtient alors : } \begin{cases} \tau_4 = (r - c)\tau_2 = x\tau_2 \\ (2m - 1)\tau_4 = (r^2 - c^2)\tau_2 = (r - c)(r + c)\tau_2 \end{cases} \quad (\text{où } x \in \mathcal{Q}) \quad (2-37b)$$

- Si $x > 0$: on parle d'écho ;
- si $x = 0$: on parle d'un signal transitoire dont le FID démarre juste après la deuxième impulsion ;
- si $x < 0$: on parle d'écho fictif ou d'anti-écho (dont on ne voit réellement que la fin en $\tau_4 > 0$).

Pour la transition centrale ($m = 1/2$), on a : $r^2 = c^2$, soit deux conditions :

* $r = c$: on ne considère pendant τ_2 que les termes restés suivant \bar{B}_0 (cohérence à zéro quanta). Il n'existe pas de déphasage ($\rho_{rr}(t_1, \tau_2) = \rho_{rr}(t_1)$) pour ces cohérences et donc pas de refocalisation ($x = 0$). C'est-à-dire que les éléments diagonaux de la matrice densité ne donnent que des signaux transitoires après la seconde impulsion.

* $r = -c$: les éléments de l'anti-diagonale ($r, -r$) produisent un écho ($x > 0$) ou un anti-écho ($x < 0$) pendant τ_4 , c'est-à-dire que l'écho de la transition centrale provient alors uniquement des cohérences anti-symétriques ($r, -r$) pendant τ_2 .

Pour les transitions satellites ($m \neq 1/2$) : $x = \frac{r^2 - c^2}{2m - 1}$ (voir tableaux n° 2-2 à 2-5).

5.1.2. Refocalisation au second ordre

En tenant compte de l'interaction quadrupolaire au second ordre, on peut dire que les déphasages introduits par $A I_z$ et $B I_z^3$ sont du même ordre de grandeur. Pour refocaliser complètement le signal, il faut donc refocaliser le premier ordre et le second ordre simultanément ; on a alors les conditions suivantes d'après (2-36) :

$$\begin{cases} \tau_4 = (r - c)\tau_2 = x\tau_2 \\ (2m - 1)\tau_4 = (r^2 - c^2)\tau_2 = (r - c)(r + c)\tau_2 \\ (3m^2 - 3m + 1)\tau_4 = (r^3 - c^3)\tau_2 = (r - c)(r^2 + rc + c^2)\tau_2 \end{cases} \quad (\text{où } x \in \mathcal{Q}) \quad (2-38).$$

Les éléments (r, c) qui fournissent un signal d'écho ($x = 1$) et qui répondent aux trois conditions des équations 2-38 sont les termes $(r = m, c = m-1)$. Deux autres solutions peuvent aussi remplir les conditions 2-38 simultanément, les anti-échos ($r = m - 1, c = m, x = -1$) ou les signaux transitoires ($r = m, c = m, x = 0$).

Tous les autres termes sont :

- des échos mal focalisés ;
- des anti-échos mal focalisés ;
- des transients ($\tau_4 = 0$, pas de refocalisation).

Remarque : un signal est mal focalisé s'il ne respecte que 2 des 3 conditions de refocalisation imposées par la relation (2-38) pour les interactions au premier ordre et au second ordre en quadrupolaire simultanément.

En $\tau_4 = \tau_2$ ($x = 1$), la refocalisation complète du signal provient des transitions $(m, m-1)$ pendant τ_2 vers les transitions $(m-1, m)$ pendant τ_4 , autrement dit des termes mono-quanta de la première diagonale supérieure. Les signaux corrects suivent donc le chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$ pour les interactions au premier et second ordre.

Sur une poudre, les signaux temporels de la transition centrale sont en général plus longs que ceux des transitions satellites car ils correspondent à des spectres plus étroits. Les signaux d'anti-échos et de transitoires de la transition centrale déforment donc beaucoup plus le signal de l'écho que leurs homologues des transitions satellites qui seront déjà revenus à zéro lorsque $\tau_4 = \tau_2$.

Il subsiste néanmoins un problème : que faire des transitions satellites lorsqu'elles refocalisent aussi en $\tau_4 = \tau_2$. La seule solution est alors de jouer sur l'amplitude du champ RF et sur la durée des impulsions pour essayer de les éliminer au maximum.

Finalement, si on veut utiliser entre les impulsions un délai τ_2 le plus court possible pour éviter une déformation du spectre et une diminution du signal d'écho lié à la relaxation en T_2 , il faut éliminer les signaux susceptibles de distordre le spectre et ne garder que les cohérences qui produisent un signal d'écho.

En résumé, les cohérences qui refocalisent complètement les interactions quadrupolaires au 1^{er} et au 2nd ordre en $\tau_4 = \tau_2$ sont les éléments $(m, m-1)$ de la première diagonale supérieure (figure n° 2-13).

$\tau_2 (r, c)$			$\tau_4 (m-1, m)$		
			τ_4/τ_2		
r	c	Q	1/2, 3/2	-1/2, 1/2	-3/2, -1/2
3/2	3/2	0	0	0	0
3/2	1/2	1	1	#	-1
3/2	-1/2	2	1	#	-1
3/2	-3/2	3	0	3	0
1/2	3/2	-1	-1	#	1
1/2	1/2	0	0	0	0
1/2	-1/2	1	0	1	0
1/2	-3/2	2	-1	#	1
-1/2	3/2	-2	-1	#	1
-1/2	1/2	-1	0	-1	0
-1/2	-1/2	0	0	0	0
-1/2	-3/2	1	-1	#	1
-3/2	3/2	-3	0	-3	0
-3/2	1/2	-2	1	#	-1
-3/2	-1/2	-1	1	#	-1
-3/2	-3/2	0	0	0	0

Tableau 2-2 : Chemins de transfert induits par la deuxième impulsion de durée t_3 entre les différents quanta $Q = r - c$ évoluant durant τ_2 et les cohérences $-1Q$ détectables durant τ_4 d'un spin $3/2$. Les temps de refocalisation donnés pour chaque transition dans la colonne τ_4/τ_2 correspondent à un écho ($\tau_4/\tau_2 > 0$), à un anti-écho ($\tau_4/\tau_2 < 0$) et à un signal transitoire ($\tau_4/\tau_2 = 0$).

$\tau_2 (r, c)$			$\tau_4 (m-1, m)$				
			τ_4/τ_2				
r	c	Q	3/2, 5/2	1/2, 3/2	-1/2, 1/2	-3/2, -1/2	-5/2, -3/2
5/2	5/2	0	0	0	0	0	0
5/2	3/2	1	1	2	#	-2	-1
5/2	1/2	2	3/2	3	#	-3	-3/2
5/2	-1/2	3	3/2	3	#	-3	-3/2
5/2	-3/2	4	1	2	#	-2	-1
5/2	-5/2	5	0	0	5	0	0
3/2	5/2	-1	-1	-2	#	2	1
3/2	3/2	0	0	0	0	0	0
3/2	1/2	1	1/2	1	#	-1	-1/2
3/2	-1/2	2	1/2	1	#	-1	-1/2
3/2	-3/2	3	0	0	3	0	0
3/2	-5/2	4	-1	-2	#	2	1
1/2	5/2	-2	-3/2	-3	#	3	3/2
1/2	3/2	-1	-1/2	-1	#	1	1/2
1/2	1/2	0	0	0	0	0	0
1/2	-1/2	1	0	0	1	0	0
1/2	-3/2	2	-1/2	-1	#	1	1/2
1/2	-5/2	3	-3/2	-3	#	3	3/2
-1/2	5/2	-3	-3/2	-3	#	3	3/2
-1/2	3/2	-2	-1/2	-1	#	1	1/2
-1/2	1/2	-1	0	0	-1	0	0
-1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0
-1/2	-3/2	1	-1/2	-1	#	1	1/2
-1/2	-5/2	2	-3/2	-3	#	3	3/2
-3/2	5/2	-4	-1	-2	#	2	1
-3/2	3/2	-3	0	0	-3	0	0
-3/2	1/2	-2	1/2	1	#	-1	-1/2
-3/2	-1/2	-1	1/2	1	#	-1	-1/2
-3/2	-3/2	0	0	0	0	0	0
-3/2	-5/2	1	-1	-2	#	2	1
-5/2	5/2	-5	0	0	-5	0	0
-5/2	3/2	-4	1	2	#	-2	-1
-5/2	1/2	-3	3/2	3	#	-3	-3/2
-5/2	-1/2	-2	3/2	3	#	-3	-3/2
-5/2	-3/2	-1	1	2	#	-2	-1
-5/2	-5/2	0	0	0	0	0	0

Tableau 2-3 : Chemins de transfert induits par la deuxième impulsion de durée t_3 entre les différents quanta $Q = r - c$ évoluant durant τ_2 et les cohérences $-1Q$ détectables durant τ_4 d'un spin $5/2$. Les temps de refocalisation donnés pour chaque transition dans la colonne τ_4/τ_2 correspondent à un écho ($\tau_4/\tau_2 > 0$), à un anti-écho ($\tau_4/\tau_2 < 0$) et à un signal transitoire ($\tau_4/\tau_2 = 0$).

$\tau_2(r, c)$			$\tau_4(m-1, m)$						
r	c	Q	τ_4/τ_2						
			5/2, 7/2	3/2, 5/2	1/2, 3/2	-1/2, 1/2	-3/2, -1/2	-5/2, -3/2	-7/2, -5/2
7/2	7/2	0	0	0	0	0	0	0	0
7/2	5/2	1	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
7/2	3/2	2	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3
7/2	1/2	3	2	3	6	#	-6	-3	-2
7/2	-1/2	4	2	3	6	#	-6	-3	-2
7/2	-3/2	5	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3
7/2	-5/2	6	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
7/2	-7/2	7	0	0	0	7	0	0	0
5/2	7/2	-1	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
5/2	5/2	0	0	0	0	0	0	0	0
5/2	3/2	1	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3
5/2	1/2	2	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
5/2	-1/2	3	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
5/2	-3/2	4	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3
5/2	-5/2	5	0	0	0	5	0	0	0
5/2	-7/2	6	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
3/2	7/2	-2	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3
3/2	5/2	-1	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3
3/2	3/2	0	0	0	0	0	0	0	0
3/2	1/2	1	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3
3/2	-1/2	2	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3
3/2	-3/2	3	0	0	0	3	0	0	0
3/2	-5/2	4	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3
3/2	-7/2	5	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3
1/2	7/2	-3	-2	-3	-6	#	6	3	2
1/2	5/2	-2	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
1/2	3/2	-1	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3
1/2	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0
1/2	-1/2	1	0	0	0	1	0	0	0
1/2	-3/2	2	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3
1/2	-5/2	3	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
1/2	-7/2	4	-2	-3	-6	#	6	3	2
-1/2	7/2	-4	-2	-3	-6	#	6	3	2
-1/2	5/2	-3	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
-1/2	3/2	-2	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3
-1/2	1/2	-1	0	0	0	-1	0	0	0
-1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	0
-1/2	-3/2	1	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3
-1/2	-5/2	2	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
-1/2	-7/2	3	-2	-3	-6	#	6	3	2

-3/2	7/2	-5	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3
-3/2	5/2	-4	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3
-3/2	3/2	-3	0	0	0	-3	0	0	0
-3/2	1/2	-2	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3
-3/2	-1/2	-1	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3
-3/2	-3/2	0	0	0	0	0	0	0	0
-3/2	-5/2	1	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3
-3/2	-7/2	2	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3
-5/2	7/2	-6	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
-5/2	5/2	-5	0	0	0	-5	0	0	0
-5/2	3/2	-4	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3
-5/2	1/2	-3	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
-5/2	-1/2	-2	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
-5/2	-3/2	-1	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3
-5/2	-5/2	0	0	0	0	0	0	0	0
-5/2	-7/2	1	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1
-7/2	7/2	-7	0	0	0	-7	0	0	0
-7/2	5/2	-6	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
-7/2	3/2	-5	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3
-7/2	1/2	-4	2	3	6	#	-6	-3	-2
-7/2	-1/2	-3	2	3	6	#	-6	-3	-2
-7/2	-3/2	-2	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3
-7/2	-5/2	-1	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1
-7/2	-7/2	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 2-4 : Chemins de transfert induits par la deuxième impulsion de durée t_3 entre les différents quanta $Q = r - c$ évoluant durant τ_2 et les cohérences $-1Q$ détectables durant τ_4 d'un spin $7/2$.
 Les temps de refocalisation donnés pour chaque transition dans la colonne τ_4/τ_2 correspondent à un écho ($\tau_4/\tau_2 > 0$), à un anti-écho ($\tau_4/\tau_2 < 0$) et à un signal transitoire ($\tau_4/\tau_2 = 0$).

$\tau_2(r, c)$			$\tau_4(m-1, m)$								
			τ_4/τ_2								
r	c	Q	7/2, 9/2	5/2, 7/2	3/2, 5/2	1/2, 3/2	-1/2, 1/2	-3/2, -1/2	-5/2, -3/2	-7/2, -5/2	-9/2, -7/2
9/2	9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9/2	7/2	1	1	4/3	2	4	#	-4	-2	-4/3	-1
9/2	5/2	2	7/4	7/3	7/2	7	#	-7	-7/2	-7/3	-7/4
9/2	3/2	3	9/4	3	9/2	9	#	-9	-9/2	-3	-9/4
9/2	1/2	4	5/2	10/3	5	10	#	-10	-5	-10/3	-5/2
9/2	-1/2	5	5/2	10/3	5	10	#	-10	-5	-10/3	-5/2
9/2	-3/2	6	9/4	3	9/2	9	#	-9	-9/2	-3	-9/4
9/2	-5/2	7	7/4	7/3	7/2	7	#	-7	-7/2	-7/3	-7/4
9/2	-7/2	8	1	4/3	2	4	#	-4	-2	-4/3	-1
9/2	-9/2	9	0	0	0	0	9	0	0	0	0
7/2	9/2	-1	-1	-4/3	-2	-4	#	4	2	4/3	1
7/2	7/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7/2	5/2	1	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
7/2	3/2	2	5/4	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3	-5/4
7/2	1/2	3	3/2	2	3	6	#	-6	-3	-2	-3/2
7/2	-1/2	4	3/2	2	3	6	#	-6	-3	-2	-3/2
7/2	-3/2	5	5/4	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3	-5/4
7/2	-5/2	6	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
7/2	-7/2	7	0	0	0	0	7	0	0	0	0
7/2	-9/2	8	-1	-4/3	-2	-4	#	4	2	4/3	1
5/2	9/2	-2	-7/4	-7/3	-7/2	-7	#	7	7/2	7/3	7/4
5/2	7/2	-1	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
5/2	5/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5/2	3/2	1	1/2	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3	-1/2
5/2	1/2	2	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
5/2	-1/2	3	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
5/2	-3/2	4	1/2	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3	-1/2
5/2	-5/2	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0
5/2	-7/2	6	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
5/2	-9/2	7	-7/4	-7/3	-7/2	-7	#	7	7/2	7/3	7/4
3/2	9/2	-3	-9/4	-3	-9/2	-9	#	9	9/2	3	9/4
3/2	7/2	-2	-5/4	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3	5/4
3/2	5/2	-1	-1/2	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3	1/2
3/2	3/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3/2	1/2	1	1/4	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3	-1/4
3/2	-1/2	2	1/4	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3	-1/4
3/2	-3/2	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0
3/2	-5/2	4	-1/2	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3	1/2
3/2	-7/2	5	-5/4	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3	5/4
3/2	-9/2	6	-9/4	-3	-9/2	-9	#	9	9/2	3	9/4

1/2 9/2	-4	-5/2	-10/3	-5	-10	#	10	5	10/3	5/2
1/2 7/2	-3	-3/2	-2	-3	-6	#	6	3	2	3/2
1/2 5/2	-2	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
1/2 3/2	-1	-1/4	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3	1/4
1/2 1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1/2 -1/2	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1/2 -3/2	2	-1/4	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3	1/4
1/2 -5/2	3	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
1/2 -7/2	4	-3/2	-2	-3	-6	#	6	3	2	3/2
1/2 -9/2	5	-5/2	-10/3	-5	-10	#	10	5	10/3	5/2
-1/2 9/2	-5	-5/2	-10/3	-5	-10	#	10	5	10/3	5/2
-1/2 7/2	-4	-3/2	-2	-3	-6	#	6	3	2	3/2
-1/2 5/2	-3	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
-1/2 3/2	-2	-1/4	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3	1/4
-1/2 1/2	-1	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
-1/2 -1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-1/2 -3/2	1	-1/4	-1/3	-1/2	-1	#	1	1/2	1/3	1/4
-1/2 -5/2	2	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
-1/2 -7/2	3	-3/2	-2	-3	-6	#	6	3	2	3/2
-1/2 -9/2	4	-5/2	-10/3	-5	-10	#	10	5	10/3	5/2
-3/2 9/2	-6	-9/4	-3	-9/2	-9	#	9	9/2	3	9/4
-3/2 7/2	-5	-5/4	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3	5/4
-3/2 5/2	-4	-1/2	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3	1/2
-3/2 3/2	-3	0	0	0	0	-3	0	0	0	0
-3/2 1/2	-2	1/4	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3	-1/4
-3/2 -1/2	-1	1/4	1/3	1/2	1	#	-1	-1/2	-1/3	-1/4
-3/2 -3/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-3/2 -5/2	1	-1/2	-2/3	-1	-2	#	2	1	2/3	1/2
-3/2 -7/2	2	-5/4	-5/3	-5/2	-5	#	5	5/2	5/3	5/4
-3/2 -9/2	3	-9/4	-3	-9/2	-9	#	9	9/2	3	9/4
-5/2 9/2	-7	-7/4	-7/3	-7/2	-7	#	7	7/2	7/3	7/4
-5/2 7/2	-6	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
-5/2 5/2	-5	0	0	0	0	-5	0	0	0	0
-5/2 3/2	-4	1/2	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3	-1/2
-5/2 1/2	-3	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
-5/2 -1/2	-2	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
-5/2 -3/2	-1	0.5	2/3	1	2	#	-2	-1	-2/3	-1/2
-5/2 -5/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-5/2 -7/2	1	-3/4	-1	-3/2	-3	#	3	3/2	1	3/4
-5/2 -9/2	2	-7/4	-7/3	-7/2	-7	#	7	7/2	7/3	7/4



-7/2 9/2	-8	-1	-4/3	-2	-4	#	4	2	4/3	1
-7/2 7/2	-7	0	0	0	0	-7	0	0	0	0
-7/2 5/2	-6	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
-7/2 3/2	-5	5/4	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3	-5/4
-7/2 1/2	-4	3/2	2	3	6	#	-6	-3	-2	-3/2
-7/2 -1/2	-3	3/2	2	3	6	#	-6	-3	-2	-3/2
-7/2 -3/2	-2	5/4	5/3	5/2	5	#	-5	-5/2	-5/3	-5/4
-7/2 -5/2	-1	3/4	1	3/2	3	#	-3	-3/2	-1	-3/4
-7/2 -7/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-7/2 -9/2	1	-1	-4/3	-2	-4	#	4	2	4/3	1
-9/2 9/2	-9	0	0	0	0	9	0	0	0	0
-9/2 7/2	-8	1	4/3	2	4	#	-4	-2	-4/3	-1
-9/2 5/2	-7	7/4	7/3	7/2	7	#	-7	-7/2	-7/3	-7/4
-9/2 3/2	-6	9/4	3	9/2	9	#	-9	-9/2	-3	-9/4
-9/2 1/2	-5	5/2	10/3	5	10	#	-10	-5	-10/3	-5/2
-9/2 -1/2	-4	5/2	10/3	5	10	#	-10	-5	-10/3	-5/2
-9/2 -3/2	-3	9/4	3	9/2	9	#	-9	-9/2	-3	-9/4
-9/2 -5/2	-2	7/4	7/3	7/2	7	#	-7	-7/2	-7/3	-7/4
-9/2 -7/2	-1	1	4/3	2	4	#	-4	-2	-4/3	-1
-9/2 -9/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 2-5 : Chemins de transfert induits par la deuxième impulsion de durée t_3 entre les différents quanta $Q = r - c$ évoluant durant τ_2 et les cohérences -1Q détectables durant τ_4 d'un **spin 9/2**.
 Les temps de refocalisation donnés pour chaque transition dans la colonne τ_4/τ_2 correspondent à un écho ($\tau_4/\tau_2 > 0$), à un anti-écho ($\tau_4/\tau_2 < 0$) et à un signal transitoire ($\tau_4/\tau_2 = 0$).

CONCLUSION

La contribution de chaque élément de la matrice densité dans la formation du signal d'écho, après la seconde impulsion, a été identifiée.

Si on s'intéresse uniquement aux échos quadrupolaires du second ordre, les seules cohérences qui refocalisent complètement pendant τ_4 , pour donner un signal d'écho, sont les éléments $(m, m-1) \Rightarrow (m-1, m)$. Il s'agit du chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$. Un des premiers outils utilisable expérimentalement est le cyclage de phase des impulsions RF que nous décrirons dans le chapitre suivant.

Dans ce troisième et dernier chapitre, nous allons étudier l'amplitude des cohérences grâce au programme PULSAR en fonction de ν_{RF} , du cyclage de phase et de la durée des impulsions.

L'étude du transfert de cohérence pendant une impulsion RF sera abordée car c'est un phénomène mal connu en RMN des solides.

A partir de la simulation des spectres de poudres obtenus au sommet de l'écho, les meilleures conditions expérimentales seront déduites puis vérifiées sur des échantillons tests.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of NMR in one and two dimensions*, Oxford University Press, (1987).
- [2] B.C Sanctuary, *Mol. Phys.*, **48**, 1155 (1983).
- [3] C.W.B. Lee and B.C. Sanctuary, *J. Magn. Reson.*, **59**, 189 (1984).
- [4] T.K. Halstead, P.A Osment, B.C Sanctuary, J. Tegenfeldt and I.J. Lowe, *J. magn. Reson*, **87**, 267 (1986).
- [5] A. Wokaun and R.R Ernst, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1752 (1977).
- [6] S. Vega, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5518 (1978).
- [7] D. Fenzke, D. Freude, T. Fröhlich and J. Haase, *Chem. Phys. Lett.*, **111(1,2)**, 171, (1984).
- [8] P.P. Man, *J. Magn. Reson.*, **67**, 78 (1986).
- [9] P.P. Man, *Appl. Magn. Reson*, **4**, 65 (1993).
- [10] P.P. Man, J. Klinowski, A. Trokiner, H. Zanni and P. Papon, *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 143 (1988).
- [11] L. Pandey, S. Towta and D.C Hughes, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6923 (1986).
- [12] J.A.M. Van Der Midjen, R. Janssen, and W.S. Veeman, *Mol. Phys.*, **69**, 53 (1990).
- [13] P.P. Man, *Mol. Phys.*, **78**, 307 (1993).
- [14] S.Z. Ageev and B.C. Sanctuary, *Mol. Phys.*, **84**, 835 (1995).
- [15] P.P. Man, H. Theveneau and P. Papon, *J. Magn. Reson.*, **64**, 271 (1985).
- [16] A. Samoson and E. Lippma, *Phys. Rev.*, **B28**, 6567 (1983).
- [17] A. Samoson and E. Lippma, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 205 (1983).
- [18] E.L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
- [19] I. Solomon, *Phys. Rev.*, **110**, 61 (1958).
- [20] T.P. Das and A.K. Saha, *Phys. Rev.*, **98**, 516 (1955).
- [21] G. Bonera and M. Galimberti, *Solid State Commun.*, **4**, 589 (1966).
- [22] I.D. Weisman and L.H. Bennet, *Phys. Rev.*, **181**, 1341 (1969).

- [23] J. Butterworth, Proc. Phys. Soc. London, **86**, 297 (1965).
- [24] W. Warren and R.E. Norberg, Phys. Rev., **154**, 277 (1967).
- [25] G.K Schoep, H.J.V.D. Valk, G.A.M. Fritjters, H.B. Kok and N.J. Poulis, Physica, **77**, 449 (1974).
- [26] S.Z. Ageev, P.P. Man and B.C. Sanctuary, Mol. Phys., **88**, 1277 (1996).
- [27] P.P. Man, Chem. Phys. lett., **168**, 227 (1990)
- [28] P.P. Man, Mol. Phys., **69**, 337 (1990).
- [29] P.P. Man, Mol. Phys., **72**, 321 (1991).
- [30] P.P. Man, J. Chim. Phys., **89**, 335 (1992).
- [31] P.P. Man, J. Magn. Reson., **94**, 258 (1991).
- [32] P.P. Man, J. Magn. Reson., **A114**, 59 (1995).
- [33] P.P. Man, Phys. Rev. **B52**, 9418 (1995).
- [34] P.P. Man, J. Chem. Phys., **106(10)**, 3908 (1997).
- [35] P.P. Man, J. Magn. Reson., **100**, 157 (1992).
- [36] P.P. Man, Solid State NMR, **1**, 149 (1992).
- [37] G. Campolieti, B.C. Sanctuary and H.B.R. Coole, J. Magn. Reson, **A104**, 242 (1993).
- [38] A.C. Kunwar, G.L. Turner and E Oldfield, J. Magn. Reson., **69**, 124 (1986).
- [39] J. Hirschinger, P. Granger and J. Rose, J. Phys. Chem., **96(12)**, 4815 (1992).
- [40] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner and J.P. Coutures, Solid State NMR, **4**, 241 (1995).
- [41] J. Haase and E. Oldfield, J. Magn. Reson., **A101**, 30 (1993).
- [42] P. Mansfield, Phys. Rev., **137**, 961, (1965)
- [43] M. Mehring and O. Kanert, Z. Naturforsch, **A24**, 332 (1969).
- [44] D. Freude and H. Schmiedel, Phys. Status Solidi, **b54**, 631 (1972).
- [45] J.P. Amoureux, C. Fernandez and Y. Dumazy, J. Chim. Phys, **92**, 1939 (1995).
- [47] J.H. Shirley, Phys. Rev., **B4**, 979 (1965).
- [48] T.O. Levante, M. Baldus, B.H. Meier and R.R. Ernst, Mol. Phys., **86**, 1195 (1995).

CHAPITRE 3

Optimisation de la Séquence des Echos

Quadrupolaires

et Résultats Expérimentaux

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	106
1. CYCLAGE DE PHASE ET OPTIMISATION DU CHAMP RF.....	107
1.1. Cycle de phase	107
1.2. Optimisation du champ RF et de la longueur des impulsions	110
1.2.1. Analyse du peuplement des cohérences par la 1 ^{ère} impulsion	112
1.2.2. Amplitude finale de la cohérence (-1/2, 1/2).....	126
1.2.3. Analyse de la forme de raie : 90 ^{°s} - τ_2 - 180 ^{°s}	129
1.2.4. Longueur des impulsions.....	132
1.3. Conditions expérimentales optimales	135
2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	137
2.1. Etude en ²³ Na (I=3/2) sur un composé test à un seul site : Na ₂ SO ₄	137
2.2. Etude en ⁸⁷ Rb (I=3/2) sur un composé test à deux sites : Rb ₂ SO ₄	151
2.3. Etude de complexes à base de cuivre	155
2.3.1. Cadre de l'étude	155
2.3.2. Paramètres expérimentaux	157
2.3.3. Résultats et discussion.....	158
2.4. Etude d'un spin 9/2 sur Li ⁹³ NbO ₃	166
2.4.1. Généralités.....	166
2.4.2. Protocole expérimental	167
2.4.3. Résultats et discussion.....	168
BIBLIOGRAPHIE.....	175

INTRODUCTION

La refocalisation complète du signal d'échos en $\tau_4 = \tau_2$ pour les interactions au premier et second ordre (en quadrupolaire) correspond au transfert des éléments $(m, m-1)$ 1Q (1^{ère} diagonale supérieure) créés pendant la première impulsion t_1 , qui se déphasent pendant le délai τ_2 , puis sont convertis pendant t_3 vers les termes $(m-1, m)$ -1Q (1^{ère} diagonale inférieure) de détection du signal.

Les signaux provenant des autres transferts de cohérences $1Q \rightarrow -1Q$ provoquent des distorsions du signal d'échos. Il faut alors jouer sur les paramètres expérimentaux pour éliminer ces signaux parasites et n'exciter que les cohérences qui donnent lieu à une refocalisation totale du signal, en particulier celui de la transition centrale.

Dans ce troisième chapitre, les différents paramètres qui composent la séquence d'échos sont optimisés, à savoir : le cyclage de phase sur les impulsions RF, l'amplitude et la fréquence du champ RF, et la longueur des impulsions. Les meilleures conditions expérimentales sont déduites en vue d'obtenir un écho d'intensité maximum et le moins distordu possible par rapport au spectre qui serait obtenu avec une impulsion parfaite.

Ensuite, ces conditions sont appliquées aussi bien à des échantillons tests qu'à des nouveaux composés chimiques dont la forme de raie est influencée par plusieurs interactions simultanées.

1. CYCLAGE DE PHASE ET OPTIMISATION DU CHAMP RF

1.1. Cycle de phase^[1]

Comme il a été mentionné précédemment, seul le chemin de transfert de cohérence $\{0, 1, -1\}$ contient les échos réels refocalisant à $\tau_4 = \tau_2$. Plusieurs méthodes permettent de sélectionner ce chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$, soit : par un cyclage de phase adapté sur les impulsions RF, par un délai τ_2 entre les deux impulsions long par rapport à la durée des signaux transitoires ou par l'amplitude du champ RF.

Les contributions de ce chemin de transfert de cohérence sont :

(i) des échos bien focalisés à $\tau_4 = \tau_2$ des transitions satellites et de la transition centrale : $(m, m-1) \rightarrow (m-1, m)$;

(ii) des échos et anti-échos mal focalisés ($H_Q^{(2)}$ n'est pas refocalisé), $\tau_4 = x\tau_2$ avec $x \in Q^* - \{1\}$; exemples pour $I = 9/2$:

$(9/2, 7/2) \rightarrow (5/2, 7/2), (3/2, 5/2)$ ou $(1/2, 3/2)$: échos

$\rightarrow (-3/2, -1/2), (-5/2, -3/2), (-7/2, -5/2)$ ou $(-9/2, -7/2)$: anti-échos

(iii) des signaux transitoires pour toutes les transitions ($\tau_4 = 0$, pas de refocalisation) :

$(1/2, -1/2) \rightarrow (m-1, m)$ pour $m \neq 1/2$.

En effet, pour un spin I donné, il existe $(4I+1)$ niveaux de quanta, notés pQ variant de $-2IQ$ à $2IQ$ par pas de 1 quantum. Lors d'une expérience RMN, on démarre à l'équilibre des termes "zéro-quanta" pour toujours finir au niveau $p = -1$ qui correspond à la détection du signal. La somme totale des variations de niveaux de cohérence (Δp_i) après toutes les impulsions (i) de phase ϕ_i est égale à -1 : $\sum_i \Delta p_i = -1$.

Ainsi, il faut au moins deux impulsions radiofréquences pour sélectionner simultanément un ou plusieurs chemins de transfert de cohérence. La phase du récepteur (ϕ_{rec}) est donnée par la relation suivante :

$$\phi_{rec} = -\sum_i \Delta p_i \phi_i .$$

Pour la séquence d'écho précédente, on définit respectivement ϕ_1 , ϕ_3 et ϕ_{rec} les phases des 2 impulsions et du récepteur.

Pour obtenir le "bon" chemin de cohérence $\{0, +1, -1\}$ ces trois phases doivent être reliées entre elles par la relation : $\phi_{rec} = -\phi_1 + 2\phi_3$ (relation vraie quel que soit I) (figure n° 3-1).

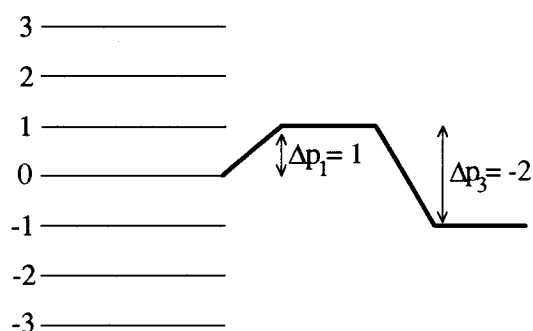


Figure 3-1 : Chemin de transfert de cohérence $\{0, 1, -1\}$ et niveaux de quanta d'un spin 3/2

En utilisant un cycle comprenant k phases régulièrement espacées entre 0° et 360° , nous sélectionnons aussi tous les chemins de cohérence $\{0, +1 \pm nk, -1\}$ équidistants de k niveaux de $\{0, +1, -1\}$, c'est-à-dire $\Delta p_3' = \Delta p_3 \pm nk$, ($n \in \mathbb{N}$).

La sélection exclusive du "bon" chemin de cohérence $\{0, +1, -1\}$ nécessite donc l'utilisation d'un cycle d'au moins $k = 2I+2$ phases.

Mais par commodité de programmation de la séquence d'impulsion, afin d'obtenir des phases égales à un nombre entier de degrés, nous préférons utiliser un nombre pair de phases k ($k = 2I+3$), sauf pour $I = 3/2$ ($k = 5$ ou 6) et $I = 7/2$ ($k = 9$ ou 10). Si la phase ϕ_1 de la première impulsion est fixée à 0° , nous avons alors : $\phi_{rec} = 2\phi_3$ et nous aboutissons au tableau suivant :

3/2		5/2		7/2		9/2	
k = 5 (72°)		k = 8 (45°)		k = 9 (40°)		k = 12 (30°)	
ϕ_3	ϕ_{rec}	ϕ_3	ϕ_{rec}	ϕ_3	ϕ_{rec}	ϕ_3	ϕ_{rec}
0	0	0	0	0	0	0	0
72	144	45	90	40	80	30	60
144	288	90	180	80	160	60	120
216	72	135	270	120	240	90	180
288	216	180	0	160	320	120	240
		225	90	200	40	150	300
		270	180	240	120	180	0
		315	270	280	200	210	60
				320	280	240	120
						270	180
						300	240
						330	300

Tableau 3-1 : Phases de la seconde impulsion (ϕ_3) et de la réception (ϕ_{rec}) pour sélectionner exclusivement le chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$

Les cycles de phase précédents peuvent être combinés avec la procédure CYCLOPS afin d'éliminer les imperfections expérimentales du spectromètre lors de la détection synchrone en phase et en quadrature.

Si on ne veut pas utiliser un cyclage de phase, une astuce consiste à appliquer un délai suffisamment long entre les impulsions pour que les signaux transitoires et les queues des anti-echos aient le temps d'être annulés en $\tau_4 = \tau_2$. Ceci n'est bien sûr possible que si $T_2 \gg \tau_4 + \tau_2$.

En réalité, on constate que les formes de raie sont toujours déformées ou plutôt élargies et que le rapport signal sur bruit est faible, ce qui nécessite un temps d'accumulation plus long.

L'utilisation d'un délai court est donc inévitable, mais il doit être obligatoirement couplé à un cyclage de phase qui enlève déjà une grande partie des distorsions.

Un cyclage à 4 phases a été proposé afin de supprimer les signaux acoustiques de la sonde dans le cas d'un spin $3/2$ ^[2, 3, 4]. Cependant, les auteurs ne parlent pas de chemin de transfert de cohérence et ne soulignent pas que ce cyclage de phase supprime aussi les distorsions provenant de la refocalisation des autres quanta, en particulier les anti-échos et les signaux transitoires. Néanmoins, ce cycle de 4 phases peut être utilisé si l'efficacité du chemin de transfert de cohérence $\{0, -3, -1\}$ peut être négligée, par exemple lorsque l'on utilise des champs radiofréquences de faibles amplitudes.

Le principal avantage du cyclage de phase reste l'élimination de la plupart des signaux parasites et cela quelle que soit l'amplitude et la durée des impulsions.

1.2. Optimisation du champ RF et de la longueur des impulsions

Il faut rappeler ici, que dans le cas d'une interaction quadrupolaire importante ($\bar{\nu}_Q > \nu_{RF}$, effet au second ordre), seule la transition centrale ($m = +1/2$) est observable. C'est donc l'élément ($r = 1/2, c = -1/2$) qui nous intéresse (figure n° 3-2).

Un autre aspect important du problème est que le champ RF doit être suffisamment important pour exciter toute la raie centrale et que l'efficacité doit être la même pour chaque

crystallite, c'est-à-dire qu'elle doit être indépendante de $\bar{\nu}_Q$; donc nous analyserons le cas où

$$\frac{\bar{\nu}_Q^2}{\nu_0} \ll \nu_{RF} \ll \bar{\nu}_Q.$$

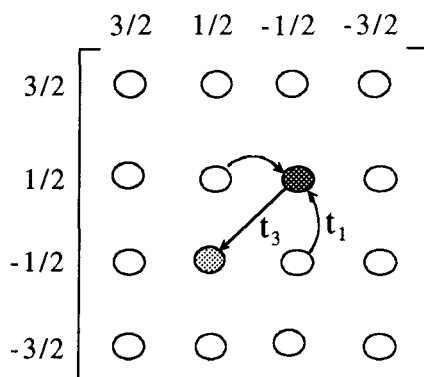


Figure 3-2 : Représentation de l'évolution de la cohérence $(1/2, -1/2)$ pendant t_1 vers $(-1/2, 1/2)$ durant l'impulsion de conversion t_3

Pour la transition centrale, la seule qui nous intéresse, la façon d'obtenir une efficacité indépendante de $\bar{\nu}_Q$ est de travailler dans l'hypothèse du spin fictif 1/2 pour tous les cristallites. Dans ce cas, la transition centrale se comporte comme un spin 1/2 et les transitions satellites sont très peu irradiées. On dit que l'excitation est sélective ("soft pulse") et l'amplitude effective du champ RF est $(I+1/2)\nu_{RF}^{[5, 6]}$. Seul, le carré central de la matrice densité est alors concerné par les impulsions. Les échos, les anti-échos mal focalisés ainsi que les signaux transitoires disparaissent. Seul le "bon" écho, bien focalisé $(1/2, -1/2) \rightarrow (-1/2, 1/2)$, est créé.

Dans un premier temps, nous regarderons comment les éléments de la matrice densité se peuplent en fonction du champ RF et de la longueur de la première impulsion t_1 .

1.2.1. Analyse du peuplement des cohérences par la 1^{ère} impulsion

Le programme PULSAR permet de calculer l'amplitude de chaque cohérence en tenant compte de toutes les interactions présentes durant toute la séquence d'impulsions.

Les simulations seront effectuées ici sur une poudre avec l'irradiation systématiquement appliquée au centre de gravité de la raie, c'est-à-dire à la résonance ($\nu_{\text{iso}} + \nu_{\text{qind}}$) (équation 1-46).

Par soucis de comparaison entre les différentes valeurs de spin I, nous allons travailler à largeur totale de raie constante $\Delta = 200$ kHz à $\nu_0 = 24$ MHz avec $\eta_Q = 0,1$ soit pour des valeurs de C_Q et ν_Q de :

I	3/2	5/2	7/2	9/2
I+1/2	2	3	4	5
C_Q (MHz)	5,2	10,6	16,2	22
ν_Q (MHz)	2,6	1,59	1,16	0,92

Tableau 3-2 : Valeurs de C_Q et ν_Q pour les spins semi-entiers pour garder une largeur constante de $\Delta = 200$ kHz pour la transition centrale

Nous avons représenté l'évolution du module des éléments 1Q, 2Q et 3Q, de la matrice densité d'un spin 3/2, en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour plusieurs valeurs de ν_{RF} . L'amplitude du signal est normalisée par rapport à l'amplitude maximale de la transition centrale d'un échantillon liquide pour chaque valeur de spin I.

Au premier ordre, la matrice densité est symétrique par rapport à l'anti-diagonale (ex. : $|3/2, 1/2\rangle = |-1/2, -3/2\rangle$). Quel que soit le champ RF appliqué, le maximum pour la transition centrale (dont la largeur est alors nulle) apparaît toujours à sa valeur théorique de 90° soit : $t_1^{90^\circ} (\mu s) = \frac{250000}{2\nu_{RF} (Hz)}$ (figure n° 3-3). Les transitions satellites restent faiblement excitées comparativement à la transition centrale, même pour un champ RF important. Il faut noter que le peuplement du terme 3Q ($3/2, -3/2$) est (i) significatif lorsque le champ RF appliqué est intense (200 kHz), (ii) qu'il démarre lorsque les transitions satellites ont atteint leur maximum (figure n° 3-3a) et (iii) qu'il n'atteint son maximum qu'au bout d'un temps assez long ($3,5 \mu s$ si $\nu_{RF} = 200$ kHz). A l'opposé, les termes à deux quanta n'atteignent jamais une intensité équivalente aux termes à 3 quanta.

La matrice densité peuple donc successivement ses différents niveaux de quanta. D'abord les termes mono quanta et lorsque les transitions satellites ont atteint leur amplitude maximum, il y a migration vers les termes double quanta et finalement triple quanta. C'est-à-dire que pour effectuer une expérience MQ MAS avec une efficacité non négligeable, il faut appliquer un champ RF intense puisque la création du terme 3Q provient, entre autre, du peuplement des transitions satellites (1Q)^[7].

On constate sur la figure n° 3-3 que l'intensité de la transition centrale ($1/2, -1/2$) croît légèrement avec ν_{RF} . Ceci est lié au fait que la proportion de cristallites pour lesquels l'hypothèse du spin fictif $1/2$ ($\nu_{RF} \ll \bar{\nu}_Q$) est respectée décroît lorsque ν_{RF} croît. Lorsque ν_{RF} devient très important, pour beaucoup de cristallites, le champ RF passe de sélectif à non sélectif et l'intensité du signal croît donc avec ν_{RF} .

Ainsi, au premier ordre, l'efficacité pour tous les cristallites sera identique si ν_{RF} est faible. Ceci aura l'avantage de ne peupler que la cohérence (1/2, -1/2) au niveau 1Q qui grâce à la seconde impulsion donnera le "bon" écho (-1/2, 1/2) pendant τ_4 au niveau -1Q.

Au second ordre, la matrice densité n'est plus symétrique par rapport à l'anti-diagonale (figure n° 3-4). La largeur de la transition centrale est de 200 kHz. Lorsque le champ RF est trop sélectif $2\nu_{RF} < \Delta$ (comparer les figures n° 3-3e-f et 3-4e-f), le maximum d'intensité de la transition centrale : (i) diminue, car toutes les fréquences ne sont pas irradiées et (ii) est observé avant le maximum théorique obtenu au premier ordre de par les déphasages quadrupolaires au second ordre qui interviennent pendant l'impulsion. Ces phénomènes n'interviennent pas pour $\nu_{RF} = 100$ et 200 kHz, car toute la raie est alors irradiée et les déphasages quadrupolaires au 2nd ordre n'ont pas le temps d'agir pendant ces impulsions courtes.

Globalement, en tenant compte des contingences quadrupolaires au premier et second ordre, le meilleur compromis pour le champ RF d'un spin 3/2 semble être : $\nu_{RF} \approx \Delta/2$.

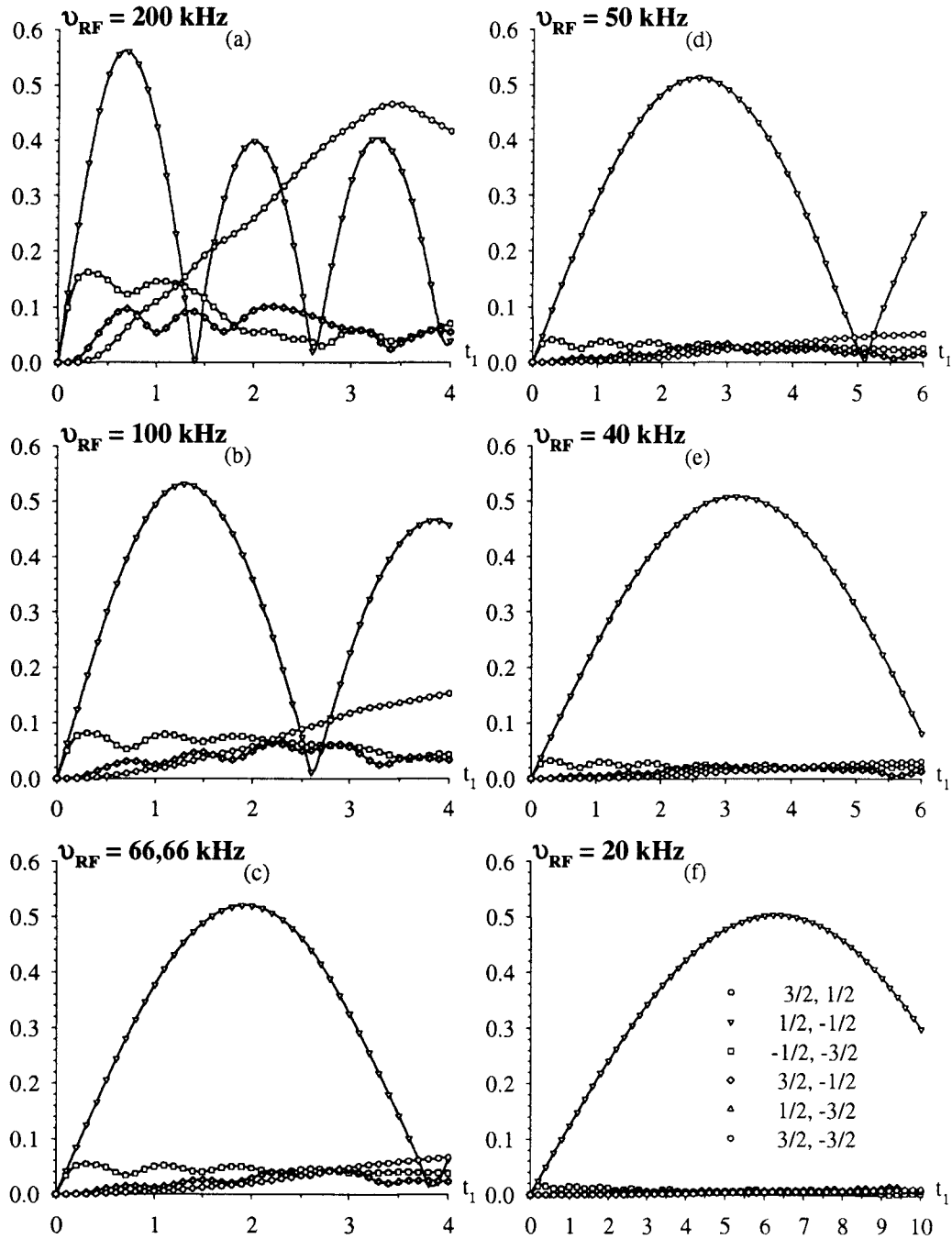


Figure 3-3 : Peuplement des éléments de la matrice densité d'un spin 3/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre : $C_Q = 5,2 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre

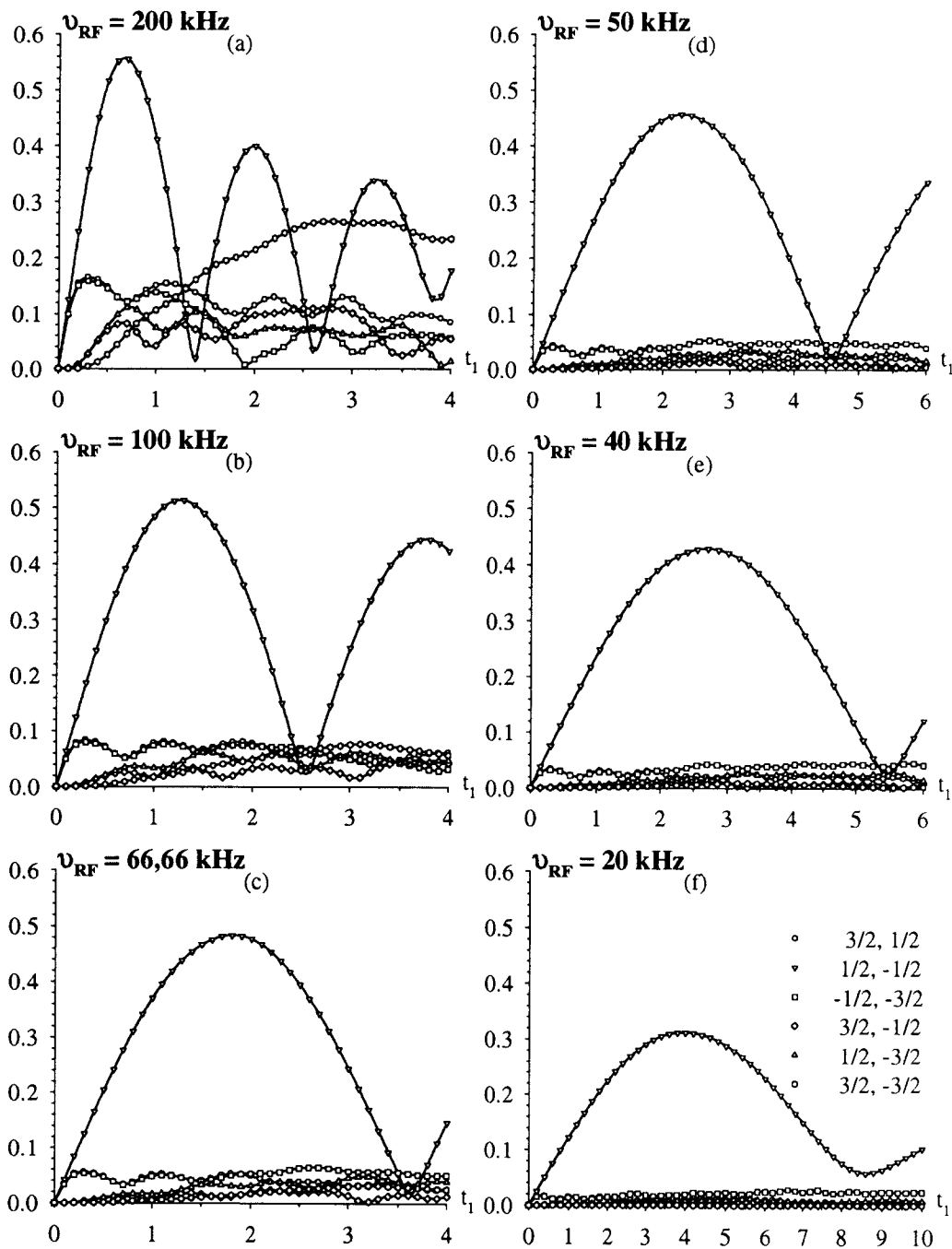


Figure 3-4 : Peuplement des éléments de la matrice densité d'un spin 3/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 2nd ordre : $C_Q = 5,2 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24 \text{ MHz}$, $\Delta = 200 \text{ kHz}$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre

Pour les spins semi-entiers supérieurs à 3/2, nous considérerons uniquement l'évolution des termes mono quanta en fonction de la durée de la première impulsion t_1 pour les valeurs précédentes de champ RF, en considérant l'interaction quadrupolaire au premier puis au second ordre.

Au premier ordre (figures n° 3-3, 3-5, 3-7 et 3-9), comme pour le spin 3/2, l'élément (1/2, -1/2) atteint toujours son maximum pour $t_1^{\max} (\mu s) = \frac{250000}{(I + 1/2)\nu_{RF} (Hz)}$ et la matrice densité est toujours symétrique par rapport à l'anti-diagonale.

Par contre, lorsque I croît de 3/2 à 9/2, on constate une forte augmentation des cohérences satellites ($m, m-1$ avec $m \neq 1/2$), qui deviennent non négligeables même aux champs très faibles si $I = 9/2$ (figure n° 3-9f). On constate aussi que l'augmentation avec ν_{RF} du premier maximum s'accroît fortement avec I : comparer pour cela les figures n° 3-3a, f et 3-9a, f. Ces deux changements, par rapport à la figure n° 3-3, liés à la valeur du spin ont la même origine physique ; le fait que le concept de spin fictif 1/2 est de plus en plus difficile à appliquer lorsque I croît de 3/2 à 9/2. Cela revient à dire que le carré central de la matrice densité est de moins en moins isolé du reste de la matrice sauf pour des valeurs de ν_{RF} de plus en plus faibles. Ceci peut être mis en évidence en représentant le spectre total calculé au second ordre obtenu avec une impulsion 90° parfaite pour les conditions des figures n° 3-4, 3-6, 3-8 et 3-10. On constate, lorsque la valeur du spin augmente, que les transitions satellites se rapprochent de la transition centrale (figure n° 3-11) et il devient donc critique d'isoler cette transition.

Au second ordre, la largeur de la transition centrale étant toujours de $\Delta = 200$ kHz, les effets sont identiques à ceux observés pour un spin $3/2$. La matrice densité n'est plus symétrique par rapport à l'anti-diagonale. De même, lorsque le champ RF est trop sélectif [$(I+1/2)\nu_{RF} < \Delta$], le maximum d'intensité de la transition centrale diminue et est observé avant t_1^{\max} . On peut ainsi observer que ces deux effets, par rapport au premier ordre, ont la même amplitude pour des valeurs identiques du champ RF efficace : $\nu_{RF} = 40$ kHz ($I = 3/2$) et $\nu_{RF} = 20$ kHz ($I = 7/2$) (figures n° 3-3e/3-4e et 3-7f/3-8f) ou $\nu_{RF} = 50$ kHz ($I = 3/2$) et $\nu_{RF} = 20$ kHz ($I = 9/2$) (figures n° 3-3d/3-4d et 3-9f/3-10f).

Globalement, en ce qui concerne la première phase de création de la cohérence ($1/2, -1/2$), il semble donc que le meilleur compromis pour le champ RF soit $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{I + 1/2}$. Dans ce cas, on irradie toute la raie centrale et on se rapproche au maximum des conditions de spin fictif $1/2$ afin d'éliminer les transitions satellites et d'obtenir une efficacité constante.

Cependant, cette condition de spin fictif est nettement mieux approchée pour $I = 3/2$ que pour $I = 9/2$

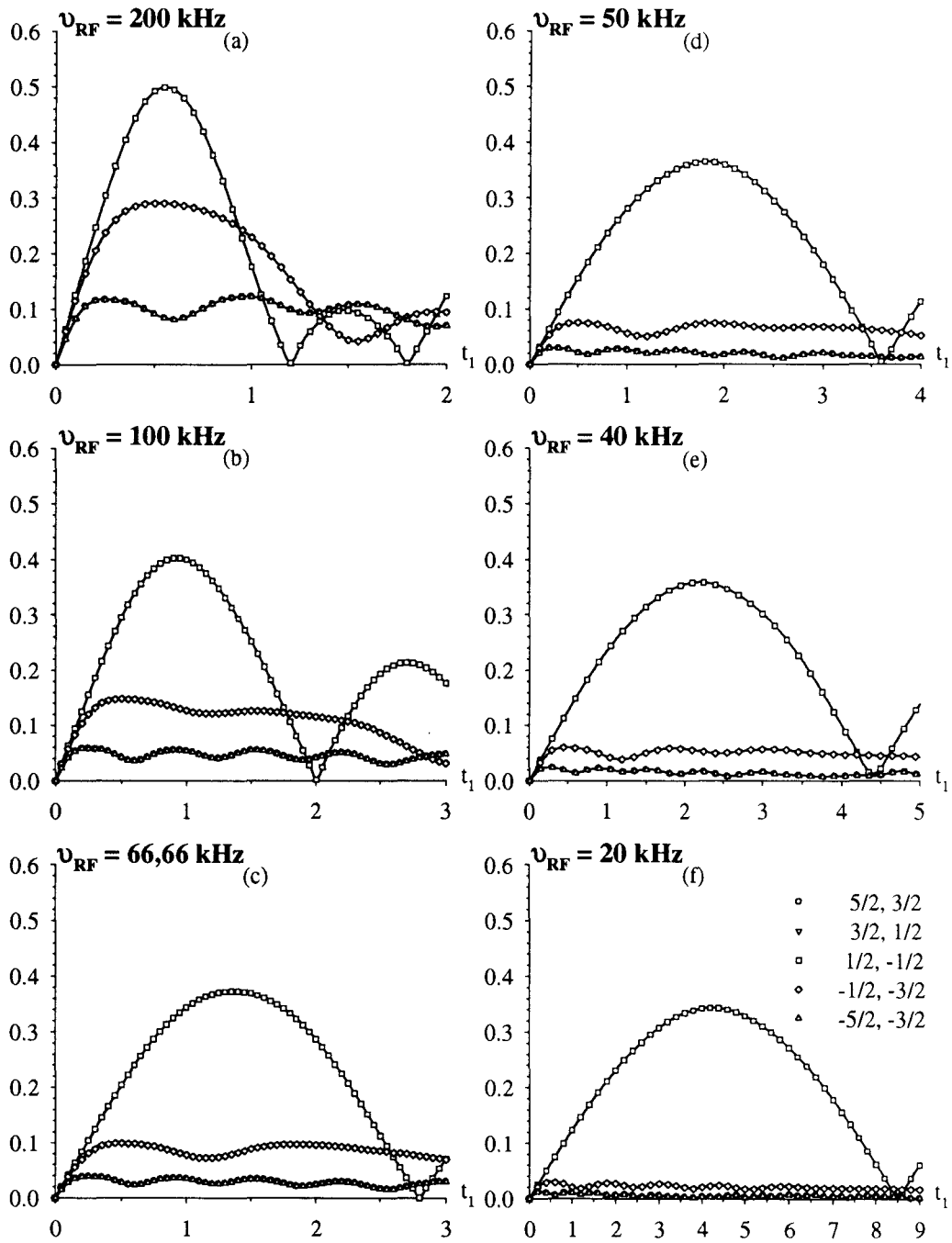


Figure 3-5 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin 5/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre : $C_Q = 10,4 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre

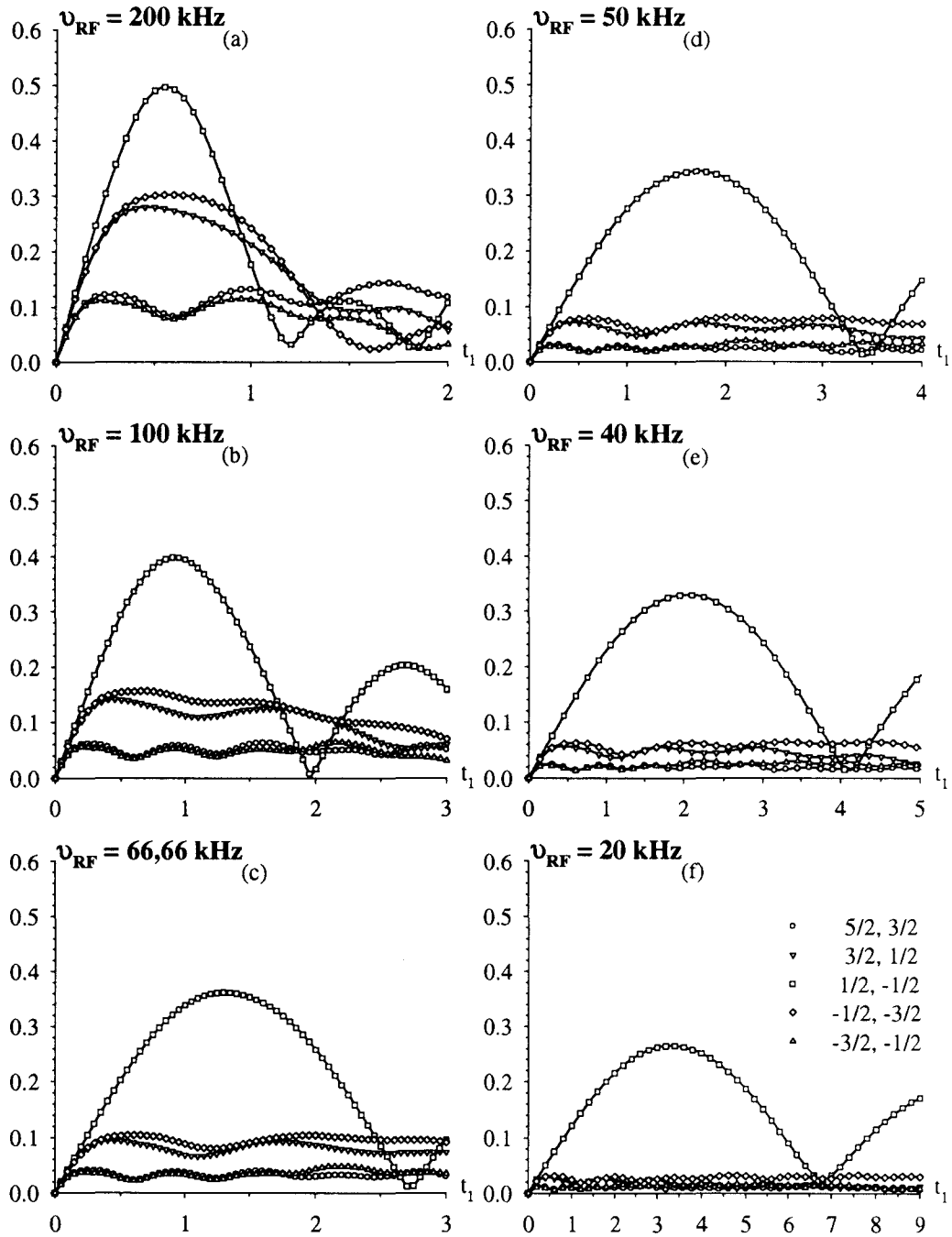


Figure 3-6 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin 5/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 2nd ordre : $C_Q = 10,4$ MHz, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24$ MHz, $\Delta = 200$ kHz. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre.

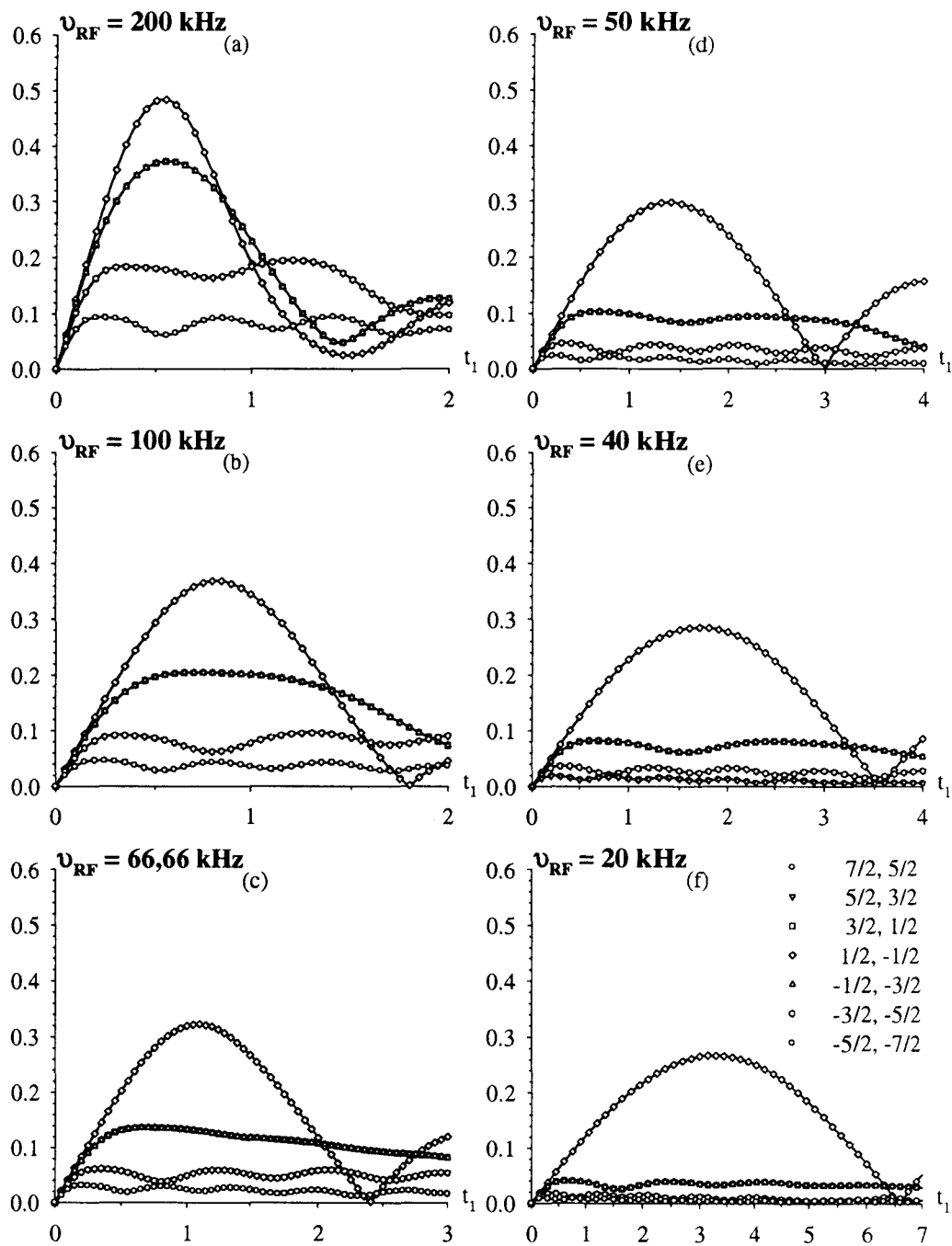


Figure 3-7 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin 7/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre : $C_Q = 16,2 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre

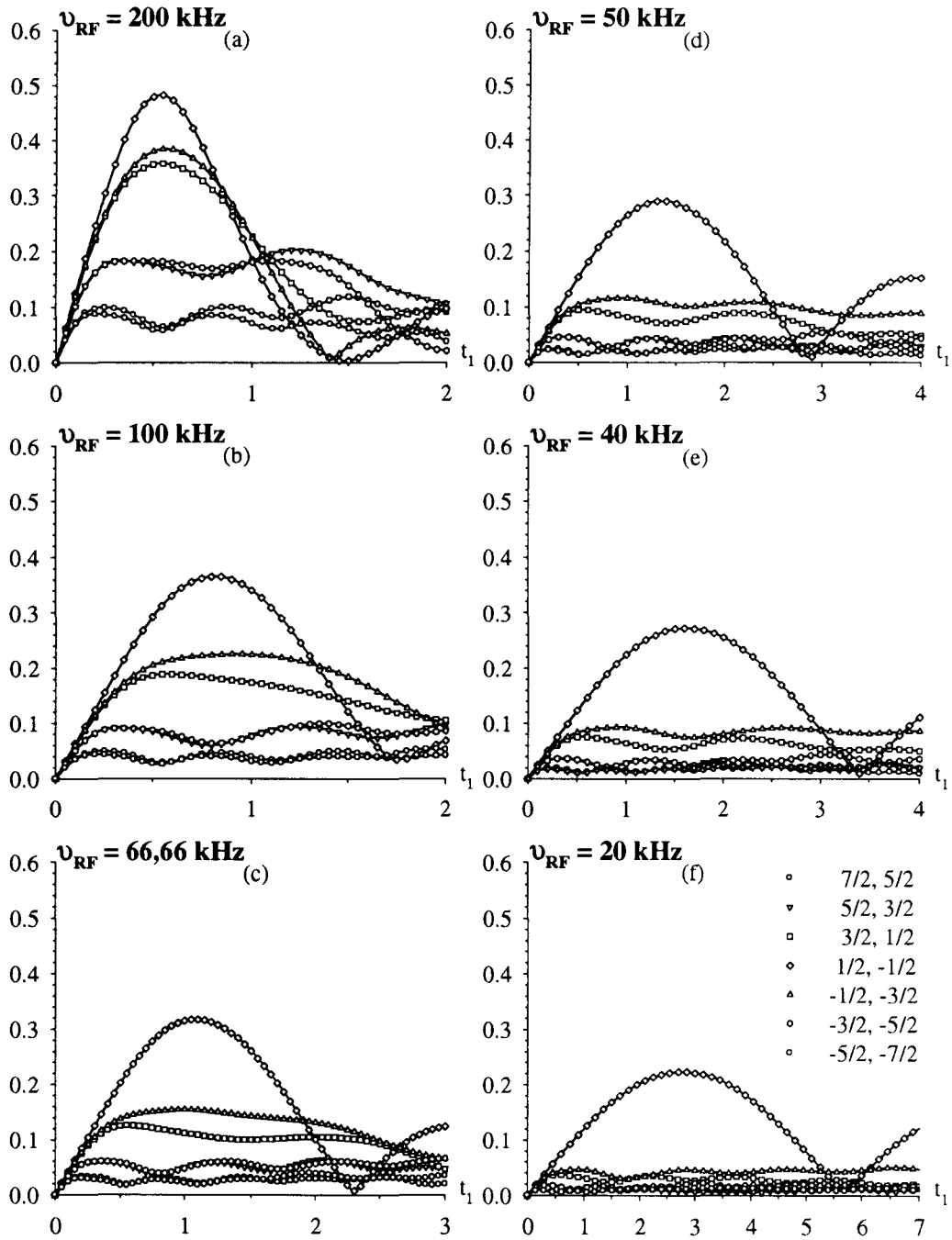


Figure 3-8 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin 7/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 2nd ordre : $C_Q = 16,2 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24 \text{ MHz}$, $\Delta = 200 \text{ kHz}$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre

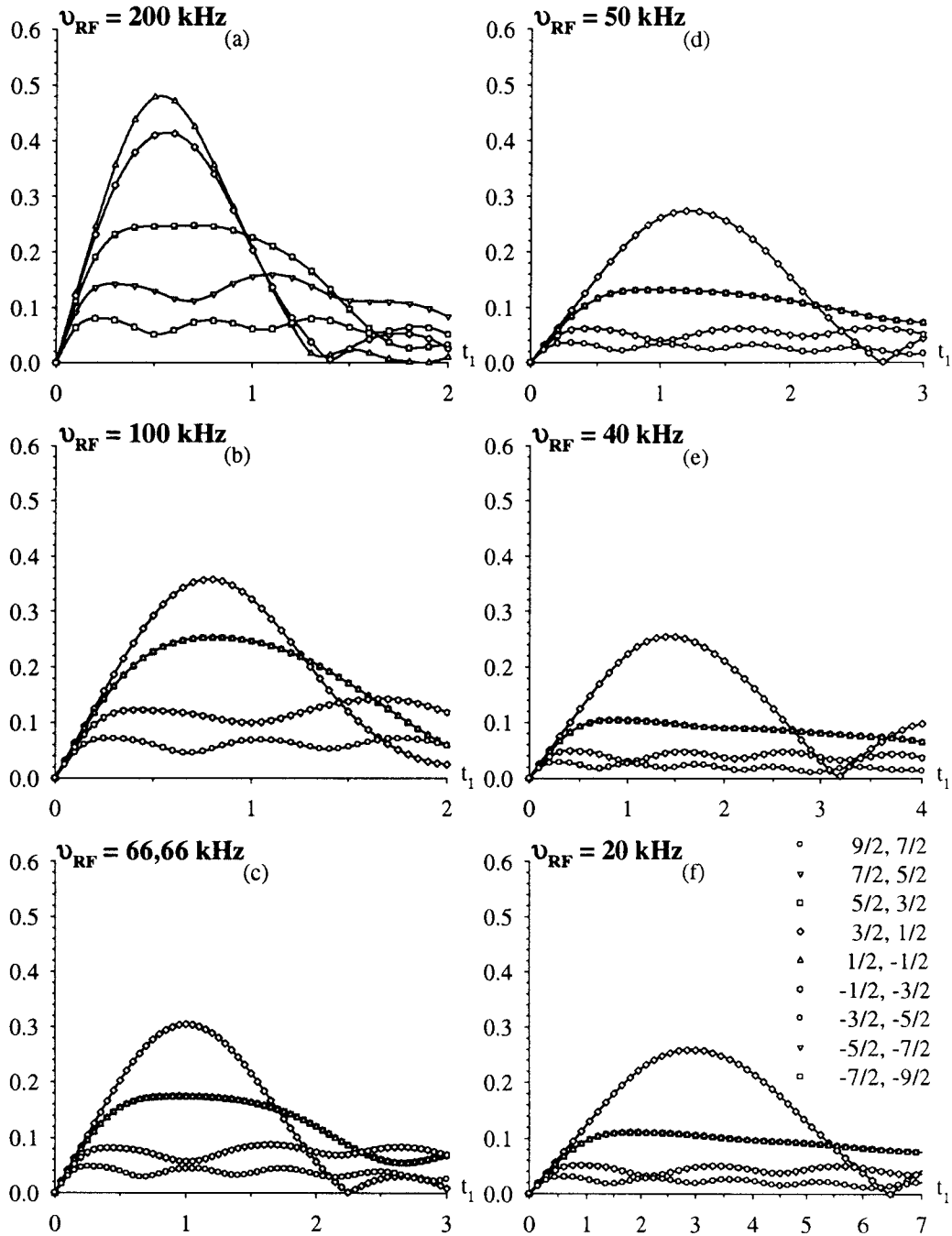


Figure 3-9 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin $9/2$ en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre : $C_Q = 22 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre.

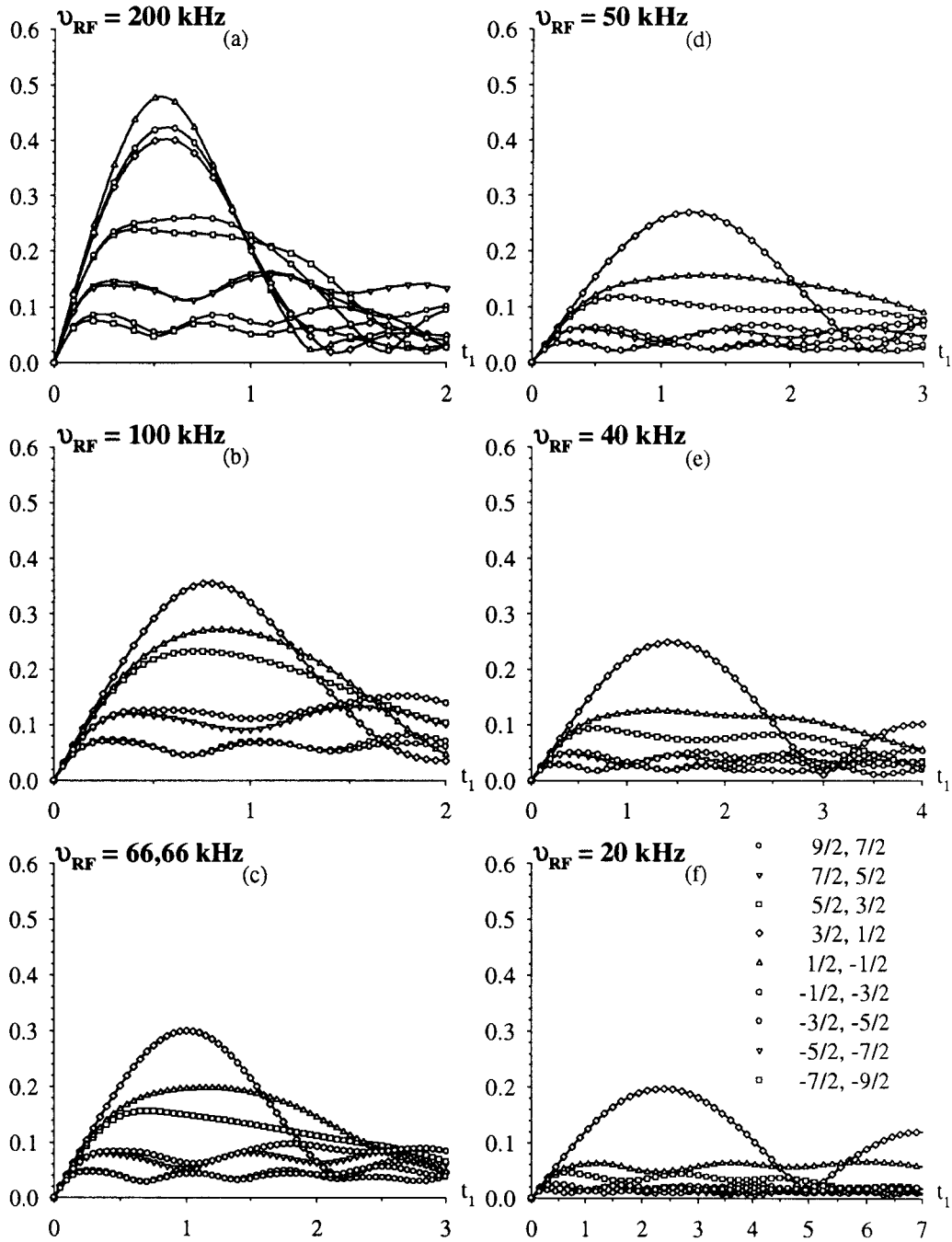


Figure 3-10 : Peuplement des éléments 1Q de la matrice densité d'un spin 9/2 en fonction de la longueur de la première impulsion t_1 (μs) pour différentes valeurs de ν_{RF} pour une interaction quadrupolaire au 2nd ordre : $C_Q = 22 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24 \text{ MHz}$, $\Delta = 200 \text{ kHz}$. Les valeurs indiquées sont des moyennes de poudre.

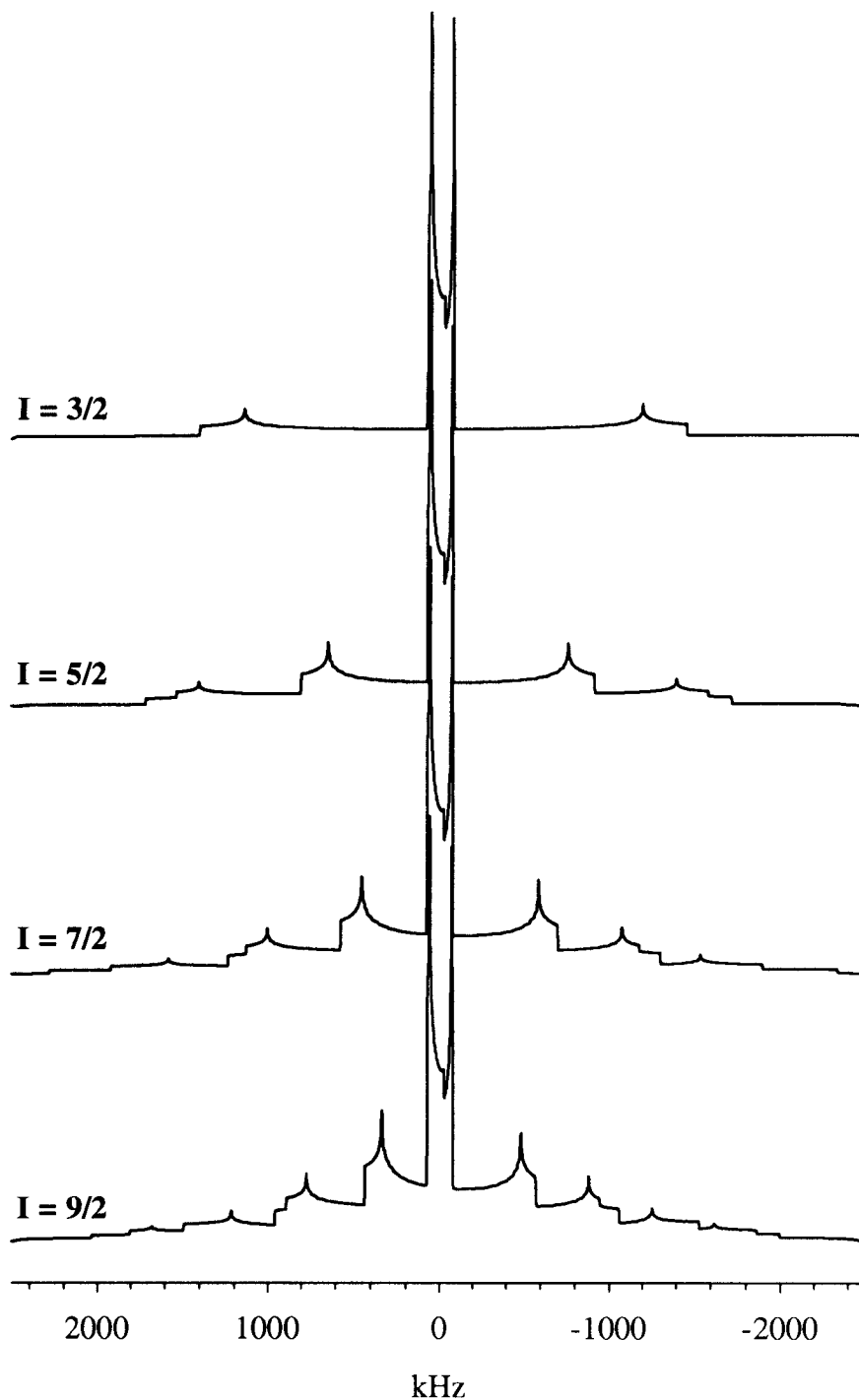


Figure 3-11 : Spectres statiques de poudre d'échantillons subissant une interaction quadrupolaire au second ordre qui correspond à une largeur de raie $\Delta = 200$ kHz constante pour la transition centrale (voir tableau n° 3-2), $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24$ MHz. Toutes les transitions sont visibles sur les spectres et la forme de la transition centrale est identique pour tous les spins (même amplitude)

1.2.2. Amplitude finale de la cohérence (-1/2, 1/2)

Nous venons de voir que l'amplitude maximum de création pendant t_1 de la cohérence (1/2, -1/2) est obtenue pour $t_1^{\max} (\mu s) = \frac{250000}{(I + 1/2)\nu_{RF} (Hz)}$ (soit 90°) si le champ est de l'ordre de $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{(I + 1/2)}$ et pour $t_1' < t_1^{\max}$ si le champ RF est trop faible.

Nous voulons maintenant analyser les conditions qui conduisent au maximum de signal, au moment de la formation de l'écho. Dans ce but, nous avons représenté sur la figure n° 3-12 le module de la cohérence (-1/2, 1/2) obtenue après application de la seconde impulsion, en fonction de t_3 pour une interaction quadrupolaire au premier et second ordre. Bien entendu, le chemin de transfert de cohérence {0, +1, -1} a été utilisé et les valeurs de t_1 sont déterminées à partir des courbes d'excitation (figures n° 3-3 à 3-10 : t_1' ou t_1^{\max}).

Au premier ordre (figures n° 3-12a, c, e, g), les courbes montrent très clairement :

* que l'amplitude maximale du signal est observée pour $t_3 = 2t_1^{\max} (180^\circ)^{[8, 9]}$;

* que lorsque I croît, la notion de spin fictif 1/2 est respectée par de moins en moins de cristallites. Pour $I = 3/2$, les maxima sont tous identiques et les minima tous quasi nuls. Tandis que pour des valeurs croissantes de I, les minima sont de moins en moins nuls et quand $I = 9/2$, les maxima ne sont égaux que pour ν_{RF} faible (20 et 40 kHz).

Au second ordre (figures n° 3-12b, d, f, h), l'amplitude maximale du signal est observée pour $t_3 = 2t_1^{\max}$ si $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{(I + 1/2)}$ et pour $t_3 = 2t_1'$ sinon. Dans ce dernier cas, on observe comme précédemment pour la première impulsion, une diminution du signal par rapport à sa valeur calculée au premier ordre : la raie de la transition central n'est pas irradiée complètement.

Finalement, le signal d'écho est donc maximum pour la séquence $90^{\circ S} - \tau_2 - 180^{\circ S} - \tau_4$. La longueur de l'impulsion $90^{\circ S}$ étant déterminée expérimentalement par le maximum du signal

après une impulsion seule et est égale à $t_1^{\max} (\mu s) = \frac{250000}{(I + 1/2)\nu_{RF} (Hz)}$ si $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{(I + 1/2)}$ ou à

$t_1' < t_1^{\max}$ si ν_{RF} est insuffisant pour irradier toute la largeur de raie de la transition centrale.

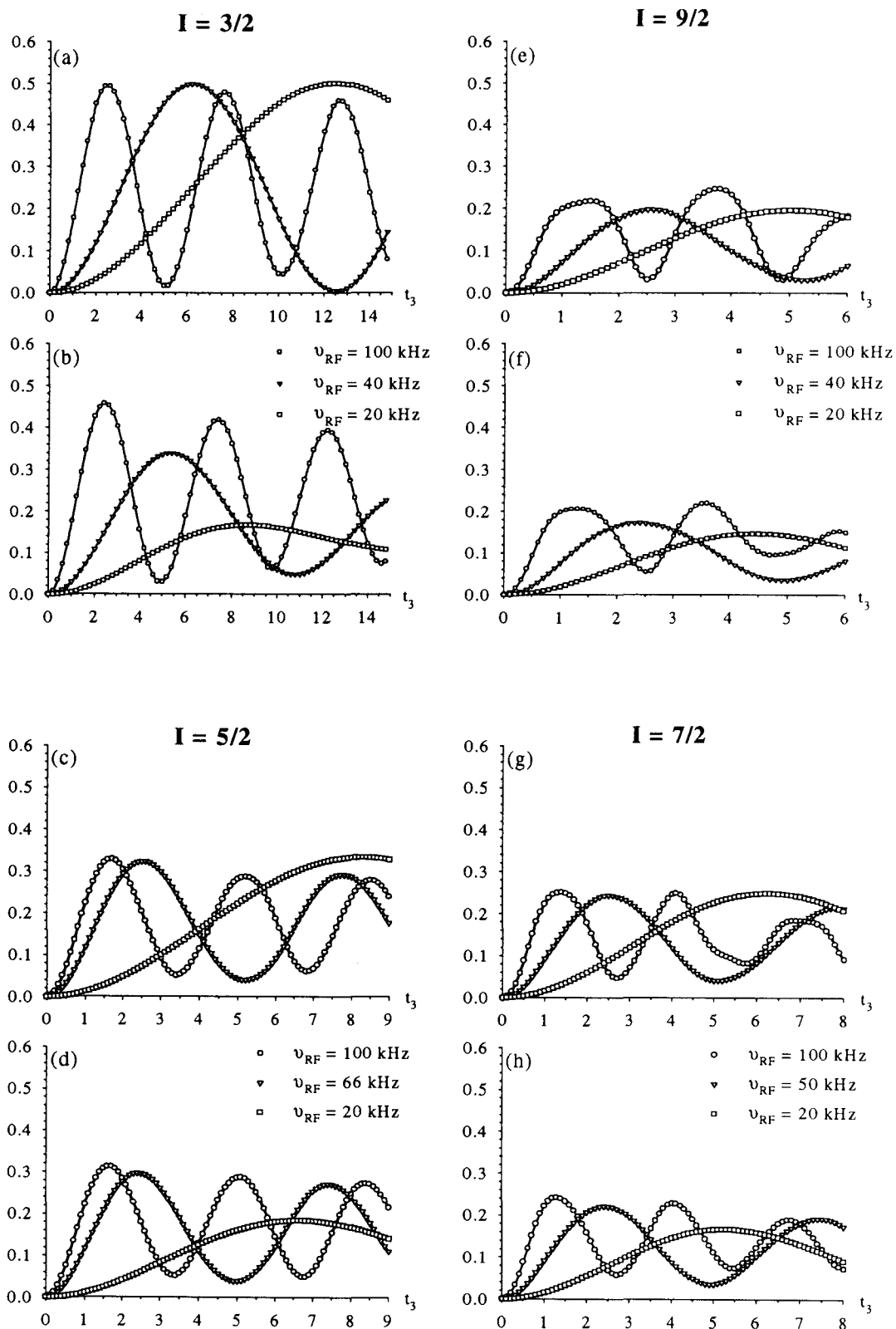


Figure 3-12 : Création du terme $(-1/2, 1/2)$ en fonction de la durée de la seconde impulsion t_3 (μs) pour les spins $3/2$, $5/2$, $7/2$ et $9/2$ pour plusieurs valeurs du champ radiofréquence. Calcul au 1^{er} ordre (a, c, e, g) et au 2nd ordre (b, d, f, h) pour une moyenne de poudre

1.2.3. Analyse de la forme de raie : $90^{\circ\text{S}} - \tau_2 - 180^{\circ\text{S}}$

Après avoir analysé les conditions permettant d'obtenir le signal d'écho maximum, il est important d'étudier les formes de raies obtenues à partir du sommet de l'écho en les comparant au spectre idéal qui serait obtenu avec une impulsion parfaite de 90° et sans déformation expérimentale (temps mort nul et Q de la bobine le plus petit possible).

Bien que le sommet de l'écho soit expérimentalement difficile à déterminer, il est ici numériquement facile à calculer : $\tau_4 = \tau_2 + t_1/2$. Dans les expériences et simulations, nous choisissons toujours un "dwell time" (DW) le plus petit possible (temps entre deux points consécutifs du FID) de façon à ajuster le sommet de l'écho avec le plus de précision possible. La séquence d'échos appliquée est $90^{\circ\text{S}} - \tau_2 - 180^{\circ\text{S}}$ avec $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$ (figures n° 3-13 et 3-14). Un cyclage de phase sur les impulsions RF est utilisé en accord avec le chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$ (tableau n° 3-1). Les valeurs de t_1 ($90^{\circ\text{S}}$) et t_3 ($180^{\circ\text{S}}$) sont déterminées à partir des courbes d'excitation (figures n° 3-4, 3-6, 3-8, 3-10) et de refocalisation (figure n° 3-12) pour l'interaction quadrupolaire au second ordre.

Pour un champ RF tel que $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{I+1/2}$, la forme de raie est proche de celle

qui correspond à une impulsion parfaite (figures n° 3-13c, f et 3-14b, f). Pour $\nu_{RF} \ll \frac{\Delta}{I+1/2}$,

l'excitation trop sélective ne permet pas d'exciter complètement la largeur totale du spectre de la transition centrale. Seules les fréquences proches de l'irradiation sont bien excitées et prennent donc une importance relative surévaluée par rapport à ce qu'elles devraient être (figures n° 3-13a, e et 3-14a, e).

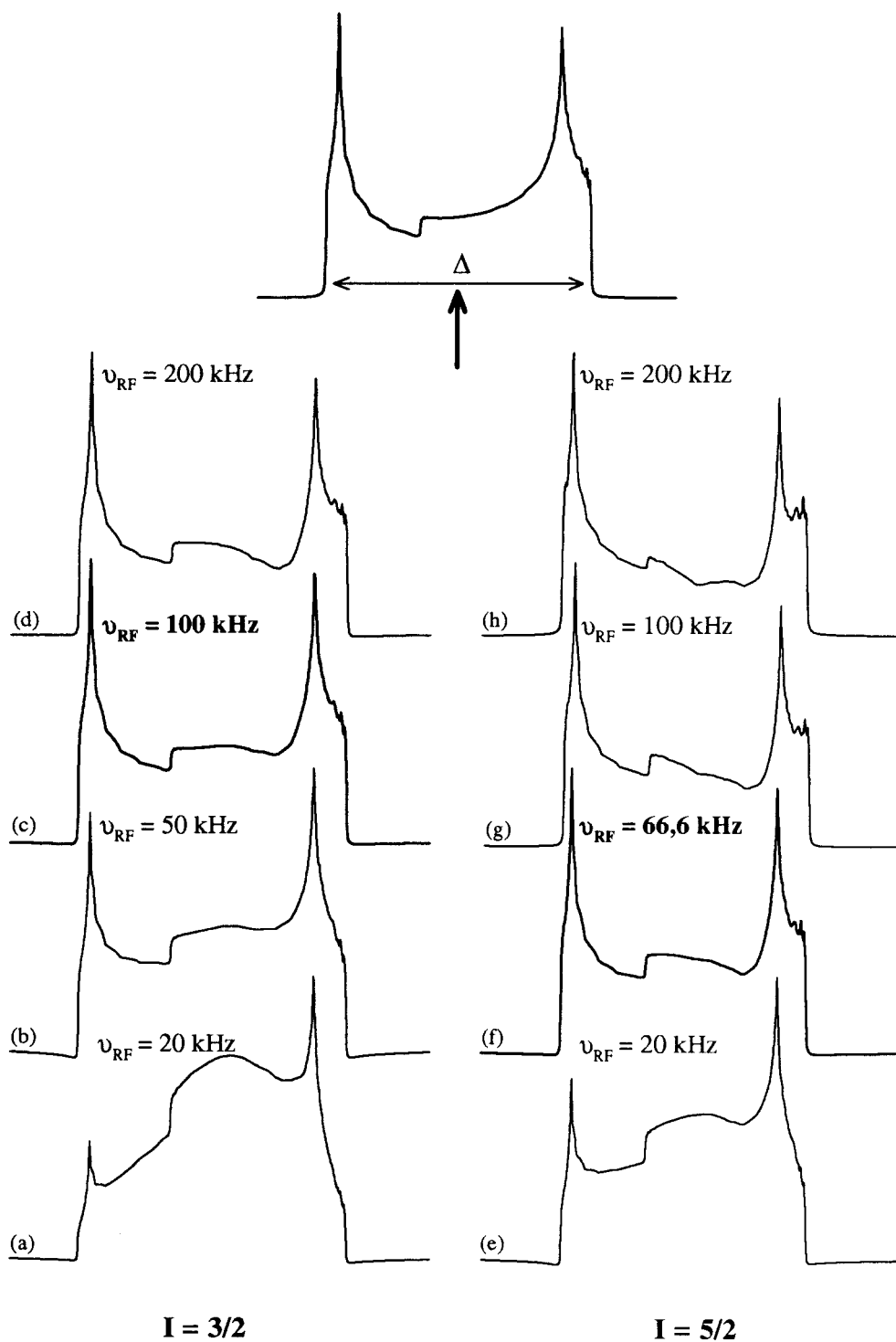


Figure 3-13 : Spectres d'écho d'un spin 3/2 ou 5/2 obtenus pour la séquence d'écho $90^\circ\text{s} - 20\mu\text{s} - 180^\circ\text{s}$ en fonction du champ radiofréquence. Le spectre du haut représente la forme de raie obtenue l'aide d'une impulsion parfaite. La flèche symbolise l'irradiation au centre de gravité de la raie. $C_Q = 5,2 \text{ MHz (3/2) ou } 10,4 \text{ MHz (5/2)}$, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24 \text{ MHz}$, $\Delta = 200 \text{ kHz}$.

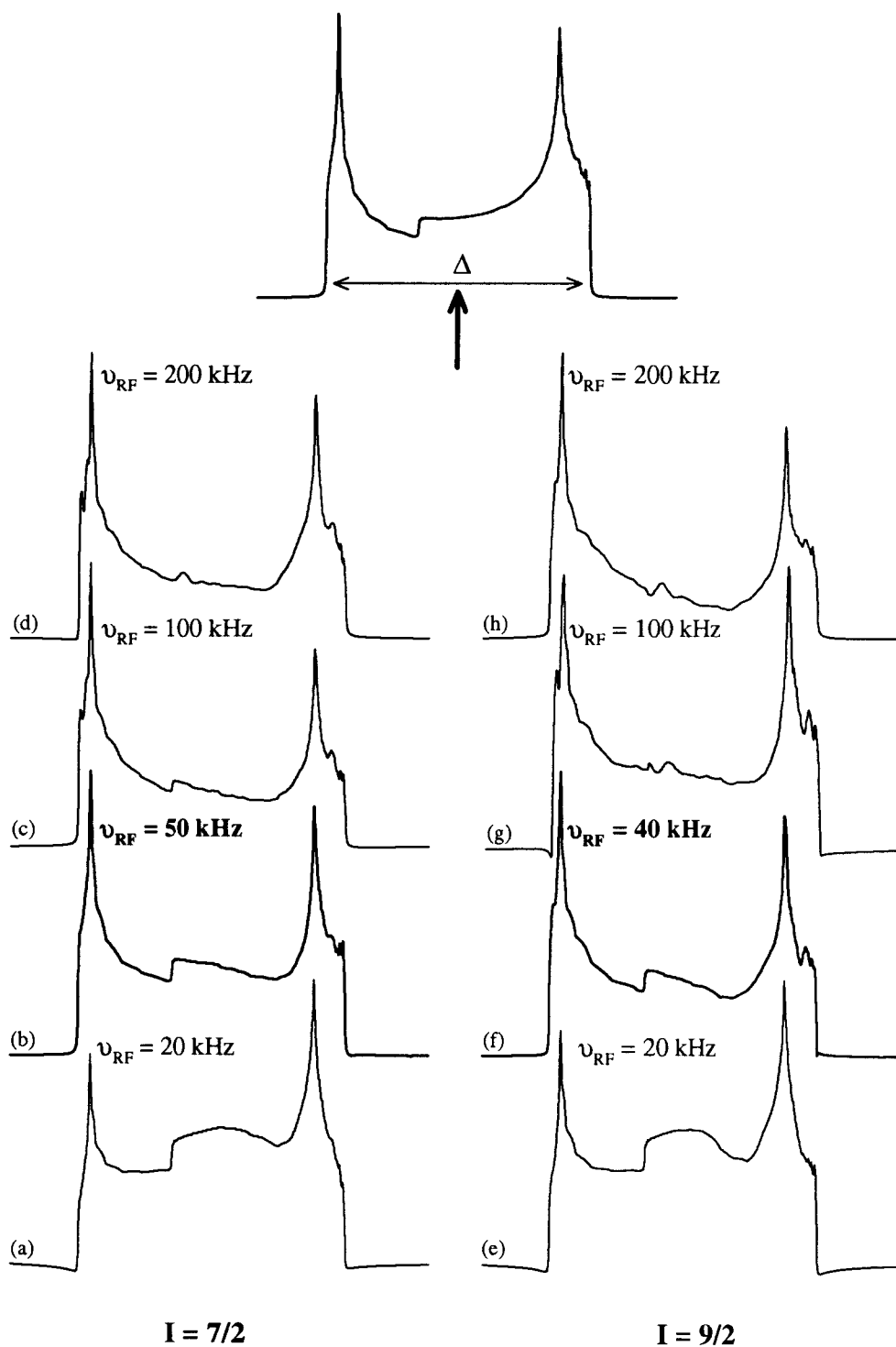


Figure 3-14 : Spectres d'écho d'un spin 7/2 ou 9/2 obtenus pour la séquence d'écho $90^{SS} - 20\mu s - 180^{SS}$ en fonction du champ radiofréquence. Le spectre du haut représente la forme de raie obtenue à l'aide d'une impulsion parfaite. La flèche symbolise l'irradiation au centre de gravité de la raie. $C_Q = 16,2$ MHz (7/2) ou 22 MHz (9/2), $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 24$ MHz, $\Delta = 200$ kHz.

La forme de raie confirme le choix du champ RF pour tous les spins mais on peut imaginer que cette forme de raie puisse être améliorée en modifiant la longueur des impulsions, au détriment du rapport S/N.

1.2.4. Longueur des impulsions

Nous avons donc repris les paramètres précédents et modifié la longueur des impulsions radiofréquences, en particulier la durée de la seconde impulsion.

En appliquant une séquence d'écho $90^{\text{°S}} - \tau_2 - 90^{\text{°S}}$, le spectre d'écho simulé présente une meilleure allure que dans le cas précédent $90^{\text{°S}} - \tau_2 - 180^{\text{°S}}$. Pour expliquer ce phénomène, nous avons analysé la réaction de chaque cristallite après chacune des deux impulsions. En effet, nous savons que l'efficacité RF de chaque cristallite dépend fortement du rapport $\frac{\bar{\nu}_Q}{\nu_{RF}}$; ce qui conditionne évidemment la forme de raie. Sur la figure n° 3-15, nous représentons, pour les spins 3/2 et 9/2, l'intensité de chacun des cristallites associée à sa fréquence de résonance après la première et la seconde impulsion, paramétrée en fonction de l'angle polaire β décrivant \vec{B}_0 dans le repère d'axe propre de l'interaction quadrupolaire ($\eta_Q = 0$).

Pour les cristallites dont l'orientation correspond à l'angle magique ($\beta_M = 54,7^{\circ}$) l'interaction quadrupolaire s'annule ($\bar{\nu}_Q = 0$) et l'intensité finale décroît fortement lors de la séquence $90^{\text{°S}} - \tau_2 - 180^{\text{°S}}$. Comme un phénomène semblable, quoique de moindre envergure, se présente pour $\beta = 90^{\circ}$; la zone centrale du spectre est alors surélevée par rapport à ce qu'elle devrait être. Les variations relatives maximum d'efficacité finales après la seconde impulsion sont de 82% pour $I = 3/2$ et de 58% pour $I = 9/2$ (figures n° 3-15a, c). Ces variations relatives

d'efficacité finales sont beaucoup plus faibles 21% ($I = 3/2$) et 38% pour $I = 9/2$ lorsque la séquence $90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$ est utilisée (figures n° 3-15b, d). L'excitation est en moyenne, pour chaque cristallite, plus uniforme et donc la forme de raie est meilleure. Cependant par rapport à la séquence $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$, le signal est divisé par 2 (figure n° 3-12).

Même si la séquence optimale du point de vue de l'intensité est $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$, on peut toujours réduire les distorsions en diminuant la longueur d'une ou des deux impulsions, mais ceci est toujours au détriment du rapport signal sur bruit.

Dans le cas d'une interaction quadrupolaire très forte, la valeur optimale du champ RF de l'ordre de $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{I + 1/2}$ peut ne pas être accessible sur le spectromètre dont on dispose. Nous nous retrouvons alors dans le cas d'une excitation trop sélective pour laquelle des impulsions très courtes doivent être appliquées afin d'éviter les distorsions (figure n° 3-16). Malheureusement, cela réduit considérablement le rapport signal sur bruit et donc augmente fortement le temps d'accumulation. L'amplitude du signal par rapport à la séquence $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$ est égale à $1/2$ ($90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$) et à $1/2\sqrt{2}$ ($45^\circ - \tau_2 - 90^\circ$) respectivement. On constate que le meilleur compromis est très certainement la séquence $90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$.

Cependant, une autre méthode peut-être utilisée. Elle consiste à acquérir une série d'échos en faisant varier l'offset d'irradiation. En juxtaposant ces données, il est possible de reconstruire le spectre total (VOCS : Variable Offset Cumulative Spectrum). Cette méthode présente aussi l'énorme avantage d'éviter une irradiation non uniforme de la raie de résonance due à la réponse spectrale de la bobine^[10].

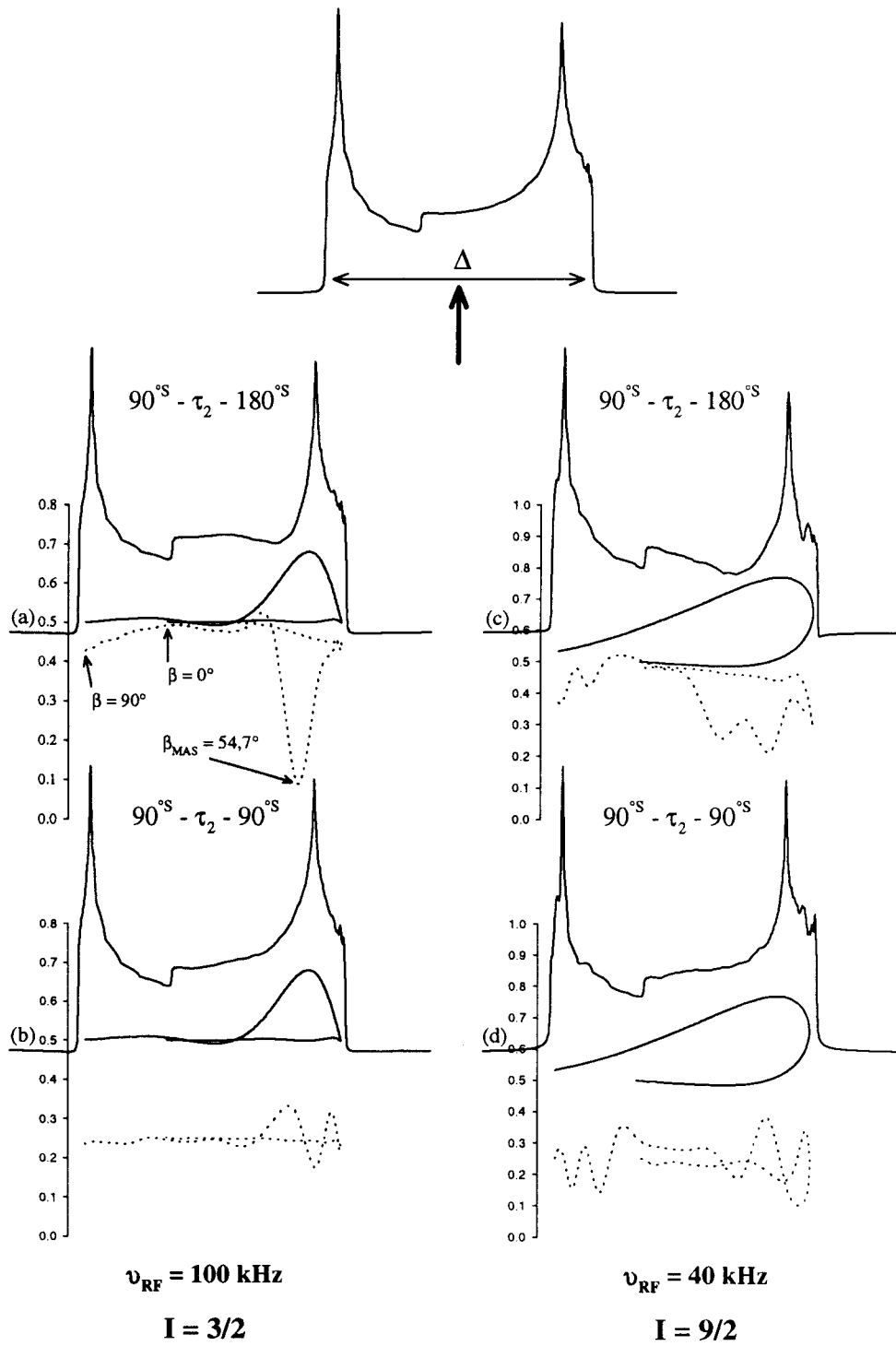


Figure 3-15 : Spectres d'écho et variations d'intensité de chacun des cristallites après la première (—) et la seconde (---) impulsion en fonction de l'angle β décrivant \vec{B}_0 dans le PASQ.

$C_Q = 5,2 \text{ MHz}$ (3/2) ou 22 MHz (9/2), $\eta_Q = 0$, $\Delta = 200 \text{ kHz}$ à $\nu_0 = 24 \text{ MHz}$, $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$

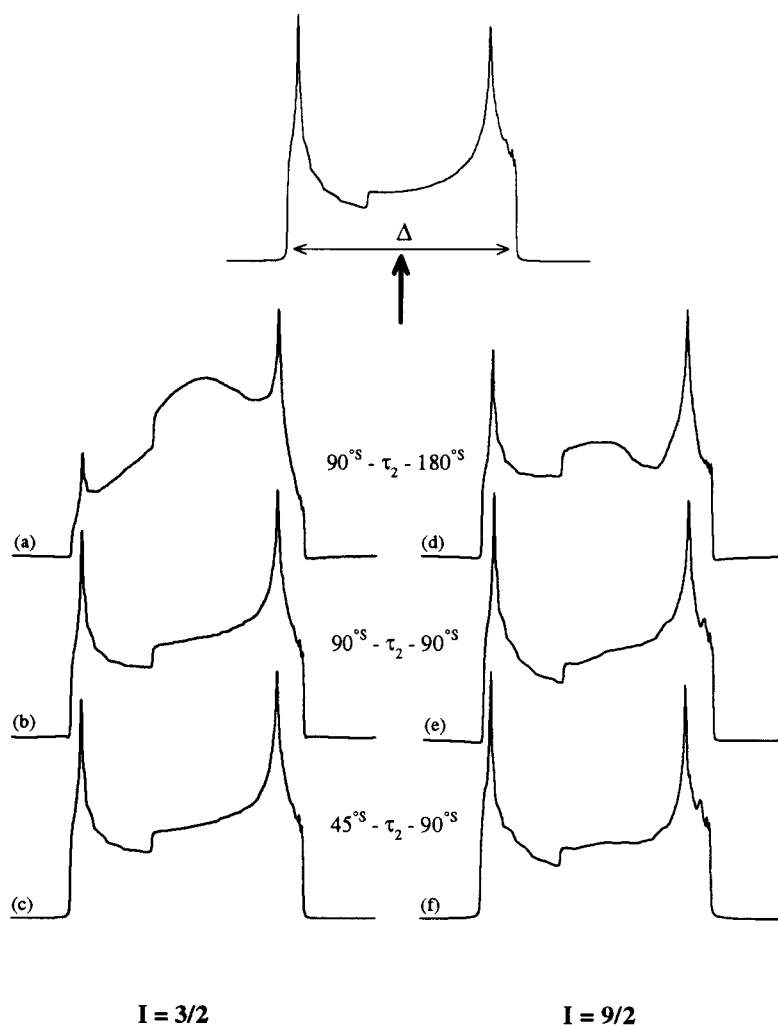


Figure 3-16 : Spectres d'écho dans le cas d'un champ RF trop sélectif ($\nu_{RF} = 20$ kHz) par rapport à la largeur de raie $\Delta = 200$ kHz à $\nu_0 = 24$ MHz pour différentes séquences d'écho quadrupolaire.
 $C_Q = 5,2$ MHz ($I = 3/2$) ou 22 MHz ($I = 9/2$), $\eta_Q = 0,1$

1.3. Conditions expérimentales optimales

Les meilleures conditions expérimentales sont déduites des diverses simulations basées sur le calcul complet de la matrice densité, en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au second ordre pendant la durée totale de la séquence d'écho.

(i) Tout d'abord, il est toujours fortement recommandé d'utiliser un cyclage des phases des deux impulsions (tableau n° 3-1) permettant de sélectionner le "bon" chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$.

(ii) Le temps d'attente entre les deux impulsions doit être fixé à sa valeur minimale ; juste supérieur au temps mort électronique. Cette valeur minimale de τ_2 permet d'éviter l'atténuation et la distorsion du signal d'écho.

(iii) Le champ RF doit être envoyé au centre de gravité de la raie de résonance de la transition centrale. Ceci pose déjà un problème lorsque l'on effectue des échos sur un échantillon possédant plusieurs espèces différentes. Si les espèces ne se recouvrent pas, il est préférable d'enregistrer un spectre d'écho "propre" pour chaque espèce en l'irradiant à son centre de gravité. Pour des espèces dont les spectres se recouvrent, tout en ayant des centres de gravité différents, le choix de la fréquence d'irradiation introduit toujours des distorsions et l'analyse détaillée du spectre expérimental nécessite un programme de simulation tel que PULSAR. Même si le choix du centre de gravité de la raie de résonance pour irradier le spectre d'un spin $3/2$ ne semble pas trop crucial, il devient important pour le spin $9/2$ où le champ RF optimum est cinq fois plus petit que la largeur de raie.

(iv) On utilise, dans la mesure du possible, $\nu_{RF} \approx \frac{\Delta}{I + 1/2}$. Cette valeur résulte d'un compromis pour ν_{RF} qui doit être sélectif pour respecter les conditions du spin fictif $1/2$; mais suffisant pour irradier correctement toute la raie de la transition centrale de largeur totale Δ .

(v) Lorsque le but prioritaire est l'amplitude du signal, on utilise la séquence $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$. La longueur de l'impulsion permettant d'obtenir un angle de 90° est

$$t_1^{\max} (\mu s) = \frac{250000}{(I + 1/2) \nu_{RF} (Hz)} .$$

(vi) Lorsque le but prioritaire est la forme de raie, on utilise plutôt des impulsions plus courtes ; surtout si le champ RF est trop sélectif et pour des valeurs de spin élevées. Cependant cela entraîne une diminution de l'amplitude du signal et donc des temps d'accumulation plus longs. Dans ce cas, il est possible, à partir du spectre d'écho, de déterminer les paramètres des interactions présentes. De façon générale, on constate que le meilleur compromis entre le rapport signal sur bruit et la forme de raie est obtenu avec la séquence $90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

2.1. Etude en ^{23}Na ($I=3/2$) sur un composé test à un seul site : Na_2SO_4

Nous avons tout d'abord voulu vérifier nos résultats théoriques sur les spins $3/2$ et en particulier sur un échantillon test dont la forme de raie est quasi uniquement due à l'interaction quadrupolaire au second ordre. Il s'agit du Sulfate de Sodium (Na_2SO_4) dont les principaux résultats des expériences d'échos enregistrées sur un spectromètre Bruker ASX100 sont reproduits ci-dessous :

MOLECULAR PHYSICS, 1997, VOL. 90, No. 6, 959-970

Theoretical and experimental study of quadrupolar echoes in solid state NMR

By YVES DUMAZY, JEAN-PAUL AMOUREUX†
and CHRISTIAN FERNANDEZ

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires,
CNRS URA 801, Université des Sciences et Technologies de Lille,
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 23 October 1996; accepted 8 November 1996)

Theoretical explanations are offered for the creation of echo, anti-echo and transient signals observed in solid state NMR of quadrupolar nuclei, based on density matrix calculations and using concepts in agreement with the definition of coherence transfer pathways. From these calculations, taking into account all interactions (except homogeneous dipolar) the correct experimental conditions are deduced for the avoidance of spectral distortions. This theory and the experimental requirements have been verified on a test compound (Na_2SO_4) which yields echo spectra similar to idealized 'perfect' pulse spectra.

1. Introduction

Most of the nuclei with integer or half-integer spin value are now observable in nuclear magnetic resonance (NMR) using modern high magnetic field spectrometers. Their detection may now be possible even when powder spectra are broad and have poor signal to noise ratios (S/N). A variety of techniques allowing the recording of high resolution spectra have been proposed which can provide an increase in sensitivity. If the nuclei are of spin $I = 1/2$ they may undergo dipolar interactions (of the order of a few kHz). These interactions are eliminated by the magic angle spinning (MAS) technique, which routinely can attain high spinning frequencies of ~ 20 kHz. For these nuclei only the anisotropy of the electronic shielding remains, which is proportional to the magnetic field B_0 , and which thus can be very large in strong fields (i.e. several hundreds of kHz). This leads to many spinning sidebands around the resonance of interest when using MAS. However, these sidebands are often narrow enough to allow spectra with high S/N ratios to be recorded with high resolution. ^1H -NMR, however, is a particular case where the presence of strong homonuclear dipolar couplings commands the use of 'Cramps' methods to get high-resolution spectra [1, 2].

A majority (2/3) of the periodic table elements have a half-integer nuclear spin value greater than 1/2. In this case, the electric quadrupole moment of these nuclei interacts with the electric-field gradients (EFGs). On most occasions, these orientation-dependent inter-

actions are so strong that the satellite transitions ($m - 1, m; m \neq 1/2$) undergo large first-order quadrupole perturbations. Their powder spectra are usually very broad and may not be detectable above the background noise. Therefore, only the $(-1/2, 1/2)$ central transition remains detectable, but its powder spectrum is broadened by second-order quadrupolar interactions. For static samples, those central transition powder spectra can spread over several hundreds kHz.

As the MAS technique reduces this second-order broadening by a factor of only about three [3], several other techniques such as DOR [4, 5], DAS [4, 5] and, more recently, MQMAS [6, 7] have been developed to average out second-order interactions and to obtain high-resolution spectra.

However, these techniques have some limitations rendering them inapplicable in some circumstances. Indeed, the spinning speed of MAS rotors is limited to about 20 kHz, which is often too slow considering the residual width of each spinning sideband (figure 1(a)). The external rotor speed of a DOR probehead is generally limited to 1.5 kHz, thus restricting this technique to nuclei with less than 10 kHz second-order broadening, approximately. The spinning speed of rotors used in MQMAS and DAS techniques has the same limitation as MAS. Moreover, DAS presents other strong limitations when relaxation times are too short to apply the necessary pulse sequence or for strongly dipolar coupled systems [4, 5]. With the MQMAS method, the sensitivity decreases strongly with increasing quadrupole interactions [8].

† Author for correspondence.

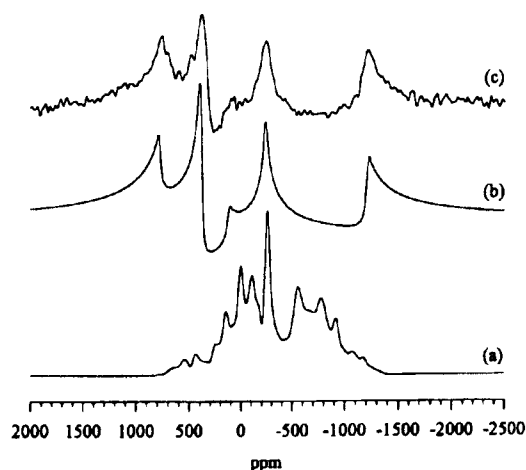


Figure 1. One-pulse ^{23}Na powder spectra corresponding to Na_2SO_4 quadrupolar parameters $e^2qQ = 2.6$ MHz, $\eta_Q = 0.6$, and $\nu_0 = 26.478$ MHz: (a) MAS ($\nu_r = 7$ kHz) simulation without dead-time; (b) simulation; and (c) experiment with a static sample and a dead-time of 18 μs .

Hence, in the case of strong quadrupolar interactions, the use of static powder sample techniques generally appears more feasible. In such applications the second-order quadrupolar broadenings are of crucial importance, and often lead to a significant loss of signal in the instrumental 'dead-time' period prior to detection. This dead-time period characterizes the return to equilibrium of the coil after RF excitation. Even when using a very high field spectrometer and a low quality factor for the probe, the dead time remains of the order of several microseconds. Very distorted spectra (figures 1(b,c)) consequently are observed when performing conventional single-pulse experiments. It is well known that the solution for recording such a broad signal is to employ a two-pulse echo method.

The aim of this paper is to describe what happens when two radiofrequency (RF) pulses, separated by a delay, are applied to a half-integer ($I > 1/2$) spin system in static powder samples. The formation of echoes has been described analytically by Man [9-13] for $3/2$ and $5/2$ spins, and extended numerically by the same author to $7/2$ and $9/2$ spins [14].

However, in this work quadrupolar interactions have been assumed to be of first order. Therefore, the refocusing conditions of the central transition have been obtained from the use of a term ϕI_z describing dipolar interactions but considered as isotropic. Moreover, this term was neglected during pulses. Such an approximation may be valid for weak dipolar interactions, but does not hold when the nucleus undergoes strong

second-order quadrupole interactions which are often larger than the RF amplitude. Moreover, additional signals corresponding to unwanted anti-echoes, transients and ill-refocused echoes have not been considered, although these signals produce strong spectral distortions.

The approach undertaken in this work presents a mathematical treatment performed within the frame of the shielding, scalar, dipolar and quadrupolar (up to second order) interactions. All these interactions are considered during delays and also RF excitation pulses. The complete signal refocusing is shown to occur only between pairs of terms in the density matrix, symmetrical with respect to the main diagonal (I_z). We describe the optimum phase cycle for spin $I = 3/2$ necessary to remove ill-refocused echoes, anti-echoes and transient signals, and then deal with practical questions that have to be solved to obtain a signal with maximum amplitude and minimum distortion.

2. Theory

In the following, we study an echo sequence consisting of two successive RF pulses with lengths t_1 and t_2 , separated by a delay τ_2 (figure 2(a)). The signal acquisition is performed after the second pulse during time τ_4 . *A priori*, carrier frequencies and amplitudes may be different for both pulses.

Quadrupolar nuclei with half-integer ($I > 1/2$) spin placed in a strong magnetic field B_0 are systems with $2I - 1$ states ($|m\rangle$). If the flip-flop terms of the homogeneous (homonuclear) dipolar interactions are neglected, the density matrix describing the spin system can be restricted to the $(2I + 1)^2$ elements concerning only the nucleus under consideration. At equilibrium, the density matrix has only diagonal elements, called 'zero-quantum' coherences. When the spin system is exposed to any RF pulse, the result for the density matrix is to generate off-diagonal (r, c) elements, referred as single or n quanta coherences depending on the value of $n = r - c$. It is worth noting that during RF pulse excitations, coherence transfers occur between all density matrix elements. Without RF excitation, and if the relaxation processes are neglected, the unique effect of a delay consists of a phase evolution for each coherence. Among the final density matrix elements, only those associated with single-quantum ($m - 1, m$) coherences are observable and then contribute to the signal recorded during time τ_4 .

The exact evolution of the density matrix during a two-pulse echo sequence depends on all interactions that the nuclei undergo. For such a quadrupolar spin system, the secular Hamiltonian can be written as

$$H = H_Q^1 + H_Q^2 + \Phi(\alpha, \beta)I_z, \quad (1)$$

with

$$H_Q^1 = \varpi_q(\alpha, \beta) \left[I_z^2 - \frac{I^2}{3} \right]$$

$$= \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\beta - 1 + \eta_q \sin^2\beta \cos 2\alpha) \left[I_z^2 - \frac{I^2}{3} \right], \quad (2)$$

$$H_Q^2 = - \left(\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \right)^2 \frac{1}{2\nu_0} [V_1 V_{-1} (4I^2 - 8I_z^2 - 1)$$

$$+ V_2 V_{-2} (2I^2 - 2I_z^2 - 1)] I_z \quad (3)$$

$$= A(\alpha, \beta) I_z + B(\alpha, \beta) I_z^3. \quad (4)$$

H_Q^1 and H_Q^2 represent the first- and second-order quadrupole interactions, respectively, ν_0 is the Larmor frequency and $V_1, V_{-1}, V_2, V_{-2}(\alpha, \beta)$ are the eigenvalues of the quadrupole tensor in the laboratory frame [15]. $\Phi(\alpha, \beta) I_z$ describes the secular part of all other anisotropic interactions such as shielding, scalar and inhomogeneous dipolar couplings. This term also includes off-resonance irradiation and field inhomogeneity. α, β are the polar angles giving the orientation of B_0 in the principal axis system of the EFG tensor.

A given (r, c) coherence evolving in phase during τ_2 gives a contribution to all observable $(m-1, m)$ coherences. The global phase evolution during the observation time τ_4 , corresponding to a transfer between both (r, c) and $(m-1, m)$ coherences, is then equal to

$$\varpi_q[\tau_4(2m-1) + \tau_2(c^2 - r^2)] + [A + \Phi][\tau_4 + \tau_2(c-r)]$$

$$+ B[\tau_4(3m^2 - 3m + 1) + \tau_2(c^3 - r^3)]. \quad (5)$$

The $A(\alpha, \beta)$, $B(\alpha, \beta)$ and $\Phi(\alpha, \beta)$ terms involve phase evolutions much smaller than the first-order quadrupolar term ($\varpi_q(\alpha, \beta)$), except for the central transition.

2.1. Refocusing of the first-order interactions

Initially, we neglect the second-order quadrupole interaction (A and B terms of equations (4) and (5)). The phase evolution of the various coherences is then governed only by the first-order quadrupolar term (ϖ_q) and all other interactions included in ΦI_z . An echo is obtained at a time τ_4 following the second pulse, when refocusing of the signal intensity occurs. This means that, for all crystallite orientations, the phase for a given coherence transfer pathway $\{(r, c) \rightarrow (m-1, m)\}$ becomes zero at time τ_4 . Full refocusing is obtained only if the two remaining terms of equation (5) can be zeroed simultaneously.

Therefore, we obtain conditions similar to those recently described by Man [14]

$$(2m-1)\tau_4 = (r^2 - c^2)\tau_2, \quad (6)$$

$$\tau_4 = (r-c)\tau_2 = n\tau_2. \quad (7)$$

These conditions lead to the formation of a 'real' echo that can be observed during time τ_4 if equation (6) is fulfilled for $n > 0$. This implies that the sole perfect echoes fully refocused at $\tau_4 = \tau_2$ are those corresponding to the transfer between $(m, m-1)$ and $(m-1, m)$ coherences, i.e., between two symmetrical single-quantum coherences. As shown by Man ([14], tables 1 and 2), it is found that, in the first-order approximation, additional echoes are theoretically expected at $n\tau_2$, due to the refocusing of multiple quantum coherences ($n = 3-2I$).

However, it is important to note that some other coherence transfer pathways are also expected to give significant contributions to the recorded signal, although this was not described by Man [14]. Indeed, consider the case where n is negative. The refocusing conditions then correspond to the formation of a 'fictitious' echo, or anti-echo, normally not observable because it occurs before the second pulse (figure 2(b)). However, if the delay τ_2 between both RF pulses is short enough, the tail of this anti-echo can be detected during τ_4 , leading to small distortions of the powder spectrum. More critical effects are expected to happen when $n = 0$. Although there is no actual refocusing in this case, these zero-quantum coherences give transient signals at $\tau_4 = 0$ (figure 2(b)). Again, if a short τ_2 delay is used, the transient signals will cause powder spectral distortions.

Other contributions can also arise from incomplete refocusing of all interactions during τ_4 . We have shown above that the fully refocused echo at $\tau_4 = \tau_2$ is obtained when condition (6) is fulfilled. If it is not so, the signal intensity is only partly refocused, which is also a source of spectral distortions. These signals will be called 'ill-refocused' echoes from now on.

2.2. Refocusing of the first- and second-order interactions

Consider now the second-order quadrupolar interaction. It can be very important and sometimes larger than the RF magnetic field [16-18], so that it must be taken into account throughout the whole echo sequence.

The fully refocused echoes are obtained when the three terms in equation (5) are zero simultaneously. Therefore, the following condition has to be fulfilled besides those of equations (6) and (7):

$$(3m^2 - 3m + 1)\tau_4 = (r^3 - c^3)\tau_2. \quad (8)$$

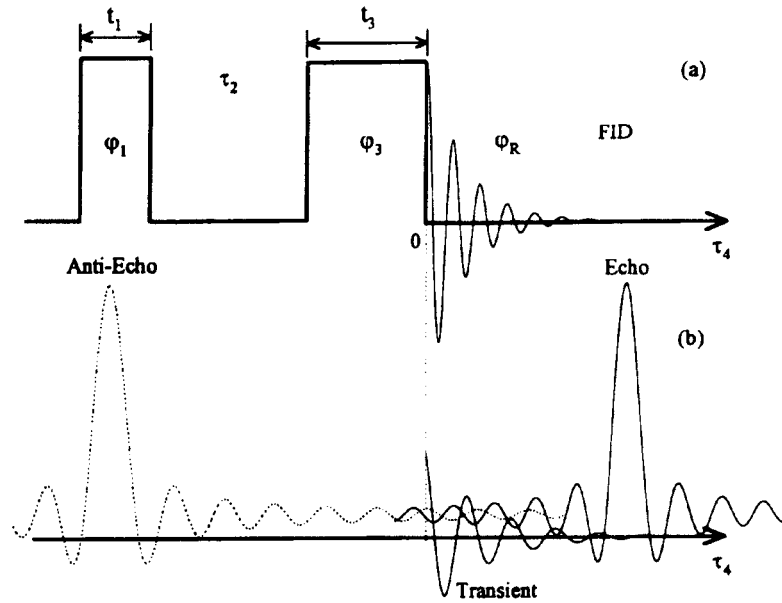


Figure 2. (a) Timing and phases involved in an echo-sequence; and (b) definition of echo, anti-echo and transient signals.

The three requirements above imply that only transfers from single-quantum $(m, m - 1)$ to the observable $(m - 1, m)$ coherences can give fully refocused real echoes which are observed at $\tau_4 = \tau_2$.

Two other solutions also fulfil conditions (6)–(8) simultaneously. They give either anti-echoes ($\tau_4 = -\tau_2$, $r = m - 1$ and $c = m$) or transient ($\tau_4 = 0, r = c$) signals. Solutions which fulfil only one or two of the above requirements give ill-refocused echoes and then distorted contributions to the spectrum.

As mentioned above, the echo, anti-echo and transient signals produced by using a two RF pulse sequence depend on the coherence transfers. Only those $\{(m, m - 1) \rightarrow (m - 1, m)\}$ yielding fully refocused echoes are interesting. Let us now summarize the results of every possible transfer in the case of spin $I = 3/2$, and provide some methods for removing those impeding the detection of real undistorted echoes.

2.3. Coherence transfer pathways for $I = 3/2$

For the sake of simplicity, the echo, anti-echo or transient contributions into the observed satellite transitions ($m \neq 1/2$) will be called ‘satellite’. Moreover, results quoted in line x of table 1 will be called Lx in the following. The coherence transfer pathways are described using two numbers. They give the coherence levels ($n = r - c$) during the sequence.

Table 1. Behaviour of the various pathways $(0, nQ, -1)$ involved in an echo sequence ($I = 3/2$), according to the contribution of the (r, c) coherence evolving during τ_2 and transferred by the second pulse into the $(m - 1, m)$ observable transition during τ_4 . The refocusing times described in column τ_4/τ_2 , correspond to echo (1), anti-echo (-1) and transient (0) signals, respectively. Signals are well (W) or ill (I) refocused according to whether conditions (6)–(8) are all fulfilled or not.

Line	n	τ_2		$m - 1, m$	τ_4	Refocusing	
		r, c				τ_4/τ_2	W, I
1	1	3/2, 1/2		1/2, 3/2	1	W	
2	1	3/2, 1/2		-3/2, -1/2	-1	I	
3	1	1/2, -1/2		-1/2, 1/2	1	W	
4	1	1/2, -1/2		1/2, 3/2	0		
5	1	1/2, -1/2		-3/2, -1/2	0		
6	1	-1/2, -3/2		-3/2, -1/2	1	W	
7	1	-1/2, -3/2		1/2, 3/2	-1	I	
8	2	3/2, -1/2		1/2, 3/2	1	I	
9	2	3/2, -1/2		-3/2, -1/2	-1	I	
10	2	1/2, -3/2		-3/2, -1/2	1	I	
11	2	1/2, -3/2		1/2, 3/2	-1	I	
12	-1	1/2, 3/2		1/2, 3/2	-1	W	
13	-1	1/2, 3/2		-3/2, -1/2	1	I	
14	-1	-1/2, 1/2		-1/2, 1/2	-1	W	
15	-1	-1/2, 1/2		1/2, 3/2	0		
16	-1	-1/2, 1/2		-3/2, -1/2	0		
17	-1	-3/2, -1/2		-3/2, -1/2	-1	W	
18	-1	-3/2, -1/2		1/2, 3/2	1	I	
19	-2	-1/2, 3/2		-3/2, -1/2	1	I	
20	-2	-1/2, 3/2		1/2, 3/2	-1	I	
21	-2	-3/2, 1/2		1/2, 3/2	1	I	
22	-2	-3/2, 1/2		-3/2, -1/2	-1	I	

2.3.1. $\{1, -1\}$ coherence transfer pathway

It corresponds to the changes $\{(r, r-1) \rightarrow (m-1, m)\}$. Contributions to this pathway are (i) fully refocused echoes and satellite echoes at $\tau_4 = \tau_2$ $\{(m, m-1) \rightarrow (m-1, m)\}$ (L1, L3, L6); (ii) ill-refocused satellite anti-echoes at $\tau_4 = -\tau_2$ (L2, L7); and (iii) satellite transients coming from the $(1/2, -1/2)$ coherence (L4, L5). Fortunately, satellite anti-echoes and transients are short and therefore are cancelled at $\tau_4 = \tau_2$. Moreover, to select only the central-transition echo (L3), sufficiently long RF pulses should be used (see below).

2.3.2. $\{0, -1\}$, $\{2, -1\}$ and $\{-2, -1\}$ coherence transfer pathways

Pathway $\{0, -1\}$ corresponds to zero-quantum magnetizations still aligned along \vec{B}_0 during delay τ_2 . Their phase evolution remains zero until the second pulse is applied. The result is that all the corresponding coherence transfers create transient signals only at $\tau_4 = 0$. They are not reported in table 1. The transient signal corresponding to the central transition is due to magnetizations which undergo only small phase evolutions (the ω_q term in equation (5) being null), so that it is the longest transient. If it is not ended when recording the echo at $\tau_4 = \tau_2$, it can give strong distortions of the echo spectrum.

Pathways $\{2, -1\}$ and $\{-2, -1\}$ create ill-refocused satellite echoes (L8, L10, L19, L21) which may cause spectral distortions and anti-echoes (L9, L11, L20, L22).

Signals from these three pathways are removed easily using proper phase cycling with at least two ($\{0, -1\}$ and $\{2, -1\}$) or four ($\{-2, -1\}$) phases.

2.3.3. $\{3, -1\}$ and $\{-3, -1\}$ coherence transfer pathways

Pathways $\{3, -1\}$ and $\{-3, -1\}$ correspond to the evolution of triple-quantum coherences during delay τ_2 . During time τ_4 both pathways produce short satellite transients, but also contribute to the central transition as long ill-refocused echoes. Theoretically, they would induce spectral distortions, but the efficiency of the creation and the transfer of triple-quantum coherence is low [8], especially for coherence $(3/2, -3/2)$.

2.3.4. $\{-1, -1\}$ coherence transfer pathway

Pathway $\{-1, -1\}$ introduces brief satellite contributions as transients (L15, L16) and anti-echoes (L12, L17). They are short and then disappear before $\tau_4 = \tau_2$. Much more cumbersome signals are due to the long fully refocused anti-echo (L14) and the ill-refocused satellite echoes (L13, L18). Most of the spectral distortions should occur through this pathway. This problem can be overcome using phase cycling with at least three phases (see below).

2.4. Phase cycling

As mentioned above, only the $\{1, -1\}$ coherence pathway gives real fully refocused echoes. In order to obtain undistorted spectra, it is then necessary to remove all other unwanted coherence transfer pathways. This can be done using conventional phase cycling [19].

Let us call φ_1 , φ_3 and φ_r , the phases of the two RF pulses and of the receiver, respectively (figure 2(a)). The selection of the $\{1, -1\}$ pathway is governed [19] by the relation

$$\varphi_r = -\varphi_1 + 2\varphi_3. \quad (9)$$

If k phases regularly spaced between 0 and 360° are used to cycle φ_1 (or φ_3), the coherence pathways $\{1 + kp, -1\}$ also will be selected. Therefore, the exclusive selection of the correct $\{1, -1\}$ coherence transfer pathway implies that the cycle must use at least $k = 2I + 2$ phases. A minimum of five phases is then needed for spin $I = 3/2$. However, it is often more convenient to use a six-phase cycle (table 2). The four-phase cycle, which is usually recommended and implemented [10, 20-22], can be used only if the efficiency of the $\{-3, -1\}$ transfer pathway is completely negligible.

3. Experimental

3.1. Instrumental and materials

Commercial sodium sulphate (Na_2SO_4) from Aldrich has been used as a test sample for this study.

Static, MAS and echo powder NMR spectra of ^{23}Na have all been recorded on a Bruker ASX100 spectrometer at $\nu_0 = 26.5$ MHz. The recycling delay was 5 s.

Echo spectra were obtained using a sequence of two pulses having the same carrier frequency offset ($\delta\nu$) and same RF magnetic field amplitude (ν_{RF}). This was determined initially using aqueous solutions of Na_2SO_4 . As the exact position of the echo can be affected by pulse settings, FIDs were recorded as soon as possible (4.5 μs) after the second pulse. Left-shifting of the FIDs was performed before Fourier transformation in order to set the time origin on the top of the echo.

For comparison, all spectra have been recorded with the same number of scans (6144), and all spectra were apodized using a similar Lorentzian broadening (200 Hz). Quadrature phase cycling (Cyclops) of the receiver has been used systematically to minimize amplitude and phase errors.

Table 2. Six-phase cycling allowing the exclusive selection of the $(0, 1, -1)$ coherence pathway for $I = 3/2$ ($\varphi_1 = 0$).

φ_3	0	60°	120°	180°	240°	300°
φ_R	0	120°	240°	0	120°	240°

3.2. Simulations

Simulations of spectra and FIDs have been performed using a program called 'Pulsar' [23]. Interactions to first-order (CSA, dipolar, quadrupolar) and second-order (quadrupolar) are taken into account during all pulse durations and delays. Pulses are described with 4 parameters: amplitude ν_{RF} , length t , phase φ and irradiation offset $\delta\nu$. The non-secular part of the homogeneous dipolar interactions has not been considered in these Pulsar calculations.

Quadrupolar parameters used to simulate ^{23}Na NMR spectra of Na_2SO_4 were refined both from static and MAS powder spectra ($e^2qQ = 2.6$ MHz, $\eta_q = 0.6$). They are in agreement with those found in the literature [24].

4. Results and discussion

4.1. Optimized RF magnetic field

The ultimate goals we want to achieve for spin $3/2$ are maximum intensity and minimum distortion for the 'good' echo at $\tau_4 = \tau_2$. As outlined in the theoretical section, spectral distortions may be reduced greatly by using the proper phase cycling to remove all unwanted transfer pathways which yield only ill-focused signals.

Another important aspect of the problem is the efficiency of the echo creation, which is required to be the same for all crystallites (α, β) in a powder sample and hence must be ω_q independent [25, 26].

Considering that we are concerned only with relatively strong quadrupolar couplings, this interaction is much larger than the RF magnetic fields. The way to obtain efficiency independent of ω_q is then to use a pulse setting which corresponds to the fictitious spin $1/2$ hypothesis for all crystallites [27, 28]. This means that, if the conventional condition $\nu_{RF} \ll \omega_q$ is fulfilled correctly, only the single-quantum coherences corresponding to the magnetic levels $m = \pm 1/2$ are excited, and the effective RF magnetic field amplitude is then $(I - 1/2)\nu_{RF}$.

In this regime, optimization of flip angles to obtain the maximum amplitude is critical in order to reduce the acquisition times. Man [14] has shown that, within the frame of the fictitious spin $1/2$ hypothesis, the central transition echo signal is a maximum for selective flip angles such as

$$\theta_3 = 2\pi(I + 1/2)\nu_{RF}t_3 = 2\theta_1 = 180^\circ. \quad (10)$$

For spin $3/2$, the simultaneous use of these flip angles and of a weak RF magnetic field also presents the advantage of removing almost all the satellite signals.

To optimize the value for ν_{RF} , simulations of FIDs and echo spectra for Na_2SO_4 have been performed using the parameters given in the experimental part. The use of optimum flip angles from equation (10) and a long time delay ($\tau_2 = 300 \mu\text{s}$) allows easy separation of

echoes and transients. From these simulations (figure 3) we found that the optimum RF field amplitude is slightly larger than half of the full spectral width ($\nu_{RF} \sim A/2$). This results from the observation that too weak an RF field ($\nu_{RF} \ll A/2$) does not allow the complete excitation of the spectrum wings (figure 3(b)) and, conversely, the use of a strong RF field ($\nu_{RF} \gg A/2$) involves strong distortions (figure 3(d)) because the fictitious spin $1/2$ hypothesis is not valid for many crystallite orientations. Also, in the latter case, strong zero-quantum transients are observed (figure 3(c)). The use of a six-phase cycle removes these transients (figure 3(e,g)), but the spectral echo distortions remain (figure 3(f,h)). Using the optimized RF field condition ($\nu_{RF} \sim A/2$), these transients and distortions become very small (figure 3(i,j)) and they completely disappear with a six-phase cycle (see later in figure 7).

4.2. Phase cycling

^{23}Na echo spectra of Na_2SO_4 also were used experimentally to check the phase cycle efficiencies. The optimized RF field amplitude ($\nu_{RF} = 31.25$ kHz) and a long refocusing delay ($\tau_2 = 300 \mu\text{s}$) were used. All FIDs were recorded $5 \mu\text{s}$ after the second pulse, i.e., before the end of the electronic dead-time of about $18 \mu\text{s}$.

Without phase cycling (figure 4, $k = 1$) a spurious initial signal is observed. This signal is the sum of the electronic recovery (figure 4, $k = 3$) and of a transient. This transient, which does not appear in figure 3(i), certainly is related to various pulse imperfections (rising and falling times, phase glitching and RF field inhomogeneity) and to flip-angle missettings (magnetic susceptibility changes for Na_2SO_4 between solutions and solids). This transient is eliminated fully by $k > 1$ phase cycling.

The electronic recovery signal is cancelled only for even values of k . This fact can be understood by considering only φ_3 and φ_R phase cycling. However, for even k values, all signals being zeroed during this dead time, the delay τ_2 must always be larger than $18 \mu\text{s}$ in order to be able to observe the top of the echo.

Conversely, echo spectra are nearly independent of the phase cycling (figure 5). This is because all transients and recovery signals are shorter than $300 \mu\text{s}$. However, the effect of the weak homogeneous dipolar interactions [29] (a few kHz) is visible in figure 5: spectra are broadened with respect to figure 7(c) (see later). The use of a shorter delay, slightly longer than the dead-time, e.g., $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$, avoids this problem (figure 6). But, because the zero-quantum coherence transients are not zeroed at $20 \mu\text{s}$, the echo spectrum is strongly distorted (figure 6, $k = 1$). As expected from theory, we verify experimentally that these distortions are completely eliminated

Quadrupolar echoes in solid state NMR

965

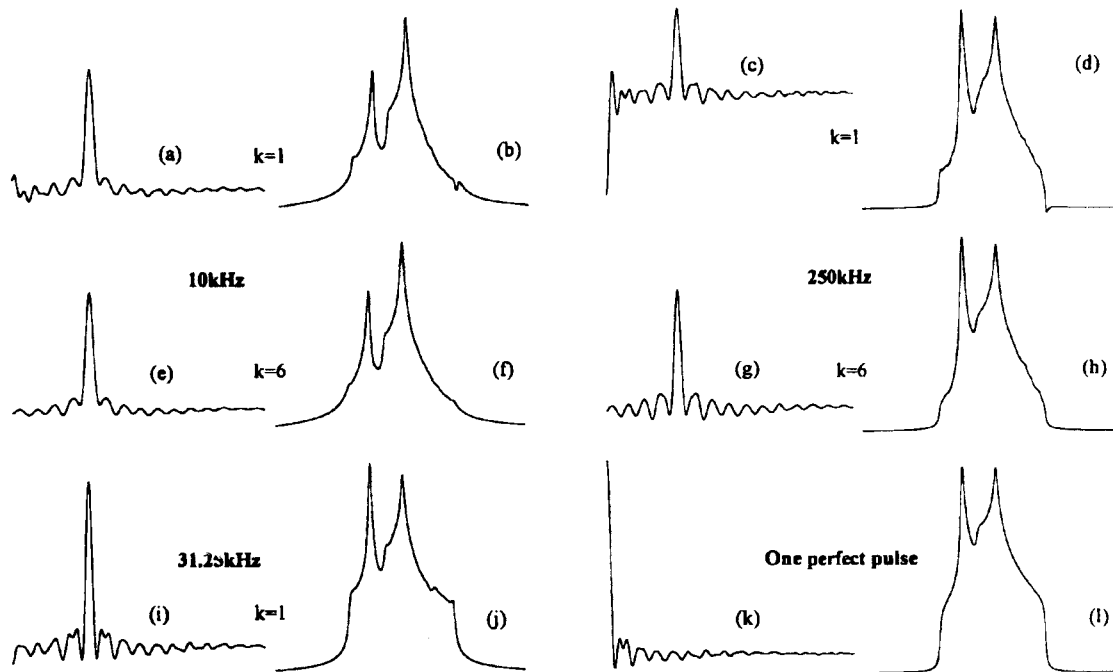


Figure 3. FIDs (a, c, e, g, i, k) and echo spectra (b, d, f, h, j, l) observed with a two-pulse method. They correspond, respectively, to $\nu_{RF} = 10$ kHz (a, b, e, f), 31.25 kHz (i, j) and 250 kHz (c, d, g, h). Perfect single-pulse signals are displayed in (k) and (l). We cycled with either one (a, b, c, d, i, j) or six (e, f, g, h) phases.

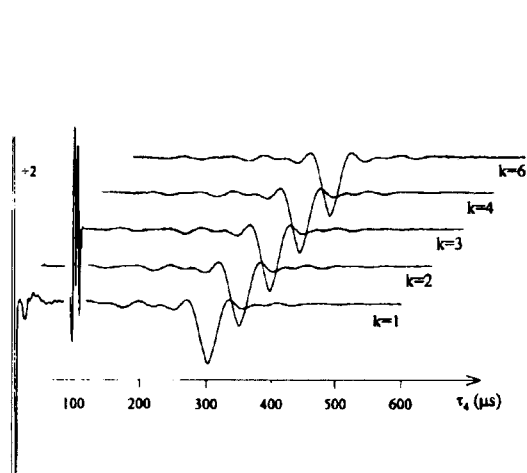


Figure 4. Experimental FIDs recorded after $5 \mu s$ on Na_2SO_4 , as a function of the phase cycling number k . $\nu_{RF} = 31.25$ kHz, $\tau_2 = 300 \mu s$ and $\theta_3 = 2\theta_1 = 180^\circ$. The first transient ($k = 1$) has been truncated to half of its maximum amplitude.

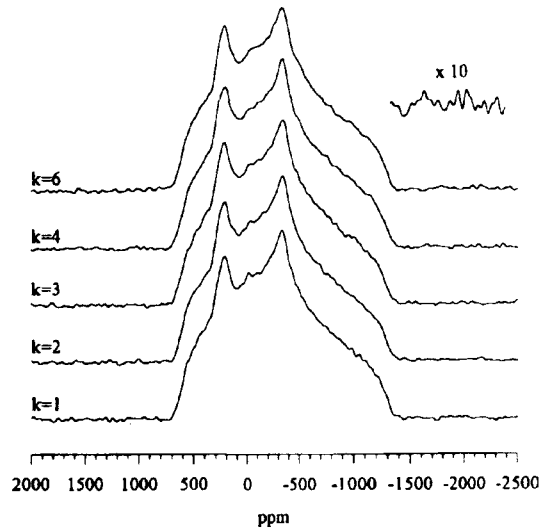


Figure 5. Experimental echo spectra corresponding to figure 4, as a function of the phase cycling number k . A vertical expansion of the noise is also displayed.

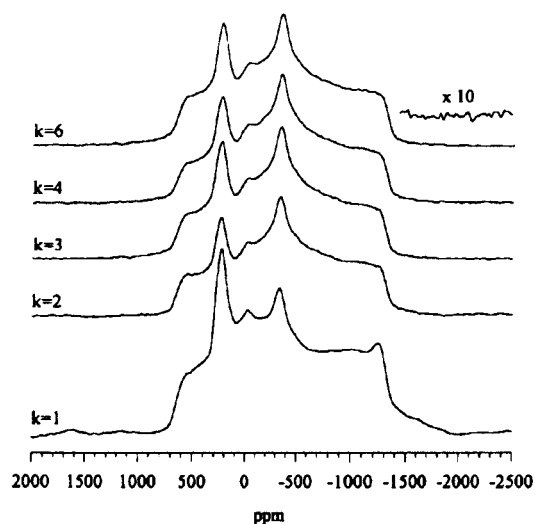


Figure 6. Experimental echo spectra corresponding to Na_2SO_4 , as a function of the phase cycling number k . $\nu_{\text{RF}} = 31.25 \text{ kHz}$, $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$ and $\theta_3 = 2\theta_1 = 180^\circ$. A vertical expansion of the noise is also displayed.

with correct phase cycling (figure 6, $k = 6$). The lack of distortion in the $k = 6$ spectrum of figure 6 is shown clearly by comparison (figure 7(a)) with the simulated (figure 7(b)) echo spectrum, which is similar to the ideal spectrum (figure 7(c)).

In addition, a comparison of figures 5 and 6 ($k = 6$) shows that the dipolar broadening is decreased and that the S/N is increased by a factor of approximately 3 [29].

4.3. Off-resonance irradiation

All previous spectra have been simulated or recorded with irradiation set on the spectrum centre of gravity: quadrupolar induced shift plus isotropic chemical shift. Off-resonance irradiations have only small effects on the line shape, as long as the off-resonance frequency ($\delta\nu$) is much smaller than ν_{RF} . When $\delta\nu$ becomes approximately equal to $\nu_{\text{RF}}/2$, line shape attenuations appear on the opposite wing of the spectrum (figure 8).

4.4. Quantitative analyses

In order to perform quantitative analyses on samples containing several different species, the use of very short pulses has been recommended [14] from the result of the theoretical calculations concerning only the well focused echo at $\tau_4 = \tau_2$. In order to analyse what happens in this case, we have performed simulations using pulse flip angles four times shorter than those used previously: $\theta_3 = 2\theta_1 = 45^\circ$.

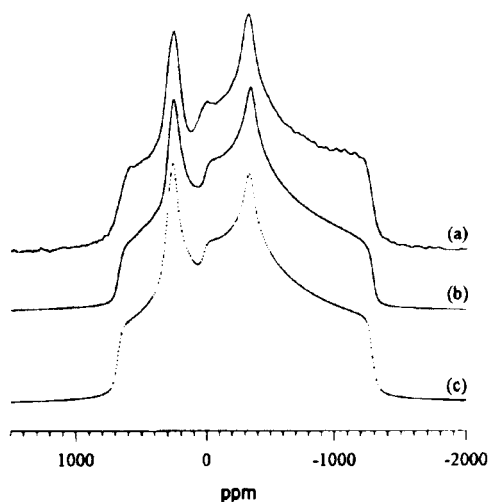


Figure 7. (a) Experimental Na_2SO_4 echo spectrum corresponding to a delay $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$, $k = 6$, $\nu_{\text{RF}} = 31.25 \text{ kHz}$, and $\theta_3 = 2\theta_1 = 180^\circ$. Simulations performed with $e^2qQ = 2.6 \text{ MHz}$, $\eta_q = 0.6$ and $\nu_0 = 26.478 \text{ MHz}$ have been calculated for a (b) two-pulse echo method or (c) a single perfect pulse.

Figure 9 shows the effect of different phase cyclings on the relative amplitudes of transients and echoes when using a long delay of $300 \mu\text{s}$. It is demonstrated again that the use of cycles with four (figure 9(c,g)) or six (figure 9(d,h)) phases completely cancels the undesired line shape distortions and transients. When using shorter delays (e.g., $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$; figure 10) in order to minimize homogeneous dipolar effects [29] on broadening, we find again that distortions cancel completely only when using four- or six-phase cyclings.

Therefore, using such short RF pulses and phase cyclings should yield valid quantitative analyses. However, the decrease in S/N is shown clearly in figure 10 ($k = 6$) and, later, in figure 14. The use of such short pulse lengths will hence increase dramatically the required accumulation time.

Moreover, questions may arise concerning the feasibility of such analyses, which must be done from the line shape analysis of all overlapping individual spectra. If other interactions such as CSA are also present, individual spectra may be quite complicated and the global line shape analysis can be difficult.

4.5. Very strong quadrupole interactions

Quadrupolar interactions may be very strong and in such a situation powder spectra can spread over several hundreds of kHz. The optimized RF field value ($\nu_{\text{RF}} \sim \Delta/2$) then may not be accessible on current

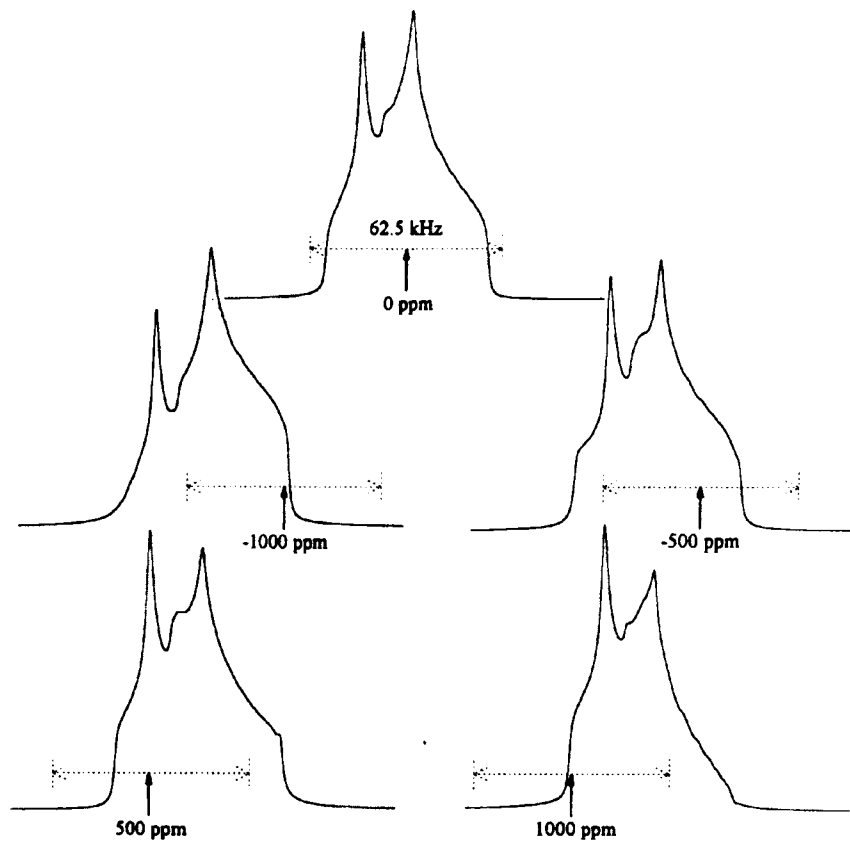


Figure 8. Echo spectra simulations (parameters of figure 7) corresponding to off-resonance irradiation indicated with arrows (on-resonance echo spectrum displayed at the top of this figure).

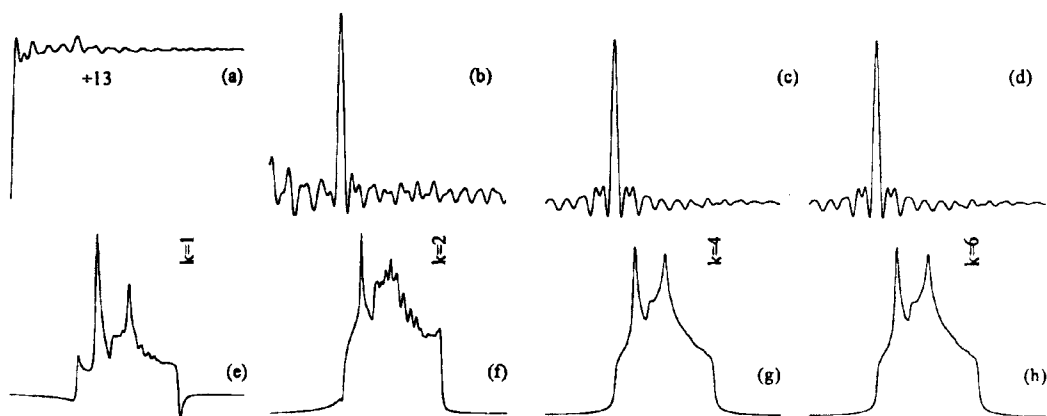


Figure 9. FIDs and echo spectra simulations corresponding to short flip angles $\theta_3 = 2\theta_1 = 45^\circ$ as a function of the phase cycling number k ; $\nu_{RF} = 31.25$ kHz, $\tau_2 = 300$ μ s and other parameters as for figure 2. The first FID (a) is divided by 13.

968

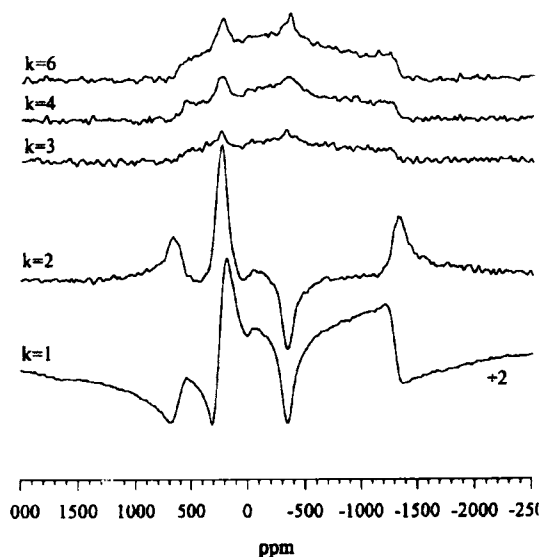
 Y. Dumazy *et al.*


Figure 10. Echo spectra recorded on Na_2SO_4 with small flip angles $\theta_1 = 2\theta_2 = 45^\circ$, as a function of the phase cycling number k ; $\nu_{\text{RF}} = 31.25 \text{ kHz}$, $\tau_2 = 20 \mu\text{s}$. The signal has been divided by 2 for $k = 1$.

spectrometers. In such a case, the corresponding effects can be observed in the Na_2SO_4 spectral simulations using a weak RF magnetic field of $\nu_{\text{RF}} = 5 \text{ kHz}$, thus assuming an excitation width of $\sim 1/10$ of that used previously (figures 11 and 12).

Without any phase cycling, transient signals increase when θ_1 decreases (figure 11(f-j)). The top of the echo is even difficult to discriminate on the FIDs, when $\theta_1 < 30^\circ$ (figure 11(h-j)). Transient signals disappear completely with a six-phase cycle (figure 11(a-e)). The echo simulated for $\theta_1 = 90^\circ$ is much broader than that corresponding to small θ_1 values (e.g., figure 11(a,c)). This broadening is related to the fact that only a narrow bandwidth is excited when $\theta_1 = 90^\circ$ (figure 12(a)). With six-phase cycling, echo spectra are strongly distorted as long as $\theta_1 > 10^\circ$ (figure 12(a-c)).

However, figure 12(d,e) shows that when the RF magnetic field is not sufficient ($\nu_{\text{RF}} < \Delta/2$), undistorted very broad echo spectra may nevertheless be recorded provided that short flip angles and correct phase cycling are used. This property can be exploited usefully on today's high field spectrometers. The only limitation of this property arises from the corresponding efficiency

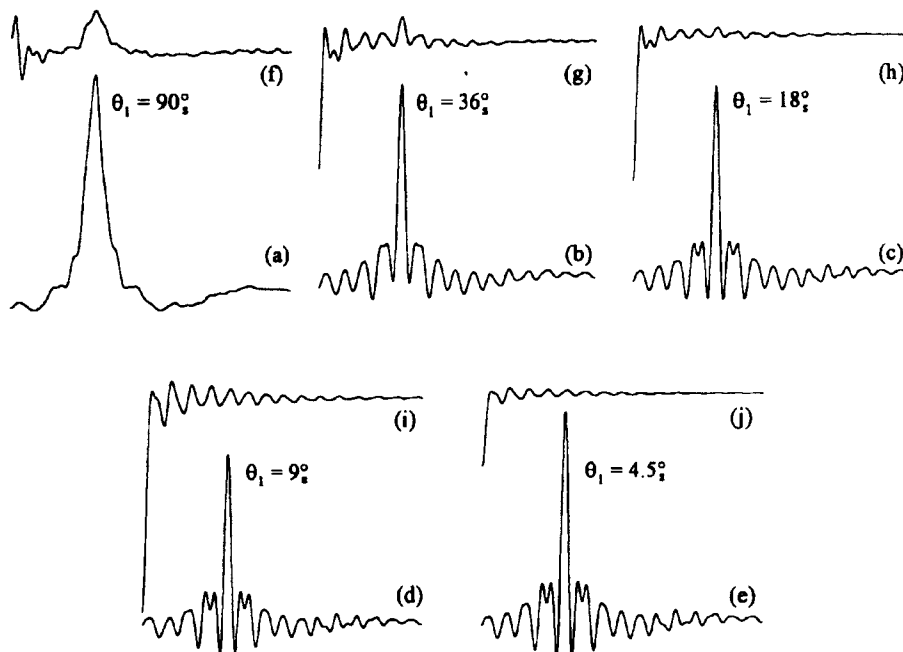


Figure 11. FIDs simulated with a weak RF field $\nu_{\text{RF}} = 5 \text{ kHz}$; quadrupolar parameters of Na_2SO_4 , $\nu_0 = 26.478 \text{ MHz}$, $\tau_2 = 300 \mu\text{s}$, and $\theta_3 = 2\theta_1$. They correspond to single-(f-j) or six-(a-e) phase cycling, respectively, and they are not normalized with respect to each other.

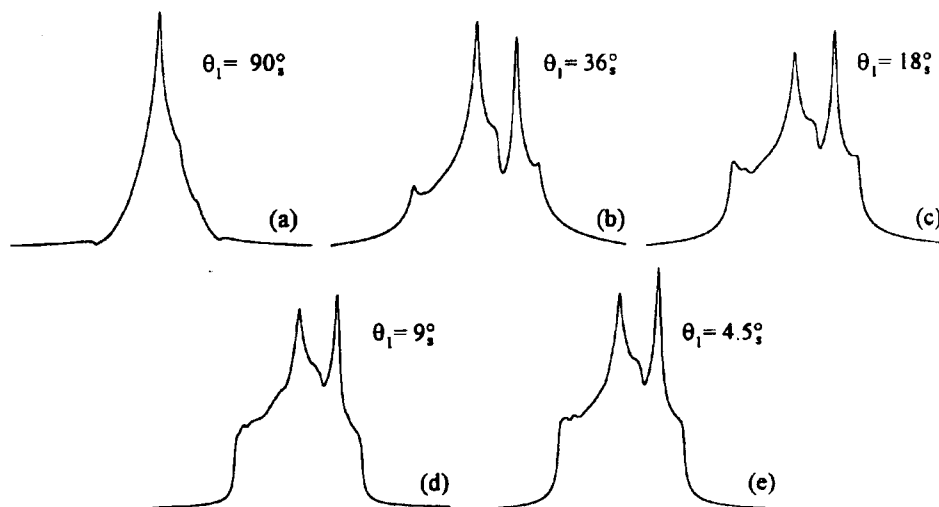


Figure 12. Echo spectra simulated with specifications as for figure 11. $k = 6$.

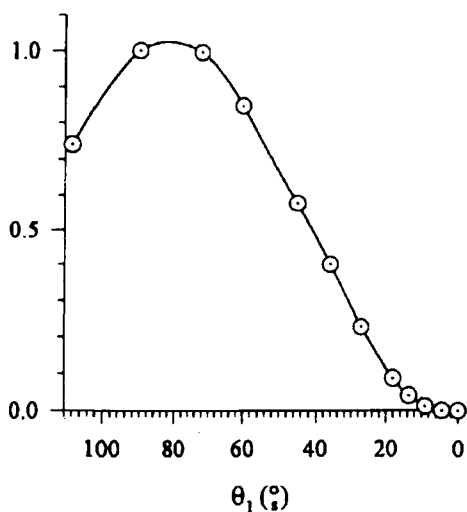


Figure 13. Echo amplitude as a function of the flip angle $\theta_1 = \theta_3/2$. This relative evolution has been normalized to 1 for $\theta_1 = 90^\circ$.

decrease (figure 13), which counteracts the classical signal enhancement proportional to $B_0^{2.5}$.

We have verified this analysis experimentally on Na_2SO_4 (figure 14) by using a weak RF field of $\nu_{\text{RF}} = 15.625 \text{ kHz}$. This RF field is larger than that discussed previously (5 kHz) in order to observe non-

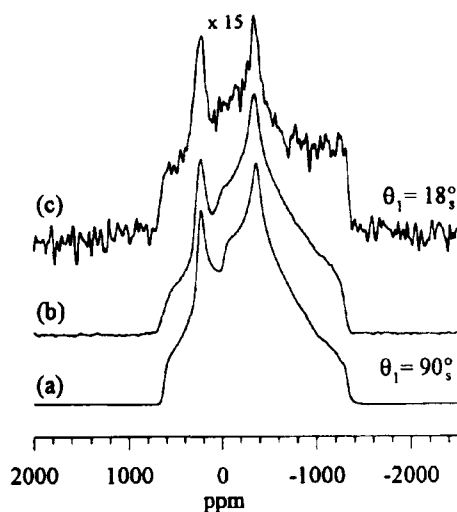


Figure 14. Na_2SO_4 echo spectra corresponding to a weak RF field $\nu_{\text{RF}} = 15.625 \text{ kHz}$, $\theta_3 = 2\theta_1$, $\tau_3 = 20 \mu\text{s}$ and a six-phase cycle: (a) simulated and (b) experimental echo spectra for $\theta_1 = 90^\circ$; and (c) experimental echo spectrum corresponding to $\theta_1 = 18^\circ$, multiplied by 15.

negligible signals. When classical flip angles $\theta_3 = 2\theta_1 = 180^\circ$ are used, the S/N is good but the spectrum is distorted. As expected, line shape distortions decrease when short flip angles are employed, but then the S/N becomes very poor.

5. Conclusions

We have determined, for a spin 3/2 nucleus subjected to a strong quadrupolar interaction in solids, the optimum experimental specifications which allow the acquisition of an echo with maximum amplitude and minimum distortion. The magnetic RF field amplitude ν_{RF} must be approximately half that of the static line, the irradiation must be performed on the centre of gravity of the line, and flip angles must be 90° and 180°. By performing six-phase cycling, which eliminates all undesired coherence pathways, a very small delay can be used. This small delay strongly reduces homogeneous dipolar flip-flop terms. Moreover, this phase cycling cancels the spurious acoustic ringing from the probe and the piezoelectric signals when studying a ferroelectric single crystal. When the central transition spectral width is larger than twice the RF field, flip angles shorter than the previous ones make it possible to recover undistorted echo spectra, but with a signal loss.

The authors would like to thank Dr J. Hanna (CSIRO, Australia) for fruitful discussions.

References

- [1] WAUGH, J. S., HUBER, L. M., and HAEBERLEN, V., 1968, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 180.
- [2] RHIM, W.-K., ELLEMAN, D. E., and VAUGHAN, R. W., 1973, *J. phys. Chem.*, **59**, 3740.
- [3] KUNDLA, K., SAMOSON, A., and LIPPMAA, E., 1981, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 229.
- [4] LLOR, A., and VIRLET, J., 1988, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 248.
- [5] SAMOSON, A., LIPPMAA, E., and PINES, A., 1988, *Molec. Phys.*, **65**, 1013.
- [6] FRYDMAN, L., and HARWOOD, J. S., 1995, *J. Amer. chem. Soc.*, **117**, 5367.
- [7] FERNANDEZ, C., and AMOUREUX, J. P., 1995, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 449.
- [8] AMOUREUX, J. P., FERNANDEZ, C., and FRYDMAN, L., 1996, *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 347.
- [9] MAN, P. P., 1992, *J. magn. Reson.*, **100**, 157.
- [10] MAN, P. P., 1992, *Solid State NMR*, **1**, 149.
- [11] MAN, P. P., 1993, *Solid State NMR*, **2**, 165.
- [12] MAN, P. P., 1994, *Z. Naturf.*, **49a**, 89.
- [13] MAN, P. P., 1995, *J. magn. Reson. A*, **114**, 59.
- [14] MAN, P. P., 1995, *Phys. Rev. B*, **52**, 9418.
- [15] ABRAGAM, A., 1961, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press).
- [16] FREUDE, D., ERNST, H., and WOLF, I., 1994, *Solid State NMR*, **3**, 271.
- [17] HIRSCHINGER, J., GRANGER, P., and ROSE, J., 1992, *J. phys. Chem.*, **96**, 4817.
- [18] MASSIOT, D., FARNAN, I., GAUTIER, N., TRUMEAU, D., TROKINER, A., and COUTURES, J. P., 1995, *Solid State NMR*, **4**, 241.
- [19] ERNST, R., BODENHAUSEN, G., and WOKAUN, A., 1987, *Principles of NMR in One and Two Dimensions* (New York: Oxford University Press).
- [20] RANCE, M., and BYRD, R. A., 1983, *J. magn. Reson.*, **52**, 221.
- [21] KUNWAR, A. C., TURNER, G. L., and OLDFIELD, E., 1986, *J. magn. Reson.*, **69**, 124.
- [22] BARRIQUAND, F., ODIER, P., and JEROME, D., 1991, *Physica C*, **177**, 230.
- [23] AMOUREUX, J. P., FERNANDEZ, C., and DUMAZY, Y., 1995, *J. Chim. Phys.*, **2**, 1939.
- [24] GAUSS, W., GUNTHER, S., HAASE, A. R., and KERBER, M., 1978, *Z. Naturf.*, **33a**, 934.
- [25] SAMOSON, A., and LIPPMAA, E., 1983, *Phys. Rev. B*, **28**, 6567.
- [26] FENZKE, D., FREUDE, D., FROHLICH, T., and HAASE, J., 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 171.
- [27] WOKAUN, A., and ERNST, R. R., 1977, *J. chem. Phys.*, **67**, 1752.
- [28] VEGA, S., 1978, *J. chem. Phys.*, **68**, 5518.
- [29] HAASE, J., and OLDFIELD, E., 1993, *J. magn. Reson. A*, **101**, 30.

En plus des résultats présentés dans cet article, il nous semble intéressant de vérifier les courbes d'efficacité de la seconde impulsion (figure n° 3-12b). Un cycle à 6 phases est utilisé et le délai entre les deux impulsions est de 30 μs pour bien différencier le signal d'écho. Le champ RF est mesuré sur une solution de Na_2SO_4 par la durée d'une impulsion π est $\nu_{\text{RF}} = 31,25 \text{ kHz}$. Nous avons donc fixé la durée de la première impulsion à $t_1 = 4 \mu\text{s}$.

En faisant varier la durée de la seconde impulsion t_3 , l'amplitude de l'écho est modulée. C'est cette modulation que nous avons simulée à partir des paramètres quadrupolaires de Na_2SO_4 ($C_Q = 2,6 \text{ MHz}$ et $\eta_Q = 0,6$) et des spécifications expérimentales.

Sur la figure n° 3-17, on constate de légères différences entre les valeurs expérimentales et théoriques calculées au 2nd ordre à l'aide de PULSAR. L'accord devient parfait si le champ RF est "ajusté" à $\nu_{\text{RF}} = 33,3 \text{ kHz}$. Ces différences sont facilement explicables et peuvent avoir plusieurs origines :

- une variation de 7% de la susceptibilité magnétique entre Na_2SO_4 solide et en solution ;
- l'inhomogénéité du champ magnétique, non prise en compte dans PULSAR ;
- le fait que les impulsions RF réelles aient des temps de montée et de descente (impulsions non rectangulaires) ainsi que des transitoires de phase (phase glitches), non pris en compte dans les simulations.

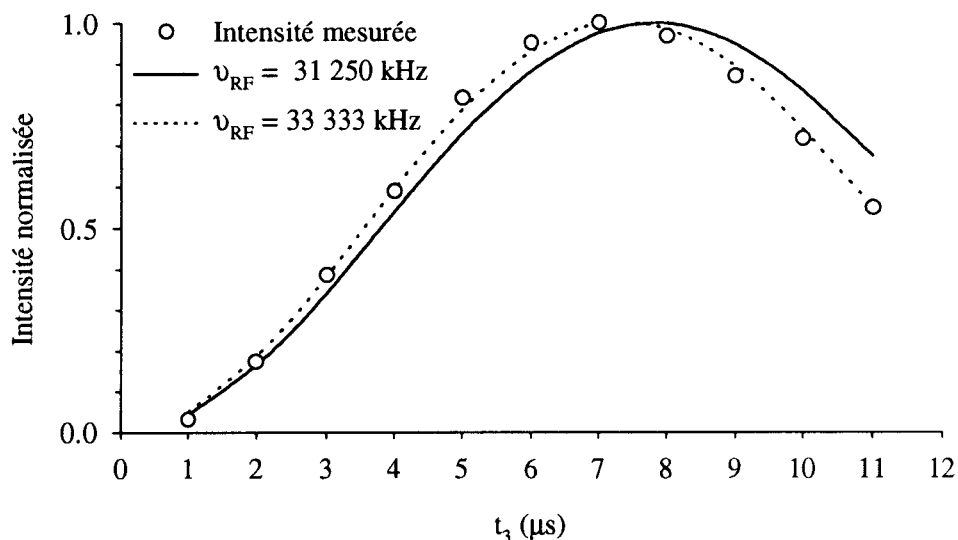


Figure 3-17 : Intensité de l'écho de $^{23}\text{Na}_2\text{SO}_4$ en fonction de la durée de la seconde impulsion t_3 calculée avec les paramètres expérimentaux : $C_Q = 2,6$ MHz, $\eta_Q = 0,1$ à $\nu_0 = 26,5$ MHz, $\Delta = 60$ kHz

2.2. Etude en ^{87}Rb ($I=3/2$) sur un composé test à deux sites : Rb_2SO_4

Nous avons voulu ensuite vérifier nos résultats théoriques sur un échantillon dont la forme de raie est quasiment due uniquement à l'interaction quadrupolaire au 2nd ordre, mais qui présente deux espèces différentes. L'atome de rubidium possède deux isotopes : ^{85}Rb et ^{87}Rb . L'un d'eux est un spin 3/2 (^{87}Rb) de bonne abondance naturelle (27,2 %) et relaxant assez vite (100-300 ms). Ainsi la RMN du ^{87}Rb est choisie sur Rb_2SO_4 .

Le sulfate de rubidium possède une structure cristalline orthorhombique (Pnm)^[11] et deux sites cristallographiques non équivalents. Ce composé a déjà été étudié sur poudre par de nombreux auteurs qui ont utilisé plusieurs techniques^[12-13, 14] et, plus récemment, sur un monocristal^[15]. Pour chacun des deux sites, les paramètres quadrupolaires, de déplacement chimique ainsi que l'orientation relative des deux tenseurs ont été déterminés en accord avec la structure.

A $\nu_0 = 32,7$ MHz, la largeur totale pour les deux espèces de la raie statique de la transition centrale est de 125 kHz. Les centres de gravité des deux espèces étant très proches, la séquence d'écho précédente est alors préconisée, avec le cyclage habituel pour les spins 3/2. Une solution molaire de RbNO_3 permet à la fois de définir le "0 ppm" (référence) et d'ajuster le champ RF à 62,5 kHz ($(\pi/2)^{\text{liq}} = 4 \mu\text{s}$). Le temps de recyclage est de 1s pour un nombre total de scans de 36 864. Afin de ne pas déformer la raie par un élargissement qui apparaît au temps long, nous avons utilisé un délai court $\tau_2 = 20\mu\text{s}$.

Nous avons réalisé trois expériences sur un spectromètre Bruker ASX100 à l'aide d'une sonde classique MAS, en jouant simplement sur la longueur des impulsions (figure n° 3-18).

Seuls les paramètres quadrupolaires ont pu être extraits de la forme de raie avec une bonne précision. En effet, le CSA est trop faible pour les deux sites (à peu près une dizaine de ppm). Pour pouvoir le détecter, il faudrait utiliser un champ B_0 beaucoup plus grand car le déplacement chimique est proportionnel au champ magnétique statique appliqué.

On remarque que les résultats les plus précis (tableau n° 3-3), en parfait accord avec ceux de la littérature^[14, 15], sont obtenus pour la séquence d'écho $\left(\frac{\pi}{2}\right)^S - \tau_2 - \left(\frac{\pi}{2}\right)^S$; c'est-à-dire là où la forme de raie se rapproche le plus de celle obtenue avec une impulsion parfaite.

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (kHz)	η_Q
S₁	45 (7)	2715 (23)	0,94 (0,02)
S₂	14,2 (2,0)	5313 (24)	0,12 (0,01)

Tableau 3-3 : Paramètres de $^{87}\text{Rb}_2\text{SO}_4$ tirés des spectres d'écho statiques à 32,7 MHz. Le nombre entre parenthèse représente l'erreur sur ce paramètre.

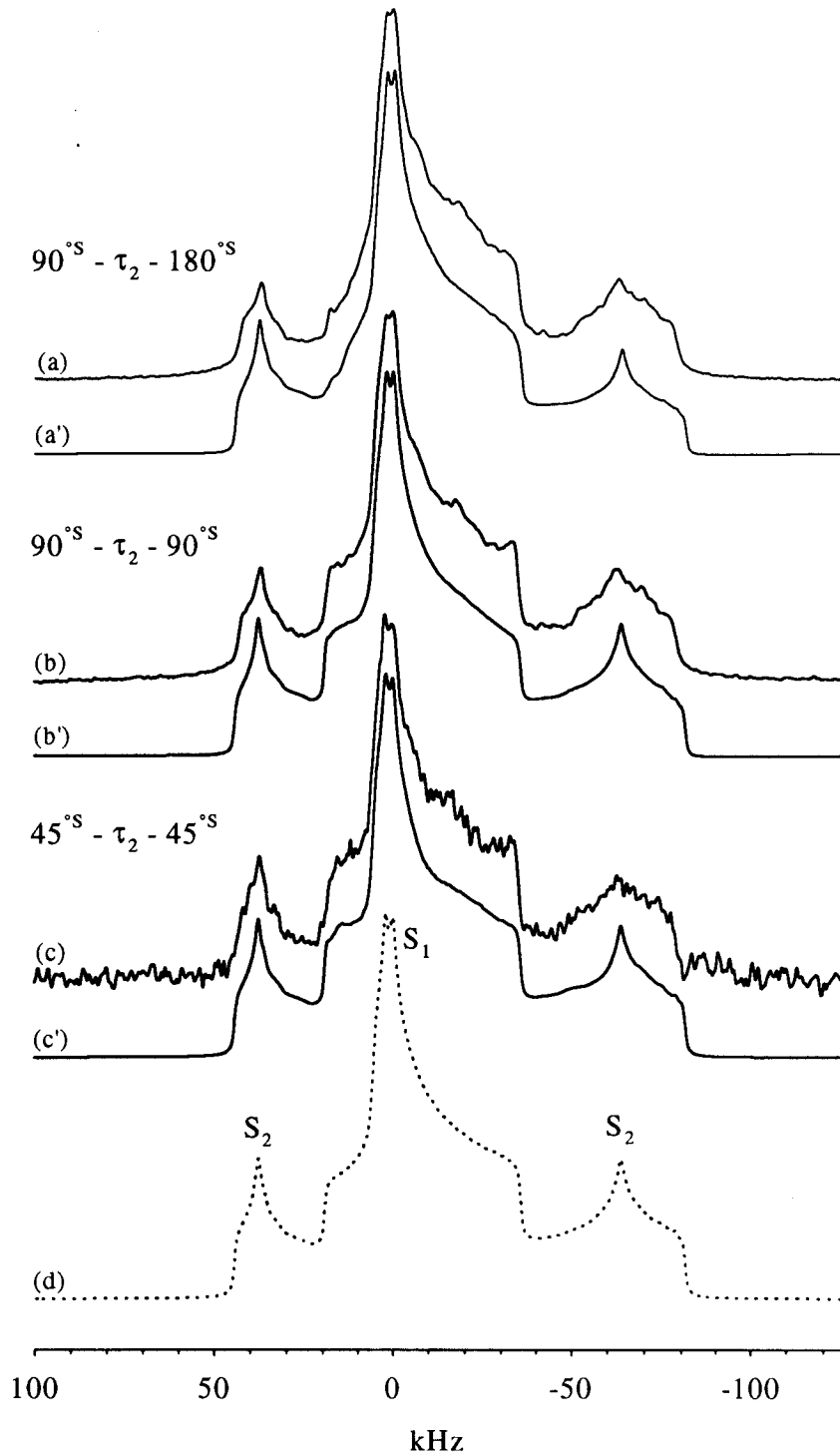


Figure 3-18 : Spectres d'écho statiques de $^{87}\text{Rb}_2\text{SO}_4$ à $\nu_0 = 32,7\text{MHz}$ expérimentaux (a, b, c) et calculés (a', b', c') pour plusieurs séquences d'écho. A titre de comparaison le spectre parfait (d) sur lequel les deux sites S_1 et S_2 sont parfaitement visibles .

Pour la séquence $\left(\frac{\pi}{2}\right)^s - \tau_2 - \pi^s$, le rapport S/N est excellent mais la forme de raie n'est pas conforme à celle d'une impulsion parfaite. Par contre, la simulation de l'écho avec PULSAR rend bien compte de la forme de raies des deux sites, en particulier pour S_1 qui est le plus déformé (vers + 15 kHz) par rapport à la figure n° 3-18d.

Pour la séquence $\left(\frac{\pi}{4}\right)^s - \tau_2 - \left(\frac{\pi}{4}\right)^s$, la forme de raie est similaire à celle enregistrée avec la séquence $\left(\frac{\pi}{2}\right)^s - \tau_2 - \left(\frac{\pi}{2}\right)^s$ mais le rapport S/N est nettement moins bon.

Dans tous les cas, les proportions relatives des deux espèces (50%) sont retrouvées.

Cela confirme le fait que la séquence d'écho $\left(\frac{\pi}{2}\right)^s - \tau_2 - \left(\frac{\pi}{2}\right)^s$, avec un cyclage de phase adapté à la valeur du spin du noyau étudié, présente le meilleur compromis amplitude-distorsions.

2.3. Etude de complexes à base de cuivre

2.3.1. Cadre de l'étude

En collaboration avec le Docteur J.V. Hanna du Laboratoire de RMN de Sydney (Australie), nous avons travaillé sur des complexes à base de cuivre.

Il est connu que la chimie du cuivre(I) est hautement stabilisée par des ligands de phosphores ternaires et que les atomes de cuivre présentent une large panoplie de coordinations d'environnement^[16, 17, 18].

Des synthèses effectuées par Brodie et al.^[19] ont produit une série de complexes dimères bis(phosphore triphényl)cuivre(I) dans lesquels les anions conventionnels ont été remplacés par un pont N anionique 4-X-phényl cyanamide (figure n° 3-19)

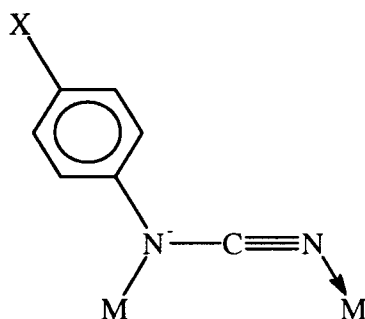


Figure 3-19 : Schéma du pont

Ces composés $[(PPh_3)_2Cu(4-XC_6H_4NCN)]_2$ ($X = H, CH_3, Cl, O-CH_3$) ont été caractérisés par XRD, IR et RMN du phosphore $31^{[20]}$. La représentation de la structure moléculaire qui en est déduite est la suivante (figure n° 3-20) :

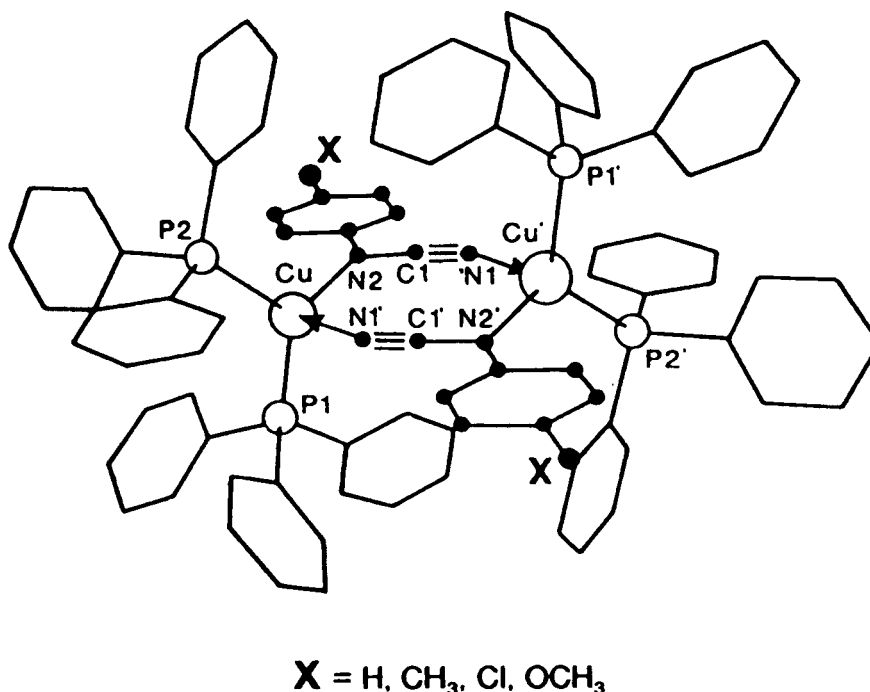


Figure 3-20 : Représentation tridimensionnelle des composés $[(PPh_3)_2Cu(4-XC_6H_4NCN)]_2$

Le pontage centrosymétrique des dimères, avec chaque site de cuivre, assure pour P_2CuN_2 une coordination d'environnement tétraédrique légèrement distordue. Les deux atomes de phosphores (P_1 et P_2) sur chaque atome de cuivre, sont cristallographiquement et donc magnétiquement inéquivalents. D'après la structure de la molécule, les deux atomes de phosphores semblent de toute façon équivalents et vu les largeurs de raies que nous allons analyser, nous pouvons considérer les deux atomes de cuivre Cu et Cu' comme quasiment identiques.

La meilleure façon de sonder l'environnement électronique et structural est d'étudier directement les atomes de cuivre, c'est-à-dire les deux isotopes $^{63/65}Cu$, tous les deux de spins 3/2.

Comme la constante quadrupolaire du cuivre (C_Q), dans ces systèmes de grande symétrie Cu - P, est située dans une gamme de 5 à 12 MHz, cela suggère pour de tels systèmes ((phosphore triphényl)cuivre(I)) que les spectres soient enregistrés avec la méthode conventionnelle des échos quadrupolaires en RMN du $^{63/65}\text{Cu}$.

2.3.2. Paramètres expérimentaux

Les spectres d'écho des deux isotopes du cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu ont été enregistrés sur deux spectromètres de la société Bruker, un CXP300 et un MSL400, à l'aide d'une sonde statique large bande (tableau n° 3-4).

	300 MHz (7,05T)	400 MHz (9,4T)
^{63}Cu	79,5	106,1
^{65}Cu	85,2	113,6

Tableau 3-4 : Fréquences de Larmor des deux isotopes du cuivre à 7.05T et 9,4T

Le déplacement chimique isotrope est repéré par rapport à CuCl. A l'aide de ce liquide, le champ RF est ajusté à une valeur $\nu_{\text{RF}} = 100 \text{ kHz}$ soit un $\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\text{liq}} = 2,5 \mu\text{s}$.

La séquence d'écho qui a été utilisée est $(45^\circ\text{s} (0,625 \mu\text{s}) - \tau_2 - 90^\circ\text{s} (1,25 \mu\text{s}))$ avec $\tau_2 = 10 \mu\text{s}$ pour toute la série de complexes. La largeur spectrale est de 2 MHz et le temps d'attente entre deux acquisitions est d'une seconde. Un cycle à six phases est appliqué ainsi que la procédure CYCLOPS. Les spectres sont obtenus après décalage des premiers points du FID vers la gauche pour atteindre le sommet de l'écho, puis transformée de Fourier.

2.3.3. Résultats et discussion

La transition centrale, qui montre de multiples singularités et l'absence de dépendance de la largeur de raie en fonction du champ statique B_0 , nous donne deux informations intéressantes (figures n° 3-21 et 3-22). La première, est que ces formes de raies sont dominées par la convolution de l'interaction quadrupolaire et de l'interaction de déplacement chimique. La seconde, est que les amplitudes de l'interaction quadrupolaire au second ordre et du déplacement chimique au premier ordre sont du même ordre de grandeur, ce qui rend possible, à priori, la détermination des angles d'Euler qui orientent ces deux tenseurs l'un par rapport à l'autre.

L'analyse complète de ces spectres RMN, nous amène donc à déterminer au maximum 9 paramètres : δ_{iso} , δ_σ , η_σ , C_Q , η_Q , α , β , γ , et $\Delta\omega$ un élargissement résiduel décrivant la superposition des phénomènes d'interaction dipolaire statique et de la relaxation.

Ce problème n'est pas simple, car le nombre de paramètres à déterminer est supérieur au nombre de singularités du spectre RMN.

C'est pourquoi, la connaissance de valeurs initiales sur certains paramètres peut faciliter la procédure d'ajustement itératif entre le spectre expérimental et simulé. Les autres paramètres sont alors trouvés avec une plus grande précision.

Pour cela, deux méthodes au moins peuvent être proposées :

- trois paramètres importants : δ_{iso} , δ_σ et C_Q peuvent être évalués directement à partir du premier et du second moment de la raie de résonance^[21].

- ici, nous préférons utiliser la forme de raie, c'est-à-dire, grâce à la positions des singularités ou fréquences critiques (épaulements et divergences), retrouver les paramètres caractéristiques des interactions présentes^[22].

Malheureusement, ces fréquences ne sont généralement pas reliées de manière simple aux paramètres d'interactions, en particulier lorsque les deux tenseurs de gradient de champ électrique et de déplacement chimique ne sont pas alignés. De plus, en statique, un élargissement dipolaire homogène de la raie peut rendre les singularités moins discernables.

Pour faciliter le calcul, nous avons acquis point par point à 9,4T les spectres de ⁶⁵Cu des transitions satellites ($\pm 3/2, \pm 1/2$) pour la série de complexes. A partir de ces spectres nous avons pu extraire de bonnes valeurs de départ pour C_Q et η_Q , ainsi que l'amplitude approximative de δ_σ (puisque son effet est visible sur les transitions satellites) et surtout son signe (figure n° 3-23). Les autres paramètres sont ensuite déterminés à partir de la forme de raie et corrélés à deux champs statiques (figures n° 3-21, 3-22).

La figure 3-24 nous permet de vérifier que les conditions expérimentales sont bonnes, puisque le spectre simulé avec une impulsion parfaite (figure n° 3-24b) est en accord avec le spectre d'écho simulé (figure n° 3-24c). Nous montrons aussi (figures n° 3-24d, e) que les interactions quadrupolaires au second ordre et de déplacement chimique au premier ordre sont du même ordre de grandeur, comme nous l'avions pressenti. La détermination des angles d'orientation entre les deux tenseurs est alors possible (tableau n° 3-5).

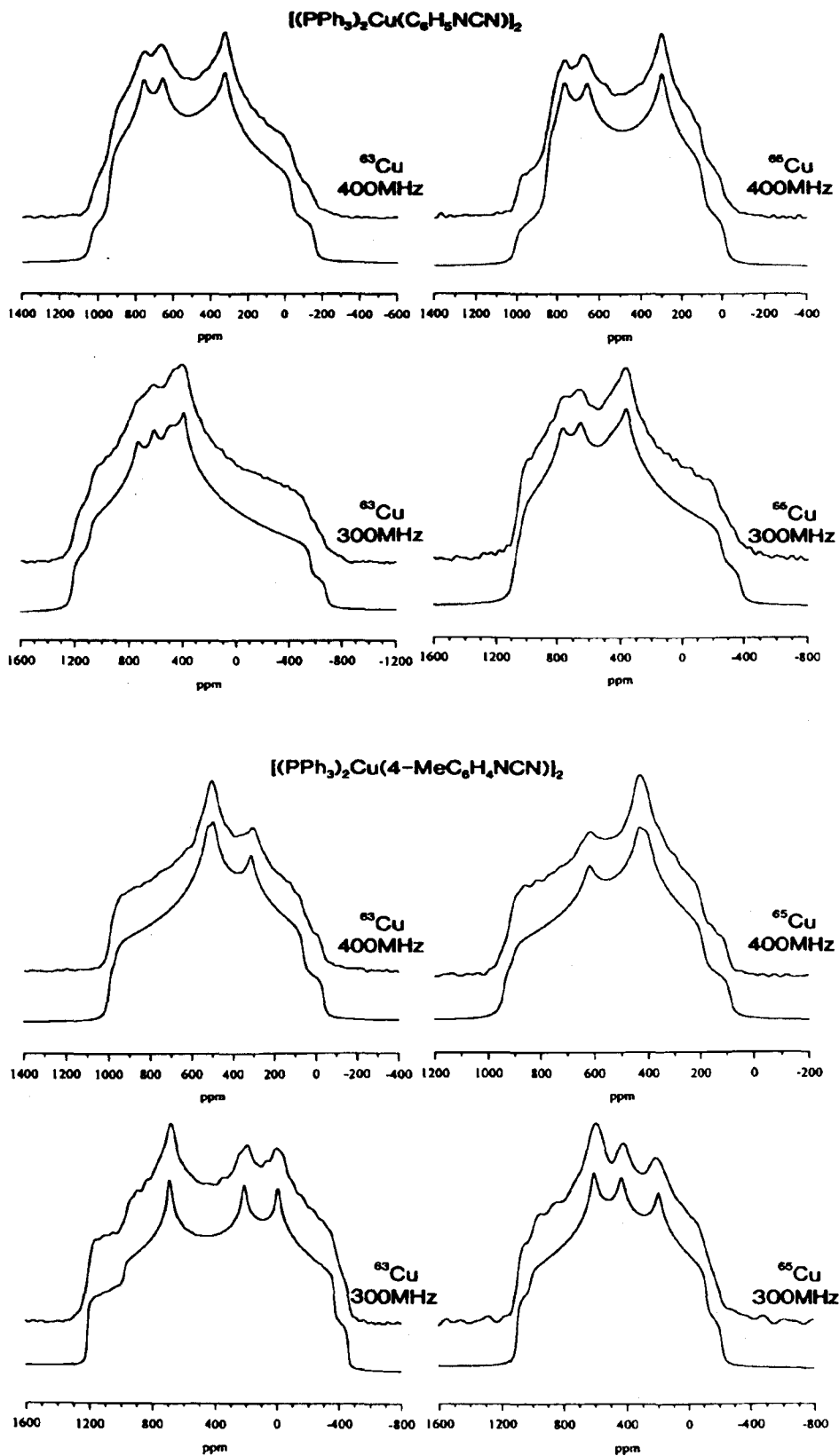


Figure 3-21 : Spectres d'écho expérimentaux (en haut) et simulés (en bas) en $^{63/65}Cu$ des composés $[(PPh_3)_2-Cu(4-XC_6H_4NCN)]_2$, X = H et CH_3 (Me) à 9,4T et 7,05T.

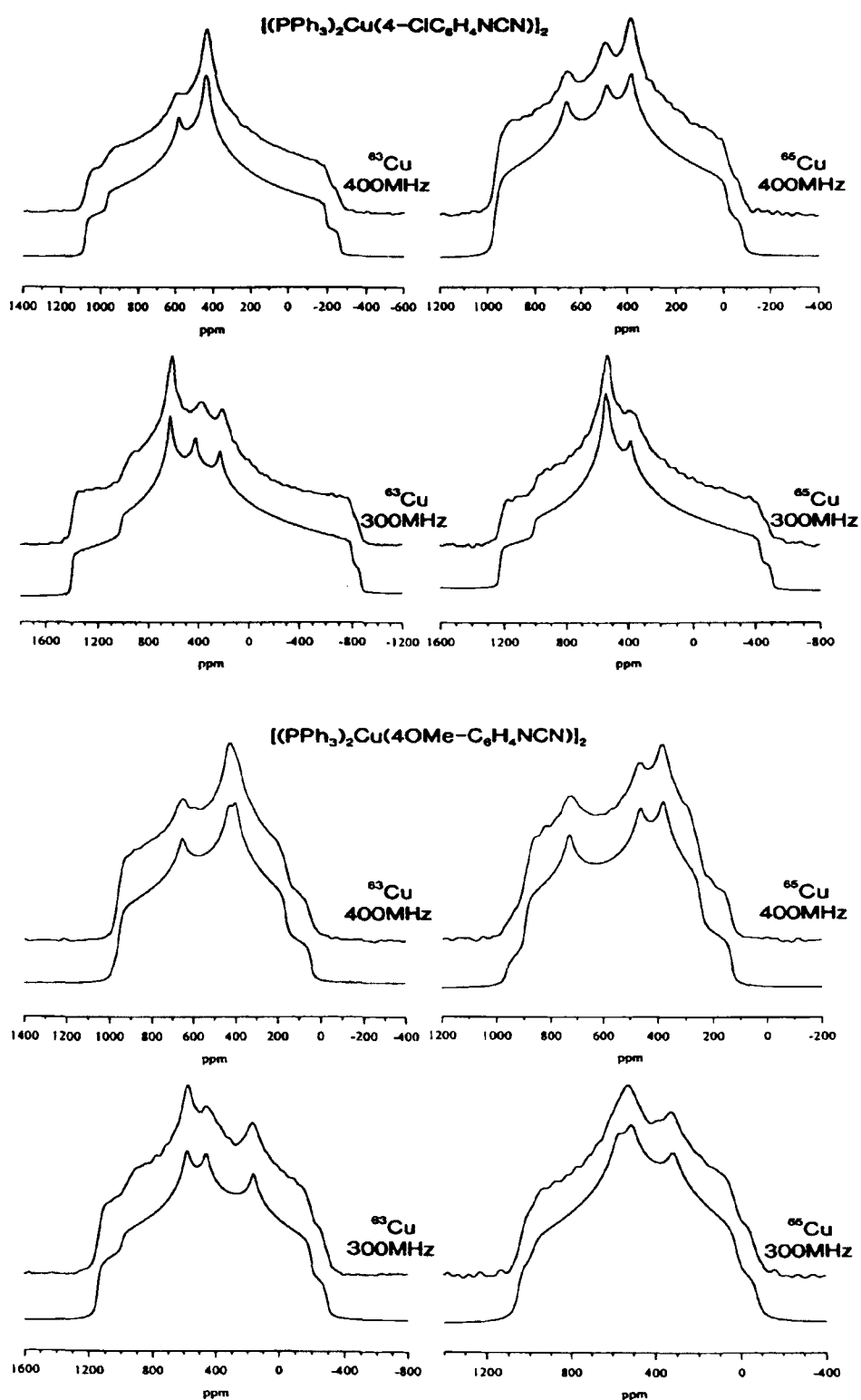


Figure 3-22 : Spectres d'écho expérimentaux (en haut) et simulés (en bas) en $^{63/65}Cu$ des composés $[(PPh_3)_2-Cu(4-XC_6H_4NCN)]_2$, X = Cl et O-CH₃ à 9,4T et 7,05T.

En utilisant des paramètres expérimentaux corrects, un écho quadrupolaire peut être une méthode puissante pour extraire les paramètres des interactions avec une assez bonne précision. Ces résultats sont les premiers exemples de la mesure directe des paramètres de déplacement chimique (δ_σ et η_σ) des noyaux $^{63/65}\text{Cu}$ dans un environnement très asymétrique, du à la dualité de la liaison covalente ou paire seule des deux atomes d'azote dans la sphère de coordination du cuivre (tableau n° 3-5). Il apparaît cependant que ces paramètres sont moins sensibles que les paramètres du gradient de champ électrique lorsque l'on change de substitut X. La prochaine étape sera de relier ces résultats à la structure chimique des composés et aux études XRD.

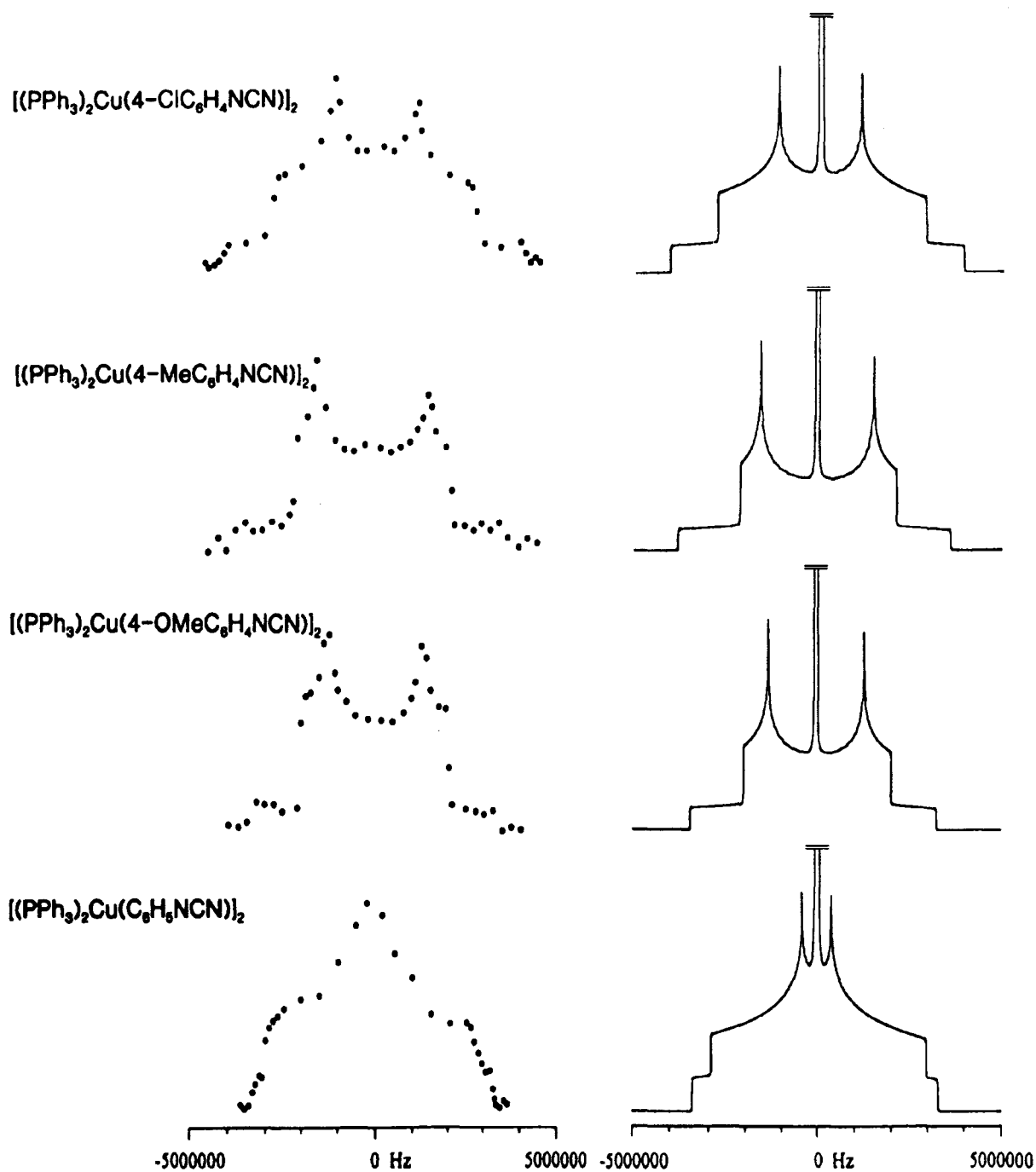


Figure 3-23 : Transitions satellites ($\pm 3/2$, $\pm 1/2$) du ^{65}Cu acquises à 9,4T point par point (à gauche) et simulées avec les résultats des meilleurs ajustements (tableau n° 3-5) pour la série de complexes (à droite)

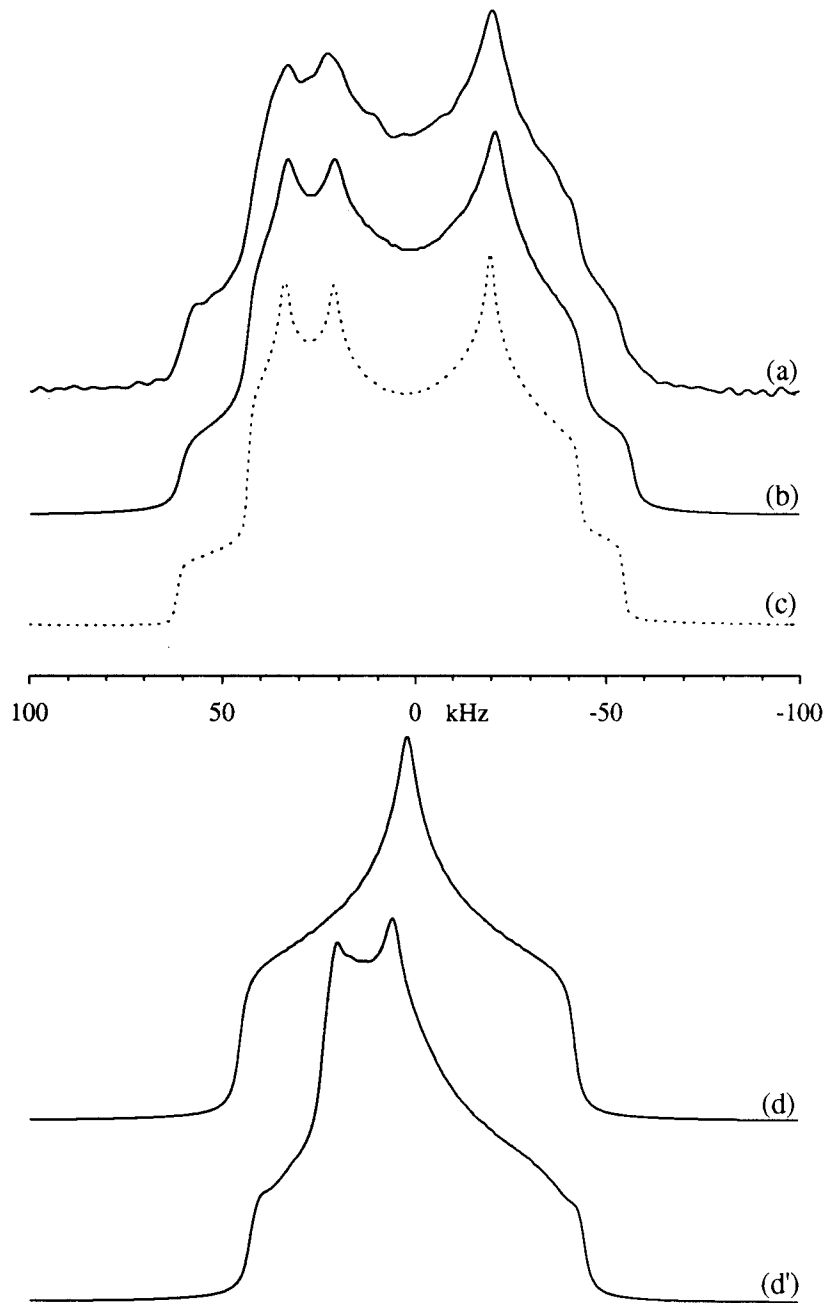


Figure 3-24 : Spectre d'écho de $[(PPh_3)_2Cu(4-C_6H_5NCN)_2]$ en ^{65}Cu à 9,4T.
 (a) expérimental, (b) écho simulé avec les conditions expérimentales et (c) simulé avec une impulsion parfaite.
 (d) et (d') sont les amplitudes l'anisotropie de déplacement chimique et de l'interaction quadrupolaire au 2nd ordre, respectivement

	X = H				X = O-CH₃				X = CH₃				X = Cl			
	⁶³ Cu (7.05T)	⁶³ Cu (9.4T)	⁶⁵ Cu (7.05T)	⁶⁵ Cu (9.4T)	⁶³ Cu (7.05T)	⁶³ Cu (9.4T)	⁶⁵ Cu (7.05T)	⁶⁵ Cu (9.4T)	⁶³ Cu (7.05T)	⁶³ Cu (9.4T)	⁶⁵ Cu (7.05T)	⁶⁵ Cu (9.4T)	⁶³ Cu (7.05T)	⁶³ Cu (9.4T)	⁶⁵ Cu (7.05T)	⁶⁵ Cu (9.4T)
σ_{eff} (ppm)	613.4	615.2	609.4	597.8	647.5	632.7	639.7	623.7	647.8	628.1	643.7	609.5	624.8	609.4	625.8	603.2
C_Q (MHz)	7.24	7.25	6.64	6.71	7.31	7.18	6.73	6.72	8.21	8.21	7.68	7.45	8.62	8.65	8.01	8.03
η_Q	0.78	0.76	0.78	0.76	0.31	0.26	0.2	0.21	0.21	0.23	0.23	0.16	0.48	0.43	0.46	0.43
δ_σ (ppm)	-767.5	-766.1	-735.2	-764.4	-815.7	-808.6	-792.9	-786.6	-789.1	-765.7	-793.7	-711.2	-752.6	-746.9	-748.6	-752.6
η_σ	0.99	0.97	0.85	0.99	0.73	0.74	0.85	0.88	0.89	0.87	0.86	0.76	0.91	0.81	0.83	0.82
α (°)	10.3	10.4	12.1	10.1	21.3	26.1	24.1	24.1	20.8	22.3	15.7	25.1	16.8	14.7	13.3	16.6
β (°)	94.7	94.1	94.8	94.2	81.5	92.9	92.2	93.8	89.7	91.4	83.4	93.7	91.6	92.8	92.3	92.9
γ (°)	16.1	18.7	14.9	13.3	44.2	33.2	21.7	21.1	37.5	36.8	36.7	20.9	10.8	0.1	6.5	0.2
$\Delta\omega$ (Hz)	2 500	2 500	3 000	3 000	2 000	2 000	3 000	2 000	1 000	2 000	2 000	2 500	2 000	2 000	1 000	2 000

Tableau 3-5 : Table numérique des 9 paramètres décrivant complètement les formes de raies expérimentales (Figures n° 3-21 et 3-22).
Les déplacements chimiques isotrope sont donnés par rapport à CuCl

2.4. Etude d'un spin 9/2 sur $\text{Li}^{93}\text{NbO}_3$

2.4.1. Généralités

Plusieurs composés à base de niobium comme LiNbO_3 ou NaNbO_3 ont généré un grand intérêt dans les domaines de l'holographie, des lasers et de l'optique non linéaire^[23].

D'un point de vue théorique, les études sont tournées vers la compréhension du rôle du déplacement de l'ion Nb centré dans l'octaèdre d'oxygène et de l'octaèdre lui-même^[23].

La RMN du ^{23}Na , et en particulier du ^{93}Nb , s'est penchée sur ces problèmes en examinant l'interaction quadrupolaire des noyaux. Par le calcul du gradient de champ électrique (basé sur les charges ponctuelles), la nature de la liaison chimique, les distributions d'environnement et les arrangements atomiques sont élucidés et forment le point de départ de multiples théories sur les propriétés diélectriques de ces matériaux ferroélectriques^[24, 25].

La constante quadrupolaire de ^{93}Nb dans le niobiate de lithium (LiNbO_3), obtenue expérimentalement et par calcul, est de l'ordre de $C_Q = 22$ MHz.

LiNbO_3 cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique R_3C . Il correspond à six molécules par maille hexagonale mais à un seul environnement et donc une seule espèce pour le niobium. Comme les atomes de lithium et de niobium occupent un site sur un axe de symétrie d'ordre 3, les paramètres d'asymétrie des tenseurs de gradient de champ électrique correspondants sont nuls^[25, 26].

2.4.2. Protocole expérimental

Le ^{93}Nb est un noyau sensible et d'abondance naturelle de 100%.

La raie d'absorption est dominée par l'interaction quadrupolaire au second ordre. La largeur de raie de la transition centrale à $\nu_0 = 24,5$ MHz est $\Delta = 200$ kHz. Comme le niobium a un spin $9/2$, le signal de la transition centrale ne représente que 15% du signal total (tableau n° 2-1). Ce qui veut dire qu'il faille un nombre de scans suffisamment élevé pour enregistrer un signal correct.

La mesure du champ RF est effectuée à l'aide d'une solution de chlorure de niobium (NbCl_5) et d'acétonitrile concentré mélangée directement dans le rotor de diamètre 7 mm (figure n° 3-25). La valeur de ν_{RF} est de 41 666 Hz ; ce qui correspond à $(\pi/2)^{\text{liq}} = 6 \mu\text{s}$.

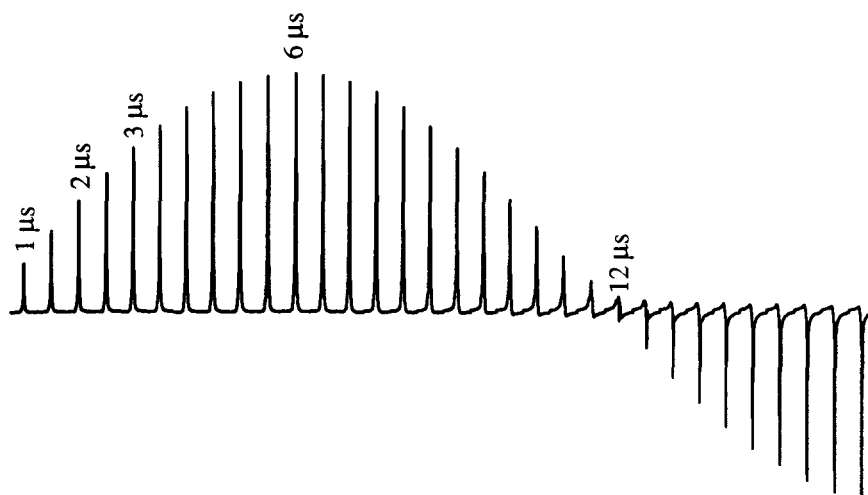


Figure 3-25 : Amplitude de la raie de résonance de la solution concentrée d'acétonitrile et de NbCl_5 en fonction de la durée de la première impulsion. Le passage à π vient à 12 μs .

Le champ radiofréquence étant fixé, nous pouvons commencer l'étude en fonction de la durée des impulsions et du cyclage de phase. Le temps de recyclage étant de 0,2 s et le nombre de scans de 147 456, l'enregistrement d'un spectre dure 8h30'. Comme l'écho est étroit (spectre large), nous avons choisi un temps entre deux points consécutifs du FID le plus petit possible ($DW = 0,1 \mu s$) pour que le sommet de l'écho soit défini avec une plus grande précision.

2.4.3. Résultats et discussion

Une première série de manipulations consiste à analyser la forme du FID et du spectre correspondant, en fonction du cyclage de phase pour la séquence d'écho suivante :

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)^s - \tau_2 - (\pi)^s$$

$1,2\mu s \qquad 2,4\mu s$

Un long délai $\tau_2 = 100 \mu s$ entre les impulsions est appliqué pour séparer les effets des signaux transitoires et des anti-échos du signal d'écho (figure n° 3-26). Le FID est enregistré, juste après le temps mort ($4,5 \mu s$) suivant la fin de la seconde impulsion, afin de pouvoir observer l'ensemble du signal.

Nous avons représenté (figure n° 3-27) les spectres : transformées de Fourier des FIDs de la figure n° 3-26 tronqués à partir du sommet de l'écho.

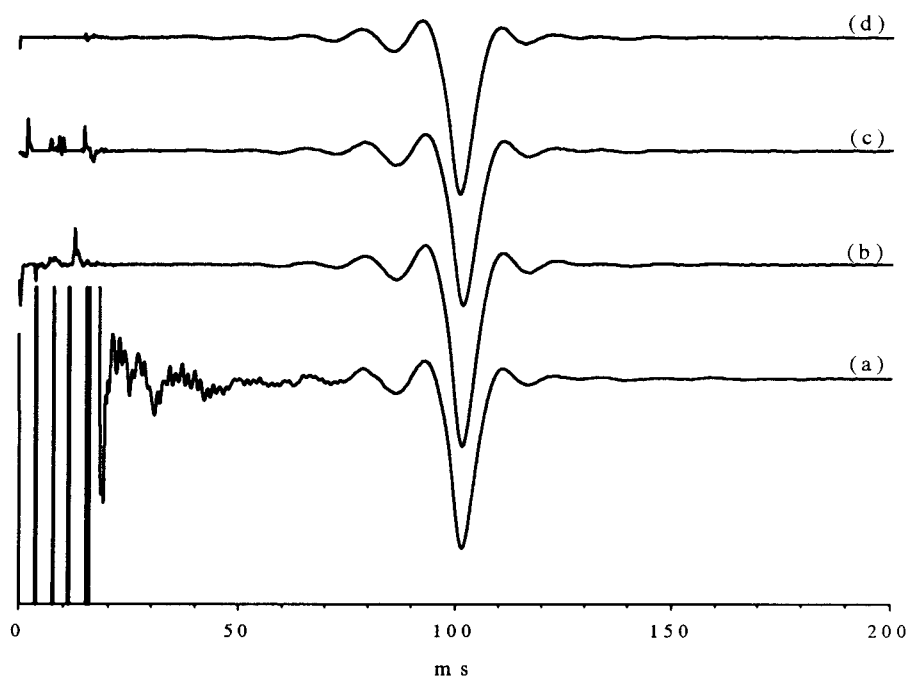


Figure 3-26 : FIDs de ^{93}Nb dans LiNbO_3 enregistrés après la seconde impulsion en fonction du cyclage de phase. (a) aucune phase, (b) 2 phases, (c) 4 phases et (d) 12 phases.

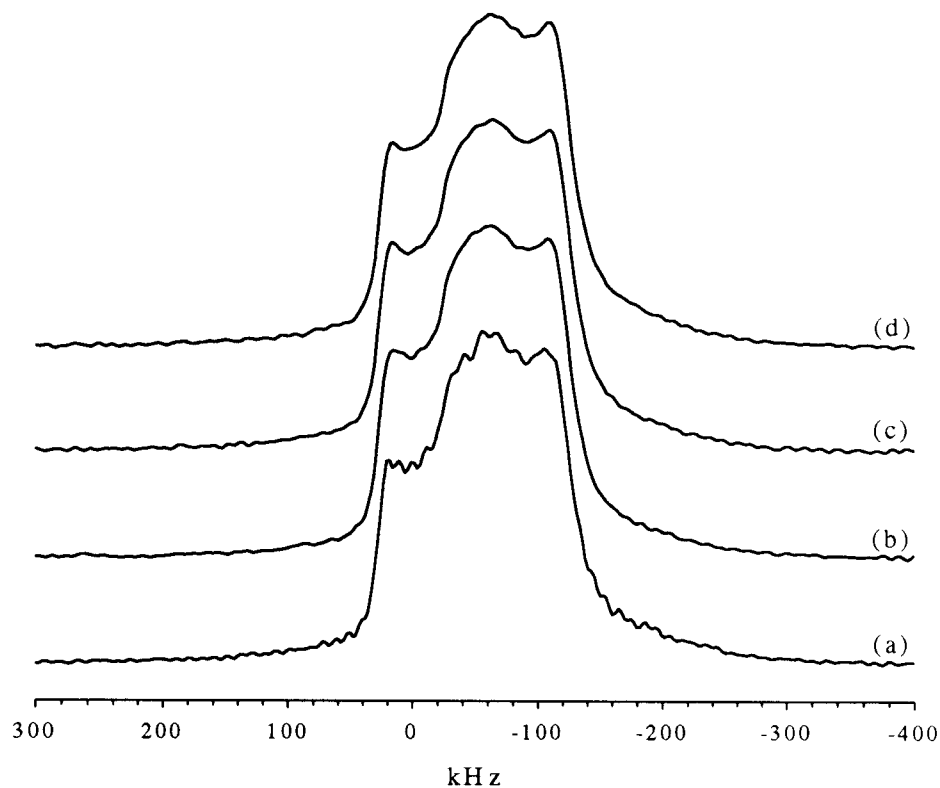


Figure 3-27 : Spectres d'écho statiques de ^{93}Nb dans LiNbO_3 à $\nu_0 = 24,5$ MHz pour un délai entre les impulsions de $\tau_2 = 100 \mu\text{s}$. (a) aucune phase, (b) 2 phases, (c) 4 phases et (d) 12 phases.

Les formes de raie du niobiate de lithium (figure n° 3-27) sont identiques quel que soit le cyclage de phase utilisé. Le cyclage de phase n'a donc aucun effet, car les signaux transitoires et les anti-échos, s'ils ne sont pas éliminés par le cyclage de phase, sont complètement revenus à zéro au moment de l'écho (figure n° 3-26a). Le spectre obtenu sans cyclage de phase (CYCLOPS uniquement, figure n° 3-27a) présente de légères oscillations qui distordent le spectre. Ces oscillations proviennent des échos mal focalisés qui passent par les chemins de transfert de cohérence autres que celui $\{0, +1, -1\}$.

Pour éviter le problème de la diffusion de spins et de la relaxation qui introduisent des distorsions et font décroître l'amplitude de l'écho lorsque le délai τ_2 augmente (figure n° 3-28), nous avons répété les mêmes expériences en utilisant un délai plus court de $20 \mu\text{s}$ (figure n° 3-29).

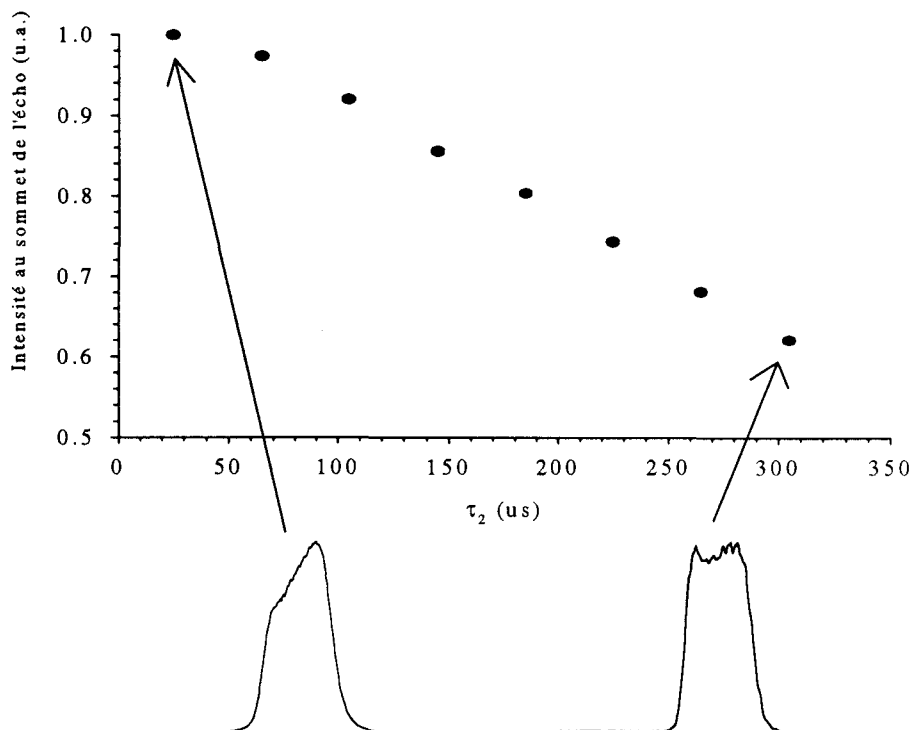


Figure 3-28 : Décroissance de l'écho de ^{93}Nb dans LiNbO_3 à 98 MHz en fonction de τ_2 (pas de $40 \mu\text{s}$) avec $\nu_{\text{RF}} = 6250 \text{ Hz}$ et la séquence $90^{\text{S}} - \tau_2 - 180^{\text{S}}$. Formes de raie correspondantes (en bas) à $\tau_2 = 25 \mu\text{s}$ et à $\tau_2 = 305 \mu\text{s}$. La déformation est nettement visible.

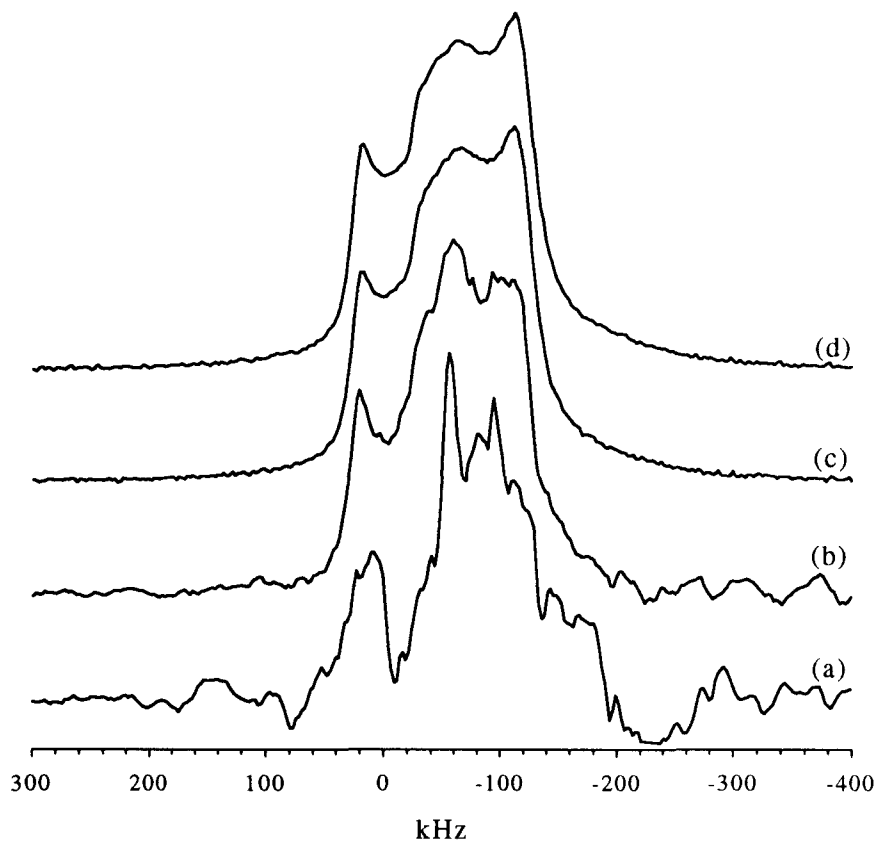


Figure 3-29 : Spectres d'écho statique du ^{93}Nb dans LiNbO_3 pour la séquence $90^\circ\text{S} - 20 \mu\text{s} - 180^\circ\text{S}$ en fonction du cycle de phase. (a) aucune phase, (b) 2 phases, (c) 4 phases et (d) 12 phases.

Sans cycle de phase, le spectre est très déformé (figure n° 3-29a). Toutes les cohérences sont conservées pendant τ_2 et amènent des distorsions importantes du spectre par l'intermédiaire des signaux transitoires, des échos mal focalisés et des anti-échos.

En utilisant un cycle à 2 phases, tous les chemins de transfert de cohérence $\{0, 1+2k, -1\}$ sont sélectionnés. L'impulsion sélective utilisée excite très peu pendant t_1 les cohérences $\pm 3Q, \pm 5Q, \pm 7Q$ et $\pm 9Q$ mais les termes à $-1Q$ apportent des distorsions dues aux transitoires, échos et anti-échos des transitions satellites mal focalisées (figure n° 3-29b).

Pour les cycles à 4 et 12 phases, les formes des spectres sont quasi-identiques (figures n° 3-29c, d). Les cohérences à $-3Q$, conservées par le cycle à 4 phases, sont faiblement excitées avec une impulsion aussi sélective qui isole à peu près la transition centrale (cadre du spin fictif $1/2$).

Le spectre obtenu avec un cycle à 12 phases et un délai court de $20 \mu\text{s}$, nous permet d'extraire les paramètres quadrupolaires. Il est clair que la forme de raie de la transition centrale est nettement déformée (figure n° 3-30), non pas par les manipulations de cohérence, mais par le facteur de qualité de la bobine ($Q = 150$) et par un élargissement important de 7 kHz . Cet élargissement très important est peut être lié au fait que l'interaction dipolaire Nb-Nb est amplifiée par la valeur du spin $9/2$.

Cependant, à partir de la forme de raie, la constante quadrupolaire (C_Q) et le paramètre d'asymétrie (η_Q) du tenseur de gradient de champ électrique sont trouvés (figure n° 3-30). Les valeurs correspondent aux résultats obtenus dans la littérature, c'est-à-dire $C_Q = 22,1 \text{ MHz}$ et $\eta_Q = 0$. Les spectres enregistrés avec la séquence d'écho $90^\circ\text{S} - \tau_2 - 90^\circ\text{S}$ n'apportent aucune information supplémentaire sur la forme de raie bien que celle-ci soit légèrement améliorée et que les effets soient calculables, ceci au détriment du rapport S/N.

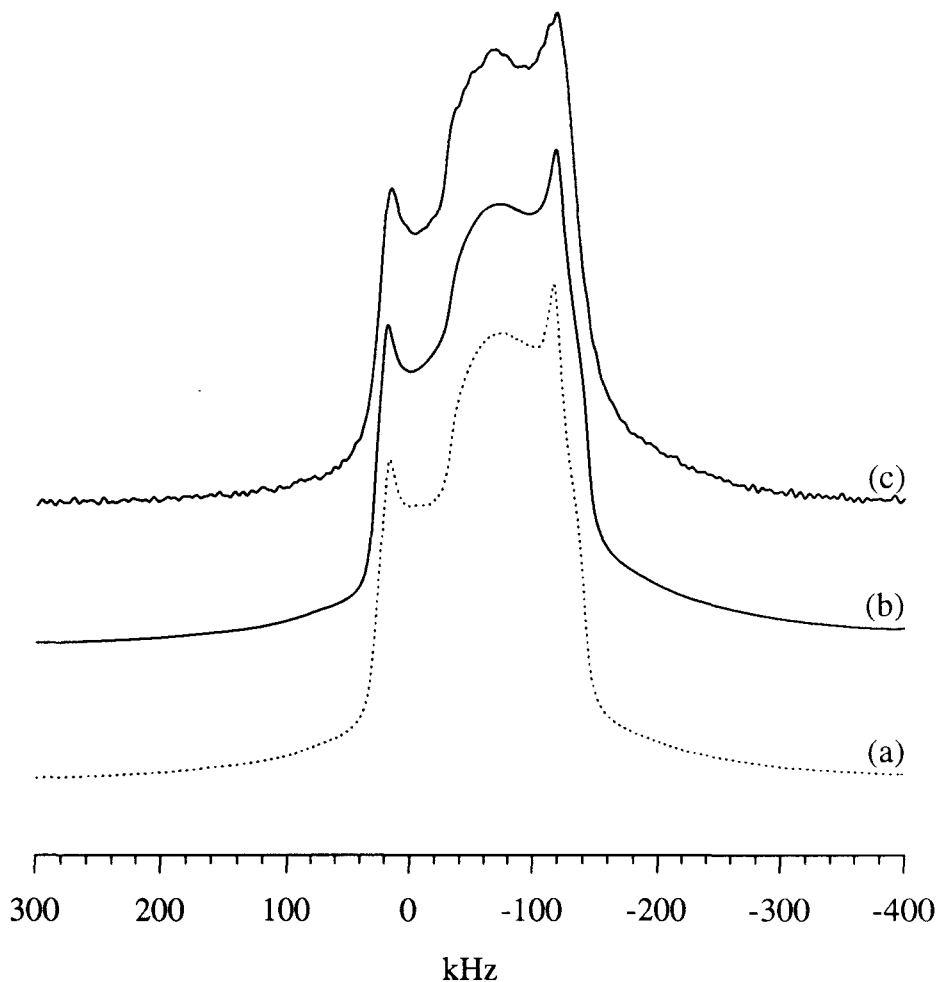


Figure 3-30 : Transition centrale du niobium dans LiNbO_3 , $\nu_0 = 24,5 \text{ MHz}$ ($\Delta = 200 \text{ kHz}$), $\nu_{\text{RF}} = 41,6 \text{ kHz}$. Echos correspondant à la séquence $90^\circ\text{s} - 20 \mu\text{s} - 180^\circ\text{s}$: expérimental (c), simulé (b) et (a) spectre simulé avec une impulsion parfaite.

Nous signalons qu'une nouvelle méthode (QPASS) a vu le jour dernièrement. Elle permet d'obtenir une meilleure résolution des spectres de RMN en solide des noyaux quadrupolaires de spins semi-entiers élargis au second ordre. Dans une expérience MAS classique, lorsque l'interaction quadrupolaire est importante, il y a recouvrement des bandes de rotation, même à haut champ et à grande vitesse de rotation. Ceci ne simplifie pas l'interprétation des spectres enregistrés.

Massiot *et al.*^[27] proposent une technique bidimensionnelle : le QPASS (Quadrupolar Phase Adjusted Spinning Sidedands) dont ils ont démontré la faisabilité sur β - $^{71}\text{Ga}_2\text{O}_3$. Cette expérience est basée sur l'acquisition d'une série de spectres dans lesquels le signal de chaque bande de rotation est modulé par son numéro d'ordre (-n, ..., +n) grâce à une séquence constituée de 9 impulsions.

Chaque bande de rotation est séparée dans la dimension F_1 , tandis que la projection du spectre 2D sur F_2 permet de retrouver le spectre MAS classique. En sommant toutes ces bandes de rotation dans la bande centrale, on obtient finalement un spectre MAS à vitesse infinie sans bande de rotation dont la largeur de raie est réduite d'un facteur trois par rapport à la raie statique et dont les contributions dipolaires et d'écrantage sont éliminées.

C'est une méthode robuste et alternative à la méthode d'écho.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of NMR in one and two dimensions*, Oxford University Press, (1987).
- [2] M.Rance and R.A. Byrd, *J. Magn. Reson.*, **52**, 221 (1983).
- [3] A.C. Kunwar, G.L. Turner and E Oldfield, *J. Magn. Reson.*, **69**, 124 (1986).
- [4] P.P. Man, *J. Magn. Reson.*, **100**, 157 (1992).
- [5] A. Wokaun and R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1752 (1977).
- [6] S. Vega, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5518 (1978)
- [7] J.P. Amoureux, C. Fernandez and L. Frydman, *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 347 (1996)
- [8] P.P. Man, *Phys. Rev.* **B52**, 9418 (1995).
- [9] P.P. Man, *J. Chem. Phys.*, **106(10)**, 3908 (1997).
- [10] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner and J.P. Coutures, *Solid State NMR*, **4**, 241 (1995).
- [11] A.G. Nored, *Acta Cryst.*, **B30**, 1640 (1974).
- [12] J.T. Cheng, J.C. Edwards and P.D. Ellis, *J. Phys. Chem.*, **94**, 553 (1990).
- [13] J.H. Baltisberger, S.L. Gann, E.W. Wooten, T.H. Chang, K.T. Mueller and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7489 (1992).
- [14] C. Fernandez, J.P. Amoureux, P. Bodart and A. Maijanen, *J. Magn. Reson.*, **A113**, 205 (1995).
- [15] T. Vosegard, J. Skibsted, H. Bildsøe and H.J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.*, **A112**, 111 (1996).
- [16] G.G. Messmer, G.J. Palenick, *Inorg. Chem.*, **8**, 2750 (1969).

- [17] P.F. Barron, J.C. Dyason, L.M. Englehart, P.C. Healy, A.H White, *Inorg. Chem.*, **23**, 3766 (1984)
- [18] G.A. Bowmaker, J.C. Dyason, P.C. Healy, L.M. Englehart, C. Pakawatchai, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 1089 (1987).
- [19] E.W. Ainscough, E.N. Baker, M.L. Brader, A.M. Brodie, S.L. Ingham, J.M. Waters, J.V. Hanna, P.C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1241 (1991).
- [20] J.V. Hanna, M.E. Smith, S.M. Stuart, P.C. Healy, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7560, (1992).
- [21] J. Hirschinger, P. Granger and J. Rose, *J. Phys. Chem.*, **96(12)**, 4815 (1992).
- [22] Thèse de Doctorat, Ph. Bodart, Université de Lille I, 1994.
- [23] F. Wolf, D. Kline and H.S. Story, *J. Chem. Phys.*, **53(9)**, 3538 (1970).
- [24] G.E. peterson and P.M. Bridenbaugh, *J. Chem. Phys.*, **48(8)**, 3402 (1968).
- [25] H.D. Megaw, *Acta Cryst.*, **B24**, 149 (1968).
- [26] S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Berstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 997 (1966).
- [27] D. Massiot, V. Montouillout, F. Fayon, P. Florian and C. Bessada, *Chem. Phys. Lett.*, sous presse.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La description et l'analyse d'un système de spins quadrupolaires semi-entiers sont données lorsqu'il est soumis à deux impulsions RF séparées par un délai.

Pour l'ensemble des spins ($3/2$, $5/2$, $7/2$, $9/2$), nous avons déterminé l'évolution temporelle de chaque élément de la matrice densité, pendant toute la durée de la séquence d'écho, en tenant compte des interactions au premier et au second ordre.

Les conditions de refocalisation sont déduites du calcul précédent et permettent de prévoir l'existence et les positions temporelles des signaux après la seconde impulsion. Ainsi, trois types de signaux composent le FID : les échos ($\tau_4 > 0$), les anti-échos qui refocalisent à $\tau_4 < 0$ (dont on ne voit réellement que la queue au temps de refocalisation positif) et les signaux transitoires ($\tau_4 = 0$). Selon les conditions de refocalisation, ces signaux peuvent être bien ou mal refocalisés.

Finalement pour les interactions au premier ordre et quadrupolaire au second ordre, les cohérences ($m, m-1$), créées pendant la première impulsion, refocalisent complètement grâce à la seconde impulsion vers les cohérences ($m-1, m$) observables. Il s'agit donc du chemin de transfert de cohérence $\{0, +1, -1\}$ qui peut être sélectionné exclusivement par un cyclage de phase adapté sur les impulsions RF et le récepteur. Utilisé avec un court délai entre les deux impulsions, ce cyclage de phase permet d'éviter (i) les distorsions qui proviennent des autres niveaux de quanta et (ii) les problèmes de déformation du spectre et d'atténuation du signal d'écho liés à la décroissance de l'amplitude de l'écho lorsque le délai entre les deux impulsions

est long par rapport à la durée des signaux transitoires.

Une procédure numérique, PULSAR, basée sur le calcul complet de la matrice densité, nous a permis d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour enregistrer le signal d'écho de la transition centrale en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au second ordre pendant toute la durée de la séquence et de l'effet des deux impulsions RF appliquées.

Le spectre est alors le plus proche possible de celui qui serait obtenu avec une impulsion parfaite.

Nous avons montré que pour une irradiation au centre de gravité de la raie de résonance, le meilleur compromis pour l'amplitude du champ radiofréquence semble être de l'ordre de la largeur de raie statique divisée par $(I+1/2)$. Dans ce cas, nous sommes à peu près dans le cadre du spin fictif $1/2$, c'est-à-dire que seule la transition centrale $(1/2, -1/2)$ est excitée (impulsion sélective) et le maximum de signal est obtenu pour des angles de basculement de l'aimantation de 90° et 180° et, ce, respectivement pour la première et la seconde impulsion.

Toutefois, la forme de raie est améliorée si on utilise la séquence $90^\circ - \tau_2 - 90^\circ$, mais le signal est divisé par deux par rapport à la séquence $90^\circ - \tau_2 - 180^\circ$.

Pour une excitation très inférieure à la largeur de raie, des impulsions plus courtes doivent être appliquées (comme 45°), mais il y a une perte de signal encore plus importante.

Ensuite, l'ensemble de ces règles d'utilisation expérimentale de la séquence d'écho, trouvées à l'aide l'analyse numérique, sont vérifiées et confirmées par l'expérience sur plusieurs composés. Nous avons pu ainsi tester différents jeux de paramètres pour une séquence d'échos quadrupolaires sur des échantillons statiques de spin $3/2$ et $9/2$. Nous avons montré qu'il est possible d'extraire les paramètres caractéristiques des interactions présentes à partir de la forme de raie de la transition centrale. Ces paramètres sont d'autant plus importants qu'ils décrivent l'environnement local du noyau étudié.

Dans le futur, nous envisageons d'étudier la décroissance de l'amplitude de l'écho lorsque l'on augmente le délai entre les impulsions en introduisant l'interaction dipolaire. Des applications seront à mener sur les spins $5/2$ et $7/2$ comme le cobalt (^{59}Co) par exemple. Une étude similaire pourra aussi être envisagée pour une interaction quadrupolaire au premier ordre où les transitions satellites sont visibles sur les spectres de poudre.

L'intérêt de la séquence d'écho ne se limite pas aux échantillons statiques mais peut être étendu à des expériences en rotation comme le REDOR sur des noyaux quadrupolaires, le shift-echo pour le MQMAS ou bien le QPASS.

Finalement, les échos restent un outil précieux lorsque les autres méthodes de hautes résolutions sont inefficaces pour réduire suffisamment les raies de résonance, même lorsque l'on monte en champ statique.

