



Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires dans les solides

Thibault Charpentier

► To cite this version:

Thibault Charpentier. Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires dans les solides. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1998. Français. NNT : . tel-00002505

HAL Id: tel-00002505

<https://theses.hal.science/tel-00002505>

Submitted on 4 Mar 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Paris Sud
U.F.R. Scientifique d'Orsay

Thèse

présentée par

Thibault CHARPENTIER

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris XI Orsay

Spécialité : **Physique des Solides**

**RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
HAUTE-RESOLUTION
SUR LES NOYAUX QUADRUPOLAIRES
DANS LES SOLIDES**

Soutenue le 23 Octobre 1998

Composition du Jury :

**M. H. ALLOUL
M. D. MASSIOT
M. J.-P. AMOUREUX
M. A. NONAT
M. C. FERMON
M. J. VIRLET**

**Rapporteur
Rapporteur**

**Thèse préparée au CEA Saclay
au sein du Service de Physique de l'État Condensé.**

Remerciements.

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes de Saclay du Commissariat à l'Energie Atomique, dans le groupe de Résonance Magnétique Nucléaire et Neutrons du Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) dirigé par J.M. Hamman. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein de son service ainsi que pour les excellentes conditions et l'environnement scientifique stimulant dont j'ai pu bénéficier durant ces trois années. Cette thèse a été dirigée par Claude Fermon en étroite collaboration avec Joseph Virlet du Service de Chimie Moléculaire (SCM). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation de qualité qu'il m'ont transmise, pour leurs nombreux conseils et leurs regards exigeants sur mon travail. Je leur suis extrêmement reconnaissant de la grande autonomie qu'ils ont bien voulu me laisser.

Monsieur D. Massiot, directeur de recherche au CNRS, et Monsieur le Professeur J.-P. Amoureux de l'Université de Lille m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs scientifiques de cette thèse. Je les en remercie vivement.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur H. Alloul de l'Ecole Polytechnique et Monsieur A. Nonat, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'ai eu la chance de bénéficier de la présence enrichissante de M. Goldman. Ce fût un réel plaisir de pouvoir discuter avec lui sur de nombreux sujets, dépassant souvent le cadre de mes recherches. Je l'en remercie sincèrement.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à J.-F. Jacquinet et H. Glattli pour leur disponibilité, la qualité pédagogique de leurs explications et pour nos nombreuses discussions scientifiques et autres.

Je garde le meilleur souvenir de ma collaboration avec P. Faucon du SCM. Par son dynamisme et son enthousiasme à toute épreuve, ce travail en commun fût l'un des plus agréables. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie J.-C. Petit qui dirige le SCM, pour les moyens matériels mis à ma disposition et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail.

Pour leurs conseils judicieux dans l'utilisation des spectromètres RMN, leur disponibilité pour les dépannages d'urgences, je remercie H. Desvaux, P. Berthault et B. Henry. Je remercie tous les autres membres du Laboratoire commun de RMN, de la bonne atmosphère dans laquelle j'ai pu travailler et pour leur aide occasionnelle.

Pour les expériences sur l'ordre dipolaire, j'ai eu la chance et le plaisir de travailler avec Monsieur le Professeur F. Dzheparov de l'ITEP de Moscou. Je lui suis reconnaissant des nombreux enseignements que j'ai pu tirer de cette collaboration. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à D. Massiot pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et son accueil chaleureux lors de mes visites à Orléans.

L'atmosphère chaleureuse et détendue qui règne au sein du groupe RMN et Neutrons a grandement contribué à rendre ces trois années agréables. Je remercie ceux notamment qui ne m'ont pas laissé "mourir de faim". A tous mes commensaux, j'adresse mes plus sincères remerciements : G. Francinet, M. Viret, G. Saux, F. Ott, P. Warin, C. Miramon, E. Sondergard, T. Gautier et V. Winterberger. Ces remerciements s'adressent aussi aux personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler au SCM : F. Brunet, F. Angéli et H. Viallis.

J'adresse mes derniers remerciements à tous mes collègues de l'Ecole d'été des Houches (Mars 1997). Je salue d'ici bas Samuel Phillipot qui nous a quitté prématurément et avec lequel j'ai passé d'excellents moments.

A Sophie.
A ma mère.

Table des matières

1	Introduction générale.	1
2	Formalisme théorique de la RMN.	5
2.1	Introduction.	5
2.2	Rappels de mécanique quantique et statistique.	5
2.2.1	L'opérateur densité.	5
2.2.2	Évolution temporelle de l'opérateur densité.	8
2.2.3	Évolution temporelle d'une observable Q	9
2.2.4	Description d'un système à plusieurs niveaux.	10
2.3	Les interactions nucléaires.	13
2.3.1	L'interaction Zeeman.	13
2.3.2	Les interactions noyau-électrons.	14
2.3.3	Les interactions électriques : l'interaction quadrupolaire.	15
2.3.4	L'interaction dipolaire.	15
2.3.5	Représentation tensorielle des interactions.	16
2.3.6	Introduction d'un référentiel intermédiaire.	18
2.4	RMN en champ fort.	19
2.4.1	Le développement perturbatif statique.	19
2.4.2	Changement de représentation et transformations unitaires.	21
2.4.3	Effet d'un champ radiofréquence et référentiel tournant.	23
2.4.4	La moyenne de poudre.	25
3	RMN 1 quantum des noyaux quadrupolaires.	27
3.1	Introduction.	27
3.2	Le noyau quadrupolaire : rappels.	27
3.3	La rotation à l'angle magique.	32
3.3.1	Principe.	32
3.3.2	Analyse théorique du spectre MAS.	33
3.3.3	Les bandes de rotation.	38
3.3.4	Spectre MAS quadrupolaire complet.	39
3.4	L'écho de spin.	43
3.5	Un exemple d'interactions multiples.	45
3.5.1	Spectres de ^{59}Co dans <i>trans</i> - $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	45
3.5.2	Séparation des bandes de rotation par écho synchronisé.	48
3.6	Conclusion.	52
4	Nutation des noyaux quadrupolaires.	53
4.1	Introduction	53
4.2	Impulsion sur un noyau quadrupolaire : les cohérences $(1)Q$	54
4.3	Excitation des cohérences multiquanta et transfert de cohérences.	57

4.3.1	Étude complète du spin $I=3/2$.	58
4.4	Cas des poudres, $I = 3/2, 5/2, 7/2$.	67
4.4.1	La transition triple quanta.	67
4.4.2	La transition quintuple quanta.	73
4.4.3	Effets des autres paramètres.	76
4.4.4	Quelques résultats expérimentaux.	78
4.5	Conclusion.	80
5	Spectroscopie MQMAS.	83
5.1	Introduction.	83
5.2	Principe du MQMAS.	86
5.3	Le cyclage de phase.	89
5.4	Echo-Antiécho.	90
5.5	Le cyclage de phase hypercomplexe.	93
5.6	Les différentes séquences MQMAS.	93
5.6.1	La séquence à deux impulsions.	93
5.6.2	Le déplacement d'écho.	94
5.6.3	Le filtre Z : la symétrisation des chemins de cohérence.	97
5.7	Le traitement des spectres MQMAS.	97
5.7.1	Formation de l'écho, de l'antiécho et apodisation.	99
5.7.2	Les transformées de Fourier.	100
5.7.3	Lecture du spectre MQMAS.	101
5.7.4	La transformation de cisaillement.	103
5.7.5	Le déplacement d'écho.	107
5.7.6	La synchronisation avec la rotation.	107
5.8	Quelques exemples de spectres MQMAS.	109
5.8.1	^{23}Na dans Na_2SO_3 .	110
5.8.2	^{55}Mn dans KMnO_4 .	112
5.8.3	Modification de la transformation de cisaillement.	115
5.8.4	^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$: Importance du découplage des protons en MQMAS.	117
5.9	MQMAS des hydrates alumineux.	123
5.10	Conclusion.	124
6	Simulation et théorie des phénomènes périodiques en RMN.	125
6.1	Introduction.	125
6.2	Techniques de base.	126
6.2.1	Hamiltonien statique.	126
6.2.2	Hamiltonien dépendant du temps.	126
6.3	Théorème de Floquet.	128
6.3.1	Théorème de Floquet et Hamiltonien moyen.	128
6.3.2	Problème du temps initial et unicité de \overline{H} .	128
6.3.3	Évolution d'une observable et signal de RMN.	131
6.3.4	Application à la RMN du solide en rotation.	132
6.3.5	Hamiltonien effectif et Hamiltonien stroboscopique.	133
6.4	Espace de Floquet.	135
6.4.1	Introduction de l'espace de Floquet.	135
6.4.2	Représentation dans l'espace de Floquet.	136
6.5	Moyenne de poudre.	138
6.5.1	Partition de l'espace (α, β) .	138

6.5.2	Interpolation des fréquences $\omega(\alpha, \beta)$	139
6.5.3	Calcul du spectre $f(\omega)$	140
6.5.4	Généralisation à deux dimensions.	142
6.5.5	Spectre d'un échantillon en rotation.	142
6.6	conclusion.	143
7	Transfert de cohérence induit par la rotation à l'angle magique	145
7.1	Introduction : la polarisation croisée sur les noyaux quadrupolaires.	145
7.2	Le verrouillage de spin des noyaux quadrupolaires.	146
7.2.1	Échantillon statique.	146
7.2.2	Échantillon en rotation à l'angle magique.	152
7.3	Le transfert de cohérences adiabatique.	155
7.4	Application du transfert adiabatique au MQMAS.	169
7.5	Conclusion.	170
8	Analyse théorique détaillée de l'expérience MQMAS.	173
8.1	Introduction.	173
8.2	Spectre à deux dimensions en rotation à l'angle magique.	173
8.3	Le spectre MQMAS.	177
8.3.1	Le transfert de cohérences $\mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi}(\tau)$	177
8.3.2	Le signal $\mathcal{F}_{[A]}^{\phi}(t)$	179
8.3.3	Le signal MQMAS.	180
8.4	Simulation complète d'un spectre MQMAS.	182
8.4.1	Transfert de cohérence dans le cas d'une séquence d'impulsions.	183
8.5	Bandes de rotation dans un spectre à deux dimensions.	184
8.5.1	Approche générale.	185
8.5.2	Étude quantitative sur un cristal.	186
8.5.3	Étude quantitative sur une poudre.	190
8.6	Spectre MQMAS en présence d'interactions multiples.	190
8.7	Conclusion.	196
9	Spectroscopie MQMAS des matériaux amorphes.	197
9.1	Introduction.	197
9.2	Forme des spectres MQMAS.	199
9.3	L'effets des impulsions.	203
9.4	L'Inversion.	204
9.4.1	La décomposition en valeurs singulières.	206
9.4.2	Applications.	208
9.5	Conclusion.	212
10	Ordre dipolaire dans un échantillon en rotation.	213
10.1	Introduction.	213
10.2	Rappels théoriques.	214
10.2.1	Température de spin et ordre dipolaire.	214
10.2.2	Séquence de Jeener-Broekaert.	216
10.2.3	La technique des projecteurs.	218
10.3	Saturation de l'ordre dipolaire en rotation à vitesse lente.	219
10.3.1	Hypothèse adiabatique et température de spin.	219
10.3.2	Évolution de la matrice densité réduite $\pi\rho$	221
10.3.3	Évolution des températures de spin.	222

10.3.4	Approximations et simplifications.	223
10.3.5	Résultats expérimentaux.	224
10.3.6	Conclusion.	225
10.4	Saturation de l'ordre dipolaire en rotation à vitesse rapide	227
10.4.1	Théorie et principes généraux.	227
10.4.2	Construction de l'Hamiltonien dépendant du temps.	228
10.4.3	Création de l'ordre pseudo-dipolaire.	229
10.5	Température de spin.	230
10.5.1	Résultats expérimentaux.	234
10.6	conclusion.	234
11	Conclusion et perspectives.	237
A	Transformation de Van Vleck	251
B	Transformation canoniques.	255
C	Ordre dipolaire :Calculs.	257
C.1	Propriétés des opérateurs de projection dépendant du temps.	257
C.2	Equation d'évolution de $\pi \rho\rangle$	258
C.3	Equation d'évolution de la température dipolaire β_D	258
C.4	Equation pilote de β_S	260
C.5	Etablissement de l'équation pilote pour le régime des vitesses rapides.	260
C.5.1	Equation d'évolution de $\pi \tilde{\rho}\rangle$	260
C.5.2	Equation d'évolution de la température pseudo-dipolaire.	261
D	MQMAS des hydrates alumineux	263
E	MQMAS du ^{59}Co.	273
F	MQMAS : Analyse théorique et numérique.	303
G	Simulation en rotation à l'angle magique	321
H	Publications.	333
H.1	Congrès	333
H.2	Articles	333

Chapitre 1

Introduction générale.

La RMN haute-résolution.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est aujourd'hui devenue un outil de plus en plus utilisé dans des domaines aussi variés que l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux, des molécules organiques telles que les protéines ou des phénomènes physiques liés à la supraconductivité des matériaux haute- T_c . Ce large éventail d'applications est sans aucun doute lié à la sélectivité chimique et à la finesse des mesures possibles.

La RMN haute-résolution pulsée à haut champ s'intéresse à la détermination des différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon, et si possible à la caractérisation de leurs interactions mutuelles. C'est chose possible en phase liquide où le mouvement Brownien, en moyennant à leur partie isotrope les différentes interactions auxquelles sont soumis les spins nucléaires, simplifie considérablement le spectre en une structure de pics extrêmement fins. Le développement incessant de nouvelles méthodes ou technologies permet aujourd'hui, par exemple, d'élucider la conformation de molécules biologiques de plusieurs milliers d'atomes.

En phase solide, en raison de la rigidité du réseau cristallin, les interactions, notamment dipolaires, conservent leur caractère anisotrope et induisent un élargissement homogène du spectre de résonance. En outre, l'obtention de monocristaux de taille suffisante ($\sim 1\text{mm}^3$) étant une tâche ardue, les échantillons étudiés sont pratiquement toujours sous forme de poudre induisant ainsi un élargissement inhomogène supplémentaire. Dans le cas des spins nucléaires $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ...), il est possible d'éliminer pratiquement entièrement ces élargissements, soit par un mouvement de rotation de l'échantillon autour de l'angle dit magique ($\theta = 54^\circ$), soit en manipulant les spins par des trains d'impulsions de champ radiofréquence (manipulation cependant beaucoup plus délicate que la rotation).

Les autres spins nucléaires $I > 1/2$, qui constituent pratiquement les 3/4 des éléments du tableau périodique de Mendeleiev, subissent quant à eux une interaction supplémentaire. C'est l'interaction quadrupolaire qui, lorsqu'elle est forte, induit notamment sur la transition centrale un élargissement qui n'est que partiellement réduit par la rotation à l'angle magique. Or ces noyaux, tels que ^{23}Na ($I = 3/2$), ^{27}Al ($I = 5/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ..., sont d'une grande importance dans l'étude des matériaux inorganiques tels que les ciments et les verres.

Le problème des noyaux quadrupolaires .

Il y avait donc une demande très forte de la part des chimistes ou physico-chimistes des matériaux de méthodes haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires, principalement de spin demi-entier $I > 1/2$ qui sont les plus abondants. Pendant longtemps, le problème est resté sans solution et ce n'est qu'en 1988 que sont apparues les premières méthodes permettant d'obtenir des spectres haute-résolution des noyaux quadrupolaires. Le principe de ces méthodes est d'utiliser non plus une, mais deux rotations de l'échantillon autour de deux axes différents et de les combiner, soit successivement (*Dynamic Angle Spinning*, DAS[1, 2]), soit simultanément (*DOuble Rotation*, DOR[3, 4, 1]). Cependant, à cause de la relative complexité technique et mécanique du matériel nécessaire, ces méthodes sont restées essentiellement utilisées par les seuls initiés.

Lorsqu'ont débuté les travaux de recherches (1995) présentés dans ce mémoire, au service de physique de l'état condensé du CEA Saclay, l'objectif de la thèse était de se confronter au problème épineux de la haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires en phase solide. Or, cette même année, une nouvelle méthode avait été proposée par L. Frydman [5] basée sur l'idée suivante : remplacer l'une des deux rotations des méthodes antérieures en jouant sur une variable de l'espace des spins. En effet, le spin demi-entier $I > 1/2$ est un système à plusieurs niveaux. Alors que la grande majorité des travaux étaient restés cantonnés aux seules transitions permises à 1 quantum $m \leftrightarrow m - 1$ des noyaux quadrupolaires, l'idée nouvelle fût d'utiliser les transitions multiquanta de type $m \leftrightarrow -m$ pour reproduire les effets de la deuxième rotation. Conservant une rotation à l'angle magique, le nom de la méthode est *Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning*, MQMAS ou spectroscopie de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique. Cette méthode, nécessitant à priori seulement une sonde commerciale pour la rotation à l'angle magique a connu un énorme succès auprès de la communauté RMNiste.

Déroulement de la thèse.

Le thèse s'est donc principalement organisée autour de la spectroscopie MQMAS. Nous avons orienté une grande partie de notre travail autour de ses aspects théoriques fondamentaux. En effet, la compréhension et le dépouillement des spectres MQMAS nous ont amenés à rechercher des méthodes de calculs spécifiques et efficaces pour ce genre d'expérience.

Notre premier objectif était de comprendre théoriquement la manipulation de transitions multiquanta par les impulsions de champ radiofréquence. Ceci nous a conduit notamment à étudier certains aspects fondamentaux de la mécanique quantique liés à la périodicité temporelle induite par la rotation de l'échantillon. C'est la théorie de Floquet [6] que nous avons étudiée en détail. A partir cette étude, nous avons développé de nouvelles méthodes de calculs qui nous ont permis de mener principalement deux études théoriques, l'une sur l'excitation des transitions multiquanta, et l'autre sur les effets d'une irradiation de champ radiofréquence continue sur un noyau quadrupolaire en présence de rotation. Nous avons ensuite étendu ces études pour proposer une approche formelle et théorique pour la description de l'expérience MQMAS. Elle nous a permis de développer des programmes de simulation de spectres MQMAS.

Le second objectif était l'application de ces techniques à l'étude de systèmes physiques et le développement des programmes nécessaires au traitement et à l'analyse des données. Nous avons, en collaboration avec le laboratoire de Physico-chimie des matériaux du service de chimie moléculaire de Saclay, mené plusieurs applications sur des ciments et des verres. Pour ces derniers, nous avons développé des procédures numériques spéciales pour le dépouillement des spectres. Une étude plus fondamentale sur des complexes de Cobalt nous a permis de valider notre approche théorique pour la description

de l'expérience MQMAS.

Suite à une collaboration avec le laboratoire de l'ITEP de Moscou, nous avons mené une étude plus théorique et fondamentale sur les phénomènes d'ordre dipolaire. Nous nous sommes intéressés à l'étude des effets de la vitesse de rotation sur l'évolution de l'ordre dipolaire. Un modèle théorique a été élaboré permettant de rendre compte des observations expérimentales.

Plan de la thèse.

L'ensemble des résultats peut être séparé en trois parties. Elles illustrent trois aspects actuels de la RMN des solides. Le premier aspect est orienté vers les applications sur les matériaux et la recherche de séquences optimales pour étudier au mieux ces matériaux. Le second est la manipulation, que permet le formalisme décrivant la RMN, des concepts fondamentaux de la mécanique quantique. La dernière partie illustre les possibilités qu'offre la RMN pour valider, sur des systèmes modèles et bien contrôlés, des théories ou hypothèses physiques fondamentales

La première partie comprend les quatre premiers chapitres. Le premier chapitre est consacré aux rappels des outils de mécanique quantique et du formalisme de la RMN utilisés tout au long de ce mémoire. Le second chapitre donne un aperçu des techniques courantes de la RMN des noyaux quadrupolaires, en statique et en rotation à l'angle magique. La fin de ce chapitre nous permet de présenter quelques premiers résultats sur l'utilisation de ces techniques et des extensions possibles. Le troisième chapitre présente les résultats théoriques sur la manipulation des transitions multiquanta par les impulsions de champ radiofréquence. Ils sont ensuite appliqués à la recherche des conditions optimales pour la réalisation des expériences MQMAS. Le quatrième chapitre présente en détail la spectroscopie MQMAS, ses principes, des notions de spectroscopie à deux dimensions avec les spécificités propres au MQMAS, les différentes séquences et le traitement des spectres tel que nous l'avons implanté. Des exemples permettent d'illustrer les caractéristiques principales de la spectroscopie MQMAS. Nous joignons, en annexe, un travail d'application réalisé sur les hydrates alumineux et les ciments.

La seconde partie comprend les quatre chapitres suivants. Ils portent sur des approches théoriques du comportement d'un spin soumis à une interaction quadrupolaire en présence d'un champ radiofréquence et dans un échantillon en rotation. Le premier chapitre donnera le formalisme de base que nous avons développé pour étudier ce genre de problèmes. Une comparaison avec les méthodes usuelles permet de souligner les améliorations apportées. Le second chapitre est à la fois une application du chapitre précédent et une étude indépendante d'un phénomène permettant de manipuler les transitions multiquanta : le transfert de cohérences adiabatique. Les applications potentielles à la spectroscopie MQMAS sont discutées. Le troisième chapitre présente l'approche théorique que nous proposons pour décrire quantitativement tous les aspects de la spectroscopie MQMAS. Le quatrième chapitre présente une étude préliminaire de l'application de la spectroscopie MQMAS et des simulations pour l'analyse structurale de matériaux amorphes.

La troisième et dernière partie, composée d'un seul chapitre, présente la théorie et les résultats obtenus sur l'étude de l'ordre dipolaire en rotation à l'angle magique. Deux modèles distincts sont proposés selon le régime d'évolution du système : vitesse de rotation lente et régime adiabatique, vitesse de rotation rapide et régime que nous nommerons pseudodipolaire.

Chapitre 2

Formalisme théorique de la RMN.

2.1 Introduction.

Nous décrivons dans ce chapitre le formalisme théorique général de la RMN et ses concepts fondamentaux. Cette description nous permettra d'introduire les notations utilisées tout au long de ce mémoire ainsi que les principes généraux des méthodes de calculs. Pour une approche plus détaillée, les ouvrages de base [7, 8, 9, 10, 11] pourront être consultés.

Dans une première partie, nous donnons les équations fondamentales de la mécanique quantique utilisées en RMN permettant de décrire l'évolution d'un système. Les opérateurs de spin fictif et l'espace de Liouville y sont introduits. Le formalisme de la relaxation et des opérateurs de projection ne sera développé que dans le dernier chapitre où ces notions sont utilisées. Les principales interactions nucléaires sont ensuite sommairement décrites et exprimées à l'aide des opérateurs tensoriels et des matrices de Wigner. La dernière partie donne les méthodes de calcul de base pour la RMN à champ fort, le calcul perturbatif sous forme opératorielle et tensorielle¹, le changement de représentation avec le référentiel tournant et la représentation d'interaction, et la description quantique dans le formalisme de l'opérateur densité de l'action d'un champ radiofréquence sur un spin $I = 1/2$.

2.2 Rappels de mécanique quantique et statistique.

Nous proposons dans cette première partie de décrire rapidement les outils de la mécanique quantique communément utilisés pour la description et la compréhension des expériences de RMN.

2.2.1 L'opérateur densité.

L'expérience de résonance magnétique est basée sur la mesure de l'aimantation d'un système macroscopique contenant N spins où N est un nombre dont l'ordre de grandeur est comparable au nombre d'Avogadro \mathcal{N} . La description quantique d'un seul spin I isolé se fait au moyen d'une fonction d'onde $|\psi\rangle$ dans un espace de dimension $2I + 1$. La description quantique de l'espace complet des N spins, de dimension $(2I + 1)^N$, nécessite un nombre trop important de paramètres pour qu'elle puisse être faite par une fonction d'onde. Aucune machine n'est en mesure actuellement de manipuler une

¹Nous utilisons les conventions définies dans [12] pour les définitions des opérateurs tensoriels et des matrices de Wigner.

liste de $(2I + 1)^N$ nombres complexes. En outre, la description par une fonction d'onde suppose une connaissance complète des interactions régissant l'évolution du système [13]. On adopte alors une approche statistique dans laquelle on ne donne que la probabilité $\mathcal{P}(\psi)$ que la description du système par un ket $|\psi\rangle$ donné soit représentative. La valeur moyenne d'une observable associée à un opérateur A , qui dans un état pur $|\psi\rangle$ est

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad (2.1)$$

est alors donnée à l'aide de la densité de probabilité $\mathcal{P}(\psi)$ par la moyenne

$$\langle A \rangle = \int \mathcal{P}(\psi) \langle \psi | A | \psi \rangle d\tau \quad (2.2)$$

$d\tau$ représente un élément de volume infinitésimal dans l'espace des fonctions d'onde ou espace de Hilbert. Introduisons une base complète orthonormée $|i\rangle$ ($\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$) de cet espace que nous supposons de dimension finie. En utilisant la relation de fermeture

$$\text{Id} = \sum_i |i\rangle \langle i| \quad (2.3)$$

dans (2.2), on obtient l'expression

$$\langle A \rangle = \sum_{i,j} \langle i | A | j \rangle \int \mathcal{P}(\psi) \langle j | \psi \rangle \langle \psi | i \rangle d\tau. \quad (2.4)$$

L'opérateur densité ρ est alors défini par

$$\rho = \int \mathcal{P}(\psi) |\psi\rangle \langle \psi| d\tau, \quad (2.5)$$

et la valeur moyenne de A (2.4) s'exprime comme une trace

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ A \rho \}. \quad (2.6)$$

Cette expression est valable pour n'importe quelle observable A et donc toute l'information statistique sur l'état du système est contenue dans l'opérateur densité ρ . Dans certaines approches de la description de l'opérateur densité [14], $\mathcal{P}(\psi)$ est présentée comme une quantité permettant de rendre compte de manière probabiliste des degrés de liberté du système auquel on ne peut avoir accès.

Si nous développons dans une base donnée les kets $|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle$, nous en déduisons les éléments de la représentation matricielle de l'opérateur densité ρ dans cette base :

$$\rho_{ij} = \langle i | \rho | j \rangle = \int \mathcal{P}(\psi) \alpha_i^* \alpha_j d\tau = \overline{\alpha_i^* \alpha_j}. \quad (2.7)$$

De l'équation précédente, on en déduit que l'opérateur densité est un opérateur hermitique qui vérifie l'égalité

$$\text{Tr} \{ \rho \} = 1. \quad (2.8)$$

Ses éléments diagonaux ρ_{ii} sont des nombres réels positifs et représentent les probabilités d'occupation ou populations des états $|i\rangle$. Les éléments non diagonaux ρ_{ij} jouent un rôle fondamental dans la RMN et représentent les cohérences entre les deux états $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Le terme de cohérence vient de ce que la moyenne d'ensemble dans (2.7) sur les N spins de notre système est une moyenne non destructive. Le terme $\alpha_i^+ \alpha_j$ décrit la partie cohérente de cette somme résultant des interférences non destructives.

Si l'on considérait que chacun des spins est décrit par une fonction d'onde identique, les éléments hors-diagonaux ρ_{ij} seraient alors nuls [15]. Ce sont ces éléments qui décrivent les signaux de précession libre ou l'aimantation transversale d'un système de spins. Les cohérences n'apparaissent pas dans une description classique d'un système de N spins. Elle permet de ne rendre compte que de l'évolution des populations, c'est à dire des éléments diagonaux de ρ .

Sur la base des principes généraux de la thermodynamique statistique, un ensemble de N particules identiques à l'équilibre thermique est décrit par une statistique qui suit la loi de Boltzmann. La probabilité p_i d'occupation de l'état d'énergie E_i est

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}. \quad (2.9)$$

Cette probabilité est aussi celle d'occupation de l'état $|i\rangle$ d'énergie E_i , ce qui conduit à un opérateur densité de la forme

$$\rho = \frac{\sum_i p_i |i\rangle\langle i|}{\sum_j p_j}. \quad (2.10)$$

L'opérateur densité à l'équilibre thermique est un opérateur diagonal. En utilisant l'Hamiltonien du système H

$$H = \sum_i E_i |i\rangle\langle i|, \quad (2.11)$$

et les relations (2.9) et (2.10), on obtient une notation plus générale et plus compacte,

$$\rho = \frac{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)}{\text{Tr}\left\{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\right\}}. \quad (2.12)$$

Dans la limite des hautes températures ($kT \gg |H|$), qui est celle rencontrée dans toute la suite, la matrice densité est développée au premier ordre, ce qui donne

$$\rho \approx \frac{1}{\text{Tr}\{1\}} \left(1 - \frac{1}{kT} H\right) \quad (2.13)$$

où 1 est la matrice unité. Pour éviter d'alourdir les notations, on ne conserve pas le premier facteur de (2.13) et l'on travaille avec des traces réduites de sorte que l'on note généralement

$$\rho = 1 - \frac{1}{kT} H = 1 - \beta H. \quad (2.14)$$

2.2.2 Évolution temporelle de l'opérateur densité.

L'évolution de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ d'un système décrit par un Hamiltonien $H(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger.

$$i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle. \quad (2.15)$$

La combinaison de cette équation et de sa complexe conjuguée dans le calcul de l'évolution de la quantité $|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ ((2.5)) fournit l'équation d'évolution de l'opérateur densité $\rho(t)$, dite équation de Liouville-von Neuman

$$i \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] . \quad (2.16)$$

Nous avons utilisé la linéarité de l'équation de Schrödinger et le fait que $\mathcal{P}(\psi)$ est indépendant du temps. L'équation de Liouville-von Neuman (2.16) peut être intégrée formellement

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0) \quad (2.17)$$

où $U(t, t_0)$ est un opérateur unitaire ($U^\dagger U = U U^\dagger = \text{Id}$)² appelé opérateur d'évolution ou propagateur. Il est solution de l'équation de Schrödinger

$$i \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad (2.18)$$

et peut être formellement écrit sous la forme

$$U(t, t_0) = \hat{T} \exp \left(-i \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau \right) \quad (2.19)$$

où \hat{T} est l'opérateur de Dyson. Illustrons ces équations dans deux cas simples souvent rencontrés en RMN.

Hamiltonien H indépendant du temps

L'évolution de l'opérateur densité est alors donnée par

$$\rho(t) = e^{-iH(t-t_0)} \rho(t_0) e^{iH(t-t_0)}. \quad (2.20)$$

En utilisant la base orthonormale $|i\rangle$ qui diagonalise l'Hamiltonien H ,

$$\langle i | H | i \rangle = E_i, \quad \langle i | H | j \rangle = 0, \quad (2.21)$$

les éléments de l'opérateur densité sont

$$\langle i | \rho(t) | j \rangle = \rho_{ij}(t) = \rho_{ij}(t_0) e^{-i(E_i - E_j)(t-t_0)}. \quad (2.22)$$

Hamiltonien $H(t)$ dépendant du temps et diagonal.

Comme $H(t)$ est diagonal, il commute avec lui-même à différent temps ($[H(t), H(t')]=0$) et l'opérateur d'évolution (2.19) s'exprime alors

$$U(t, t_0) = \exp \left(-i \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau \right). \quad (2.23)$$

En utilisant la base orthonormale $|i\rangle$ dans laquelle $H(t)$ est diagonal

$$\langle i | H(t) | i \rangle = E_i(t), \quad \langle i | H(t) | j \rangle = 0, \quad (2.24)$$

les éléments de l'opérateur densité sont

²Nous utiliserons la notation A^\dagger dans ce mémoire pour désigner l'opérateur hermitique conjugué de A , c'est à dire dont les éléments sont liés par la relation $a_{ij}^\dagger = a_{ji}^*$.

$$\begin{aligned}\langle i | \rho(t) | j \rangle &= \rho_{ij}(t) = \rho_{ij}(t_0) e^{-i\phi(t, t_0)}, \\ \phi(t, t_0) &= \int_{t_0}^t (E_i(\tau) - E_j(\tau)) d\tau\end{aligned}\quad (2.25)$$

Dans ces deux cas, les éléments diagonaux de la matrice densité sont donc constants et les éléments non diagonaux oscillent au cours du temps. Ce sont ces éléments qui sont à l'origine des signaux de précession libre observés en RMN. Le second cas est celui rencontré lorsque l'échantillon est en rotation et que nous détaillerons plus en détail dans le chapitre 3. Il donne aussi une représentation un peu plus générale que le premier cas.

2.2.3 Évolution temporelle d'une observable Q .

On considère une grandeur physique à laquelle puisse être associé un opérateur hermitique Q indépendant du temps dont la valeur moyenne $\langle Q \rangle(t)$ est donnée à chaque instant par la relation (2.6). En utilisant (2.17), l'évolution de la quantité Q de t_0 à t avec un système initialement dans l'état $\rho(t_0)$ est

$$\langle Q \rangle(t) = \text{Tr} \{ QU(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0) \}. \quad (2.26)$$

Le calcul pratique d'une telle quantité sera abordé en détail dans le chapitre 6, notamment pour un Hamiltonien dépendant du temps. Dans le cas d'un Hamiltonien statique, H , en développant sur ses états propres notés $|i\rangle$ et $|j\rangle$, et reprenant les expressions (2.25), (2.26) devient la somme

$$\langle Q \rangle(t) = \sum_{i,j} Q_{ij} \rho_{ij}(t_0) e^{-i\phi(t, t_0)}. \quad (2.27)$$

Les observables les plus courantes en RMN sont l'aimantation longitudinale M_Z associée à l'opérateur I_Z et les aimantations transversales M_X et M_Y associées aux opérateurs I_X et I_Y . Expérimentalement, la détection en quadrature permet de détecter la précession de l'aimantation dans le plan transversal $M_+ = M_X + iM_Y$ associée à l'opérateur $I_+ = I_X + iI_Y$. Le signal de précession $s(t)$ libre est proportionnel à $\langle I_+ \rangle(t)$ ($t_0 = 0$)

$$\langle I_+ \rangle(t) = \text{Tr} \{ I_+ U(t, 0) \rho(0) U^\dagger(t, 0) \}. \quad (2.28)$$

Cette expression sera utilisée dans le chapitre 3 pour la description des signaux de précession libre en statique et en rotation à l'angle magique.

2.2.4 Description d'un système à plusieurs niveaux.

Les opérateurs de spin fictif.

Le spin $I = 1/2$ représente le système quantique le plus simple. D'une manière générale, tout système à deux niveaux est équivalent à spin $1/2$ et peut être complètement décrit par l'ensemble d'opérateurs $\{I_+, I_-, I_Z\}$ (ou $\{I_X, I_Y, I_Z\}$) qui satisfont les relations de commutation

$$\begin{aligned}
[I_Z, I_{\pm}] &= \pm I_{\pm}, \\
[I_+, I_-] &= 2I_Z, \\
[I_X, I_Y] &= iI_Z.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Pour un système à plusieurs niveaux, comme par exemple le spin $I = 1$ formant un système à trois niveaux, ces trois opérateurs ne sont pas suffisants pour une description complète. Une généralisation des opérateurs (2.29) a été proposée pour décrire séparément les différentes transitions, ces sont les opérateurs de spin fictif (*fictitious spin operators*) [16, 17, 18]. A la transition entre l'état $|r\rangle$ et $|s\rangle$ ($r \leftrightarrow s$), on peut associer les trois opérateurs de spin fictif

$$\begin{aligned}
I_x^{rs} &= \frac{1}{2} (|r\rangle\langle s| + |s\rangle\langle r|), \\
I_y^{rs} &= -\frac{i}{2} (|r\rangle\langle s| - |s\rangle\langle r|), \\
I_z^{rs} &= \frac{1}{2} (|r\rangle\langle r| - |s\rangle\langle s|).
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Ils sont liés par la relation de commutation

$$[I_{\alpha}^{rs}, I_{\beta}^{rs}] = iI_{\gamma}^{rs} \tag{2.31}$$

où $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ et toutes ses permutations cycliques. Conventionnellement, les indices r et s sont choisis tels que $r < s$ pour éviter toute ambiguïté. Nous ne détaillerons pas ici les nombreuses relations de commutations des opérateurs de spin fictif qui peuvent être trouvées dans les références [17, 18]. Dans le cas d'un spin $I = 3/2$, en utilisant la numérotation

$$\begin{aligned}
\text{Spin } I = 3/2 \\
|1\rangle &= | + 3/2 \rangle, & |2\rangle &= | + 1/2 \rangle, \\
|3\rangle &= | - 1/2 \rangle, & |4\rangle &= | - 3/2 \rangle.
\end{aligned} \tag{2.32}$$

la description de la transition centrale ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$) est faite par les trois opérateurs

$$I_x^{23} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y^{23} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z^{23} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.33}$$

Pour décrire les cohérences, on introduit aussi les deux opérateurs I_+^{rs} et I_-^{rs}

$$\begin{aligned}
I_+^{rs} &= I_x^{rs} + iI_y^{rs} = |r\rangle\langle s|, \\
I_-^{rs} &= I_x^{rs} - iI_y^{rs} = |s\rangle\langle r|.
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Ainsi les représentations matricielles des cohérence triple quanta I_+^{14} et I_-^{14} d'un spin $I = 3/2$ sont

$$I_+^{14} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_-^{14} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Pour les autres spins rencontrés, nous utiliserons implicitement la numérotation suivante des états

Spin $I = 5/2$

$$\begin{aligned} |1\rangle &= | + 5/2 \rangle, & |2\rangle &= | + 3/2 \rangle, \\ |3\rangle &= | + 1/2 \rangle, & |4\rangle &= | - 1/2 \rangle, \\ |5\rangle &= | - 3/2 \rangle, & |6\rangle &= | - 5/2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Spin $I = 7/2$

$$\begin{aligned} |1\rangle &= | + 7/2 \rangle, & |2\rangle &= | + 5/2 \rangle, \\ |3\rangle &= | + 3/2 \rangle, & |4\rangle &= | + 1/2 \rangle, \\ |5\rangle &= | - 1/2 \rangle, & |6\rangle &= | - 3/2 \rangle, \\ |7\rangle &= | - 5/2 \rangle, & |8\rangle &= | - 7/2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Les opérateurs de spin fictif ne sont pas le seul choix possible pour décrire un système à plusieurs niveaux. Ils sont appropriés pour une description séparée de chaque transition, c'est à dire physiquement si l'on peut travailler sélectivement sur un nombre réduit d'entre elles. C'est le cas que nous rencontrerons dans le chapitre 4.

Les opérateurs tensoriels.

Un autre formalisme fréquent est celui des opérateurs tensoriels $T_{k,l}$ [12, 19] qui décrivent de manière plus globale l'état d'un système multiniveaux. Au lieu de considérer chaque transition séparément, on utilise des superpositions d'états pour décrire le système. Par exemple, pour les états diagonaux $T_{k,0}$ on parle d'états multipolaires [20, 21, 22]. Explicitement, pour un rang k donné, les opérateurs $T_{k,l}$ sont les l combinaisons ($-k \leq l \leq +k$) des produits de k facteurs des opérateurs de spin I_+, I_-, I_Z qui satisfont les relations de commutations

$$\begin{aligned} [I_Z, T_{k,m}] &= m T_{k,m} \\ [I_{\pm}, T_{k,m}] &= \sqrt{k(k+1) - m(m \pm 1)} T_{k,m \pm 1} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Leurs expressions sont obtenues à l'aide de considérations sur le groupe quantique des rotations [23, 24]. Construit à partir d'un spin I donné, le rang maximum est $k = 2I$. Ils forment une base orthogonale, à savoir ($x_{kk'}$ est un facteur de normalisation)

$$\text{Tr} \{ T_{k,l}^+ T_{k',l'} \} = x_{kk'} \delta_{ll'} \delta_{kk'} \quad (2.39)$$

Les plus courants sont les opérateurs tensoriels de premier et de second rang, dont les définitions sont

$$\begin{aligned}
T_{1,0} &= I_Z, \\
T_{1,\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm}, \\
T_{2,0} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(3I_Z^2 - I(I+1) \right), \\
T_{2,\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} (I_Z I_{\pm} + I_{\pm} I_Z), \\
T_{2,\pm 2} &= \frac{1}{2} I_{\pm}^2.
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Espace de Liouville.

Les relations (2.38) sont en fait la généralisation des relations

$$\begin{aligned}
I_Z |m\rangle &= m |m\rangle \\
I_{\pm} |m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - m(m\pm 1)} |m\pm 1\rangle
\end{aligned} \tag{2.41}$$

dans un espace où les éléments ne sont plus des fonctions d'onde mais des opérateurs, et où le produit est remplacé par la relation de commutation : c'est l'espace de Liouville. Un opérateur X de l'espace de Hilbert devient un ket $|X\rangle$ dans l'espace de Liouville et le produit scalaire entre deux éléments de cet espace est donné par la trace des deux opérateurs

$$\langle X | Y \rangle = \text{Tr} \{ X^+ Y \}. \tag{2.42}$$

Les opérateurs qui agissent sur les éléments de cet espace sont appelés les superopérateurs [9]. Le superopérateur le plus important est celui associé à l'Hamiltonien H que l'on nomme parfois l'opérateur de Liouville et est défini par la relation

$$\mathcal{L} |X\rangle = [H, X]. \tag{2.43}$$

Nous utiliserons ce formalisme dans le dernier chapitre qui permet d'adopter des notations beaucoup plus compactes. Un intérêt important de l'opérateur \mathcal{L} est de pouvoir manipuler simplement les phénomènes d'échange et de relaxation dans les calculs numériques (voir par exemple [25, 26]). L'évolution de la matrice densité (2.17) est notée dans l'espace de Liouville

$$|\rho(t)\rangle = \hat{T} e^{-i \int_0^t \mathcal{L}(u) du} |\rho(0)\rangle. \tag{2.44}$$

En développant l'opérateur densité $|\rho(t)\rangle$ sur une base orthonormale d'opérateurs $\{A_i\}$ ($\langle A_i | A_j \rangle = \delta_{ij}$), à l'aide de la relation (2.44), les calculs sont formellement identiques à ceux de l'évolution d'une fonction d'onde ψ dans l'espace de Hilbert.

Pour ne pas alourdir les notations, nous conservons désormais la notation X à la place de $|X\rangle$ dans l'espace de Liouville, notamment dans le chapitre 10. De même, la notation $\langle X | H | Y \rangle$ sera abrégée par $\langle X | H Y \rangle$, H étant un opérateur Hermitique.

2.3 Les interactions nucléaires.

Nous rappelons les principales interactions que l'on peut observer en RMN. Nous nous limitons ici aux molécules diamagnétiques, c'est à dire celles dont l'état fondamental n'est pas un état magnétique.

2.3.1 L'interaction Zeeman.

L'interaction d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ avec un champ magnétique \vec{B}_0 est décrite par l'Hamiltonien H_0 de la forme

$$H_0 = -\frac{1}{\hbar}\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.45)$$

Le moment magnétique $\vec{\mu}$ d'un noyau dans un état fixé, ici son état fondamental, est en vertu du théorème de Wigner-Eckart [7] proportionnel à son spin \vec{I}

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.46)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau. En prenant l'axe (Oz) de quantification le long du champ magnétique \vec{B}_0 , l'Hamiltonien H_0 s'exprime alors sous la forme

$$H_0 = \omega_l I_Z \quad (2.47)$$

où $\omega_l = -\gamma B_0$ est la fréquence de Larmor, quantité caractéristique de chaque noyau. L'opérateur d'évolution libre sous champ magnétique, que nous notons $U_Z(t, 0)$, est

$$U_Z(t, 0) = e^{-i\omega_l I_Z t}, \quad (2.48)$$

c'est à dire que l'aimantation du noyau va précesser autour de la direction du champ magnétique à la fréquence ω_l : c'est le phénomène de précession de Larmor. Préparé dans un état $\rho(0) = I_X$ par une irradiation à la fréquence ω_l (section 2.4.3), la précession de l'aimantation est décrite par la relation

$$\langle I_X \rangle(t) = I_X \cos(\omega_l t) + I_Y \sin(\omega_l t) \quad (2.49)$$

A cette interaction dominante, s'ajoutent d'autres interactions qui vont modifier cette fréquence de précession d'une petite quantité $\Delta\omega_{int}$. C'est la mesure de ce décalage qui permet de remonter à l'information structurale locale du noyau et qui fait de la RMN un outil puissant pour analyser la structure locale des matériaux.

2.3.2 Les interactions noyau-électrons.

La polarisation des couches électroniques par le champ magnétique \vec{B}_0 ainsi que le mouvement de précession propre des électrons induisent, à l'emplacement du noyau, un petit champ supplémentaire inhomogène. La fréquence de résonance est alors déplacée d'une petite quantité que l'on appelle le déplacement chimique car, lié à l'environnement du noyau, il permet de distinguer les différentes espèces chimiques d'un même noyau. Ce terme d'écrantage électronique (*Chemical shielding interaction*) est décrit par l'Hamiltonien H_{cs} de la forme

$$H_{cs} = \frac{\gamma}{\hbar} \vec{I} \cdot \sigma \cdot \vec{B}_0. \quad (2.50)$$

où σ est un tenseur de second rang. Il est généralement décomposé en deux contributions, une partie isotrope σ_{iso} que l'on appelle le déplacement chimique isotrope, et

une partie anisotrope, dite anisotropie de déplacement chimique, σ' (tenseur symétrique de trace nulle, la partie assymétrique est négligeable [27, 28, 29, 30, 31]).

L'autre interaction que nous ne considérons pas dans la suite est l'interaction indirecte ou couplage J , qui correspond à une interaction dipolaire entre les moments magnétiques de deux noyaux via leur fonction d'onde électronique. Elle est de la forme

$$H_J = \vec{I}_A \cdot J \cdot \vec{I}_B. \quad (2.51)$$

C'est une interaction à courte portée dont la partie isotrope, responsable des structures de multiplet observées en RMN des liquides, permet de remonter au squelette de la molécule.

2.3.3 Les interactions électriques : l'interaction quadrupolaire.

L'interaction quadrupolaire provient du couplage entre le moment quadrupolaire Q du noyau avec le gradient de champ électrique créé par son environnement. Il n'existe pas d'interaction dipolaire électrique nucléaire car, pour des raisons liées aux propriétés de parité de l'état fondamental [32], le moment dipolaire du noyau est nul. Cette interaction est de la forme

$$H_Q = \frac{1}{\hbar} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) Q_{jk} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j,k} V_{jk} Q_{jk} \quad (2.52)$$

où V est le potentiel électrique au noyau. Le moment quadrupolaire du noyau, en vertu du théorème de Wigner-Eckart, est lié au spin du noyau par la relation

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \left(\frac{3}{2}(I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right) \quad (2.53)$$

Dans le référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique, c'est à dire dans le repère dans lequel le tenseur V_{jk} est diagonal, l'interaction quadrupolaire est de la forme

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} \left(3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (2.54)$$

où, en fonction des composantes principales du gradient de champ électrique V_{yy}, V_{xx}, V_{zz} , ($|V_{yy}| \leq |V_{xx}| \leq |V_{zz}|$)

$$eq = V_{zz} \quad \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} = \eta \quad (2.55)$$

η ($0 \leq \eta \leq 1$) est le paramètre d'assymétrie du gradient de champ électrique. Compte tenu de l'équation de Laplace $\Delta V = \sum_i V_{ii} = 0$, l'interaction quadrupolaire n'a pas de partie isotrope. On introduit généralement la constante de couplage quadrupolaire C_Q

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar}. \quad (2.56)$$

et la fréquence quadrupolaire ω_q

$$\omega_q = \frac{C_Q}{2I(2I-1)}. \quad (2.57)$$

L'interaction quadrupolaire n'existe que pour des noyaux de spin $I \geq 1$ et fournit une information structurale sur l'environnement du noyau. Elle est nulle dans les réseaux de symétries cristallines cubiques où le gradient de champ électrique est nul.

2.3.4 L'interaction dipolaire.

L'interaction magnétique entre deux moments magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ joints par le vecteur \vec{r} est

$$H = \frac{1}{\hbar r^3} \left(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right). \quad (2.58)$$

Alors l'interaction dipolaire H_D entre deux spins \vec{I}_1 et \vec{I}_2 est

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{r^3} \left(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}) \right). \quad (2.59)$$

Cette interaction permet de connaître les connectivités ou proximités entre différents noyaux par des techniques que nous n'avons pas abordées dans cette thèse. Dans les situations favorables, il est même parfois possible de remonter aux distances entre les noyaux.

2.3.5 Représentation tensorielle des interactions.

La représentation des interactions dans un système de coordonnées cartésiennes n'est souvent pas la plus commode à manipuler. Une représentation dans un système de coordonnées sphériques est beaucoup plus naturelle et surtout plus simple à utiliser. Ce choix vient de ce que l'interaction dominante est l'interaction Zeeman dont l'expression relativement simple fait jouer un rôle primordial au groupe des rotations dans l'espace des spins.

Nous utiliserons les angles d'Euler [12] pour décrire une rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$. Le principe de cette description est de décomposer la rotation comme le produit de trois rotations successives : une rotation d'angle γ autour de l'axe (Oz) , une rotation d'angle β autour de l'axe (Ox') et une rotation d'angle α autour de l'axe (Oz'') (figure 2.1). Une telle rotation dans l'espace des spins est représentée par l'opérateur

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-i\alpha I_Z) \exp(-i\beta I_X) \exp(-i\gamma I_Z). \quad (2.60)$$

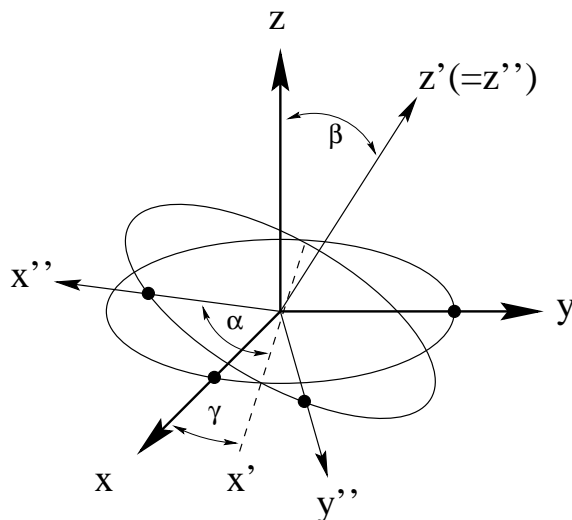


FIG. 2.1 – Définition des angles d'Euler (relation (2.60)).

Il existe d'autres conventions pour lesquelles l'opérateur central est I_Y . La transformation des opérateurs tensoriels (de variable de spin ou d'espace) s'exprime simplement à l'aide des matrices de Wigner [12] $D_{m,n}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ selon la relation

$$R(\alpha, \beta, \gamma) T_{k,l} R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{-k \leq m \leq +k} T_{k,m} D_{m,l}^k(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.61)$$

Pour chacune des interactions précédentes, l'utilisation de ce formalisme permet de l'exprimer simplement dans un référentiel quelconque. En introduisant $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, l'orientation des axes principaux de l'interaction λ dans un repère quelconque (le plus fréquemment le référentiel du laboratoire où l'axe (Oz) coïncide avec le champ \vec{B}_0), la partie anisotrope de l'interaction λ peut se mettre sous la forme

$$H_\lambda = \omega_\lambda \sum_{-2 \leq m \leq 2} (-1)^m R_{2,-m}^\lambda(\Omega) T_{2,m} \quad (2.62)$$

où la dépendance spatiale des fonction $R_{2,m}^\lambda(\Omega)$ est de la forme

$$R_{2,m}^\lambda(\Omega) = \sum_{-2 \leq n \leq +2} V_{2,n}^\lambda D_{n,m}^2(\Omega). \quad (2.63)$$

Les coefficients $V_{2,n}^\lambda$ sont les composantes réduites du tenseur de l'interaction λ dans son système d'axes principaux

$$V_{2,0}^\lambda = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad V_{2,\pm 1}^\lambda = 0 \quad V_{2,\pm 2}^\lambda = \frac{\eta_\lambda}{2}. \quad (2.64)$$

Les tenseurs $T_{2,m}$ peuvent mélanger à la fois des variables de spins et des variables autres comme le champ magnétique. C'est la cas de l'anisotropie de déplacement chimique que nous donnons à la suite. Suivant les conventions définies dans [33], les deux paramètres ω_λ et η_λ sont liés aux composantes principales que nous notons λ_{ii} par les relations

$$\begin{aligned} \omega_\lambda &= \frac{2}{3} \left(\lambda_{33} - \frac{1}{2}(\lambda_{11} + \lambda_{22}) \right) \\ \eta_\lambda &= \frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})}{(\lambda_{33} - \lambda_{iso})} = \frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})}{\omega_\lambda} \\ \lambda_{iso} &= \frac{1}{3} (\lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33}) \\ |\lambda_{22} - \lambda_{iso}| &\leq |\lambda_{11} - \lambda_{iso}| \leq |\lambda_{33} - \lambda_{iso}| \end{aligned} \quad (2.65)$$

Anisotropie de déplacement chimique.

Dans ce cas, le tenseur de second rang $T_{2,m}$ est construit avec le spin \vec{I} et le champ magnétique \vec{B}_0 . Comme seule la composante de \vec{B}_0 selon l'axe (Oz) est non nulle, nous avons les expressions simplifiées

$$T_{2,0} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_Z B_0 \quad T_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} I_\pm B_0 \quad T_{2,\pm 2} = 0. \quad (2.66)$$

Nous noterons désormais le déplacement chimique isotrope $\delta_{iso} = -\gamma \sigma_{iso} B_0$ et l'anisotropie de déplacement $\omega_{CS} = -\gamma \sigma' B_0$, et le paramètre d'asymétrie η_{CS} .

Interaction quadrupolaire.

Le tenseur de second rang construit sur un même spin \vec{I} est donné par les relations (2.40). Les définitions ont déjà été données précédemment pour les paramètres $\omega_\lambda = \omega_Q$ (2.57) et $\eta_\lambda = \eta$ (nous ne mettrons pas d'indice au paramètre d'asymétrie compte tenu de son utilisation fréquente).

Interaction dipolaire.

Le tenseur est ici construit à partir de deux spins différents ce qui donne

$$\begin{aligned} T_{2,0}^{ij} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_Z^i I_Z^j - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^j) \\ T_{2,\pm 1}^{ij} &= \mp \frac{1}{2} (I_Z^i I_\pm^j + I_Z^j I_\pm^i) \\ T_{2,\pm 2}^{ij} &= \frac{1}{2} I_\pm^i I_\pm^j \end{aligned} \quad (2.67)$$

L'interaction dipolaire est une interaction symétrique $V_{\pm 1}^D = V_{\pm 2}^D = 0$ et se développe alors sous la forme

$$H_D^{ij} = \omega_D^{ij} \sum_m (-1)^m D_{0,-m}^2(\Omega) T_{2,m} \quad (2.68)$$

où

$$\omega_D^{ij} = \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3 \hbar} \quad (2.69)$$

On distingue généralement deux types d'interactions dipolaires : les interactions dipolaires homonucléaires entre noyaux identiques que l'on notera H_D^{AA} et les interactions dipolaires hétéronucléaires H_D^{AB} entre noyaux différents.

2.3.6 Introduction d'un référentiel intermédiaire.

La commodité des formes précédentes devient évidente lorsque l'on doit introduire un référentiel intermédiaire entre les axes principaux de l'interaction et les axes du laboratoire. C'est le cas rencontré en rotation à l'angle magique par exemple, où les interactions sont exprimées dans le référentiel du rotor (voir chapitre 3 et 8). L'autre situation est celle des interactions multiples, comme dans les chapitres 3 et 8 où l'on considère une interaction quadrupolaire couplée à une anisotropie de déplacement chimique. Dans ce cas, pour le calcul des moyennes de poudres, il est nécessaire d'introduire l'orientation relative du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique dans le repère des axes principaux de l'interaction quadrupolaire (ou vice-versa selon l'intensité relative des deux interactions). Pour ce faire, en notant $\Omega_{sl} = (\alpha_{sl}, \beta_{sl}, \gamma_{sl})$, l'orientation dans le référentiel du laboratoire, $\Omega_{sr} = (\alpha_{sr}, \beta_{sr}, \gamma_{sr})$, l'orientation dans le référentiel intermédiaire et $\Omega_{rl} = (\alpha_{rl}, \beta_{rl}, \gamma_{rl})$, l'orientation de ce référentiel intermédiaire dans celui du laboratoire, on utilise le développement des matrices de Wigner

$$D_{m,n}^k(\Omega_{sl}) = \sum_{-k \leq p \leq +k} D_{m,p}^k(\Omega_{sr}) D_{p,n}^k(\Omega_{rl}). \quad (2.70)$$

Les fonctions d'espace $R_{2,m}^\lambda(\Omega_{sl})$ (2.63) se transforment alors comme suit

$$\begin{aligned}
R_{2,m}^\lambda(\Omega_{sl}) &= \sum_{n,p} V_{2,n} D_{n,p}^2(\Omega_{sr}) D_{p,m}^2(\Omega_{rl}) \\
&= \sum_p \left(\sum_n (V_{2,n} D_{n,p}^2(\Omega_{sr})) \right) D_{p,m}^2(\Omega_{rl}) \\
&= \sum_p V_{2,p}(\Omega_{sr}) D_{p,m}^2(\Omega_{rl})
\end{aligned} \tag{2.71}$$

Tout se passe donc comme si les deux tenseurs étaient coïncidants avec les valeurs principales effectives $V_{2,p}(\Omega_{sr})$ pour le tenseur qui n'est pas exprimé dans son système d'axes principaux.

2.4 RMN en champ fort.

2.4.1 Le développement perturbatif statique.

L'Hamiltonien H total du système est la somme de toutes les interactions

$$H = \sum_{\lambda=Z,Q,CS,D} H_\lambda \tag{2.72}$$

qui ne commutent pas entre elles. En RMN à champ fort, l'interaction Zeeman étant l'interaction dominante

$$\omega_I \gg \omega_Q, \omega_{CS}, \omega_D, \tag{2.73}$$

les autres interactions sont tronquées au premier ou second ordre en fonction de leur ordre de grandeur. En pratique, seule l'interaction quadrupolaire ($C_Q \sim \text{MHz}$) est développée jusqu'au second ordre. Deux méthodes sont généralement proposées pour obtenir le développement perturbatif des interactions nucléaires : le développement de Magnus [34] dans le référentiel tournant et le développement perturbatif statique. Les lacunes de la première approche par rapport à la seconde ont été soulignées récemment [35] et justifient notre choix. L'approche que nous proposons dans le chapitre 6 permet d'obtenir, dans le référentiel tournant, des expressions identiques à celle données par perturbation statique.

Terme du premier ordre

Pour les interactions à un spin ($\lambda = CS, Q$), le terme du premier ordre qui commute avec I_Z est celui $m = 0$ dans l'expression (2.62), ce qui donne

$$H_{CS}^{(1)}(\Omega) = \delta_{iso} I_Z + \sqrt{\frac{2}{3}} \omega_{CS} R_{2,0}^{CS}(\Omega) I_Z \tag{2.74}$$

$$H_Q^{(1)}(\Omega) = \omega_Q R_{2,0}^Q(\Omega) T_{2,0} \tag{2.75}$$

Pour l'interaction dipolaire homonucléaire, de la même façon, le terme $m = 0$ ($T_{2,0}^{ij}$) est celui qui commute avec le spin total $I_Z^{i+j} = I_Z^i + I_Z^j$

$$H_D^{(1)} = \sum_{i < j} \omega_D^{ij} D_{0,0}^2(\Omega_{ij}) T_{2,0}^{ij} \tag{2.76}$$

Ω_{ij} est l'angle qui décrit l'orientation du vecteur \vec{r}_{ij} qui joint les deux spins \vec{I}^i et \vec{I}^j . Dans le cas de spins différents, du terme $T_{2,0}^{A,B}$ ne doit être conservée que la partie qui commute avec $\omega_I^A I_Z^A + \omega_I^B I_Z^B$. Le terme de flip-flop de $T_{2,0}^{AB}$ ($I_-^A I_+^B + I_+^A I_-^B$) n'est plus séculaire du fait de la différence des fréquences de Larmor, ce qui donne

$$H_{D,AB}^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \omega_D^{AB} D_{0,0}^2 (\Omega_{AB}) I_Z^A I_Z^B. \quad (2.77)$$

Toutes les interactions du premier ordre font intervenir une dépendance spatiale anisotrope de second rang ($\sim R_{2,0}(\Omega)$). C'est pourquoi la technique de rotation à l'angle magique, exposée au chapitre 3, permet de supprimer leur effets d'élargissement sur le spectre de résonance.

Développement au second ordre

Le calcul du terme de second ordre peut se faire sans passer par le développement sur les fonctions d'onde à l'aide du formalisme des transformations de Van Vleck [35] que nous exposons dans l'annexe A.

Pour un Hamiltonien de type (2.62), le terme de second ordre est de la forme

$$H_\lambda^{(2)} = \frac{\omega_\lambda^2}{\omega_l} \sum_{m>0} \frac{R_{2,m}^\lambda R_{2,-m}^\lambda}{m} [T_{2,m}, T_{2,-m}] \quad (2.78)$$

En utilisant les propriétés des produits de matrice de Wigner à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [12]

$$D_{p,m}^2 D_{q,-m}^2 = \sum_{0 \leq k \leq 4} (2 \ 2 \ m \ -m | k \ 0) (2 \ 2 \ p \ q | k \ p + q) D_{p+q,0}^k, \quad (2.79)$$

le calcul explicite montre que les termes impairs $l = 1, 3$ disparaissent par les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan. Le terme de second ordre de l'interaction quadrupolaire peut être alors mis sous une forme plus pratique

$$H_Q^{(2)}(\Omega) = \frac{\omega_Q^2}{\omega_l} \sum_{l=0,1,2} A^{2l}(I) \sum_{-l \leq n \leq l} B_{2n}^{2l}(\eta) D_{2n,0}^{2l}(\Omega). \quad (2.80)$$

Les définitions des opérateurs de spin $A^{2l}(I)$ sont

$$\begin{aligned} A^0(I) &= \frac{1}{2} I_Z (I^2 - 3I_Z^2) \\ A^2(I) &= \frac{1}{2} I_Z (8I^2 - 12I_Z^2 - 3) \\ A^4(I) &= \frac{1}{2} I_Z (18I^2 - 34I_Z^2 - 5) \end{aligned} \quad (2.81)$$

et celles des polynômes $B_{2n}^{2l}(\eta)$

$$\begin{aligned} B_0^0(\eta) &= -\frac{3+\eta^2}{5}, & B_0^2(\eta) &= -\frac{3-\eta^2}{14} \\ B_0^4(\eta) &= \frac{18+\eta^2}{140}, & B_{\pm 2}^2(\eta) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\eta}{7} \\ B_{\pm 2}^4(\eta) &= \frac{3\eta}{14\sqrt{10}}, & B_{\pm 4}^4(\eta) &= \frac{\eta^2}{4\sqrt{70}} \end{aligned} \quad (2.82)$$

L'intérêt de l'expression (2.80) est de faire apparaître séparément et simplement les variables de spin et d'espace. Cette décomposition est essentielle pour la compréhension des expériences du chapitre 3.

Dans le développement du second ordre, des effets de recouplage entre différentes interactions peuvent apparaître. Par exemple, l'anisotropie de déplacement chimique peut se recoupler à l'interaction quadrupolaire par un terme de la forme

$$H_{CS,Q}^{(2)} = \frac{\omega_{CS}\omega_Q}{\omega_I} \sum_{0 < m < 1} \frac{R_{2,m}^{CS} R_{2,-m}^Q}{m} [T_{2,m}^{CS}, T_{2,-m}] \quad (2.83)$$

où $T_{2,m}^{CS}$ est le tenseur mixte (\vec{I}, \vec{B}_0) (2.66)³. Le calcul explicite des commutateurs, à l'aide des relations (2.38), conduit à un terme de la forme

$$H_{CS,Q}^{(2)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\omega_{CS}\omega_Q}{\omega_I} \left(R_{2,+1}^{CS} R_{2,-1}^Q + R_{2,-1}^{CS} R_{2,+1}^Q \right) T_{2,0}. \quad (2.84)$$

Le plus étudié est celui du recouplage de l'interaction quadrupolaire avec l'interaction dipolaire hétéronucléaire [36, 37, 38] entre un spin demi-entier $I > 1/2$ et un spin $S = 1/2$. Cet effet se manifeste par l'apparition d'une structure complexe sur le spectre du spin S qui ne disparaît pas en rotation à l'angle magique.

2.4.2 Changement de représentation et transformations unitaires.

Changement de représentation

Pour résoudre l'équation d'évolution de la matrice densité, il est souvent nécessaire d'introduire un changement de représentation décrit par une transformation unitaire $X(t)$ qui consiste à travailler sur un opérateur densité transformé $\tilde{\rho}(t)$ défini par la relation

$$\tilde{\rho}(t) = X(t) \rho(t) X^\dagger(t). \quad (2.85)$$

Nous détaillons le calcul de l'équation de Liouville-von Neuman dans la nouvelle représentation qui nous sera utile à plusieurs reprises dans la suite (chapitre 6).

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \tilde{\rho}(t) &= i \left(\frac{d}{dt} X \right) \rho X^\dagger + i X \left(\frac{d}{dt} \rho \right) X^\dagger + i X \rho \left(\frac{d}{dt} X^\dagger \right) \\ &= i \left(\frac{d}{dt} X \right) X^\dagger \tilde{\rho} + X [H, \rho] X^\dagger + i \tilde{\rho} X \left(\frac{d}{dt} X^\dagger \right) \\ &= [\tilde{H}(t), \tilde{\rho}] + i \left(\frac{d}{dt} X \right) X^\dagger \tilde{\rho} + i \tilde{\rho} X \left(\frac{d}{dt} X^\dagger \right) \end{aligned} \quad (2.86)$$

où $\tilde{H}(t) = X(t) H X^\dagger(t)$. En dérivant la relation $X X^\dagger = \text{Id}$, on obtient

$$X \left(\frac{d}{dt} X^\dagger \right) = - \left(\frac{d}{dt} X \right) X^\dagger \quad (2.87)$$

qui, insérée dans (2.86), fournit

³L'indice supérieur (CS) est conservé explicitement pour souligner la distinction avec le second tenseur $T_{2,-m}$ construit sur le même spin

$$i \frac{d}{dt} \tilde{\rho}(t) = \left[\tilde{H}(t) - iX \frac{d}{dt} X^+, \tilde{\rho} \right] \quad (2.88)$$

C'est à dire que l'Hamiltonien effectif $H_{eff}(t)$ dans la nouvelle représentation est

$$H_{eff}(t) = \tilde{H}(t) - iX \frac{d}{dt} X^+ \quad (2.89)$$

Généralement, on choisit une transformation unitaire $X(t)$ telle que

$$i \frac{d}{dt} X(t) = A(t) X(t) \quad X(t) = \hat{T} \exp \left(-i \int_0^t A(u) du \right) \quad (2.90)$$

qui donne l'Hamiltonien effectif $H_{eff}(t) = \tilde{H}(t) - A(t)$.

Un changement de représentation très souvent utilisé est celui de la représentation d'interaction adaptée à la résolution des problèmes de perturbations dépendantes du temps

$$H = H_0 + V(t), \quad H_0 \gg V(t), \quad (2.91)$$

où le choix de $A(t) = H_0$ permet de travailler avec un Hamiltonien effectif $\tilde{V}(t)$ petit, qui se prête donc aux méthodes perturbatives telles que le développement Feynman-Dyson [39, 40], de Magnus [34] ou encore de Fer [41].

En utilisant l'invariance de la trace par changement de représentation

$$\text{Tr} \{ A B \} = \text{Tr} \{ \tilde{A} \tilde{B} \}. \quad (2.92)$$

les calculs d'évolution des observables se font dans la nouvelle représentation en utilisant les opérateurs transformés. L'expression de l'opérateur d'évolution dans la représentation initiale est

$$U(t, t_0) = X(t) \hat{T} \exp \left(-i \int_{t_0}^t \tilde{V}(u) du \right) X^+(t_0). \quad (2.93)$$

La transformation canonique

Le transformation canonique est une méthode héritée de la mécanique classique, relativement peu utilisée en mécanique quantique [42, 43, 44] utilisant une représentation différente de (2.90). Elle est définie par la transformation unitaire

$$X(t) = \exp(iS(t)) \quad (2.94)$$

$$\frac{d}{dt} X(t) = i \left(\int_0^1 dx \exp(ixS(t)) \frac{d}{dt} S(t) \exp(-ixS(t)) \right) X(t) \quad (2.95)$$

Le calcul du second membre de (2.95) est relativement compliqué mais il se simplifie lorsque l'opérateur $S(t)$ peut être traité perturbativement ($S(t) \sim \epsilon S^{(1)}(t), \epsilon \ll 1$) comme nous le montrerons dans le chapitre 10. Le principe de la transformation canonique est de choisir un opérateur $S(t)$ tel que dans l'Hamiltonien effectif $H_{eff}(t)$ les termes dépendant du temps soient réduits d'un ordre de grandeur et passent de l'ordre ϵ^n à ϵ^{n+1} .

2.4.3 Effet d'un champ radiofréquence et référentiel tournant.

Le moyen le plus efficace d'exciter les cohérences entre deux niveaux d'un système est de l'irradier avec un champ magnétique (ou électrique pour les transitions dipolaires électriques) oscillant à la fréquence correspondant à l'écart d'énergie entre les deux niveaux. C'est le phénomène de résonance magnétique ou d'oscillations de Rabi [45]. Nous ne considérons dans cette introduction que le cas général d'un spin I et donnons la forme de l'Hamiltonien effectif générant les cohérences. Les processus d'excitation et de manipulation des cohérences en présence d'une interaction quadripolaire sont étudiés dans les chapitres 4 et 6.

Irradiation par champ radiofréquence .

Dans le référentiel du laboratoire, l'Hamiltonien $H_{rf}(t)$ décrivant le champ magnétique oscillant à la fréquence ω est de la forme

$$H_{rf}(t) = 2\omega_{rf}I_X \cos(\omega t). \quad (2.96)$$

L'Hamiltonien total H est alors

$$H = \omega_l I_Z + H_{int} + H_{rf}(t) \quad (2.97)$$

où H_{int} représente la partie séculaire des interactions ($[H_{int}, I_Z] = 0$). Le champ radiofréquence de polarisation linéaire, peut être décomposé en deux composantes circulaires gauche et droite dont une seule est capable de générer une cohérence entre les deux niveaux. On néglige l'autre composante (c'est l'approximation du champ tournant ou *Rotating Wave Approximation*) dont l'effet est d'induire un déplacement de la fréquence de résonance (déplacement de Bloch-Siegert [46]) qui est complètement négligeable en RMN à champ fort. Le champ radiofréquence est alors représenté par

$$H_{rf}(t) = \frac{\omega_{rf}}{2} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{+i\omega t}) \quad (2.98)$$

Le référentiel tournant

Pour simplifier l'Hamiltonien, par analogie avec le cas classique, on passe dans un référentiel tournant à la fréquence d'irradiation ω ce qui correspond à une transformation unitaire de la forme

$$X(t) = \exp(-i\omega I_Z t) \quad (2.99)$$

En utilisant la relation (2.89), l'Hamiltonien effectif est alors

$$H_{eff} = \underbrace{(\omega_l - \omega)}_{\delta} I_Z + H_{int} + \omega_{rf} I_X \quad (2.100)$$

où δ est l'écart à la résonance. Ce changement de représentation ne correspond pas à une représentation d'interaction car en général $\omega \neq \omega_l$. Ce choix n'aurait pas permis d'éliminer tous les termes dépendant du temps sauf dans le cas $\omega = \omega_l$. Si les interactions sont négligeables ($\omega_{rf} \gg H_{int}$), l'Hamiltonien effectif est

$$H_{eff} = \delta I_Z + \omega_{rf} I_X = \omega_{eff} I_{eff} \quad (2.101)$$

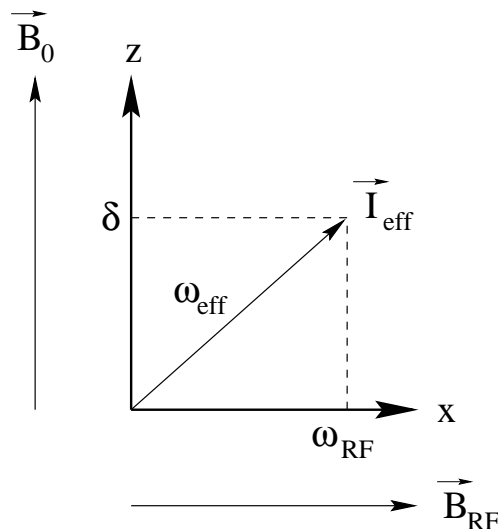


FIG. 2.2 – Champ effectif de nutation.

Il décrit une rotation dans l'espace des spins autour du champ effectif $\omega_{eff} \vec{I}_{eff}$ représentée à la figure 2.2.

A partir d'un état d'équilibre thermique, $\rho(0) = I_Z$, et pour une irradiation en résonance ($\delta = 0$), la matrice densité évolue dans le référentiel tournant selon la relation

$$\rho(\tau) = I_Z \cos(\omega_{rf} \tau) - I_Y \sin(\omega_{rf} \tau). \quad (2.102)$$

L'impulsion de 90° ($\omega_{rf} \tau = \pi/2$) bascule donc l'aimantation de I_Z à $-I_Y$, c'est la nutation de spin. L'impulsion de champ radiofréquence est équivalente à une rotation dans l'espace des spins. Cette possibilité de manipulation des spins nucléaires est sans aucun doute à l'origine du nombre considérable de méthodes permettant de manipuler les interactions nucléaires et qui font de la RMN un outil d'analyse très puissant.

Lorsque les interactions ne sont pas négligeables, notamment en considérant l'interaction quadrupolaire au premier ordre $H_Q^{(1)}$ qui, dans les cas que nous étudions, est de l'ordre du MHz, l'Hamiltonien effectif est de la forme

$$H_{eff} = \delta I_Z + \omega_{rf} I_X + H_{int}, \quad (2.103)$$

et ne s'interprète plus comme une simple rotation dans l'espace des spins. L'étude de ses effets, dans un échantillon statique et en présence de rotation, est un des sujets principaux de cette thèse. Nous proposons notamment un nouveau formalisme permettant de traiter efficacement la rotation de l'échantillon, c'est à dire lorsque H_{int} est dépendant du temps.

2.4.4 La moyenne de poudre.

Pour la simulation d'un spectre de poudre $\bar{g}(\omega)$ (ou d'un signal de précession libre), il est nécessaire de moyenner sur toutes les orientations Ω , la contribution de chaque cristallite que nous notons $g^{(\Omega)}(\omega)$

$$\bar{g}(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega g^{(\Omega)}(\omega). \quad (2.104)$$

En représentation avec les angles d'Euler $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, cette moyenne est de la forme

$$\overline{g}(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma g^{(\Omega)}(\omega). \quad (2.105)$$

L'évaluation de cette moyenne se fait à l'aide de techniques numériques spécifiques qui permettent de réduire de manière significative les durées de calculs par rapport à une approche plus conventionnelle consistant à discrétiser les angles uniformément. Ces techniques sont décrites au chapitre 6.

Chapitre 3

RMN 1 quantum des noyaux quadrupolaires.

3.1 Introduction.

L'objet de ce chapitre est de présenter les méthodes usuelles de la RMN des noyaux quadrupolaires qui se limitent à l'observation des transitions à 1 quantum. Le signal de précession libre est détecté soit après une simple impulsion, soit après deux impulsions par la séquence d'écho de Hahn. A titre d'application, un travail réalisé sur un complexe de cobalt en phase solide (^{59}Co dans le composé *trans*- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$) sera présenté. Il permettra d'introduire le cas des interactions multiples, en l'occurrence la combinaison de l'anisotropie de déplacement chimique et de l'interaction quadrupolaire, étudiée ici en statique et en rotation à l'angle magique. Une nouvelle technique sera par la même occasion présentée : le spectre bidimensionnel d'écho de spin synchronisé avec la rotation. Seuls les noyaux de spin demi-entier $I \geq 3/2$ avec une forte interaction quadrupolaire sont traités.

Tous les spectres présentés, théoriques ou expérimentaux, ont été calculés ou obtenus pour un champ $B_0 = 7.05$ Tesla. Nous ne considérons ici que des spectres de poudre.

3.2 Le noyau quadrupolaire : rappels.

Un noyau quadrupolaire de spin I forme un système à $2I + 1$ niveaux ($| -I \rangle, \dots, | +I \rangle$). Il possède donc $2I$ transitions ($m - 1 \leftrightarrow m$) à 1 quantum observables directement¹ schématisées sur la figure 3.1.

Soit $H(\Omega)$ l'Hamiltonien du système et Ω l'orientation des interactions dans le référentiel du laboratoire. L'expression générale des fréquences $\omega_{m,m-1}(\Omega)$ est

$$\omega_{m,m-1}(\Omega) = \langle m | H(\Omega) | m \rangle - \langle m - 1 | H(\Omega) | m - 1 \rangle. \quad (3.1)$$

En incluant l'interaction quadrupolaire au premier ordre $H_Q^{(1)}(\Omega)$, au second ordre $H_Q^{(2)}(\Omega)$ et le déplacement chimique, ici réduit à sa partie isotrope, $\delta_{iso}I_Z$

$$H(\Omega) = \delta_{iso}I_Z + H_Q^{(1)}(\Omega) + H_Q^{(2)}(\Omega), \quad (3.2)$$

la fréquence $\omega_{m,m-1}(\Omega)$ est alors

$$\omega_{m,m-1}(\Omega) = \delta_{iso} + \omega_{Q,(m,m-1)}^{(1)}(\Omega) + \omega_{Q,(m,m-1)}^{(2)}(\Omega). \quad (3.3)$$

¹Elles sont associées à l'opérateur I_X dont les règles de sélections sont $\Delta m = \pm 1$

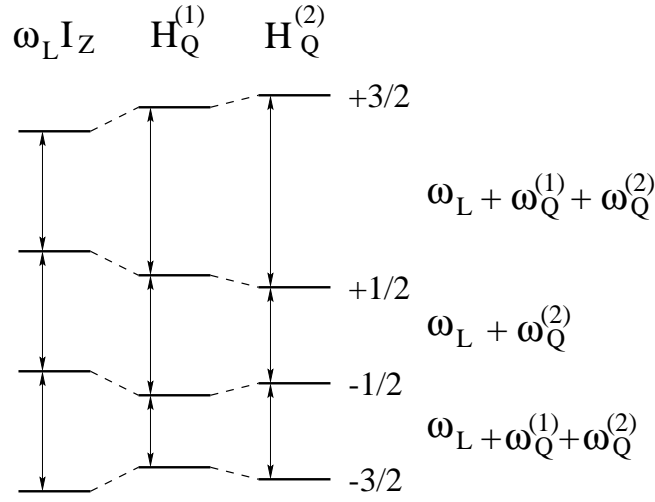


FIG. 3.1 – Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un spin $I = 3/2$ soumis à une interaction quadrupolaire du premier ordre $H_Q^{(1)}$ et du second ordre $H_Q^{(2)}$.

Les expressions des différentes contributions sont, compte tenu des formes des Hamiltoniens présentées au chapitre 2,

$$\begin{aligned}
 \omega_{Q,(m,m-1)}^{(1)} &= \frac{\omega_Q}{\sqrt{6}} R_{20}^Q(\Omega)(2m-1), \\
 \omega_{Q,(m,m-1)}^{(2)} &= \frac{\omega_Q^2}{2\omega_L} \sum_{l=0,1,2} a_{(m,m-1)}^{2l} \left(\sum_{-l \leq n \leq l} B_{2n}^{2l}(\eta) D_{2n,0}^{2l}(\Omega) \right), \\
 &= \frac{\omega_Q^2}{2\omega_L} \sum_{l=0,1,2} a_{(m,m-1)}^{2l} G^{2l}(\Omega),
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Les coefficients $a_{(m,m-1)}^{2l}$ sont définis par

$$\begin{aligned}
 a_{(m,m-1)}^0 &= I(I+1) - 3(3m(m-1) + 1), \\
 a_{(m,m-1)}^2 &= 8I(I+1) - 12(3m(m-1) + 1) - 3, \\
 a_{(m,m-1)}^4 &= 18I(I+1) - 34(3m(m-1) + 1) - 5,
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

et les polynômes $B_{2n}^{2k}(\eta)$ par

$$\begin{aligned}
 B_0^0 &= -\frac{3+\eta^2}{5}, & B_0^2 &= \frac{\eta^2-3}{14}, \\
 B_0^4 &= \frac{\eta^2+18}{140}, & B_{\pm 2}^2 &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\eta}{7}, \\
 B_{\pm 2}^4 &= \frac{3\eta}{14\sqrt{10}}, & B_{\pm 4}^4 &= \frac{\eta^2}{4\sqrt{70}},
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Il est important de remarquer que la transition dite centrale ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) n'est pas affectée par l'interaction quadrupolaire au premier ordre. D'une manière plus générale, toutes les transitions symétriques ($-m \leftrightarrow +m$) (donc aussi les transitions multiquanta

non abordées dans ce chapitre) ne subissent pas l'effet de $H_Q^{(1)}$ qui est un opérateur pair en spin ($\sim I_Z^2$). Les autres transitions, communément appelées transitions satellites, donnent des raies latérales symétriques de part et d'autre de la raie de la transition centrale et peuvent être extrêmement larges dans les spectres de poudres (\sim MHz). La figure 3.2 représente la décomposition d'un spectre statique théorique pour un spin $I=5/2$.

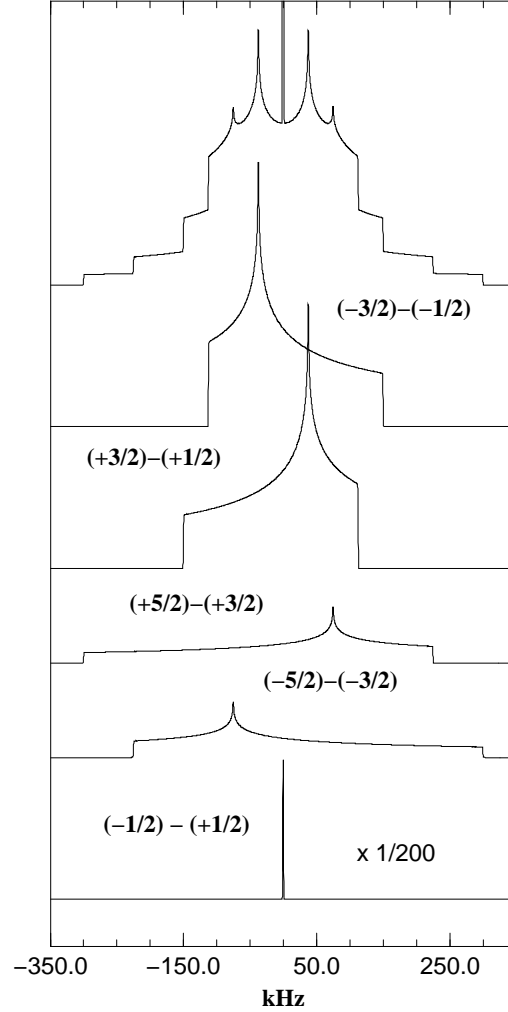


FIG. 3.2 – Transitions satellites dans un spectre statique d'un spin $I = 5/2$ avec $\omega_q = 50$ kHz et $\eta = 0.5$.

Pour les fortes interactions quadrupolaires, il n'est généralement pas possible d'observer les transitions satellites (au moins en statique) car, trop larges, elles sont noyées dans le bruit de la ligne de base du spectre. En outre, leur signal de précession libre très court est pratiquement entièrement perdu dans le temps mort qui suit l'impulsion. Généralement, on ne travaille donc que sur la transition centrale dont les formes caractéristiques en statique sont représentées à la figure 3.3. Il est à noter que ces formes sont indépendantes de la valeur du spin I car le rapport $a_{(1/2,-1/2)}^2/a_{(1/2,-1/2)}^4$ (relation (3.6)) est constant et vaut $9/4$.

Le centre de gravité $\delta_{1/2}$ de la raie centrale, en fonction du spin I , est

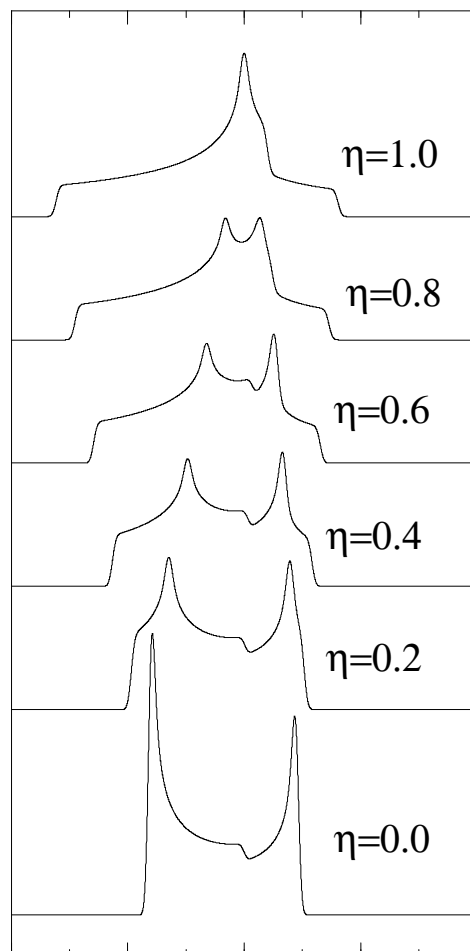


FIG. 3.3 – Forme de raie de la transition centrale en statique en fonction de η .

$$\begin{aligned}
I = 3/2 \quad \delta_{1/2} &= \delta_{iso} - \frac{9}{10} \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right), \\
I = 5/2 \quad \delta_{1/2} &= \delta_{iso} - \frac{24}{10} \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right), \\
I = 7/2 \quad \delta_{1/2} &= \delta_{iso} - \frac{45}{10} \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right),
\end{aligned} \tag{3.7}$$

La détermination du déplacement chimique isotrope δ_{iso} à partir de la position de la raie n'est donc possible que si l'interaction quadrupolaire est connue. Dans le cas où les singularités du spectre sont bien visibles, à partir d'un ajustement ou des expressions analytiques des positions de ces singularités [47, 48], C_Q et η peuvent être calculés. Les élargissements homogènes dus aux interactions dipolaires ne permettent généralement pas d'obtenir un spectre statique suffisamment résolu (figure 3.4). Cette détermination n'est naturellement valable que lorsque les différents sites sont résolus, ce qui n'est généralement pas possible compte tenu de l'ordre de grandeur des effets anisotropes (\sim kHz). La technique de rotation de l'échantillon à l'angle magique (*magic-angle spinning* ou MAS) [49, 50] est alors indispensable pour éliminer ces effets d'élargissement induits par les anisotropies et réduire de manière significative les effets d'élargissement homogènes dus aux interactions dipolaires.

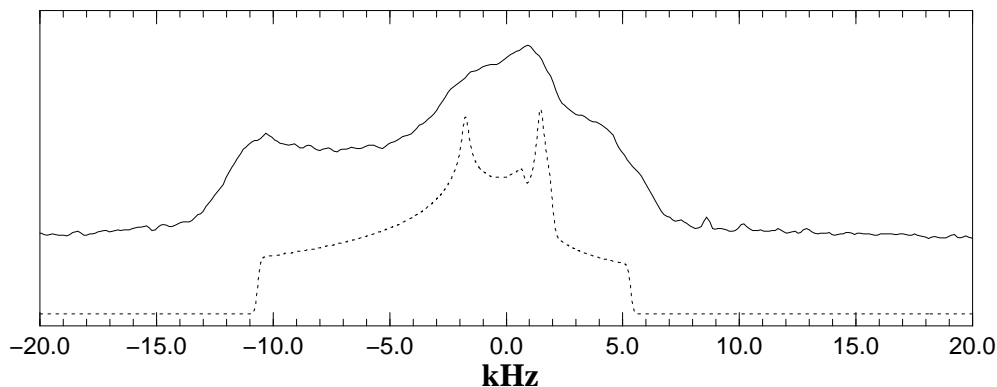


FIG. 3.4 – Spectre expérimental statique (ligne continue) de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et spectre simulé (pointillé) sans élargissement homogène de la raie. Les paramètres $\omega_q = 405$ kHz et $\eta = 0.72$ ont été déterminés à partir de forme de raie en rotation à l'angle magique présentée plus loin (figure 3.7).

3.3 La rotation à l'angle magique.

3.3.1 Principe.

La rotation de l'échantillon à l'angle magique (figure 3.5) est aujourd'hui une technique incontournable voire indispensable de la RMN du solide.

Le principe est de faire tourner à une vitesse rapide (jusqu'à $\omega_r = 35$ kHz) l'échantillon autour d'un axe de rotation orienté à un angle θ du champ magnétique \vec{H}_0 qui annule le polynôme de Legendre du second ordre $P_2(\cos \theta) = 0$. Les interactions anisotropes de second rang sont alors *moyennées* par ce mouvement périodique si la vitesse de rotation

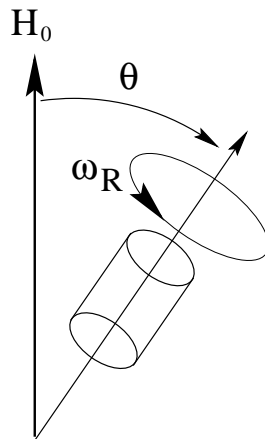


FIG. 3.5 – La technique de rotation de l'échantillon à l'angle magique ou MAS (*magic-angle spinning*).

est plus grande que la largeur de raie qu'elles induisent sur le spectre statique. Dans le cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifestent par l'apparition de *bandes de rotation*, espacées les unes des autres de la fréquence ω_r , dont l'intensité décroît avec les vitesses de rotation croissantes [51, 52]. Dans le cas des noyaux quadrupolaires, la partie de rang 4 de l'interaction quadrupolaire au second ordre ($l = 2$ dans (3.4)) n'est pas moyennée par le MAS. En effet les polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 n'admettent pas de racines communes, et la rotation autour d'un seul angle ne permet donc pas d'obtenir un spectre haute résolution (figure 3.6).

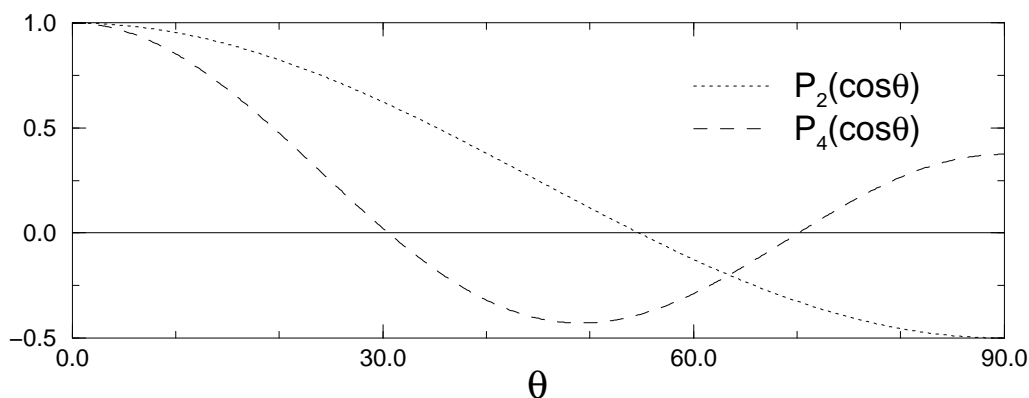


FIG. 3.6 – $P_2(\cos \theta)$ et $P_4(\cos \theta)$.

La figure 3.7 présente des spectres expérimentaux et simulés en rotation à l'angle magique de ^{23}Na $I = 3/2$ dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour différentes vitesses de rotations. Le spectre n'est facilement lisible qu'à partir de $\omega_r = 6$ kHz.

3.3.2 Analyse théorique du spectre MAS.

La simulation de spectre en rotation à l'angle magique est indispensable pour le dépouillement des données expérimentales, notamment pour les noyaux quadrupolaires où les paramètres (ω_q, η) sont obtenus à l'aide d'ajustements. Le calcul explicite est présenté pour décrire de manière quantitative les caractéristiques essentielles du spectre MAS et pour comprendre quantitativement comment la rotation moyenne les effets

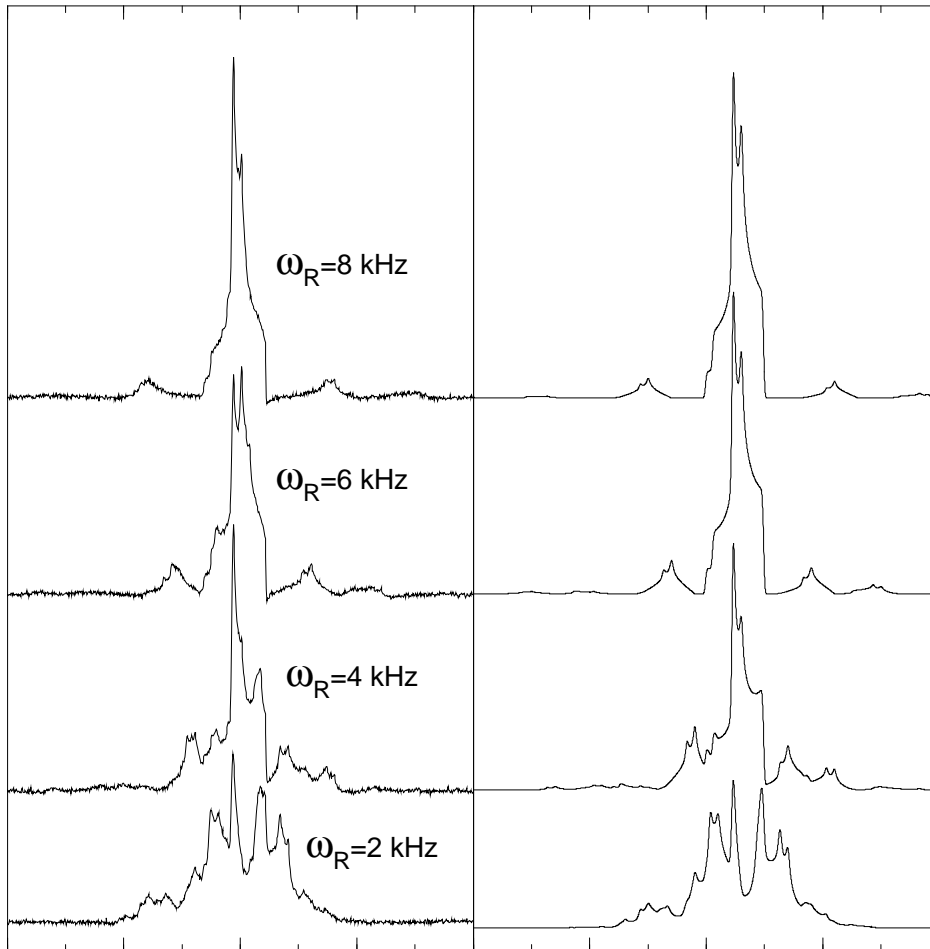


FIG. 3.7 – Spectres expérimentaux (gauche) et simulés (droite) en rotation à l'angle magique de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour différentes vitesses de rotations. Le calcul a été fait pour $\omega_q = 405$ kHz et $\eta = 0.72$. Les légères différences sont le résultat des impulsions qui ne sont pas prises en compte dans la simulation. Les spectres ont été acquis avec un écho de Hahn pour éviter les distorsions des bandes de rotation (cf. section 3.4).

anisotropes.

Considérons le signal général statique $s(t)$ associé à une seule transition notée p dont la fréquence est notée $\omega_p(\alpha_s, \beta_s)$

$$s(t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha_s \int_0^\pi d\beta_s \sin \beta_s e^{+i\omega_p(\alpha_s, \beta_s)t}, \quad (3.8)$$

où les angles d'Euler (α_s, β_s) définissent l'orientation du cristallite dans le repère du laboratoire². $\omega_p(\alpha_s, \beta_s)$ peut toujours être développée sous la forme

$$\omega_p(\alpha_s, \beta_s) = \sum_k \sum_{-k \leq n \leq k} w_n^k D_{n,0}^k(\alpha_s, \beta_s, 0), \quad (3.9)$$

où les coefficients w_n^k sont les valeurs principales des interactions. La rotation de l'échantillon à l'angle θ et à la vitesse ω_r est introduite en utilisant les propriétés de développement des matrices de Wigner $D_{n,0}^k(\Omega)$ [12]

$$D_{n,0}^k(\Omega_s) = \sum_{-k \leq m \leq +k} D_{n,m}^k(\Omega_r) D_{m,0}^k(\omega_r t, \theta, 0). \quad (3.10)$$

où $\Omega_r = (\alpha, \beta, \gamma)$ est l'orientation du cristallite dans le repère du rotor, lui même repéré par $(\omega_r t, \theta, 0)$ dans le référentiel du laboratoire. La fréquence ω_p devient alors dépendante du temps et l'équation (3.10) reportée dans l'expression (3.9) permet la factorisation suivante

$$\begin{aligned} \omega_p(t) &= \sum_m \left(\sum_{k,n} w_n^k D_{n,-m}^k(\alpha, \beta, 0) d_{-m,0}^k(\theta) \right) e^{+im(\omega_r t + \gamma)} \\ &= \sum_m w_m e^{im(\omega_r t + \gamma)}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Il est commode pour la suite de séparer la contribution indépendante du temps, notée $\bar{\omega}_p$ ($m = 0$ dans la relation (3.11)) de celle dépendante du temps $\tilde{\omega}_p(t + \gamma/\omega_r)$ ($m \neq 0$ dans (3.11)) dont la valeur moyenne prise sur une période est nulle. La dépendance en γ est volontairement explicite pour le calcul des bandes de rotation exposé à la suite. La moyenne sur cet angle peut en effet se faire de manière formelle. Le signal MAS $s(\alpha, \beta, \gamma, t)$ d'un cristallite est alors

$$s(\alpha, \beta, \gamma, t) = e^{+i\bar{\omega}_p t} \exp\left(+i \int_0^t \tilde{\omega}_p(\tau + \gamma/\omega_r) d\tau\right). \quad (3.12)$$

Naturellement, dans la partie $\bar{\omega}_p$

$$\bar{\omega}_p = \sum_{k,n} w_n^k D_{n,0}^k(\alpha, \beta, 0) d_{00}^k(\theta), \quad (3.13)$$

comme $d_{00}^2(\theta) = P_2(\cos \theta) = 0$, les termes de second rang sont nuls. La seule source d'anisotropie indépendante du temps est alors le terme de rang 4. Le second terme de l'équation (3.12) donne une fréquence dépendante du temps dont l'amplitude ($\sim \langle w_n^k \rangle / \omega_r$) diminue avec la vitesse de rotation ω_r . Ces termes n'ont donc pas d'influence pour des vitesses suffisamment grandes ($\omega_r \gg \langle w_n^k \rangle$). C'est l'approximation de la vitesse

²Le troisième angle d'Euler γ_s est nul ($(\alpha_s, \beta_s, \gamma_s) = (\alpha_s, \beta_s, 0)$) car, seuls les éléments $D_{n,m=0}^k$ intervenant dans (3.9), γ_s ne joue aucun rôle

de rotation infinie. Dans ces conditions le spectre ne contient qu'une raie pour chaque site (figure 3.8) dont la forme est déterminée par $\bar{\omega}_p$ (3.13).

Dans le cas d'un noyau quadrupolaire, la partie indépendante du temps de la fréquence MAS de la transition centrale pour un cristallite (α, β) est

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{MAS} &= \delta_{iso} + \frac{\omega_Q^2}{2\omega_L} a_{(1/2, -1/2)}^0 B_0^0(\eta) \\ &+ \frac{\omega_Q^2}{2\omega_L} a_{(1/2, -1/2)}^4 d_{00}^4(\theta) \sum_{-2 \leq n \leq 2} B_{2n}^4(\eta) D_{2n,0}^4(\alpha, \beta, 0) \end{aligned} \quad (3.14)$$

et donne des formes de raie représentées à la figure 3.8.

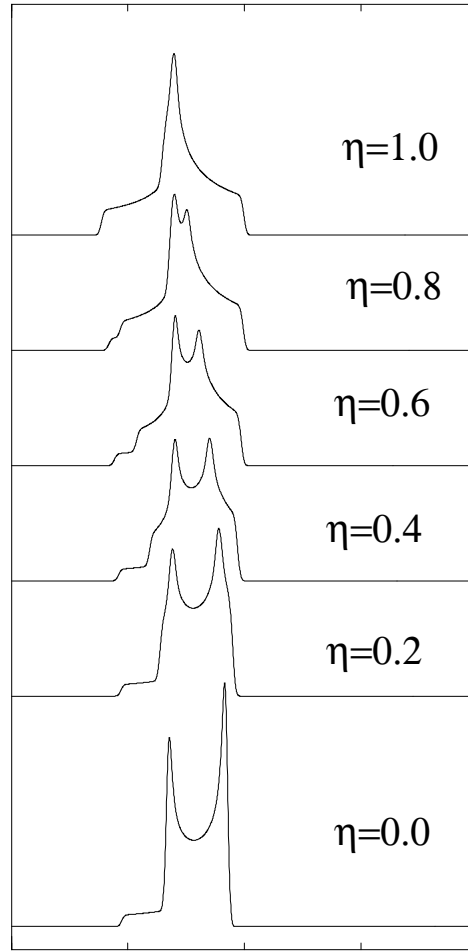


FIG. 3.8 – Forme de raie de la transition centrale en rotation à l'angle magique en fonction de η .

Une diminution de la largeur de raie d'environ 2/3 par rapport à la largeur de raie statique est obtenue. En fait, dans le cas de raie purement quadrupolaire, l'angle magique n'est pas celui qui permet de réduire le plus la largeur du second ordre. Pour chaque valeur de η , il existe une valeur optimale de l'angle θ où les termes de rang $P_2(\cos \theta)$ et

$P_4(\cos \theta)$ se compensent mieux [53, 54, 55, 56]. La technique de rotation à angle variable [57, 58] permet de séparer les contributions de rang 2 et 4, en faisant varier l'angle θ . La figure 3.9 montre la dépendance de la forme de raie de la transition centrale en fonction de l'angle de rotation.

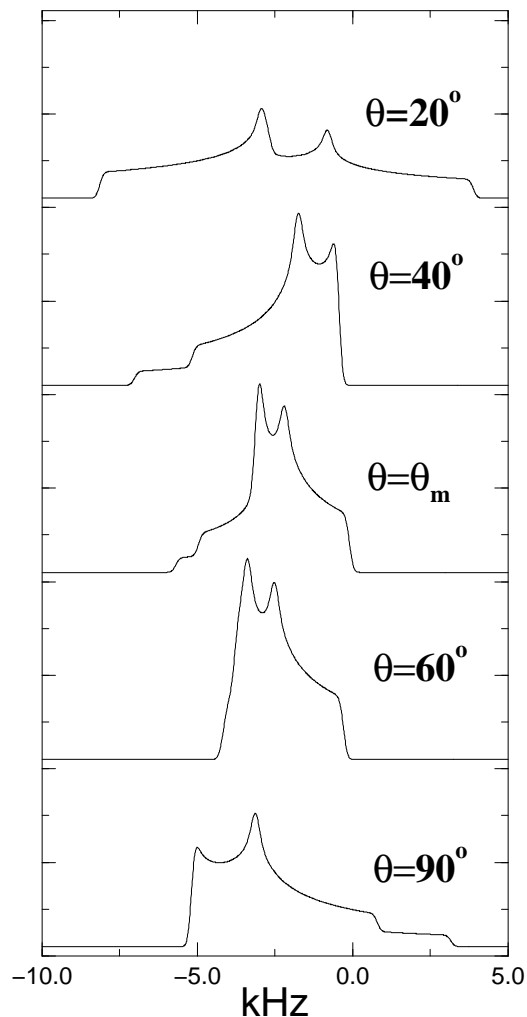


FIG. 3.9 – Variation de la forme de raie de la transition centrale d'un spin $I = 3/2$ en fonction de l'angle θ de l'axe de rotation pour les paramètres quadrupolaires de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

En règle générale, la rotation de l'échantillon à l'angle magique appliquée sur les noyaux quadrupolaires ne permet pas d'obtenir des spectres suffisamment résolus pour distinguer facilement les différents sites car les largeurs de raies sont encore trop importantes comme le montre la figure 3.10 (^{23}Na dans Na_2SO_3). Des techniques plus sophistiquées doivent être alors employées : le DAS, le DOR et le MQMAS, qui sont discutées dans le chapitre 5.

3.3.3 Les bandes de rotation.

En introduisant la fonction périodique $\phi_p(u)$ définie par

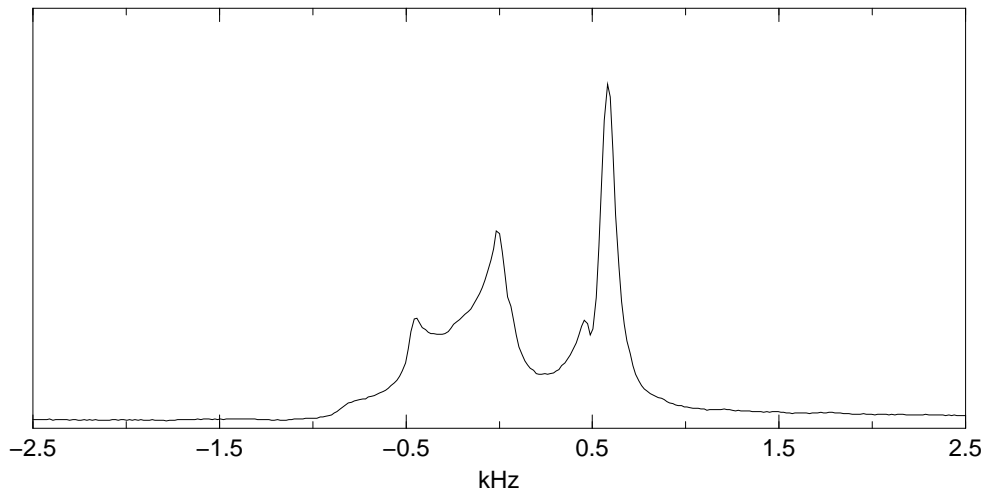


FIG. 3.10 – Spectre MAS ($\omega_r = 10$ kHz) expérimental de Na_2SO_3 où les trois sites ne sont pas résolus. La référence pour la graduation du spectre est arbitraire et prise au centre du spectre.

$$\phi_p(u) = \int_0^u \tilde{\omega}_p(\tau) d\tau, \quad (3.15)$$

le second terme du signal (3.12) devient

$$\exp(i \int_0^t \tilde{\omega}_p(\tau + \frac{\gamma}{\omega_r}) d\tau) = \exp(i(\phi_p(\omega_r t + \gamma) - \phi_p(\gamma))). \quad (3.16)$$

La fonction $\phi_p(u)$ étant périodique, chaque exponentielle $e^{i\phi_p(u)}$ peut être développée en série de Fourier

$$e^{i\phi_p(\tau)} = \sum_k A_k e^{ik\omega_r \tau}. \quad (3.17)$$

En insérant (3.17) dans (3.16), la moyenne sur l'angle γ peut se faire analytiquement et conduit au résultat bien connu [59]

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma \exp\left(i \int_0^t \tilde{\omega}_p(\tau + \frac{\gamma}{\omega_r}) d\tau\right) = \sum_k |A_k|^2 e^{ik\omega_r t}. \quad (3.18)$$

Toutes les bandes de rotation d'un spectre MAS (en ne tenant pas compte des effets de l'excitation du système par la première impulsion) sont donc en absorption pure [52, 54]. L'expression formelle du spectre MAS de la transition que nous considérons est finalement

$$s(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin \beta \sum_k |A_k(\alpha, \beta)|^2 \delta(\bar{\omega}_p(\alpha, \beta) + k\omega_r - \omega) \quad (3.19)$$

La structure du peigne de bandes de rotation peut être utile pour retrouver des informations sur les anisotropies de second rang qui sont perdues dans la forme de raie de la transition centrale [60, 61, 62, 63]. C'est le cas exposé plus loin pour l'anisotropie de déplacement chimique combinée à l'interaction quadrupolaire [64, 65, 66, 67].

A titre d'illustration, la figure 3.11 donne la décomposition des bandes de rotation du spectre de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour une faible vitesse de rotation $\omega_r = 2$ kHz. Si toutes les bandes de rotation sont ajoutées les unes aux autres, compte tenu de la relation $\sum_k |A_k|^2 = 1$, la forme de raie centrale idéale est obtenue. Expérimentalement, des techniques de séparation de bandes de rotation permettent de reconstruire le spectre lorsqu'il est difficilement lisible suite à un fort recouvrement entre les bandes de rotation [68, 69, 70, 71, 72].

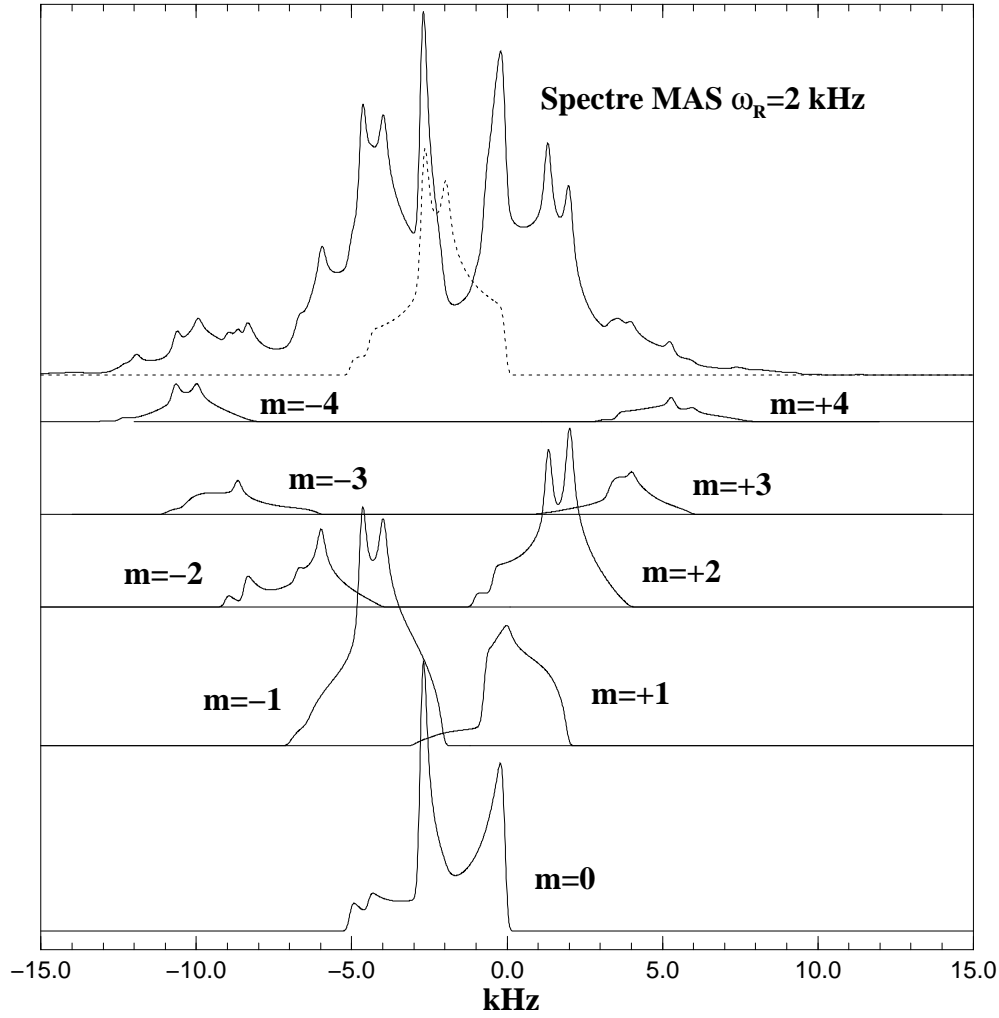


FIG. 3.11 – Décomposition des bandes de rotation du spectre MAS de la transition centrale de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $\omega_r = 2$ kHz. Le spectre supérieur est le spectre complet (ligne continue). La somme de toutes les bandes de rotation, recentrées sur la bande centrale, donne la forme de raie idéale (vitesse de rotation infinie) représentée en pointillé (Ce spectre n'est pas à la même échelle).

3.3.4 Spectre MAS quadrupolaire complet.

Lorsque l'interaction quadrupolaire au second ordre est trop faible pour que les singularités de la bande centrale soient visibles, le peigne de bandes de rotation des transitions satellites permet de calculer les paramètres des interactions [62, 63]. En

effet, si les transitions satellites ne sont pas visibles en statique, le MAS concentrant l'intensité du spectre sur chacune des bandes de rotation, elles apparaissent d'autant mieux que la vitesse de rotation est grande. La figure 3.12 montre le spectre complet expérimental et simulé de ^{55}Mn ($I = 5/2$) dans KMnO_4 .

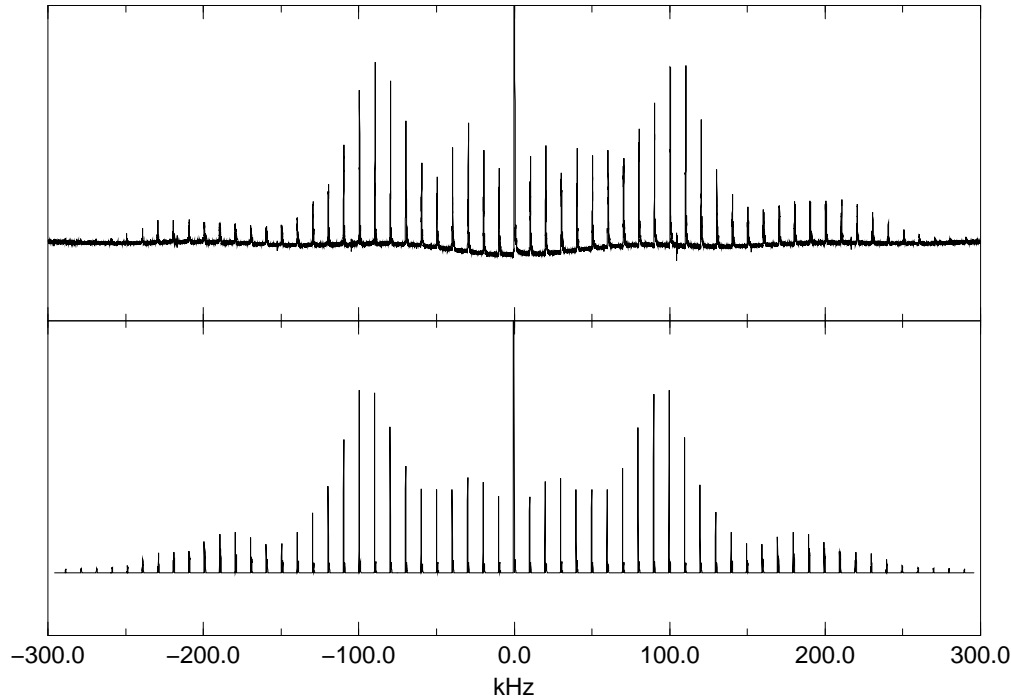


FIG. 3.12 – Spectre MAS ($\omega_r = 10$ kHz) expérimental (en haut) et simulé (en bas) des bandes de rotation de KMnO_4 . La simulation est faite pour $\omega_q = 78.4$ kHz et $\eta = 0.12$.

Signalons qu'il existe des expressions analytiques pour l'intensité des bandes de rotation [52] mais trop complexes pour être compétitives par rapport aux simulations directes de spectres qui ne demandent que quelques secondes sur les machines actuelles.

Pour le calcul de la totalité du spectre MAS, en incluant la transition centrale et les transitions satellites, on doit calculer le signal RMN (normalisé)

$$s(t) = \frac{1}{\text{Tr}\{I_+ I_-\}} \text{Tr}\{I_+ U_Z(t, 0) I_- U_Z(t, 0)\}. \quad (3.20)$$

où $U_Z(t)$ est l'opérateur d'évolution libre qui, comme $H(t)$ est diagonal, s'exprime simplement

$$U_Z(t, 0) = \exp\left(-i \int_0^t H(u) du\right). \quad (3.21)$$

Le calcul de la trace

$$s(t) = \frac{1}{\text{Tr}\{I_+ I_-\}} \sum_{r,s} \langle I_+ \rangle_{rs} \langle I_- \rangle_{sr} e^{i\omega_{rs}(t)} \quad (3.22)$$

$$\omega_{rs}(t) = \int_0^t (\langle r | H(u) | r \rangle - \langle s | H(u) | s \rangle) du \quad (3.23)$$

et la relation

$$\langle I_+ \rangle_{rs} = \delta_{r,s+1} \sqrt{I(I+1) - s(s+1)} = (\langle I_- \rangle_{sr})^+ \quad (3.24)$$

donnent l'expression générale du spectre MAS complet

$$s(t) = \sum_{s=-I+1}^I \frac{[I(I+1) - s(s-1)]}{\text{Tr} \{I_+ I_-\}} \exp(i\omega_{(s,s-1)}(t)). \quad (3.25)$$

qui a été utilisée pour la simulation de la figure 3.12.

Le spectre complet a été utilisé dans l'étude des hydrates alumineux (annexe D) pour lesquels la résolution de la bande centrale ne permet pas de déterminer l'interaction quadrupolaire (figure 3.13). L'effet des impulsions sur le peigne de bandes de rotation est décrit dans le chapitre sur l'analyse complète des spectres MQMAS. Dans les cas que nous considérons ici, avec les vitesses de rotation utilisées ≤ 15 kHz, les impulsions peuvent être négligées en détection directe après une seule impulsion.

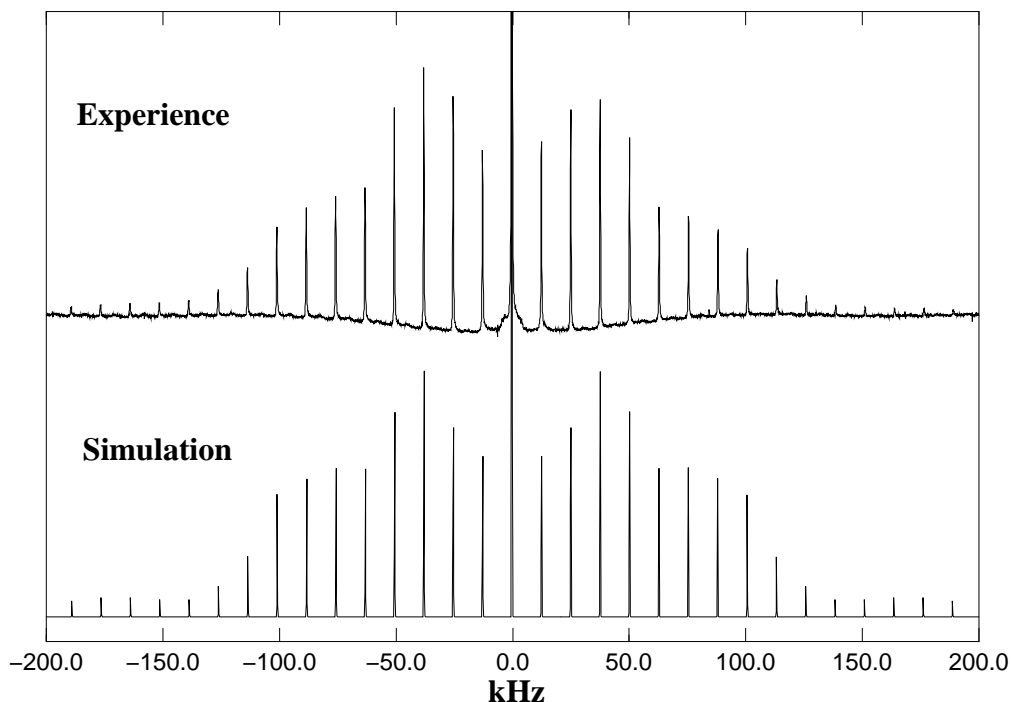


FIG. 3.13 – Spectre MAS ($\omega_r = 12.75$ kHz) de ^{27}Al dans $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. La simulation a été réalisée avec $\omega_q = 37$ kHz et $\eta = 0.0$.

3.4 L'écho de spin.

L'acquisition d'un signal RMN se fait toujours avec un délai de l'ordre de 3 à $10\mu\text{s}$ après une impulsion³. Pour les spectres larges, ces points manquants peuvent introduire des déformations importantes qui rendent alors la lecture du spectre plus difficile. La technique d'écho de spin [73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81] permet de supprimer cette

³En tenant compte de l'oscillation électroacoustique de la sonde.

perte de signal en décalant l'origine du signal vers les temps positifs. En pratique, comme pour les fortes interactions quadrupolaires, on travaille essentiellement sur la transition centrale, seuls les échos de Hahn [73] sont discutés. Les échos de Solomon [74], où les transitions satellites sont observées, sont restreints aux petites interactions quadrupolaires non étudiées ici.

La séquence d'écho de Hahn, dans l'esprit du chapitre sur le MQMAS, peut être vue comme une expérience de corrélation de la cohérence $(+1)Q$ avec la cohérence $(-1)Q$ (figure 3.14).

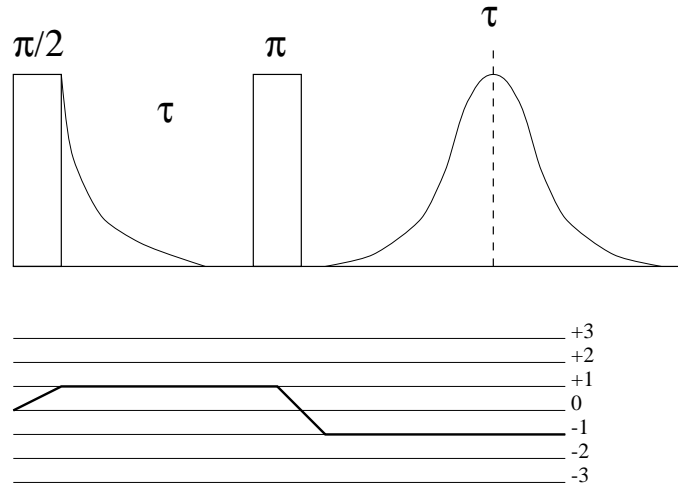


FIG. 3.14 – Séquence d'écho de Hahn sur la transition centrale d'un noyau $I = 3/2$.

Les impulsions, dont les effets ne seront pas discutés dans cette partie, sont généralement optimisées pour être sélectives sur la transition centrale en utilisant un faible champ radiofréquence par rapport à l'interaction quadrupolaire (voir chapitre 4). De plus, le cyclage de phase permet de ne sélectionner que le *chemin de cohérence* $(+1)Q \rightarrow (-1)Q$. Dans le cas d'un échantillon statique, le signal d'écho est donc de la forme

$$F_E(\tau, t) = \int d\Omega e^{-i\omega_p(\Omega)\tau} e^{+i\omega_p(\Omega)t} = \int d\Omega e^{+i\omega_p(\Omega)(t-\tau)}, \quad (3.26)$$

où $\omega_p(\Omega)$ est ici la fréquence de la transition centrale. Si $F(t)$ est le signal de précession libre, on a la relation

$$F_E(\tau, t) = F(t - \tau). \quad (3.27)$$

On utilise généralement le signal pris à partir du sommet de l'écho pour calculer le spectre. Cependant, en choisissant un temps $\tau \gg T_2$ où T_2 est le temps caractéristique de décroissance du signal de précession libre, un spectre en absorption pure peut être obtenu en calculant la transformée de Fourier, avec une correction supplémentaire de phase du premier ordre $e^{+i\omega\tau}$, de l'écho complet [82, 77]

$$\begin{aligned} s(\omega) &= \int_0^{+\infty} F_E(\tau, t) e^{+i\omega\tau} e^{-i\omega t} dt \\ &= \int_0^{+\infty} F(t - \tau) e^{+i\omega\tau} e^{-i\omega t} dt \\ &= \int_{-\tau}^{+\infty} F(u) e^{-i\omega u} du \end{aligned}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{+\infty} F(u) e^{-i\omega u} du, \quad (\tau \gg T_2) \quad (3.28)$$

La correction de phase du premier ordre permet de décaler l'origine des temps de $t = 0$ (juste après la deuxième impulsion) à $t = \tau$ (au sommet de l'écho). Cette approche facilite l'obtention de spectres en pure absorption qui ne nécessitent pratiquement plus de réglages de phase. En outre, la partie souvent négligée de l'écho est prise en compte pour augmenter le rapport signal sur bruit ($\times \sqrt{2}$). Cette approche est intéressante dans le cas où le signal de précession libre est assez court pour que le décalage τ n'induisse que peu de perte de signal.

En rotation à l'angle magique, les bandes de rotation sont très sensibles à la perte du signal initial. Lorsqu'elles sont larges et difficilement lisibles sur le spectre, les réglages de phase sont relativement complexes et incertains. C'est le cas étudié à la suite lorsque l'interaction quadrupolaire se combine avec une forte anisotropie de déplacement chimique. L'écho de Hahn est alors nécessaire pour obtenir plus facilement un spectre en absorption pure avec des bandes de rotation peu déformées. Pour éviter d'introduire des distorsions supplémentaires, le délai τ est pris comme un multiple de la période de rotation $\tau = nT_R$ ($n = 1, 2$).

Si nous décomposons la fréquence, maintenant dépendante du temps, $\omega_p(\Omega_r, t)$ (Ω_r décrit l'orientation dans le référentiel du rotor, relation (3.10)) comme suit

$$\omega_p(\Omega_r, t) = \bar{\omega}_p(\Omega_r) + \tilde{\omega}_p(\Omega_r, t), \quad \int_0^{T_R} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, t) dt = 0, \quad (3.29)$$

le signal d'écho est alors

$$F_E(\tau, t) = \int d\Omega_r e^{i\bar{\omega}_p(\Omega_r)(t-\tau)} \exp\left(-i \int_0^\tau \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right) \exp\left(+i \int_\tau^{t+\tau} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right). \quad (3.30)$$

Avec la contrainte $\tau = nT_R$ et en prenant comme origine le sommet de l'écho $t' = t - \tau$, le signal d'écho

$$F_E(nT_R, t') = \int d\Omega_r e^{+i\bar{\omega}_p(\Omega_r)t'} \exp\left(+i \int_0^{t'} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right) \quad (3.31)$$

devient identique au signal de précession libre. En pratique, les effets des interactions homogènes et des impulsions diminuent l'intensité globale du signal. La limitation de l'écho est la durée τ pendant laquelle intervient une atténuation irréversible du signal due à la relaxation ou aux interactions homogènes. Les spectres de ^{23}Na (figure 3.7) ont été réalisés avec une séquence d'écho de Hahn pour obtenir des bandes de rotation peu distordues surtout aux faibles vitesses ($\omega_r = 2$ kHz).

La figure 3.15 montre un exemple d'acquisition d'écho complet sur un échantillon étudié plus en détail à la suite.

3.5 Un exemple d'interactions multiples.

3.5.1 Spectres de ^{59}Co dans *trans* -Co[(En)₂(NO₂)₂]NO₃.

La particularité de ce noyau est de combiner à la fois une forte interaction quadrupolaire et une forte anisotropie de déplacement chimique. L'Hamiltonien complet du système est alors

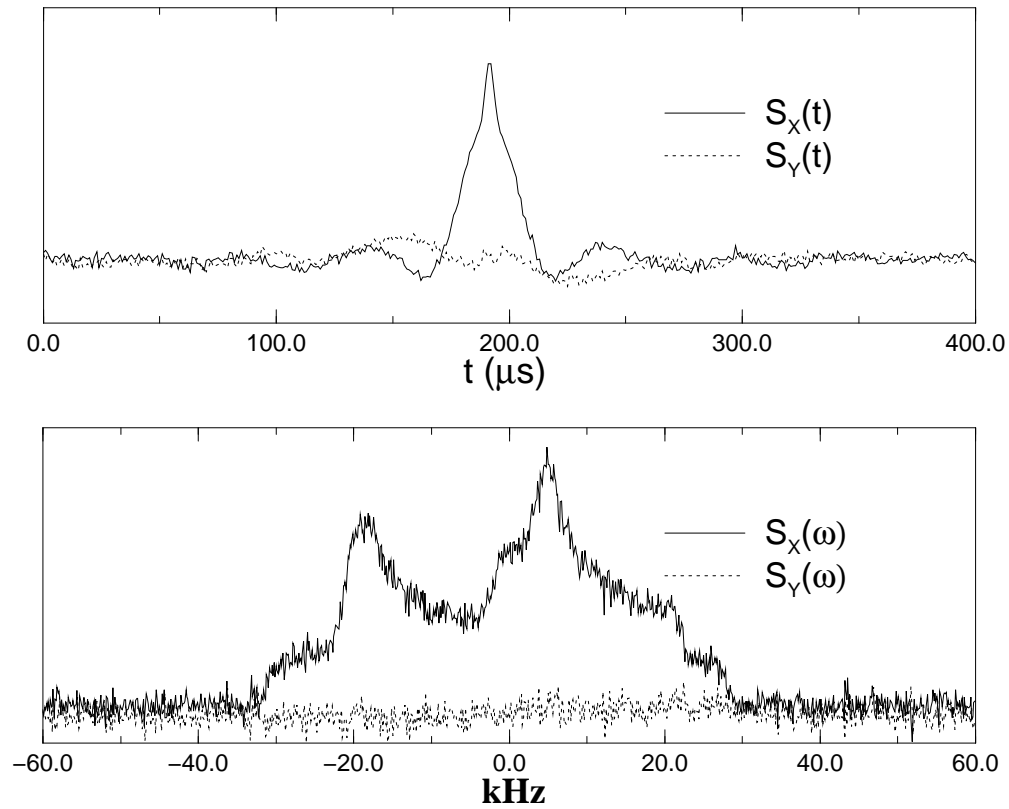


FIG. 3.15 – Acquisition de l'écho complet et spectre statique correspondant de ^{59}Co dans *trans* - $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$.

$$H = \delta_{iso} I_Z + H_{CS}^{(1)}(\Omega) + H_Q^{(1)}(\Omega) + H_Q^{(2)}(\Omega) \quad (3.32)$$

Outre les valeurs principales de chacun des tenseurs ($\{V_{ii}\}, \{\delta_{ii}\}, i = 1, 2, 3$), leur orientation relative $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ (figure 3.16) doit être introduite car, lorsque les deux interactions sont du même ordre de grandeur, cette dernière influence fortement les formes de raies en statique [48, 83, 84, 85, 86, 87] et en rotation à l'angle magique [66, 64, 65, 88, 67, 89] (figure 3.17), lorsque la vitesse de rotation ne moyenne pas complètement l'anisotropie de déplacement chimique.

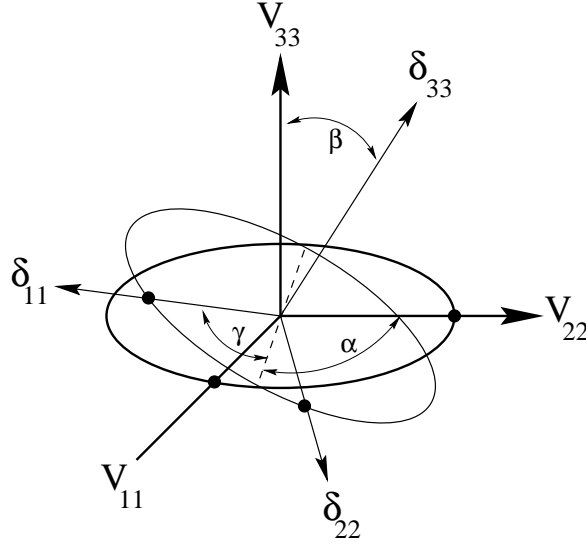


FIG. 3.16 – Représentation schématique de l'orientation relative de deux tenseurs exprimée par les trois angles d'Euler $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$. Ici, les axes principaux du tenseur de déplacement chimique ($\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$) sont repérés par rapport aux axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique (V_{11}, V_{22}, V_{33}).

L'ensemble des calculs des fréquences en présence de ces deux interactions est détaillé dans l'annexe E. La situation idéale est de pouvoir travailler sur un échantillon monocristallin avec un support goniométrique [90, 91, 92, 93, 94, 95]. La variation de positions des raies en fonction de l'orientation du cristal fournit non seulement les deux interactions et leur orientation relative, mais aussi l'orientation par rapport aux axes cristallins, information perdue pour les échantillons sous forme de poudre. Dans ce cas, le plus fréquent car la synthèse de monocristaux de grande taille ($\sim \text{cm}^3$) est souvent très délicate, la technique alors la plus utilisée est la mesure de spectres statiques à deux champs différents (par exemple [87]). L'interaction quadrupolaire variant en $\sim 1/\omega_l$ et l'anisotropie de déplacement chimique en $\sim \omega_l$, chacune des interactions est pondérée différemment à chaque valeur du champ. Les spectres en rotation à l'angle magique permettent plus difficilement d'aboutir à un ajustement précis des paramètres. Le spectre de bande de rotation est en effet relativement complexe. La technique de séparation de bande de rotation QPASS [72], que nous n'avons pas implantée, pourrait apporter une alternative intéressante. La séparation des bandes de rotation permettrait en effet de simplifier le spectre et d'enrichir les informations par une analyse de chacune des bandes.

La figure 3.18 présente les spectres MAS et statiques obtenus par écho avec leur simulation respective où les paramètres sont ceux de la littérature [90, 86, 96] et annexe E. Pour ce composé, en fait, des vitesses de rotations plus grandes ($\omega_r > 20 \text{ kHz}$ dont nous ne disposons pas actuellement) auraient permis l'obtention directe de l'interaction qua-

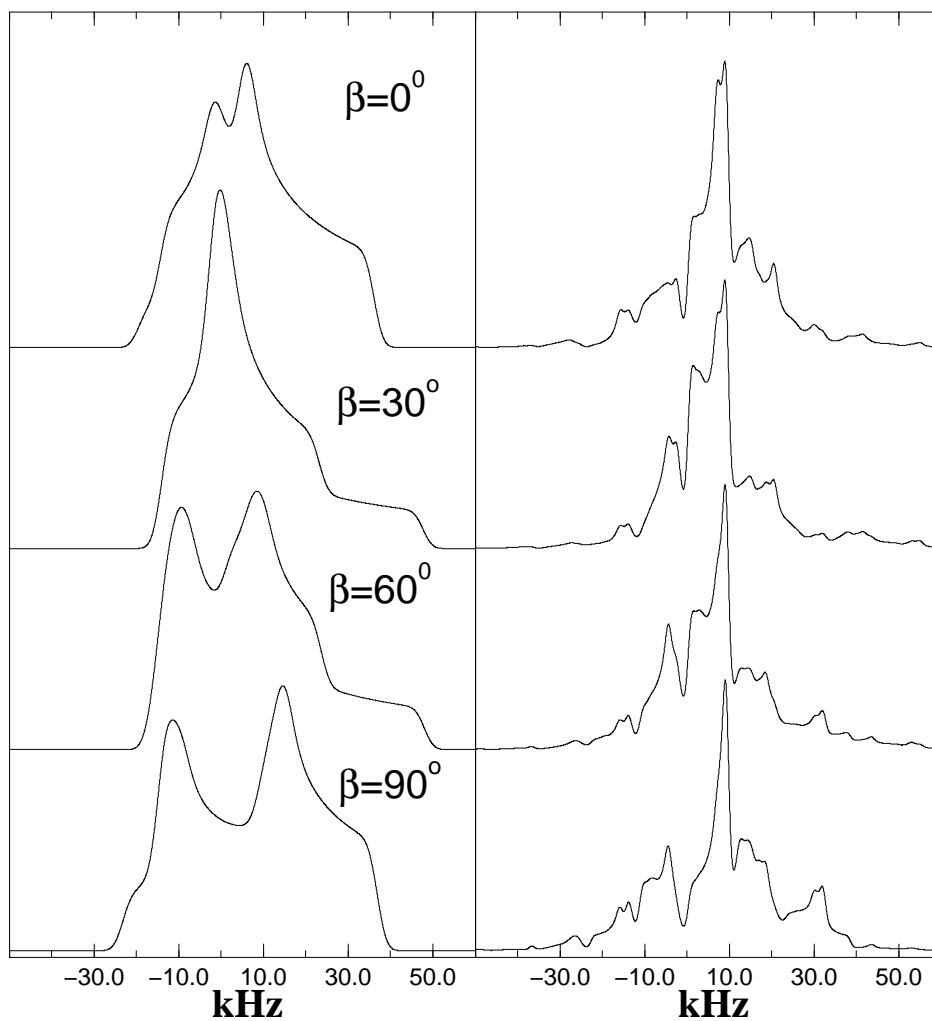


FIG. 3.17 – Simulation des spectres statiques (gauche) et en rotation à l'angle magique ($\omega_r = 11.5$ kHz) (droite) calculés avec les paramètres de ^{59}Co dans *trans* - $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ pour différentes valeurs de l'angle β indiquées sur la figure.

drupolaire et du déplacement chimique isotrope avec un spectre complètement moyenné. Cela réduit alors le nombre de paramètres à ajuster sur les spectres à basse vitesse.

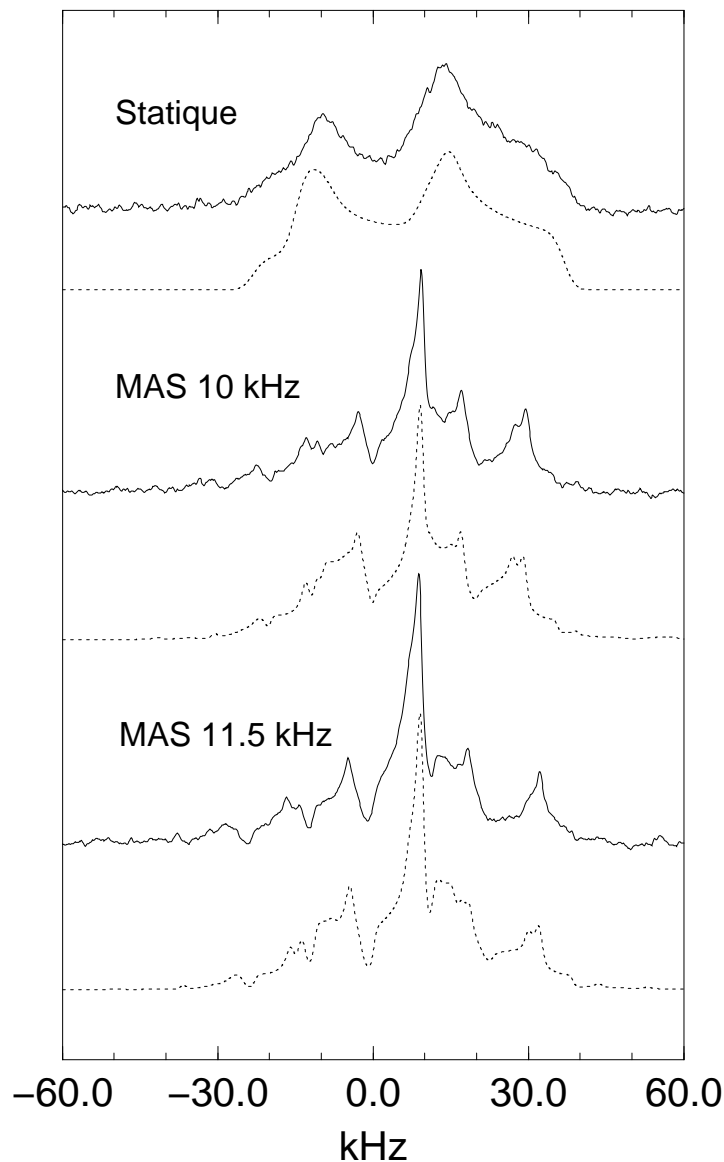


FIG. 3.18 – Spectres statiques et en rotation à l'angle magique de ^{59}Co dans *trans*- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ acquis sur un écho de Hahn. En pointillé, sont représentées les simulations calculées avec les paramètres donnés dans le texte.

Pour résoudre le problème de la complexité du spectre, nous avons testé une autre approche pour aboutir à une séparation de bande de rotation. La technique QPASS [72] est en effet limitée aux vitesses de rotation modérées. La technique que nous proposons est une extension de l'écho à deux dimensions.

3.5.2 Séparation des bandes de rotation par écho synchronisé.

Le principe de la séparation des bandes de rotation est de coder différemment chacune d'entre elles en phase soit à l'aide d'un train d'impulsions de 180° [70, 68], soit à l'aide

d'interruptions de la précession libre [71]. Le spectre d'écho à deux dimensions, déjà étudié dans le cas des spins $I = 1/2$ [69], n'a jamais été utilisé pour obtenir une séparation de bandes de rotation, ni même appliqué aux noyaux quadrupolaires pour l'analyse des bandes de rotation.

En reprenant le formalisme de la section 3.4 et simplement en remplaçant le temps fixe τ par un temps variable t_1 dans la relation (3.30), le signal d'écho à deux dimensions est

$$F_E(t_1, t_2) = \int d\Omega_r e^{+i\bar{\omega}_p(\Omega_r)(t_2-t_1)} \exp\left(-i \int_0^{t_1} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right) \exp\left(+i \int_{t_1}^{t_2+t_1} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right). \quad (3.33)$$

Les impulsions ne sont pas prises en compte dans l'approche que nous présentons dans ce chapitre. Il serait possible d'acquérir entièrement le signal à deux dimensions pour toutes les valeurs de t_1 , cependant, même si le temps T_2 du signal de précession libre est relativement court, un écho est observé pour des temps t_1 relativement longs. Par exemple, en présence de découplage proton, le signal de précession libre dans le composé que nous étudions dure $\sim 300\mu s$ tandis qu'un écho persiste jusqu'à $t_1 = 9$ ms. L'acquisition du signal complet $F_E(t_1, t_2)$, avec une discrétisation suffisante sur t_2 et t_1 , est prohibitive autant du point de vue du temps d'expérience que de la dimension des données. Nous avons alors simplifié notre approche en prenant une acquisition synchronisée dans la première dimension ($t_1 = nT_R$). Alors, l'expression de $F_E(t_1, t_2)$ se simplifie pour donner

$$F_E(n_1 T_R, t_2) = \int d\Omega_r e^{+i\bar{\omega}_p(\Omega_r)(t_2-n_1 T_R)} \exp\left(+i \int_0^{t_2} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right) \quad (3.34)$$

Le codage des bandes de rotation a disparu dans la première dimension (figure 3.19(A)). Si l'on travaille avec les nouvelles variables de temps t'_1 et t'_2 définies par

$$\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_2 - n_1 T_R \\ t_2 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Le signal $F_E(t'_1, t'_2)$

$$F_E(t'_1, t'_2) = \int d\Omega_r e^{+i\bar{\omega}_p(\Omega_r)t'_1} \exp\left(+i \int_0^{t'_2} \tilde{\omega}_p(\Omega_r, u) du\right) \quad (3.36)$$

sépare complètement les bandes de rotation de leur forme donnée par la fréquence $\bar{\omega}_p$ dans la première dimension. On attend donc un spectre $F_E(\omega'_1, \omega'_2)$ de la forme représentée sur la figure 3.19(B).

L'expérience a été réalisée sur le noyau ^{59}Co dans *trans*-Co[(En₂)(NO₂)₂]NO₃ et le spectre obtenu est présenté à la figure 3.20, ainsi que la projection isotrope, figure 3.22.

Pour acquérir un écho complet à chaque valeur de t_1 , surtout les valeurs pour lesquelles $t_1 < T_2$, nous avons utilisé une technique qui sera détaillée dans le chapitre 5 et dont la séquence est représentée à la figure 3.21.

La figure 3.20 montre que la séparation des bandes de rotation est donc possible. Cependant la forme de la bande centrale n'est pas celle qui est attendue. En effet, pour les vitesses de rotation que nous avons utilisées ($\omega_r \leq 13$ kHz), compte tenu de la largeur de la bande centrale obtenue sur un spectre simulé, il n'est pas possible d'éviter le recouvrement. Cette technique est restreinte par la largeur spectrale disponible dans la première dimension et est donc limitée aux cas où la largeur intrinsèque de chacune

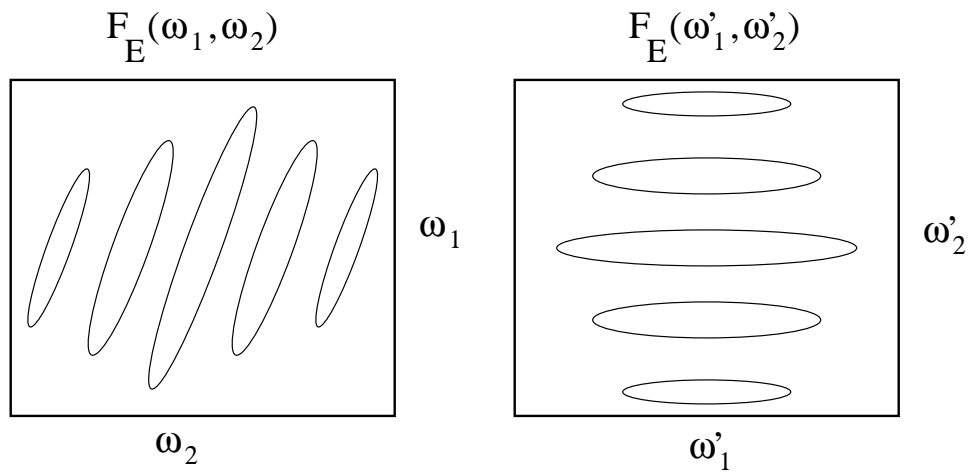


FIG. 3.19 – (A) Représentation schématique d'un spectre d'écho synchronisé à deux dimensions avant transformation (3.35), $F_E(\omega_1, \omega_2)$ (B) et après transformation $F_E(\omega'_1, \omega'_2)$.

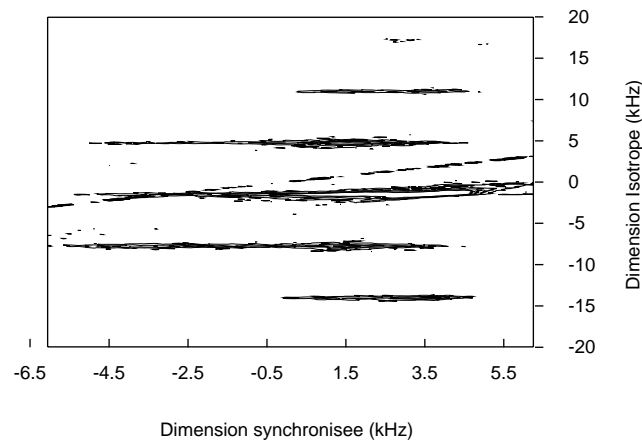


FIG. 3.20 – Spectre $F_E(\omega'_1, \omega'_2)$ d'écho synchronisé à deux dimensions de ^{59}Co dans *trans*- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ ($\omega_r = 12.5$ kHz).

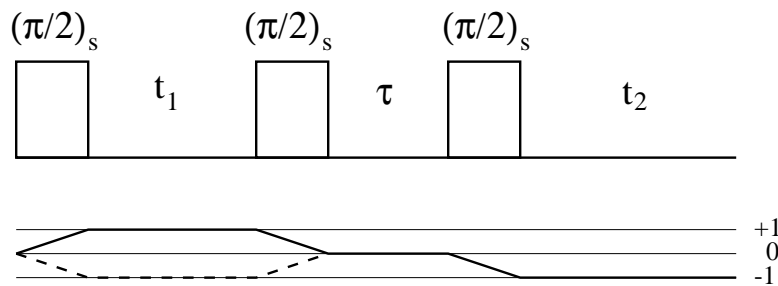


FIG. 3.21 – Séquence d'acquisition d'un spectre d'écho à deux dimensions en pure absorption.

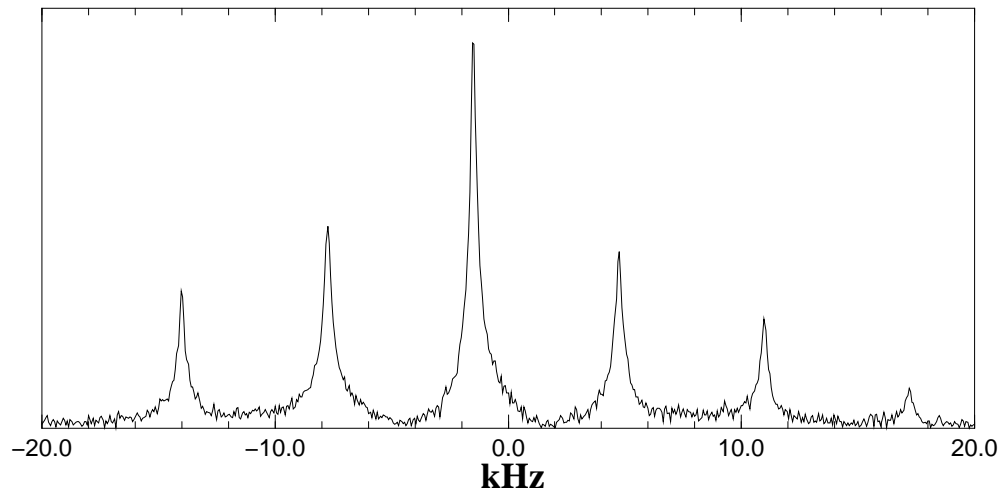


FIG. 3.22 – Spectre isotrope obtenu à partir du spectre de la figure 3.21.

des bandes de rotation est inférieure à ω_r . Effectivement, dans ce cas, le spectre MAS donne des bandes de rotation séparées qui, a priori, ne demandent pas séparation. Ce n'est donc qu'une première approche vers des manipulations des bandes de rotation en limitant le nombre d'impulsions et applicables à toutes les vitesses de rotation.

3.6 Conclusion.

Nous avons exposé dans ce chapitre les principes généraux de la spectroscopie RMN des noyaux quadrupolaires, et notamment en rotation à l'angle magique. Cette présentation générale nous a permis d'introduire les techniques de "routine" ainsi que de présenter un petit développement que nous proposons sur les échos de Hahn. Le calcul théorique du spectre MAS que nous avons présenté, nous a permis d'introduire les principes de base que nous utiliserons pour les simulations de spectres quantitatifs à deux dimensions (chapitre 8). La partie sur les échos nous a aussi permis d'introduire le concept d'écho complet pour l'obtention d'un spectre en pure absorption, indispensable à la spectroscopie de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique qui fait l'objet du chapitre 5.

Chapitre 4

Nutation des noyaux quadrupolaires.

4.1 Introduction

Le comportement d'un spin isolé en présence d'un champ radiofréquence est connu depuis longtemps. Dans le cas où le champ radiofréquence est l'interaction dominante, l'irradiation est équivalente à une rotation dans l'espace des spins $\{I_X, I_Y, I_Z\}$ comme nous l'avons rappelé au premier chapitre. Lorsque le spin est demi-entier et supérieur à $1/2$, une description en terme de rotation est toujours possible à l'aide des éléments de matrice de rotation de Wigner qui généralisent la rotation d'un vecteur [97, 98]. Cette description en terme de rotation de spin est naturellement valable uniquement lorsque toute interaction autre que le champ radiofréquence peut être négligée durant l'irradiation. Elle est sans aucun doute à l'origine du succès de la RMN et permet de manipuler quasiment *à volonté* les interactions d'un système de spins $1/2$. L'exemple le plus connu est sans conteste celui des trains d'impulsions [99, 100, 101, 102, 103]. La recherche des meilleures séquences d'impulsions est d'ailleurs toujours un sujet d'actualité dans le domaine méthodologique [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111].

En présence d'une interaction quadrupolaire forte, le comportement d'un spin pendant une irradiation est beaucoup plus complexe et demande une analyse théorique plus détaillée. Lorsque seules l'irradiation $\omega_{rf}I_X$ et l'interaction quadrupolaire du premier ordre $H_Q^{(1)}$ sont considérées (ce sont les deux interactions dominantes), des solutions analytiques [112, 113, 114, 115, 116, 117] existent mais ne permettent pas, dans la plupart des cas, d'avoir une image physique aussi simple que le cas des spins $1/2$, sauf dans les cas limites décrits ci-dessous. Cette difficulté fait aussi la richesse des noyaux quadrupolaires et de nombreux travaux ont montré que l'on pouvait utiliser ce comportement complexe afin d'en tirer des informations utiles. C'est le cas de la nutation qui permet de remonter à l'interaction quadrupolaire lorsque les singularités du spectre ne le permettent pas [118, 119, 113, 120, 121, 122, 123, 124]. C'est aussi grâce à la combinaison du champ radiofréquence et de l'interaction quadrupolaire qu'il est possible d'exciter de manière significative les transitions multiquanta normalement interdites [112, 125, 122, 126, 127]. Cette possibilité nous conduira à la méthodologie MQMAS présentée au chapitre suivant.

Les expériences de verrouillage de spin (*spin locking*) sont aussi un sujet d'actualité [128, 129, 130, 131] et méritent une attention particulière dans un chapitre dédié (chapitre 7). En effet, en rotation à l'angle magique, se produisent des phénomènes intéressants de transferts adiabatiques de cohérences que nous avons étudiés en détail.

Nous ne discutons donc dans ce chapitre que le cas des impulsions courtes pendant lesquelles la rotation de l'échantillon n'intervient que peu¹.

Pour les légendes des figures, nous avons choisi de représenter le transfert de $A \Rightarrow B$ par la notation $\langle B A \rangle$ dont l'expression est

$$\langle B A \rangle = \text{Tr} \{ B^+ U(t, 0) A U^+(t, 0) \}. \quad (4.1)$$

Nous avons aussi introduit la notation $I_{+, -, z}^{(p)Q}$ pour désigner respectivement la cohérence $(+p)Q$, $(-p)Q$ et l'aimantation associée à la transition à p-quanta. Comme nous ne considérons que les transitions symétriques, cette représentation est univoque pour chaque spin I .

4.2 Impulsion sur un noyau quadrupolaire : les cohérences $(1)Q$.

Le premier cas limite est celui où $\omega_q \ll \omega_{rf}$. C'est le régime dit non-sélectif où pendant l'impulsion, courte, seul le terme $\omega_{rf} I_X$ est considéré et l'irradiation est équivalente à une rotation de spin généralisée. Le système étant à plusieurs niveaux, la matrice densité peut être développée sur la base des opérateurs tensoriels T_{kl} [97, 98] et l'effet d'une impulsion, non sélective, $(\theta)_X$ est simplement donné par les propriétés de transformation des T_{kl} sous l'effet d'une rotation

$$e^{-i\theta I_X} T_{kl} e^{i\theta I_X} = \sum_m d_{lm}^k(\theta) T_{km}. \quad (4.2)$$

Il est intéressant de noter que l'effet d'une telle impulsion conserve le rang k d'un tenseur mais pas son ordre l . Au contraire, l'évolution sous l'interaction quadrupolaire $H_Q^{(1)} \sim T_{20}$ mélange les rangs $k \Leftrightarrow k'$ et conserve l'ordre l . Cette description à l'aide des opérateurs tensoriels est une description globale dans le sens où l'on ne décrit pas chaque transition séparément mais plutôt des superpositions représentées par les T_{kl} .

Le deuxième cas limite plus intéressant dans le cadre de la RMN du solide est celui où $\omega_{rf} \ll \omega_q$. C'est le régime dit **sélectif sur la transition centrale** [17, 18] où elle peut être décrite par un spin fictif 1/2 et est découplée des autres transitions. Son intérêt est de pouvoir manipuler la transition centrale comme dans le cas des spin 1/2 et donc de retrouver le domaine familier des impulsions de 90°, de 180°, etc.

Le cas intermédiaire $\omega_{rf} \sim \omega_q$ est plus compliqué. Dans le cas où le mélange de l'interaction quadrupolaire avec le champ radiofréquence est optimal, la variation de l'intensité du signal avec la durée de l'impulsion est fortement dépendante de la valeur de ω_q et permet de la déterminer lorsque celle-ci ne peut l'être à partir du spectre et de ses singularités. C'est la spectroscopie de nutation [118, 119, 113, 120, 121, 122, 123, 124]. La contrainte est de pouvoir délivrer un champ radiofréquence qui soit comparable à ω_q ce qui en restreint le domaine d'application. Une préparation du système permet d'éviter l'apparition de composantes continues qui distordent les spectres. Il faut en effet éliminer les composantes du signal qui proviennent d'un verrouillage de spin, c'est à dire de la partie de l'aimantation qui est ou devient parallèle au champ de nutation. En se plaçant avec un écart à la résonance important (~ 150 kHz), la valeur du champ radiofréquence peut être diminuée [123] car le champ effectif de nutation devient plus important (à ω_{rf} fixé). Cette méthode de nutation hors résonance augmente sensiblement la gamme ω_q

¹En réalité, dans les expériences de corrélation comme le MQMAS, elles interfèrent entre elles ce qui est étudié au chapitre 8.

d'application. La spectroscopie de nutation réclame toutefois une bonne homogénéité du champ radiofréquence dans l'échantillon car les irradiations sont longues ($\sim 100\mu\text{s}$ et plus). Une autre technique consiste à se limiter à une durée finie de l'impulsion et à ajuster la courbe de variation d'intensité du signal. C'est la spectroscopie de nutation dite à une dimension [132, 133, 134, 135, 115, 136, 137, 96, 138, 114]. Afin d'obtenir une meilleure sensibilité avec ω_q , il a été montré qu'en utilisant une expérience d'écho, l'intensité du signal est beaucoup plus sensible à ω_q avec la durée de la deuxième impulsion [136, 137, 121]. Toutes ces analyses deviennent beaucoup plus compliquées lorsque la rotation de l'échantillon doit être prise en compte durant la durée de l'impulsion [122, 125, 124]. L'autre application majeure du régime intermédiaire est naturellement l'excitation des transitions multiquanta qui est étudiée en détail à la suite.

Pour l'observation directe de signaux, la discussion peut être résumée par la figure 4.1 où sont représentées les courbes d'excitation de la transition centrale en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} et pour différentes valeur du spin. La zone d'intérêt pratique est celle des courtes impulsions pour lesquelles l'excitation est linéaire pour une large gamme de rapports ω_q/ω_{rf} . Dans ces conditions, le spectre est quasi-quantitatif.

Pour une impulsion non sélective ($\omega_{rf} \gg \omega_q$) de durée τ , l'intensité de la transition centrale est

$$\mathcal{I}_{\omega_{rf} \gg \omega_q} \sim (I + 1/2) \sin(\omega_{rf}\tau), \quad (4.3)$$

tandis que pour une impulsion sélective,

$$\mathcal{I}_{\omega_{rf} \ll \omega_q} \sim \sin((I + 1/2)\omega_{rf}\tau). \quad (4.4)$$

Les impulsions suffisamment courtes conduisent donc à des spectres dont l'intensité est indépendante du ω_q sur une large gamme. Un écart inférieur à 10 % entre les deux régimes est obtenu pour

$$\frac{\Delta\mathcal{I}}{\mathcal{I}} \leq 0.1 \Rightarrow \omega_{rf}\tau \leq \frac{\pi}{4(I + 1/2)}. \quad (4.5)$$

Cette dernière relation fournit une règle pratique d'ajustement des impulsions aussi bien en statique qu'en rotation à l'angle magique pour l'observation de la transition centrale et l'obtention d'un spectre quasi-quantitatif.

4.3 Excitation des cohérences multiquanta et transfert de cohérences.

L'expérience MQMAS a stimulé un fort regain d'intérêt pour l'étude des excitations des transitions multiquanta qui avaient été relativement peu étudiées jusqu'alors [18, 112, 122, 125].

Nous discutons dans cette partie l'efficacité d'impulsions courtes pour la création et l'observation de cohérences multiquanta pour les spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$. Les effets de la rotation ne sont pas pris en compte et seront analysés plus en détail dans la description complète de l'expérience MQMAS (chapitre 5) et pour le verrouillage de spins (chapitre 7). Les termes d'écart à la résonance et de l'interaction quadrupolaire au second ordre sont négligeables dans les conditions que nous considérons ici. Les ordres de grandeurs typiques pour un spin 3/2 sont $\omega_q \approx 100 - 400$ kHz, $\omega_{rf} \approx 100$ kHz pour $|H_Q^{(2)}| \leq 10$ kHz, $\delta \leq 10$ kHz. Il est alors légitime de considérer dans une première approche, pour chaque cristallite d'orientation Ω , l'Hamiltonien simplifié

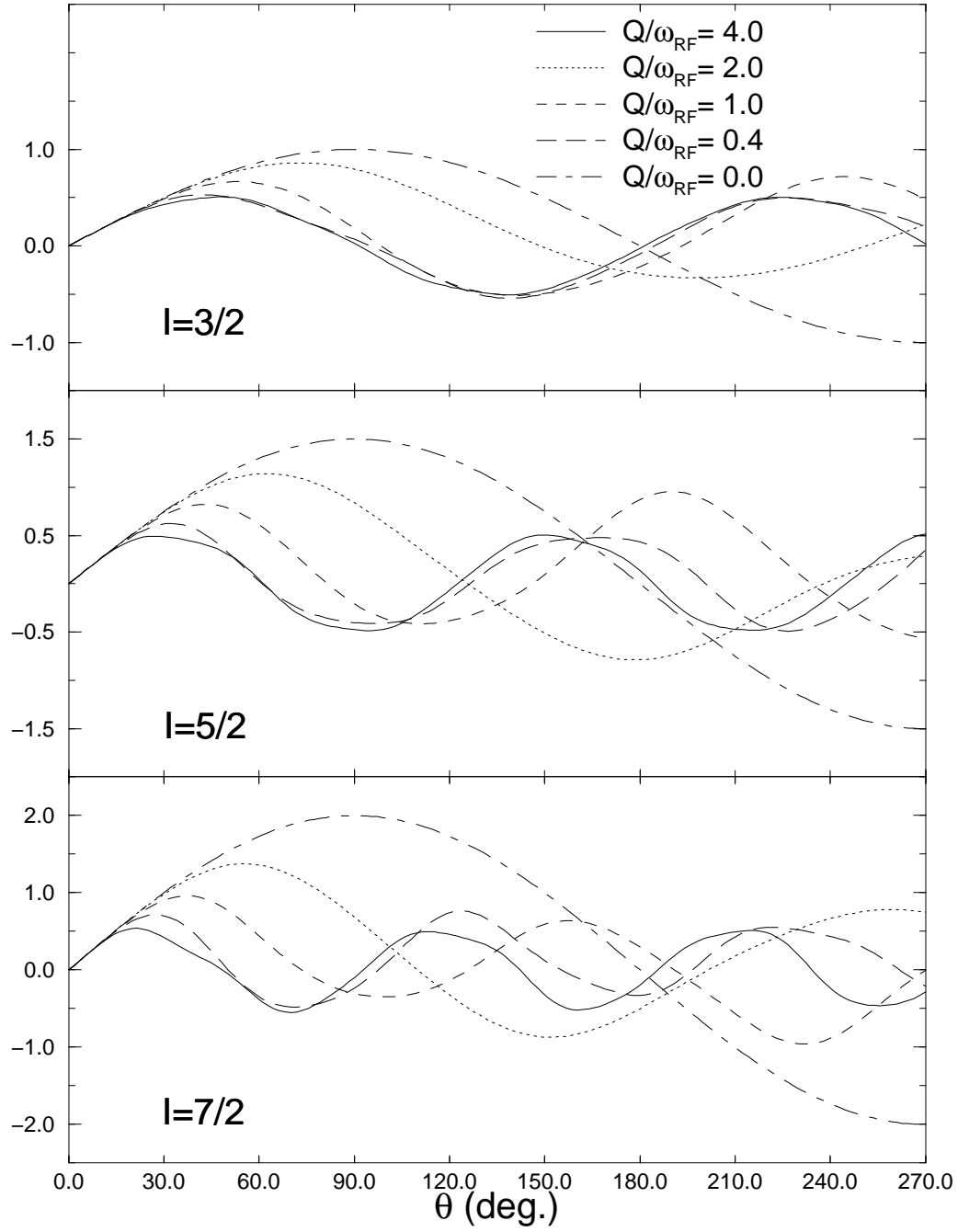


FIG. 4.1 – Excitation de la transition centrale ($\langle I_-^{(1Q)} I_Z \rangle$) pour différents rapports Q/ω_{rf} , (Q défini par la relation (4.6)) avec une valeur fixée de $\omega_{rf} = 100$ kHz.

$$H_p = \omega_q R_{2,0}^Q(\Omega) T_{2,0} + \omega_{rf} I_X = Q(\Omega) T_{2,0} + \omega_{rf} I_X \quad (4.6)$$

Dans cette partie, nous considérons uniquement des cristaux et nous noterons simplement Q pour $Q(\Omega)$. Dans le cas $I = 3/2$, sans doute le plus étudié, les formes analytiques [18, 112, 139, 140] sont manipulables et permettent une analyse détaillée de l'effet des impulsions à un champ $\omega_{rf} \sim Q$. Dans les cas des spins $I = 5/2$ [114] et $7/2$ [115, 116], ces formes analytiques deviennent trop complexes et nous nous limiterons à la présentation de résultats de calculs numériques pour le cas des échantillons sous forme de poudre.

4.3.1 Étude complète du spin $I=3/2$.

Diagonalisation de l'Hamiltonien.

A l'aide des opérateurs de spin fictifs, l'Hamiltonien H_p (4.6) peut être écrit sous la forme

$$H_p = Q(I_z^{12} + I_z^{34}) + \sqrt{3}\omega_{rf}(I_x^{12} + I_x^{34}) + 2\omega_{rf}I_x^{23}. \quad (4.7)$$

où $|1\rangle = |3/2\rangle, |2\rangle = |1/2\rangle, |3\rangle = |-1/2\rangle$ et $|4\rangle = |-3/2\rangle$. Il peut être bloc-diagonalisé en deux systèmes 2×2 à l'aide de la transformation unitaire

$$U = e^{-i\frac{\pi}{2}(I_y^{23} + I_y^{14})} \quad (4.8)$$

dont la représentation matricielle est

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Cette transformation laisse les deux premiers termes de (4.7)² invariants et n'agit en fait que sur le dernier terme I_x^{23} , transformé en I_z^{23} . L'Hamiltonien devient alors

$$\tilde{H}_p = U^\dagger H_p U = \left(\begin{array}{cc|cc} Q & \sqrt{\frac{3}{2}}\omega_{rf} & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{3}{2}}\omega_{rf} & \omega_{rf} - Q & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -\omega_{rf} - Q & \sqrt{\frac{3}{2}}\omega_{rf} \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}}\omega_{rf} & Q \end{array} \right). \quad (4.10)$$

Chaque bloc 2×2 peut être écrit sous la forme

$$\tilde{H}_p^{12} = +\frac{\omega_{rf}}{2}\text{Id}^{12} + (2Q - \omega_{rf})I_z^{12} + \sqrt{3}\omega_{rf}I_x^{12}, \quad (4.11)$$

$$\tilde{H}_p^{34} = -\frac{\omega_{rf}}{2}\text{Id}^{34} - (2Q + \omega_{rf})I_z^{34} + \sqrt{3}\omega_{rf}I_x^{34}, \quad (4.12)$$

et diagonalisé par la transformation $U_y^{ij}(\theta^{ij})$ ($ij = 12, 34$)

$$U_y^{ij}(\theta^{ij}) = e^{-i\theta^{ij}I_y^{ij}}. \quad (4.13)$$

Le calcul des Hamiltoniens transformés

$$\langle \tilde{H}_p^{ij} \rangle_T = U_y^{ij}(-\theta^{ij}) \tilde{H}_p^{ij} U_y^{ij}(\theta^{ij}), \quad (4.14)$$

et l'élimination des termes hors diagonaux conduisent aux relations

$$\tan \theta^{12} = \frac{\sqrt{3}\omega_{rf}}{2Q - \omega_{rf}}, \quad (4.15)$$

$$\tan \theta^{34} = \frac{-\sqrt{3}\omega_{rf}}{2Q + \omega_{rf}}. \quad (4.16)$$

² A cause des relations de commutation $[I_z^{12} + I_z^{34}, I_y^{23} + I_y^{14}] = [I_x^{12} + I_x^{34}, I_y^{23} + I_y^{14}] = 0$

Ceci donne les formes diagonales

$$\langle \tilde{H}_p^{12} \rangle_T = +\frac{\omega_{rf}}{2} \text{Id}^{12} + 2\sqrt{\Delta_+} I_z^{12}, \quad (4.17)$$

$$\langle \tilde{H}_p^{34} \rangle_T = -\frac{\omega_{rf}}{2} \text{Id}^{34} + 2\sqrt{\Delta_-} I_z^{34}, \quad (4.18)$$

avec

$$\Delta_{\pm} = \omega_{rf}^2 \mp Q\omega_{rf} + Q^2. \quad (4.19)$$

La forme globale de l'Hamiltonien diagonal est finalement

$$\langle \tilde{H}_p \rangle_T = \omega_{rf} (I_z^{14} + I_z^{23}) + 2\sqrt{\Delta_+} I_z^{12} + 2\sqrt{\Delta_-} I_z^{34}. \quad (4.20)$$

Les notations pour les deux transformations successives (4.8) et (4.14) ($A \Rightarrow \tilde{A} \Rightarrow \langle \tilde{A} \rangle_T$) seront conservées dans la suite. Dans le cas des spins $I = 5/2, 7/2$ l'Hamiltonien diagonalisé possède une forme similaire³[114, 115, 116]. Notamment la transformation U est toujours de la forme

$$U = \exp \left(-i \frac{\pi}{2} \sum_{k=0}^{2(I-1)} I_y^{(2k+1)Q} \right). \quad (4.22)$$

où la sommation porte sur toutes les transitions symétriques à $2k+1$ quanta. Cette forme montre le rôle particulier joué par ces transitions qu'il est possible d'exciter par une seule impulsion. Lorsque $Q \gg \omega_{rf}$, un calcul perturbatif fournit la forme générale (les $x_k \sim 1$ sont des constantes numériques sans importance)

$$\langle \tilde{H}_p \rangle_T \approx QT_{2,0} + \omega_{rf} \left(I + \frac{1}{2} \right) I_x^{(1)Q} + \sum_{k=1}^{k=2(I-1)} x_k \frac{\omega_{rf}^{2k+1}}{Q^{2k}} I_x^{(2k+1)Q}. \quad (4.23)$$

En mode sélectif, les transitions multiquanta sont donc générées avec une fréquence de nutation décroissante avec l'ordre de la transition. En pratique, ces fréquences sont trop faibles pour une excitation efficace sauf dans le cas de la transition triple quanta. Un champ radiofréquence de l'ordre de grandeur de l'interaction quadrupolaire $\omega_{rf} \approx Q$ est beaucoup plus efficace comme le montre la partie suivante.

Excitation de la transition triple quanta.

Les opérateurs à considérer sont $I_{p=x,y,z}^{23}$ et $I_{p=x,y,z}^{14}$ car nous ne travaillons que sur les transitions symétriques. La première transformation (4.8) donne

$$\tilde{I}_x^k = -I_z^k, \quad \tilde{I}_y^k = I_y^k, \quad \tilde{I}_z^k = I_x^k, \quad (k = 23, 14). \quad (4.24)$$

La seconde transformation est plus complexe mais possède des symétries intéressantes pour la suite

³Par exemple $I = 5/2$,

$$\langle \tilde{H}_p \rangle_T = \omega_{rf} (I_z^{16} + I_z^{25} + I_z^{34}) + \alpha_+ (I_z^{12} + I_z^{13}) + \beta_+ I_z^{23} + \alpha_- (I_z^{56} + I_z^{46}) + \beta_- I_z^{45} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_x^{14} \rangle_T &= \cos(\theta_+)(I_x^{14} + I_x^{23}) - \sin(\theta_+)(I_x^{13} - I_x^{24}) \\
&+ \cos(\theta_-)(I_x^{14} - I_x^{23}) - \sin(\theta_-)(I_x^{13} + I_x^{24}),
\end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_y^{14} \rangle_T &= \cos(\theta_+)(I_y^{14} + I_y^{23}) - \sin(\theta_+)(I_y^{13} - I_y^{24}) \\
&+ \cos(\theta_-)(I_y^{14} - I_y^{23}) - \sin(\theta_-)(I_y^{13} + I_y^{24}),
\end{aligned} \tag{4.26}$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_z^{14} \rangle_T &= (I_z^{14} + I_z^{23}) \\
&- (I_z^{12} \cos(\theta^{12}) + I_y^{12} \sin(\theta^{12})) \\
&- (I_z^{34} \cos(\theta^{34}) + I_y^{34} \sin(\theta^{34})),
\end{aligned} \tag{4.27}$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_x^{23} \rangle_T &= \cos(\theta_+)(I_x^{14} + I_x^{23}) - \sin(\theta_+)(I_x^{13} - I_x^{24}) \\
&- \cos(\theta_-)(I_x^{14} - I_x^{23}) - \sin(\theta_-)(I_x^{13} + I_x^{24}),
\end{aligned} \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_y^{23} \rangle_T &= \cos(\theta_+)(I_y^{14} + I_y^{23}) - \sin(\theta_+)(I_y^{13} - I_y^{24}) \\
&- \cos(\theta_-)(I_y^{14} - I_y^{23}) - \sin(\theta_-)(I_y^{13} + I_y^{24}),
\end{aligned} \tag{4.29}$$

$$\begin{aligned}
2\langle I_z^{23} \rangle_T &= (I_z^{14} + I_z^{23}) \\
&+ (I_z^{12} \cos(\theta^{12}) + I_y^{12} \sin(\theta^{12})) \\
&+ (I_z^{34} \cos(\theta^{34}) + I_y^{34} \sin(\theta^{34})),
\end{aligned} \tag{4.30}$$

avec $2\theta_{\pm} = \theta^{12} \pm \theta^{34}$. On remarque à l'aide de ces formules que les opérateurs I_z^k et I_y^k (dans la représentation initiale) sont étroitement liés. La matrice densité initiale $\rho(0) = I_Z = 3I_z^{14} + I_z^{23}$ se transforme en $\langle \tilde{\rho}(0) \rangle_T = 3\langle I_x^{14} \rangle_T + \langle I_x^{23} \rangle_T$ et son évolution pendant l'impulsion est

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\rho}(\tau) \rangle_T &= (2\cos(\theta_+) + \cos(\theta_-)) I_x^{14}(\tau) \\
&+ (2\cos(\theta_+) - \cos(\theta_-)) I_x^{23}(\tau) \\
&- (2\sin(\theta_+) + \sin(\theta_-)) I_x^{13}(\tau) \\
&+ (2\sin(\theta_+) - \sin(\theta_-)) I_x^{24}(\tau),
\end{aligned} \tag{4.31}$$

où

$$A(\tau) = \exp(-i\langle \tilde{H}_p \rangle_T \tau) A \exp(i\langle \tilde{H}_p \rangle_T \tau). \tag{4.32}$$

L'expression (4.31) montre que la matrice densité ne donne aucune contribution de type I_x^{14} (I_z^{14} dans la représentation diagonale). La cohérence triple quanta générée est donc du type I_y^{14} , de même que toutes les cohérences créées par l'impulsion. Ce résultat est important pour l'obtention d'un spectre MQMAS en pure absorption car il montre que les cohérences I_+^{14} et I_-^{14} sont créées avec la même intensité. Ce résultat est valable pour tous les spins pour la génération des transitions multiquanta symétriques, qui sont toujours du type $I_y^{p(Q)}$ ($\text{Tr} \{ I_x^{p(Q)} \rho(\tau) \} = 0$). Rappelons que nous n'avons considéré ici que l'interaction quadrupolaire au premier ordre. En outre, les contributions de I_z^{23} et I_z^{14} de l'état initial $\rho(0)$ ne sont pas équivalentes. Si la population de la transition centrale avait donné une contribution plus grande que celle de la transition triple quanta, une préparation du système par un transfert adiabatique de population aurait pu apporter un gain de signal.

Le calcul complet de la cohérence triple quanta conduit à

$$\begin{aligned}
\text{Tr} \{ I_y^{14} \rho(\tau) \} &= (\cos(\theta_+) + \cos(\theta_-)) (2 \cos(\theta_+) + \cos(\theta_-)) \sin(\omega^{14} \tau) \\
&+ (\cos(\theta_+) - \cos(\theta_-)) (2 \cos(\theta_+) - \cos(\theta_-)) \sin(\omega^{23} \tau) \\
&- (\sin(\theta_+) + \sin(\theta_-)) (2 \sin(\theta_+) + \sin(\theta_-)) \sin(\omega^{13} \tau) \\
&+ (\sin(\theta_+) - \sin(\theta_-)) (2 \sin(\theta_+) - \sin(\theta_-)) \sin(\omega^{24} \tau). \quad (4.33)
\end{aligned}$$

où $\omega^{ij} = \langle i | \langle \tilde{H}_p \rangle_T | i \rangle - \langle j | \langle \tilde{H}_p \rangle_T | j \rangle$. Sur la figure 4.2 sont représentées les courbes d'excitation de la cohérence triple quanta en fonction du rapport de ω_{rf}/Q pour une valeur typique de l'interaction quadrupolaire $Q = 300$ kHz. On distingue nettement deux régimes. Pour $\omega_{rf}/Q \leq 0.65$, l'efficacité est croissante et conserve la même allure. Pour des rapports plus grand, une forte oscillation de plus en plus courte apparaît et l'augmentation du champ radiofréquence n'apporte plus de gain en signal.

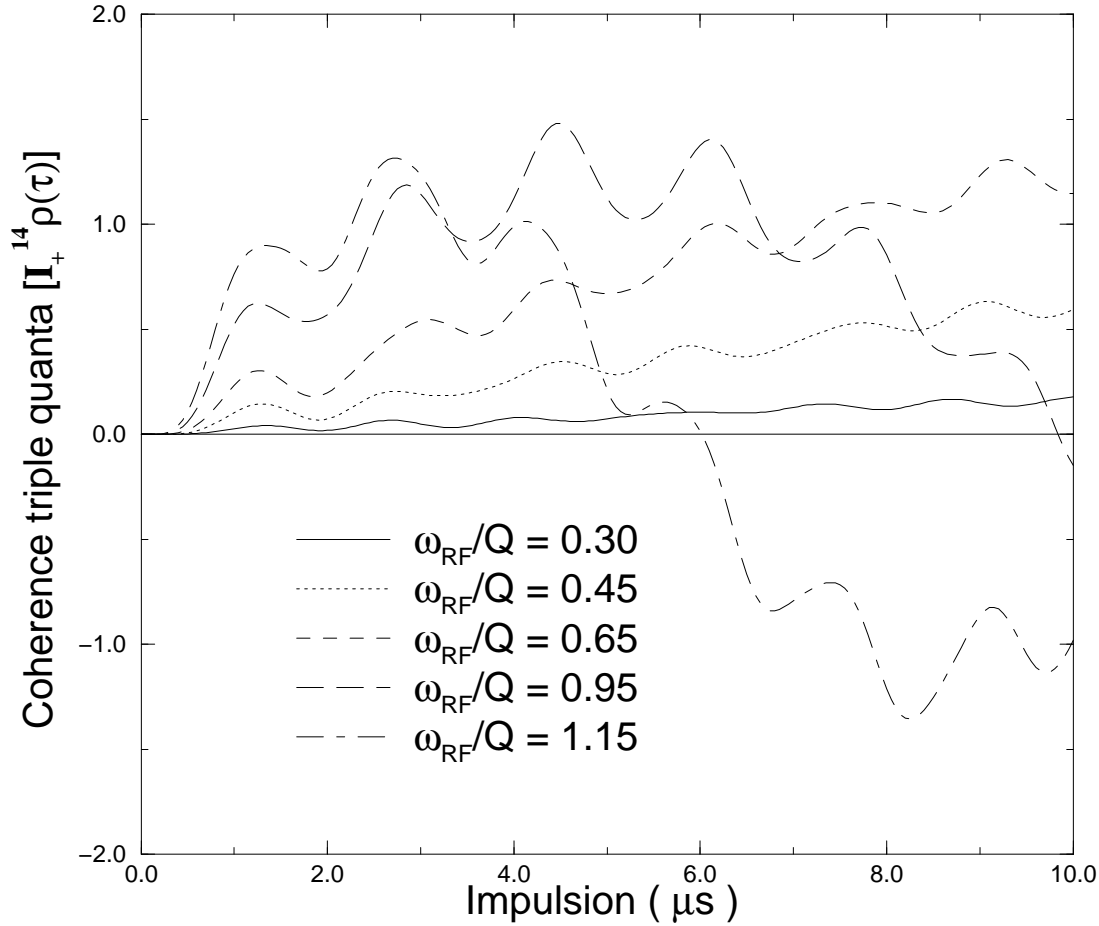


FIG. 4.2 – Excitation de la transition triple quanta en fonction de la durée de l'impulsion pour différents rapport ω_{rf}/Q et pour une valeur fixée de $Q = 300$ kHz

Ces résultats montrent qu'il est possible d'exciter la transition triple quanta jusqu'à 25 % du maximum théorique (conversion de I_Z totale) et que le meilleur transfert est obtenu pour un champ de l'ordre de l'interaction quadrupolaire ($\omega_{rf}/Q \leq 0.75$ dans un cristal). Si l'on prend en compte un terme d'écart à la résonance (dont la valeur typique est $\delta \leq 10$ kHz), l'intensité des deux cohérences triple quanta reste quasi-identique et

dans ces conditions, l'écart à la résonance influence peu les résultats précédents. Les effets du second ordre seront discutés dans le cas de poudre.

Les transferts de cohérences.

Les cohérences triple quanta ne sont pas observables directement ⁴ et doivent donc être transférées dans la cohérence (-1)Q. Pour des raisons qui seront expliquées plus tard dans le chapitre sur le MQMAS, les quatre conversions suivantes

$$I_-^{14} \Rightarrow I_-^{23}, \quad \Delta m = +2, \quad (4.34)$$

$$I_-^{14} \Rightarrow I_+^{23}, \quad \Delta m = +4, \quad (4.35)$$

$$I_-^{14} \Rightarrow I_z^{23}, \quad \Delta m = +3, \quad (4.36)$$

$$I_-^{14} \Rightarrow I_z^{14}, \quad \Delta m = +3, \quad (4.37)$$

sont étudiées. Elles sont utiles pour la construction d'un spectre de corrélation multi-quanta. Les autres transferts, entre les transitions non symétriques, ne jouent aucun rôle et ne sont donc pas abordés. Les expressions très différentes de $\langle \tilde{I}_x^{23} \rangle_T$ et de $\langle \tilde{I}_y^{23} \rangle_T$ (relations (4.24) et (4.28)-(4.30)) montrent que les deux premiers transferts (4.34) et (4.35) ont un comportement très différent, résultat attendu compte tenu de la différence des sauts de cohérence Δm . Dans la représentation diagonale, les opérateurs étudiés deviennent

$$I_-^{14} \Rightarrow \langle \tilde{I}_-^{14} \rangle_T = \langle \tilde{I}_x^{14} \rangle_T - i \langle \tilde{I}_y^{14} \rangle_T = -\langle I_z^{14} \rangle_T - i \langle I_y^{14} \rangle_T, \quad (4.38)$$

$$I_+^{23} \Rightarrow \langle \tilde{I}_+^{23} \rangle_T = \langle \tilde{I}_x^{23} \rangle_T + i \langle \tilde{I}_y^{23} \rangle_T = -\langle I_z^{23} \rangle_T + i \langle I_y^{23} \rangle_T, \quad (4.39)$$

$$I_-^{23} \Rightarrow \langle \tilde{I}_-^{23} \rangle_T = \langle \tilde{I}_x^{23} \rangle_T - i \langle \tilde{I}_y^{23} \rangle_T = -\langle I_z^{23} \rangle_T - i \langle I_y^{23} \rangle_T. \quad (4.40)$$

Le terme $\langle I_z^{14} \rangle_T$, qui n'est pas créé par la première impulsion, provient de l'évolution libre différente des deux cohérences triple quanta $I_\pm^{14} \Rightarrow I_\pm^{14} \exp(\pm i\phi(t))$. A l'aide des équations (4.38)-(4.40) et (4.8), on obtient facilement l'expression formelle des deux transferts

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ I_\pm^{23} I_\mp^{14}(\tau) \right\} &= \text{Tr} \left\{ \langle \tilde{I}_\pm^{23} \rangle_T \langle \tilde{I}_\mp^{14} \rangle_T(\tau) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \langle I_z^{23} \rangle_T \langle I_z^{14} \rangle_T(\tau) \right\} \pm \text{Tr} \left\{ \langle I_y^{23} \rangle_T \langle I_y^{14} \rangle_T(\tau) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ I_x^{23} I_x^{14}(\tau) \right\} \pm \text{Tr} \left\{ I_y^{23} I_y^{14}(\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Il n'y a donc pas de transfert de cohérences entre les polarisations orthogonales x et y . Ces fonctions sont représentées sur la figure 4.3.

Le transfert $\Delta m = \pm 2$ est de toute évidence plus favorable que le transfert $\Delta m = \pm 4$. En outre, contrairement à la génération triple quanta, la conversion est plus favorable avec un champ radiofréquence le plus fort possible et des impulsions de courte durée. C'est à dire que le meilleur transfert est obtenu en régime non sélectif $\omega_{rf} \gg Q$ au contraire de la génération triple quanta qui est optimale en régime intermédiaire $\omega_{rf} \sim Q$. Si les deux transferts sont nécessaires à la construction du spectre MQMAS (chapitre 5), la durée de l'impulsion de conversion devra être ajustée pour obtenir une efficacité

⁴sauf en spectroscopie overtone [141] qui n'est pas abordée dans cette thèse

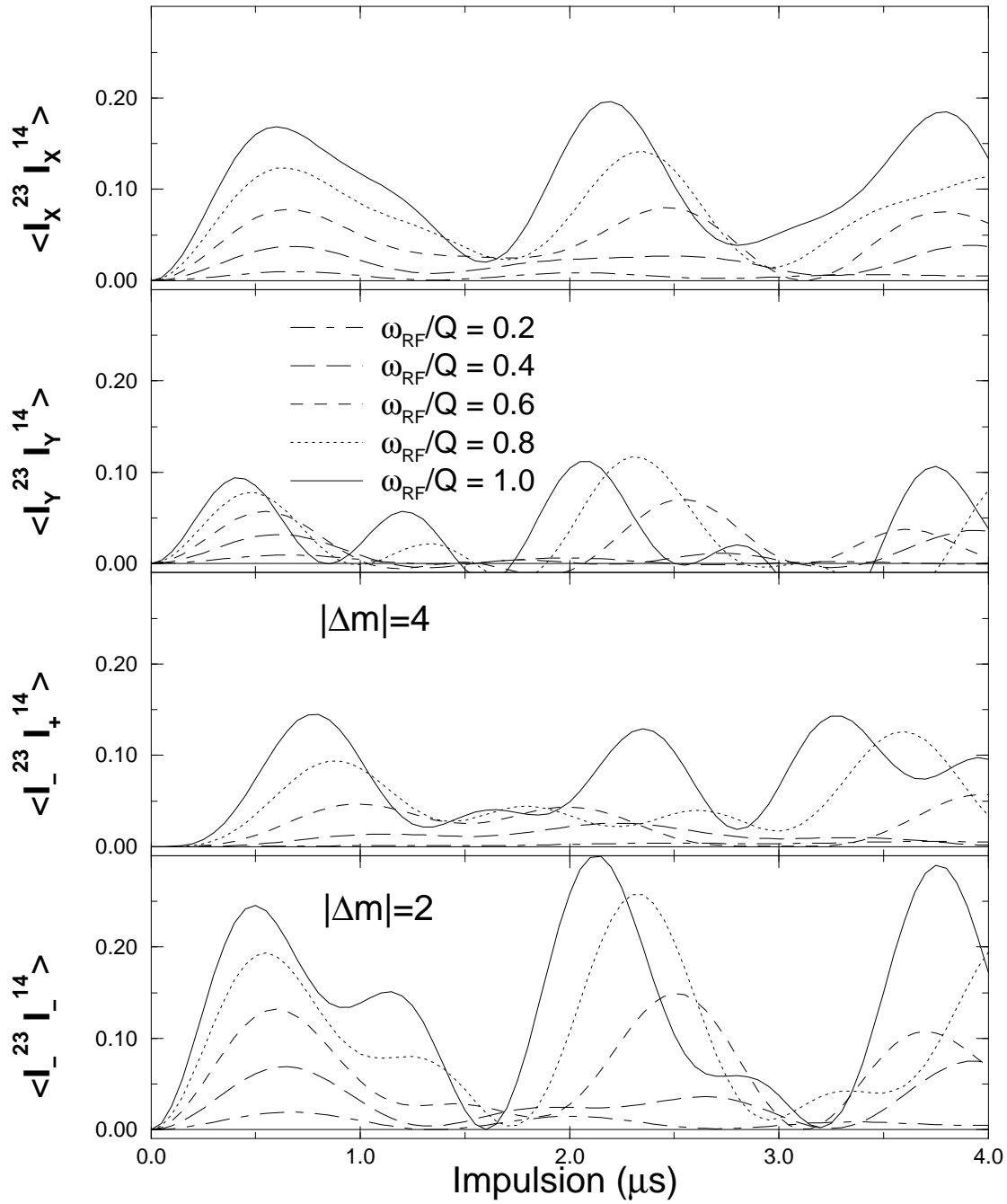


FIG. 4.3 – Transfert des cohérences triple quanta dans les cohérence un quantum en fonction de la durée de l'impulsion pour différents rapport ω_{rf}/Q pour une valeur fixée de $Q = 300$ kHz.

identique des deux transferts $\Delta m = \pm 2$ et $\Delta m = \pm 4$, comme nous le verrons dans le cas des poudres.

Considérons à présent les transferts (4.36) et (4.37) ($|\Delta m| = 3$). D'après les transformations de I_z^{23} et I_z^{14} (4.24)

$$I_z^{14} \Rightarrow \langle \tilde{I}_z^{14} \rangle_T = \langle I_x^{14} \rangle_T, \quad (4.42)$$

$$I_z^{23} \Rightarrow \langle \tilde{I}_z^{23} \rangle_T = \langle I_x^{23} \rangle_T, \quad (4.43)$$

les seules contributions non nulles sont

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ I_z^{23} I_-^{14}(\tau) \right\} &= -i \text{Tr} \left\{ \langle I_x^{23} \rangle_T \langle I_y^{14} \rangle_T(\tau) \right\} \\ &= -i \text{Tr} \left\{ I_z^{23} I_y^{14}(\tau) \right\}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ I_z^{14} I_-^{14}(\tau) \right\} &= -i \text{Tr} \left\{ \langle I_x^{14} \rangle_T \langle I_y^{14} \rangle_T(\tau) \right\} \\ &= -i \text{Tr} \left\{ I_z^{14} I_y^{14}(\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Ce qui conduit immédiatement à

$$\left| \text{Tr} \left\{ I_z^{23} I_+^{14}(\tau) \right\} \right| = \left| \text{Tr} \left\{ I_z^{23} I_-^{14}(\tau) \right\} \right|, \quad (4.46)$$

$$\left| \text{Tr} \left\{ I_z^{14} I_+^{14}(\tau) \right\} \right| = \left| \text{Tr} \left\{ I_z^{14} I_-^{14}(\tau) \right\} \right|. \quad (4.47)$$

Ces deux transferts sont représentés sur la figure 4.4. En fonction de l'ordre de la cohérence zéro quantum, les deux transferts ont un comportement complètement différent.

Le premier transfert $I_+^{14} \Rightarrow I_z^{23}$ est analogue aux précédents avec un maximum obtenu pour les impulsions courtes et un fort champ radiofréquence. Le second a le même comportement que la génération multiquanta, avec une valeur optimale du champ radiofréquence de l'ordre de grandeur de l'interaction quadrupolaire (la forte oscillation devient visible pour $\omega_{rf}/Q = 1$ (ligne continue sur la figure 4.4)) et des durées d'impulsions plutôt longues. Pour travailler avec le filtre Z, qui consiste à réaliser les deux transferts successifs $I_{\pm}^{14} \Rightarrow (I_z^{23}, I_z^{14}) \Rightarrow I_{\pm}^{23}$, le premier transfert est mieux adapté (état intermédiaire I_z^{23}) car une seconde impulsion sélective permet alors d'observer le signal. Le second transfert sera analysé plus en détail dans le cas des poudres pour déterminer s'il est potentiellement plus intéressant. Au moins pour le cristal, l'efficacité est jusqu'à quatre fois meilleure. La seconde impulsion devra être alors moins sélective (pour le transfert $I_z^{14} \Rightarrow I_-^{23}$) pour mettre à profit ce gain de population supplémentaire. Un autre choix possible serait d'utiliser le transfert adiabatique avec un ajustement de l'écart à la résonance (chapitre 7).

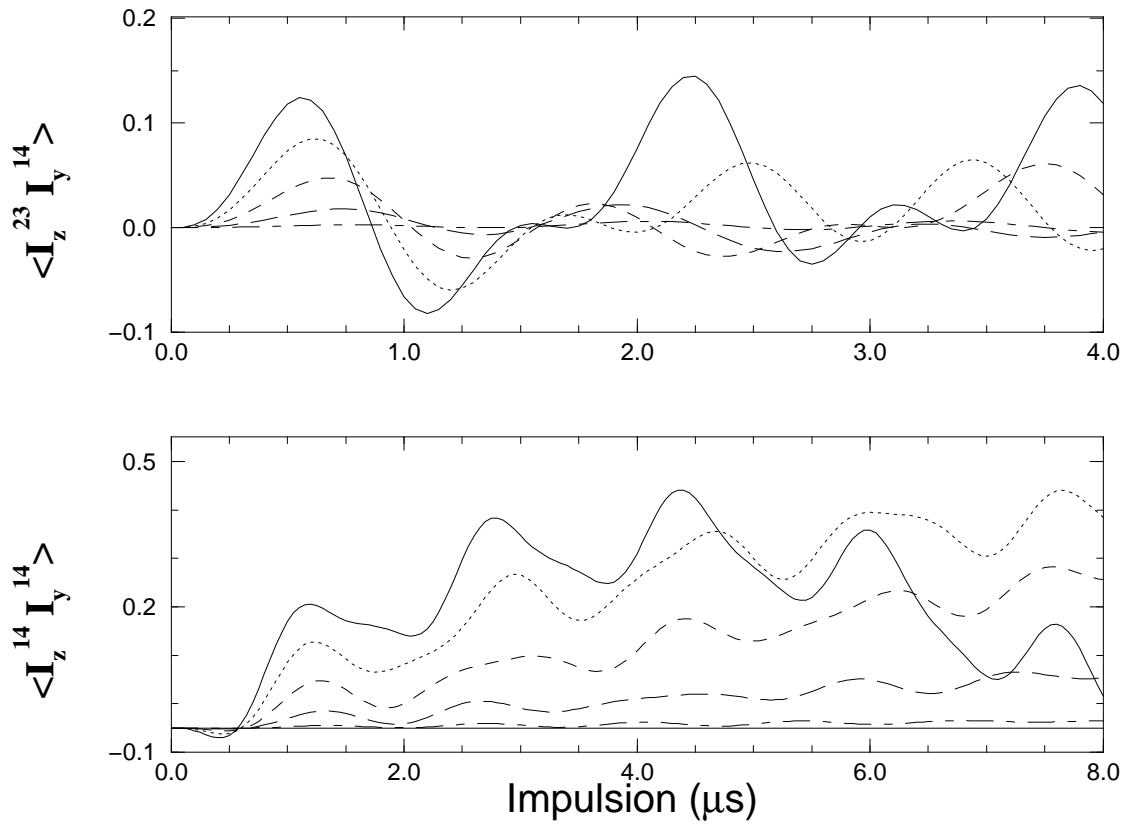


FIG. 4.4 – Transfert des cohérence triple quanta dans les cohérences zéro quantum en fonction de la durée de l'impulsion pour différents rapport ω_{rf}/Q identiques à ceux de la figure 4.3 et pour une valeur fixée de $Q = 300$ kHz.

4.4 Cas des poudres, $I = 3/2, 5/2, 7/2$.

Pour les applications pratiques, c'est à dire des échantillons sous forme de poudre, il est indispensable de réaliser des calculs numériques en moyennant sur toutes les orientations pour déterminer les conditions optimales expérimentales. Dorénavant, nous travaillerons donc avec la grandeur ω_q comme paramètre pour caractériser l'interaction quadrupolaire.

Les mêmes transferts de cohérences sont étudiés pour les transitions triple quanta et quintuple quanta pour chaque valeur de spin le permettant. Afin de simplifier les calculs, l'assymétrie η est prise nulle car elle n'influence pratiquement pas les durée optimales des impulsions. En outre, ce choix permet de représenter facilement l'homogénéité des différents transferts sur toutes les orientations car seul l'angle β intervient dans les expressions. Dans les calculs qui suivent, l'orientation est définie dans le référentiel du rotor et non dans le référentiel du laboratoire (les profils d'homogénéité sont très différents selon ces deux conventions). La rotation de l'échantillon est prise en compte dans les simulations et la vitesse de rotation est fixée à une valeur usuelle $\omega_r = 10$ kHz dans tous les calculs lorsqu'elle n'est pas spécifiée. Les méthodes de calculs sont décrites en détail au chapitre 6. Le principal paramètre étant le rapport ω_q/ω_{rf} , nous avons fixé ω_q pour chaque spin à une valeur *typique* ($\omega_q = 300$ kHz ($I = 3/2$), $\omega_q = 200$ kHz ($I = 5/2$), $\omega_q = 100$ kHz ($I = 7/2$)). Pour toutes les figures de cette partie, θ représente la durée de l'impulsion $\theta = \omega_{rf}\tau$ indiquée en degré.

4.4.1 La transition triple quanta.

Excitation de la transition triple quanta.

En fixant la valeur de l'interaction quadrupolaire et en variant la valeur du champ radiofréquence, nous avons déterminé les angles optimaux d'excitation de la transition triple quanta. La figure 4.5 montre que pour les spins $I = 3/2$ et $I = 5/2$, la valeur de l'angle d'impulsion $\theta = \omega_{rf}\tau$

$$I = \frac{3}{2} \quad : \quad \theta_{(3)Q} = 240^\circ \quad (4.48)$$

$$I = \frac{5}{2} \quad : \quad \theta_{(3)Q} = 180^\circ \quad (4.49)$$

excite au mieux et ce, sur la plus grande gamme d'interaction quadrupolaire, la transition triple quanta. Ces valeurs sont identiques à celles publiées [126, 127].

L'efficacité du transfert est croissante avec l'intensité du champ radiofréquence. Pour le cas du spin $I = 7/2$, lorsque le champ est inférieur à l'interaction quadrupolaire, $\theta = 120^\circ$ est l'optimum, mais pour des champs radiofréquences beaucoup plus grand $\theta = 180^\circ$ est une meilleure solution. Le choix de l'impulsion la plus courte assure une plus grande gamme d'interaction quadrupolaire.

$$I = \frac{7}{2} \quad : \quad \theta_{(3)Q} = 120^\circ \quad (4.50)$$

Dans la pratique, ces valeurs ne sont que des guides de réglages. Dans toutes les expériences présentées à la suite, nous avons préféré optimiser les longueurs d'impulsions pour chaque échantillon, notamment pour le spin $I = 7/2$.

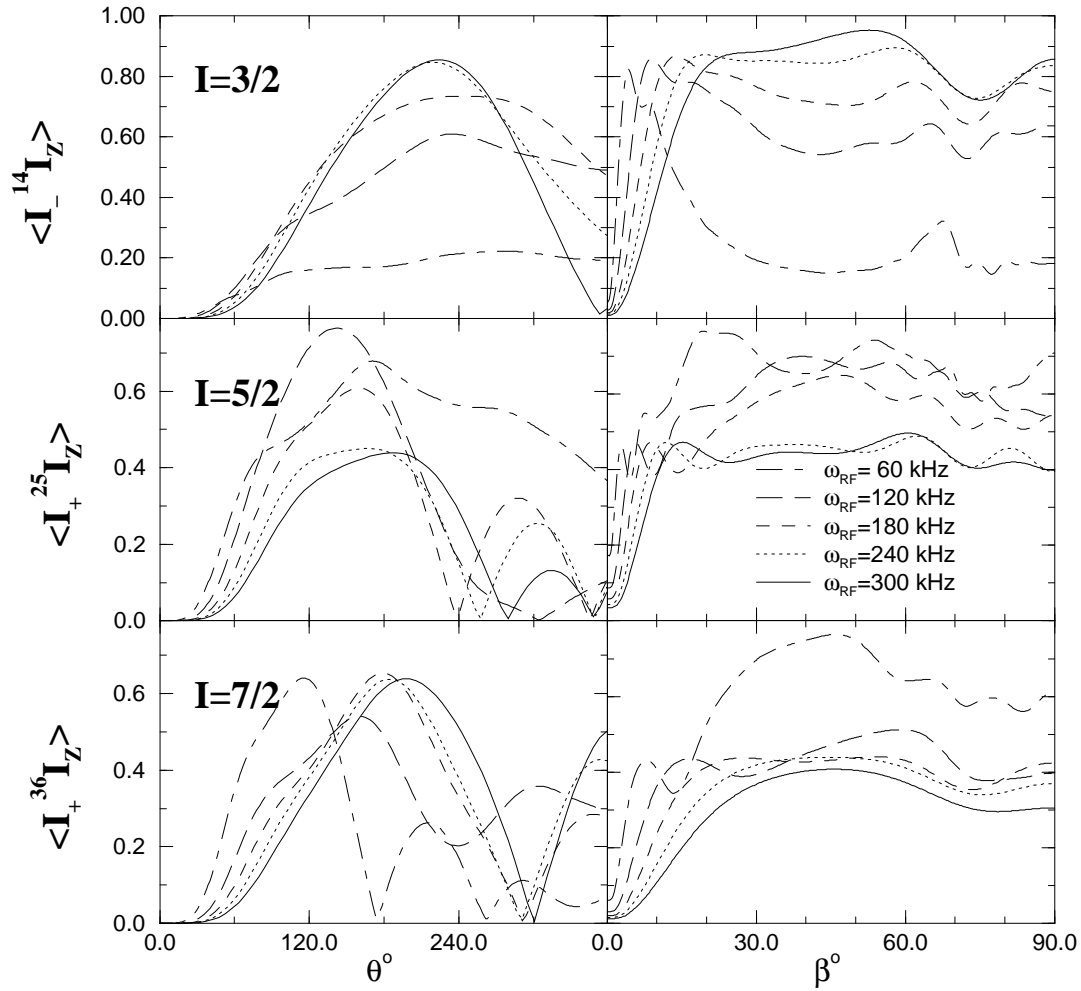


FIG. 4.5 – Excitation (colonne de gauche) et homogénéité (colonne de droite) de la transition triple quanta pour différentes valeurs du champ radiofréquence . θ est la durée de l'impulsion en degré et β est l'angle décrivant l'orientation du cristallite en degré. Pour chaque spin, la valeur de l'interaction quadrupolaire et la durée de l'impulsion (pour la colonne de droite) sont $\omega_q = 300$ kHz , $\theta = 240^\circ$ ($I = 3/2$), $\omega_q = 200$ kHz , $\theta = 180^\circ$ ($I = 5/2$), $\omega_q = 100$ kHz , $\theta = 120^\circ$ ($I = 7/2$).

L'homogénéité de l'excitation triple quanta est très bonne comme le montre la figure 4.5 lorsque la valeur du champ radiofréquence est suffisamment grande, par exemple $\omega_{rf} \geq 120$ kHz pour $I = 3/2$ sur la figure. L'excitation de la transition triple quanta n'altère donc que peu les formes de raies quadrupolaires pour des champ radiofréquence fort (voir les exemples dans le chapitre 5). Ce résultat a été observé dès les premières expériences MQMAS [142] et a certainement contribué à son succès. L'analyse du comportement d'un cristallite au cours de la rotation permettra de comprendre ce résultat (chapitre 8). L'intensité globale de chaque site est, en revanche lui fortement dépendant du rapport ω_q/ω_{rf} . Le spectre MQMAS n'est donc **pas quantitatif** comme le montre la figure 4.6 qui représente le profil d'excitation en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} avec les durées d'impulsions optimales.

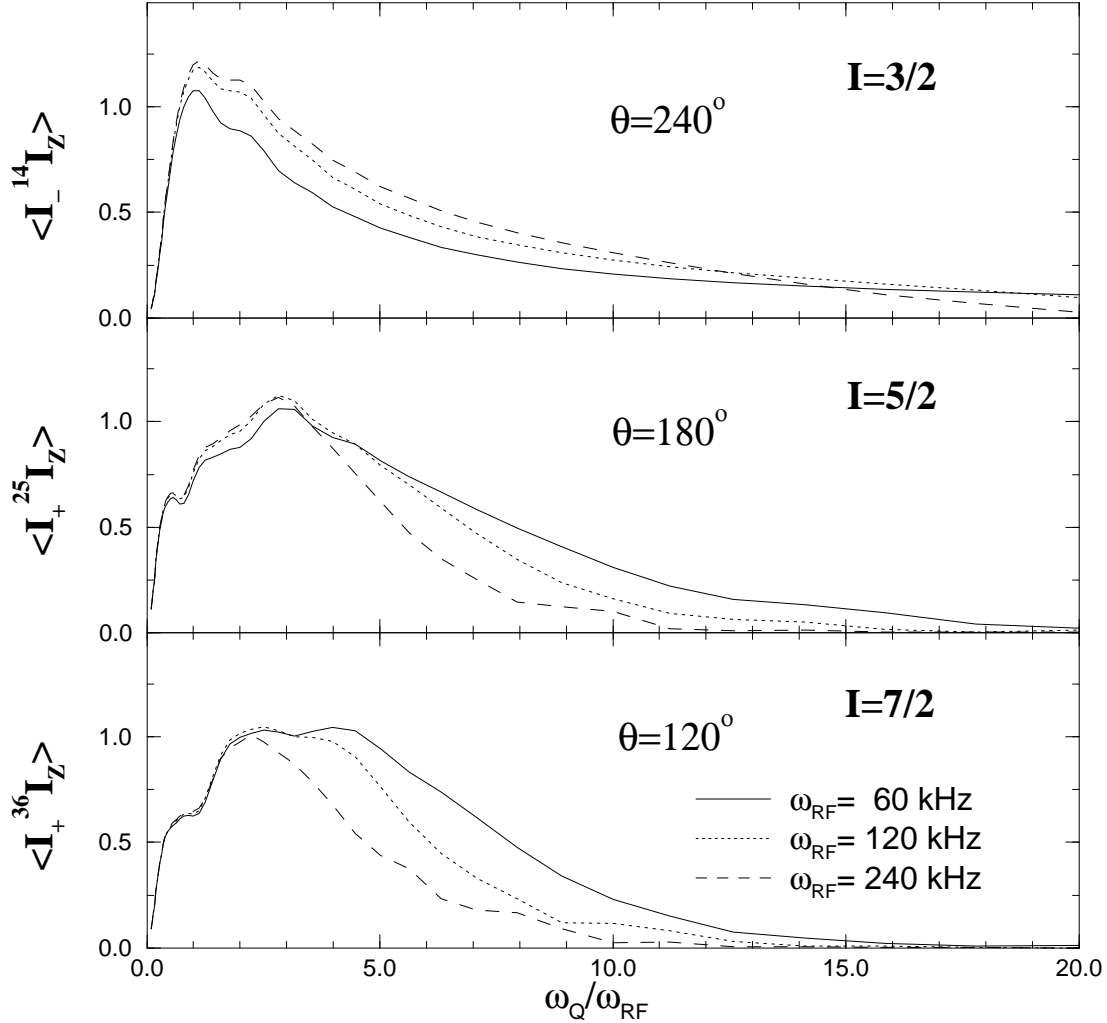


FIG. 4.6 – Profil d'excitation de la cohérence triple quanta en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} ($\omega_r = 10$ kHz) pour une valeur fixée du champ radiofréquence. Les durées des impulsions θ indiquées sont les durées optimales (4.48), (4.49) et (4.50).

Les transferts de cohérences.

Nous étudions les trois types de transfert direct de la transition multiquanta $I_{\pm}^{(p)Q}$

vers la transition centrale pour la spectroscopie MQMAS :

$$I_+^{(p)Q} \Rightarrow I_-^{(1)Q} \quad (4.51)$$

$$I_-^{(p)Q} \Rightarrow I_-^{(1)Q} \quad (4.52)$$

$$I_{\pm}^{(p)Q} \Rightarrow I_z^{(1)Q} \quad (4.53)$$

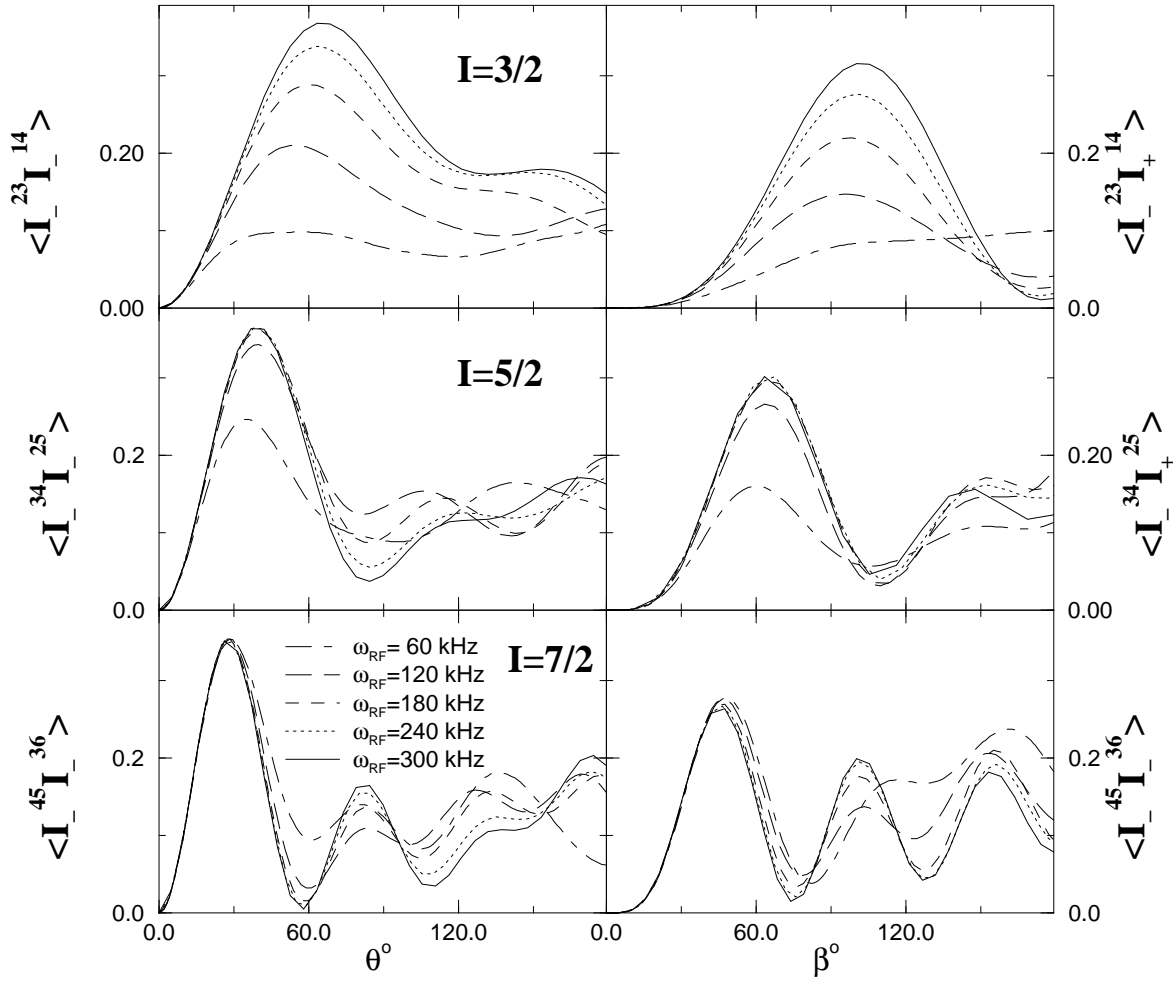


FIG. 4.7 – Transfert de la cohérence triple quanta vers la cohérence de la transition centrale pour différentes valeurs du champ radiofréquence . La colonne de gauche représente le transfert $I_-^{(3Q)} \Rightarrow I_-^{(1Q)}$ et la colonne de droite $I_+^{(3Q)} \Rightarrow I_-^{(1Q)}$. Pour chaque spin, la valeur de l'interaction quadrupolaire est $\omega_q = 300$ kHz ($I = 3/2$), $\omega_q = 200$ kHz ($I = 5/2$), $\omega_q = 100$ kHz ($I = 7/2$).

Les courbes d'efficacité des deux conversions (4.51) et (4.52) ($p = \pm 3$) de la figure 4.7 permettent de déterminer les durées d'impulsions optimales (en terme d'efficacité)

$$\begin{aligned}
\Delta m = \pm 2 \quad \Delta m = \pm 4 \\
I = \frac{3}{2} \quad \theta \approx 60^\circ \quad \theta \approx 100^\circ, \\
I = \frac{5}{2} \quad \theta \approx 40^\circ \quad \theta \approx 60^\circ, \\
I = \frac{7}{2} \quad \theta \approx 30^\circ \quad \theta \approx 50^\circ.
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Cependant, dans le cas où les deux transferts sont nécessaires à la construction du spectre MQMAS, ils doivent avoir la même efficacité. Cela conduit à un ajustement des durées des impulsions avec une perte de signal, qui deviennent alors

$$I = \frac{3}{2} : \theta_T = 90^\circ, \tag{4.55}$$

$$I = \frac{5}{2} : \theta_T = 55^\circ, \tag{4.56}$$

$$I = \frac{7}{2} : \theta_T = 40^\circ. \tag{4.57}$$

Si l'on compare l'homogénéité des deux transferts (figure 4.8), dans le cas du spin $I = 3/2$, elles sont rigoureusement identiques tandis que pour les spins $I = 5/2$ et $I = 7/2$ des différences sont observées sans induire pour autant de larges déformations sur les formes de raie. En augmentant le champ radiofréquence, on diminue les écarts comme le montre le cas $I = 7/2$ (rapport ω_{rf}/ω_q plus grand). L'influence sur le spectre MQMAS complet demande cependant une analyse théorique plus détaillée qui fait l'objet du chapitre 8.

Ce problème d'ajustement ne se pose pas si le troisième transfert $I_{\pm}^{(p)Q} \Rightarrow I_z^{(1)Q}$ est utilisé (4.53) (séquence Filtre Z), bien évidemment suivi d'une impulsion sélective sur la transition centrale $I_z^{(1)Q} \Rightarrow I_{-}^{(1)Q}$ pour observer le signal. L'efficacité est en effet la même pour les deux transferts et la durée de l'impulsion peut être choisie pour obtenir le meilleur signal (figure 4.9)

$$I = \frac{3}{2} : \theta_{Tz} = 80^\circ, \tag{4.58}$$

$$I = \frac{5}{2} : \theta_{Tz} = 55^\circ, \tag{4.59}$$

$$I = \frac{7}{2} : \theta_{Tz} = 40^\circ. \tag{4.60}$$

Une bonne homogénéité, avec un champ radiofréquence suffisamment fort, est obtenue avec ces trois transferts (figure 4.9). Le profil de transfert en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} est représenté à la figure 4.10. Il montre bien que le mécanisme de transfert est principalement non sélectif, optimal pour les rapport ω_q/ω_{rf} petits, surtout pour le spin $I = 3/2$ où la transition triple quanta est celle de plus grand ordre. Pour les spin $I = 5/2$ et $I = 7/2$, un effet de palier apparaît autour de $\omega_q/\omega_{rf} \approx 1$. Rappelons que l'interaction quadrupolaire au second ordre est prise en compte et l'écart à la résonance est choisi pour irradier au centre du spectre MAS de la transition centrale.

Pour $I = 3/2$, le transfert par une longue impulsion 240° est aussi possible. Dans ce cas, l'homogénéité du transfert est alors semblable à la génération triple quanta (c'est en partie le transfert inverse de la génération triple quanta $I_z^{14} \Rightarrow I_{\pm}^{14}$). Le point faible

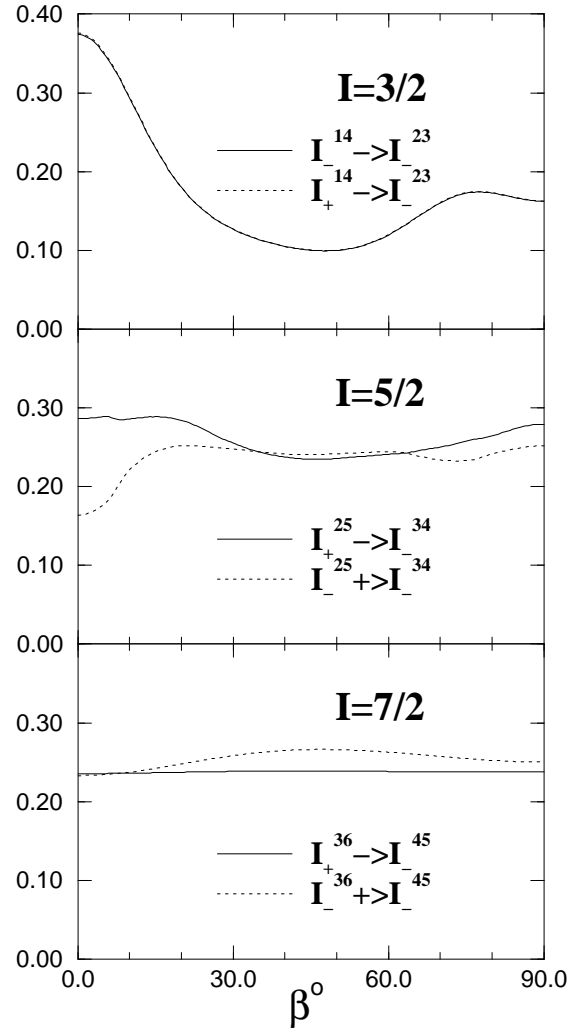


FIG. 4.8 – Comparaison de l'homogénéité du transfert de la cohérence triple quanta $I_{\pm}^{(3)Q}$ vers la cohérence $I_-^{(1)Q}$ pour $\omega_{rf} = 120$ kHz pour une impulsion $\theta = 90^\circ$ ($I = 3/2$, $\omega_q = 300$ kHz), $\theta = 55^\circ$ ($I = 5/2$, $\omega_q = 200$ kHz), $\theta = 40^\circ$ ($I = 7/2$, $\omega_q = 100$ kHz).

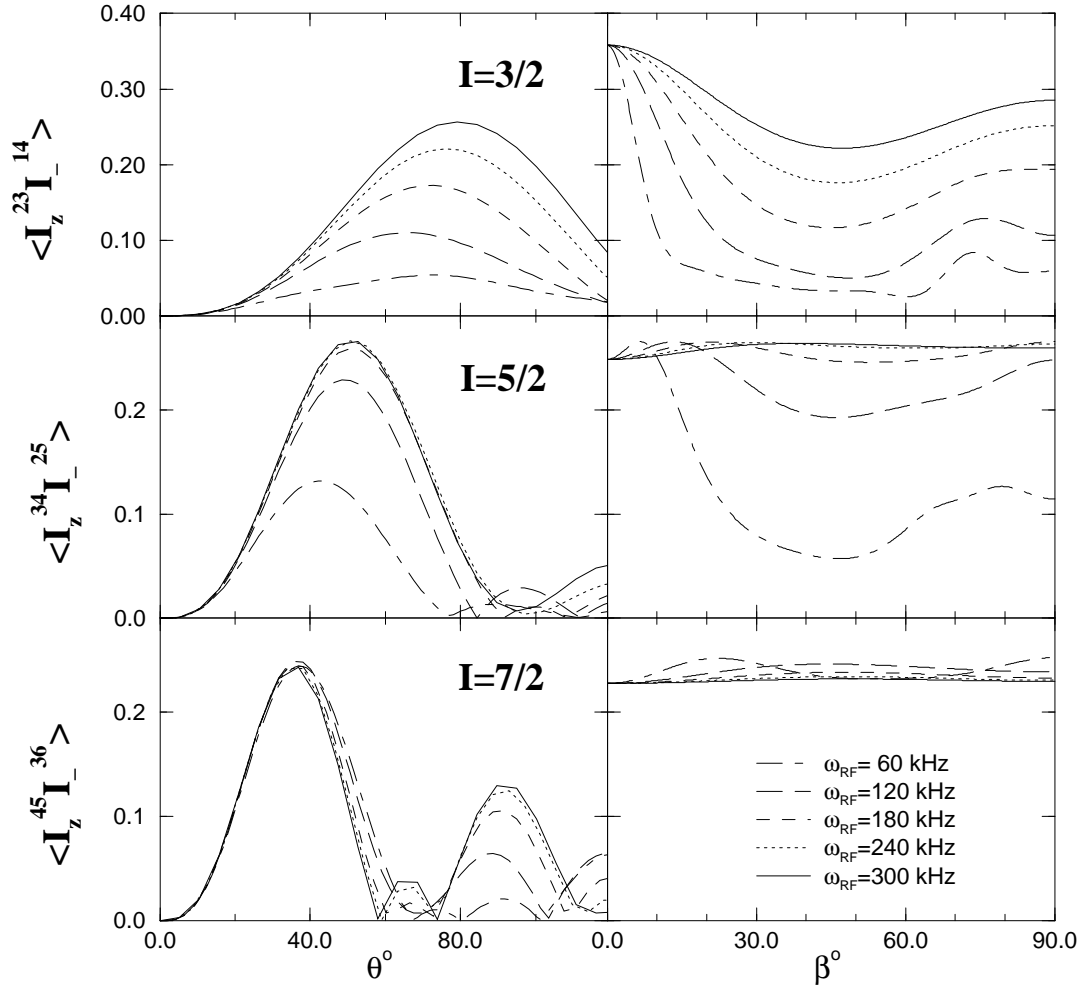


FIG. 4.9 – Efficacité (colonne de gauche) et homogénéité (colonne de droite) du transfert de la cohérence triple quanta $I_{\pm}^{(3)Q}$ vers la cohérence zéro quantum de la transition centrale $I_z^{(1)Q}$ pour différentes valeurs du champ radiofréquence. θ est la durée de l'impulsion en degré et β est l'angle décrivant l'orientation du cristallite en degré. Pour chaque spin, la valeur de l'interaction quadrupolaire et la durée de l'impulsion (pour la colonne de droite) sont $\omega_q = 300$ kHz, $\theta = 80^\circ$ ($I = 3/2$), $\omega_q = 200$ kHz, $\theta = 55^\circ$ ($I = 5/2$), $\omega_q = 100$ kHz, $\theta = 40^\circ$ ($I = 7/2$).

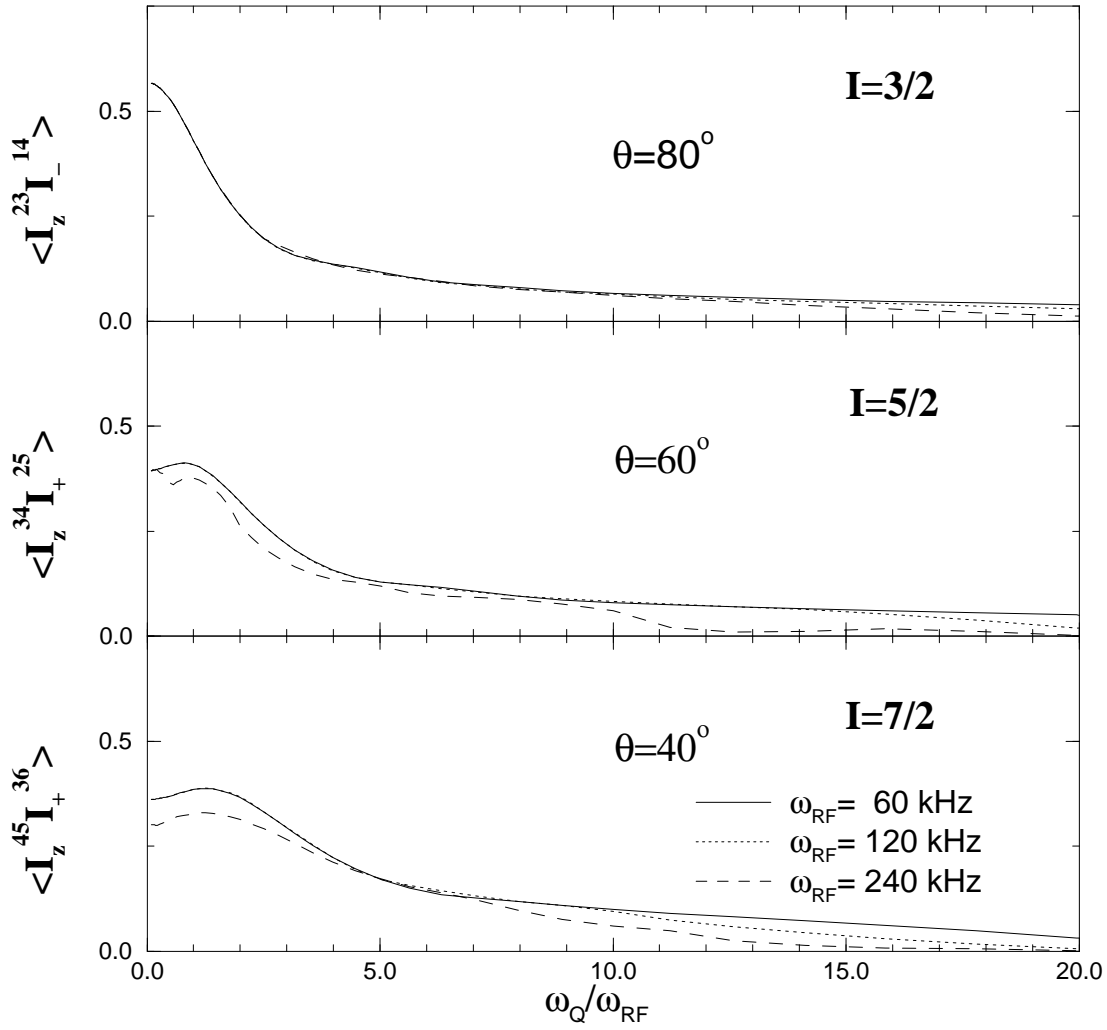


FIG. 4.10 – Variation de l'efficacité du transfert de cohérences $I_{\pm}^{(3)Q} \Rightarrow I_z^{(1)Q}$ en fonction du rapport ω_Q/ω_{rf} ($\omega_r = 10$ kHz) pour une valeur fixée du champ radiofréquence. Les durées des impulsions θ indiquées sont les durées optimales (4.58), (4.59) et (4.60).

d'une telle approche est le transfert sélectif $I_z^{14} \Rightarrow I_-^{23}$ qui ne peut se faire de manière efficace que par un transfert adiabatique induit par la rotation étudié au chapitre 7. L'efficacité globale de ce filtre (multiquanta) Z se révèle néanmoins moins bonne que le filtre Z sur la transition centrale et n'a donc pas été étudié plus en détail.

4.4.2 La transition quintuple quanta.

L'étude de la transition quintuple quanta se limite naturellement aux spins $I = 5/2$ et $I = 7/2$. L'excitation et le transfert de la transition quintuple quanta nécessite des champs radiofréquences beaucoup plus élevés. Pour le cas $I = 7/2$, cela restreint la réalisation de l'expérience à des interactions quadrupolaires relativement faibles. Le développement de nouvelles sondes à fort champ radiofréquence (typiquement un passage de $\omega_{rf} = 120$ kHz à $\omega_{rf} = 300$ kHz sur les noyaux $\gamma \approx 10$ MHz/T comme ^{27}Al , ^{59}Co) devrait permettre l'extension des études aux ordres $p \geq 3$. Les figures 4.11 et 4.12 montrent que les durées optimales des impulsions sont pour l'excitation de la cohérence quintuple quanta $I_{\pm}^{(5)Q}$

$$I = \frac{5}{2} \quad : \quad \theta_{(5)Q} = 180^\circ, \quad (4.61)$$

$$I = \frac{7}{2} \quad : \quad \theta_{(5)Q} = 170^\circ, \quad (4.62)$$

et pour le transfert $I_{\pm}^{(5)Q} \Rightarrow I_z^{(1)Q}$

$$I = \frac{5}{2} \quad : \quad \theta_{Tz} = 80^\circ, \quad (4.63)$$

$$I = \frac{7}{2} \quad : \quad \theta_{Tz} = 60^\circ. \quad (4.64)$$

Pour le spin $I = 7/2$, lorsque le champ devient fort, on observe de bonnes performances notamment, sur le transfert vers la transition centrale. Nous n'avons pas étudié les transferts du type $I_{\pm}^{(5)Q} \Rightarrow I_-^{(1)Q}$ car la comparaison des profils en fonction de β révèle des distorsions. Ils ne sont pas favorables pour l'observation de spectres non distordus en spectroscopie MQMAS comme le montre les profils de la figure 4.13.

4.4.3 Effets des autres paramètres.

Nous n'avons pas discuté les effets de l'écart à la résonance δI_Z , de l'interaction quadrupolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$ et de la vitesse de rotation sur la dynamique de création et de transfert de cohérences multiquanta.

L'écart à la résonance est pris en compte en rajoutant le terme δI_Z à l'Hamiltonien H_p . Pour les spectres usuellement rencontrés, voire pratiquement dans tous les cas, ce terme n'excède pas 10 kHz. Son influence sur les courtes impulsions, donc principalement les transferts de cohérences, peut donc être négligé. Pour l'excitation de la cohérence multiquanta, nous n'avons pas observé d'effets pour les valeurs usuelles.

Les effets du second ordre commencent à se manifester à partir des grandes valeurs des interactions quadrupolaires, pour lesquelles l'excitation des transitions multiquanta est trop faible pour les observer. En fait, dans le calcul des profils en prenant en compte l'ensemble de la séquence ainsi que les effets de la rotation (chapitre 8), l'effet du second ordre est de réduire l'efficacité de la séquence par rapport à un calcul ne prenant en compte que le terme du premier ordre $H_Q^{(1)}$.

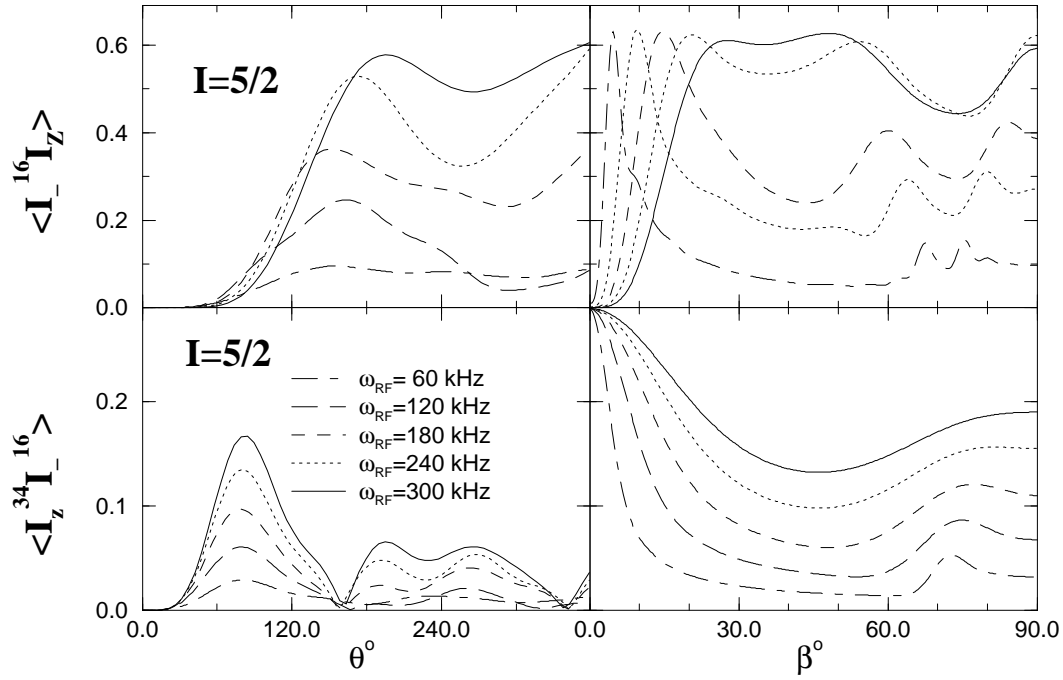


FIG. 4.11 – Pour un spin $I = 5/2$ ($\omega_q = 200$ kHz), efficacité (colonne de gauche) et homogénéité (colonne de droite) de l'excitation de la cohérence quintuple quanta (en haut, $\theta = 170^\circ$) et de son transfert vers la cohérence zéro quantum de la transition centrale (en bas, $\theta = 80^\circ$) pour différentes valeurs du champ radiofréquence. θ est la durée de l'impulsion en degré et β est l'angle décrivant l'orientation du cristallite en degré.

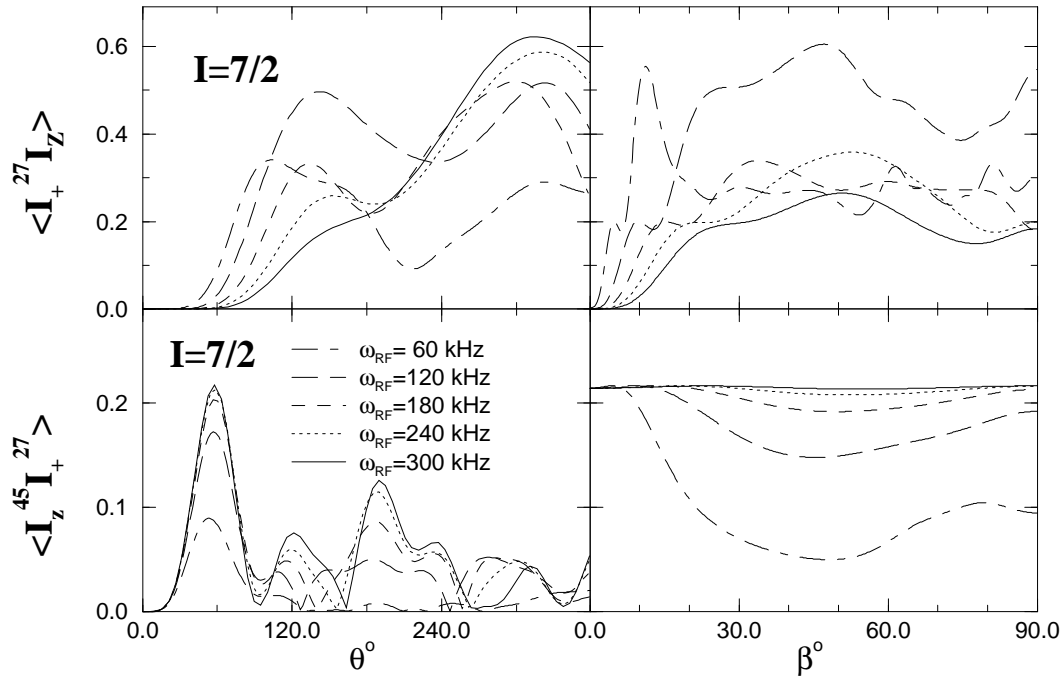


FIG. 4.12 – Pour un spin $I = 7/2$ ($\omega_q = 100$ kHz), efficacité (colonne de gauche) et homogénéité (colonne de droite) de l'excitation de la cohérence quintuple quanta (en haut, $\theta = 120^\circ$) et de son transfert vers la cohérence zéro quantum de la transition centrale (en bas, $\theta = 60^\circ$) pour différentes valeurs du champ radiofréquence. θ est la durée de l'impulsion en degré et β est l'angle décrivant l'orientation du cristallite en degré.

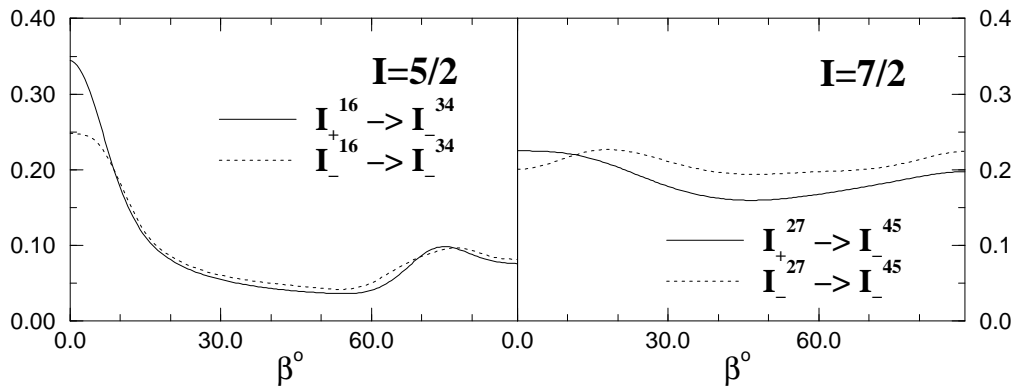


FIG. 4.13 – Comparaison de l'homogénéité du transfert de la cohérence quintuple quanta $I_{\pm}^{(5)Q}$ vers la cohérence $I_{\pm}^{(1)Q}$ pour $\omega_{rf} = 120$ kHz pour une impulsion $\theta = 100^\circ$ (gauche, $I = 5/2$, $\omega_q = 200$ kHz), $\theta = 60^\circ$ (droite, $I = 7/2$, $\omega_q = 100$ kHz).

Un paramètre important est la vitesse de rotation. Les hautes vitesses de rotation tendent à diminuer, à durée d'impulsion fixée, l'excitation de la transition multiquanta comme le montrent les figures 4.14, 4.15 et 4.16. Cependant lorsque le champ radiofréquence est relativement fort ces variations diminuent. La variation avec l'écart à la résonance est très faible et peut donc être négligée dans la plupart des cas. Les profils d'excitation en fonction de l'interaction quadrupolaire ne change pas de forme en fonction de la vitesse de rotation.

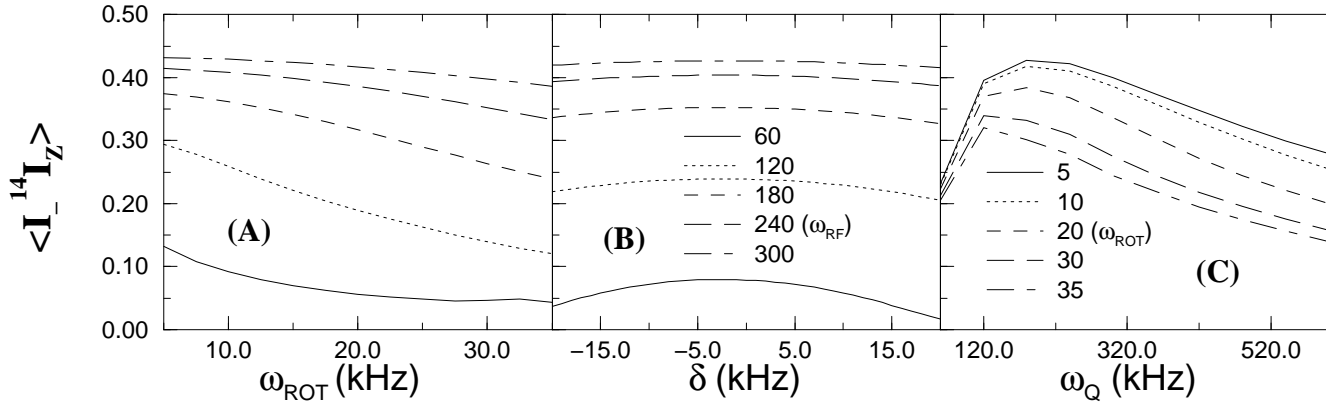


FIG. 4.14 – $I = 3/2$ Variation de l'efficacité de la génération triple quanta en fonction de (A) la vitesse de rotation, (B) l'écart à la résonance et de (C) l'interaction quadrupolaire. Pour (A) et (B), la valeur du champ radiofréquence est indiquée sur la figure (B) et les paramètres sont $\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$, $\theta = 240^\circ$ et $\omega_r = 10$ kHz. Dans (C), les vitesses de rotations sont indiquées sur la figure et le champ radiofréquence est $\omega_{rf} = 160$ kHz.

4.4.4 Quelques résultats expérimentaux.

Afin de valider nos calculs, en plus des résultats qui seront donnés dans les chapitres suivants, nous donnons ici quelques ajustements (figures 4.17 et 4.18). Sur les impulsions courtes, les résultats théoriques sont en bon accord, tandis que sur les impulsions plus longues un écart apparaît. Il peut être attribué aux inhomogénéités du champ radiofréquence dans le rotor.

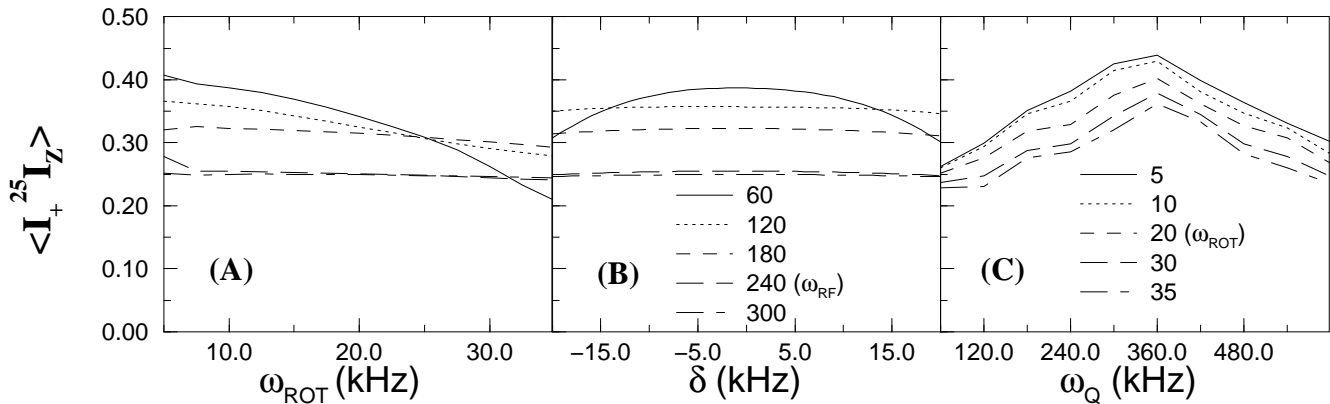


FIG. 4.15 – $I = 5/2$ Variation de l'efficacité de la génération triple quanta en fonction de (A) la vitesse de rotation, (B) l'écart à la résonance et de (C) l'interaction quadrupolaire. Pour (A) et (B), la valeur du champ radiofréquence est indiquée sur la figure (B) et les paramètres sont $\omega_q = 200$ kHz $\eta = 0.0, \theta = 180^\circ$ et $\omega_r = 10$ kHz. Dans (C), les vitesses de rotations sont indiquées sur la figure et le champ radiofréquence est $\omega_{rf} = 120$ kHz.

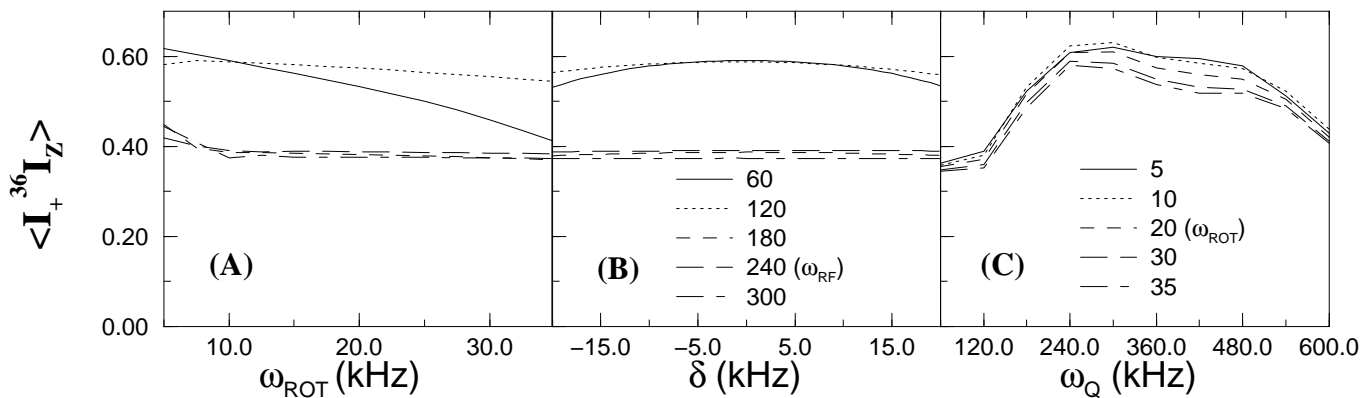


FIG. 4.16 – $I = 7/2$ Variation de l'efficacité de la génération triple quanta en fonction de (A) la vitesse de rotation, (B) l'écart à la résonance et de (C) l'interaction quadrupolaire. Pour (A) et (B), la valeur du champ radiofréquence est indiquée sur la figure (B) et les paramètres sont $\omega_q = 200$ kHz, $\eta = 0.0, \theta = 120^\circ$ et $\omega_r = 10$ kHz. Dans (C), les vitesses de rotations sont indiquées sur la figure et le champ radiofréquence est $\omega_{rf} = 120$ kHz.

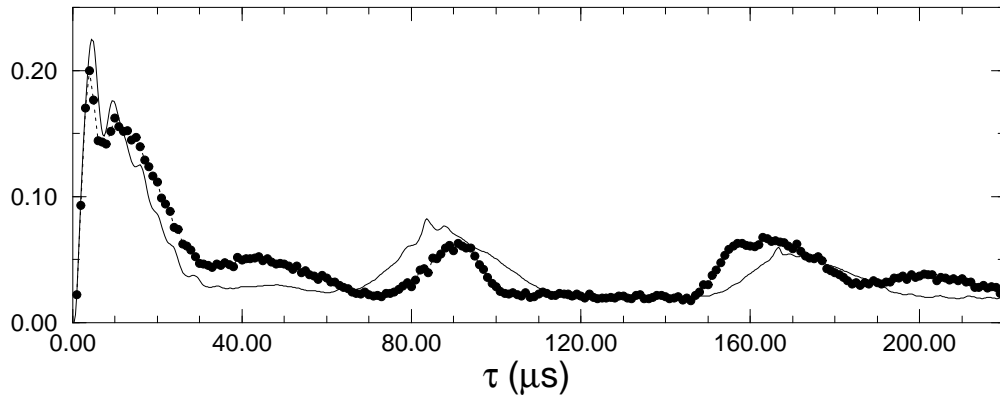


FIG. 4.17 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, efficacité mesurée expérimentalement (cercles noirs) de la génération triple en rotation à l'angle magique à $\omega_r = 12$ kHz. La simulation (ligne continue) a été faite avec $\omega_{rf} = 140$ kHz et $\delta = 3$ kHz.

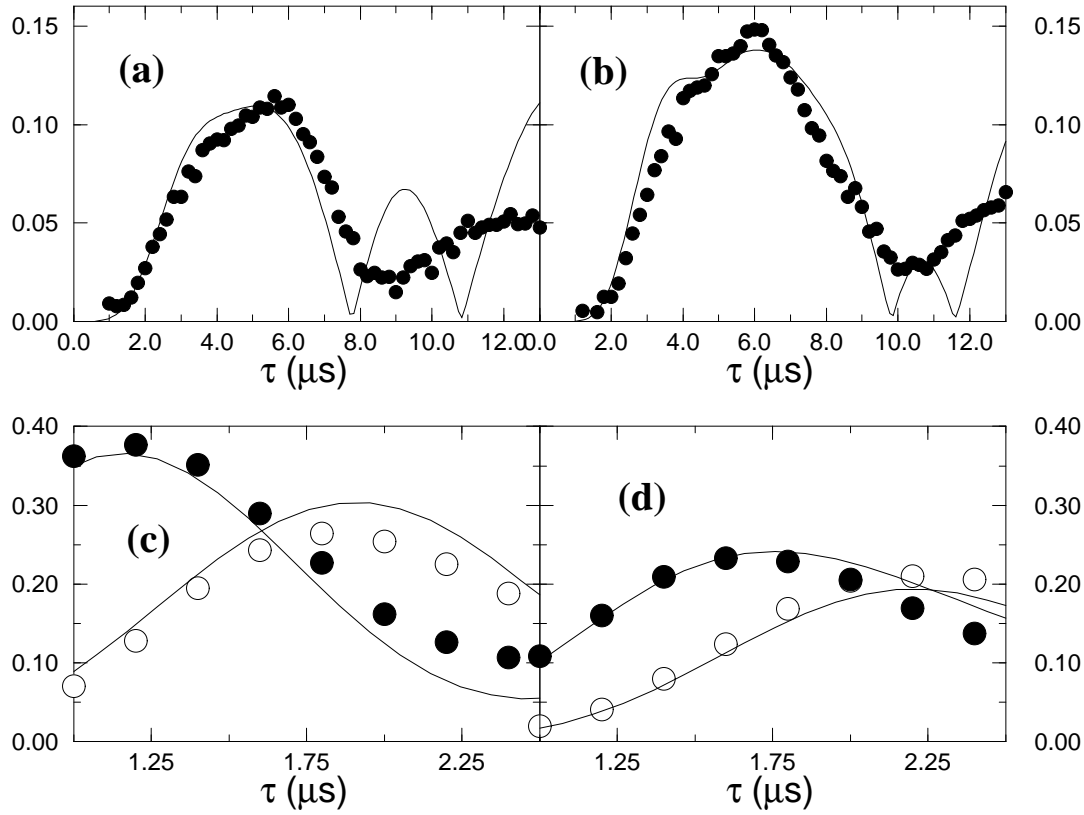


FIG. 4.18 – Pour le noyau ^{55}Mn $I = 5/2$ dans KMnO_4 ($\omega_q = 78.5$ kHz, $\eta = 0.12$, $\omega_r = 10$ kHz), comparaison entre les résultats expérimentaux (cercles noirs et blancs) et les simulations (lignes continues) de (a) excitation de la transition triple quanta ($\omega_{rf} = 95$ kHz), (b) excitation de la transition quintuple quanta ($\omega_{rf} = 145$ kHz), (c) transfert $I_{\pm}^{25} \Rightarrow I_{\pm}^{34}$ ($\omega_{rf} = 95$ kHz) et (d) transfert $I_{\pm}^{16} \Rightarrow I_{\pm}^{34}$ ($\omega_{rf} = 120$ kHz).

4.5 Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre la manipulation des cohérences triple et quintuple quanta par des impulsions de champ radiofréquence sur les spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$. A partir de courbes d'efficacité calculées numériquement, nous en avons déduit les longueurs optimales des impulsions pour chaque type de transfert. L'utilisation de champs radiofréquences suffisamment forts est nécessaire pour obtenir une bonne sensibilité. La bonne homogénéité des processus d'excitation et de reconversion, qui induisent peu de déformations sur les formes de raie permettront une analyse, dans une première approche, relativement simple des données obtenues par spectroscopie multiquanta. En effet, l'extraction des paramètres $\delta_{iso}, \omega_q, \eta$ pourra être faite à partir des formes de raies ou du calcul du centre de gravité. Le point important est cependant la non quantitativité induite par la forte dépendance de chacun des processus en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} . Les profils d'excitations peuvent être alors utiles pour corriger les intensités des raies observées. Pour chacune des expériences présentées dans les chapitres suivants, nous avons préféré régler expérimentalement les durées des impulsions pour chaque échantillon.

Avec les progrès récents dans le développement technique des sondes, des champs radiofréquences de l'ordre de 300 kHz (sur ^{23}Na) sont depuis peu disponibles. De telles intensités devraient permettre de réaliser un gain important sur la sensibilité des expériences et sur les temps d'acquisition. Cependant, pour de tels champs radiofréquences, les impulsions de transferts avec les durées optimales peuvent devenir trop courtes ($\leq 0.7\mu s$) en comparaison des distorsions induites par les temps de montée et de descente dans la sonde. Dans ce cas, un autre type de mécanisme pourrait être intéressant : le transfert de cohérences adiabatique où la durée de l'irradiation est plus longue et fixée par la vitesse de rotation. Ce point fera l'objet du chapitre 7.

Pour conclure, nous évoqueront les voies de recherches actuelles pour l'amélioration des performances des séquences qui s'orientent vers l'utilisation d'impulsions à amplitude variable [143] ou composites [144].

Chapitre 5

La spectroscopie de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique : le MQMAS.

5.1 Introduction.

Nous avons vu au chapitre 3 que la méthode de rotation à l'angle magique ne permet pas d'éliminer la totalité des effets anisotropes induit par l'interaction quadrupolaire au second ordre. Le terme de rang 4 n'est que partiellement réduit par le facteur $P_4(\cos \theta)$. L'obtention d'un spectre haute résolution nécessite l'élimination des deux termes $P_2(\cos \theta)$ et $P_4(\cos \theta)$, condition impossible à réaliser avec une seule orientation car il n'existe pas de zéro communs aux deux polynômes (figure 5.1). Une généralisation de la rotation à l'angle magique est donc nécessaire [1, 2, 3, 145].

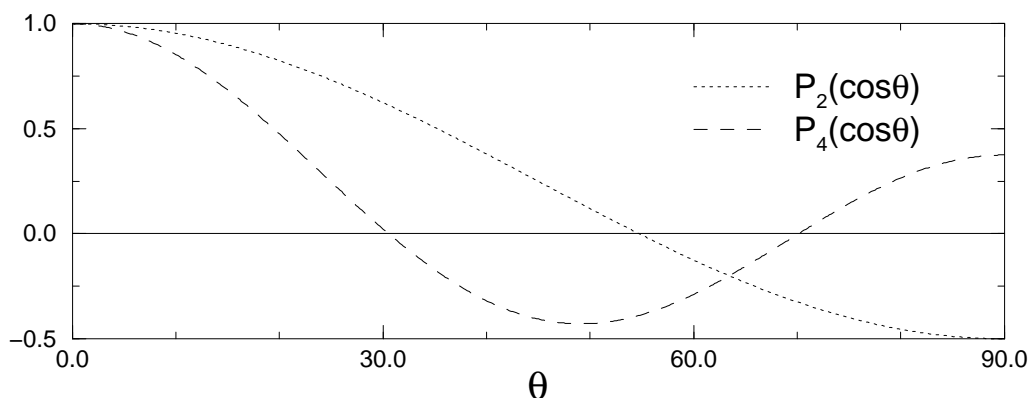


FIG. 5.1 – $P_2(\cos \theta)$ et $P_4(\cos \theta)$.

Décrivons brièvement les deux méthodes proposées il y a une dizaine d'années. La première consiste à étendre la rotation à l'angle magique en une double rotation autour de deux axes θ_1 et θ_2 tels que $P_2(\cos \theta_1) = P_4(\cos \theta_2) = 0$. C'est la méthode de double rotation **DOR** [3, 145] (figure 5.2).

La deuxième méthode, sans doute plus élégante car beaucoup plus riche en information, consiste à combiner deux rotations successives de telle sorte que les effets en P_4 et P_2 se compensent. L'échantillon tourne durant une durée t_1 avec un axe de rotation θ_1 , l'aimantation est ensuite stockée le long de l'axe longitudinal durant le basculement de

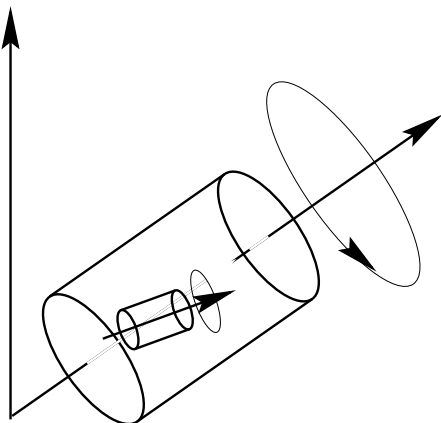


FIG. 5.2 – La méthode DOR combine la rotation d'un rotor externe tournant à l'angle magique ($P_2(\cos \theta_1) = 0$) contenant un rotor interne qui tourne autour de l'angle magique pour les interactions de rang 4 ($P_4(\cos \theta_2) = 0$).

l'orientation vers un angle θ_2 , le signal est alors détecté pendant la rotation autour de cet angle (figure 5.3). C'est la méthode **DAS**, (*Dynamic Angle Spinning*) [1, 2, 146, 82, 147]. Les deux orientations sont choisies de telle sorte que le système

$$\begin{aligned} P_2(\cos \theta_1)t_1 + P_2(\cos \theta_2)t_2 &= 0 \\ P_4(\cos \theta_1)t_1 + P_4(\cos \theta_2)t_2 &= 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

soit soluble pour $t_1, t_2 \geq 0$. La condition sur les deux angles est donc

$$\frac{P_2(\cos \theta_1)}{P_2(\cos \theta_2)} = \frac{P_4(\cos \theta_1)}{P_4(\cos \theta_2)} = -k, \quad k \geq 0. \quad (5.2)$$

Elle est satisfaite pour plusieurs couples d'angles (θ_1, θ_2) [2]. Au temps $t_2 = kt_1$, tous les effets anisotropes de rang 2 et 4 de l'interaction quadrupolaire au second ordre se compensent conduisant à la formation d'un **écho de refocalisation**. Le signal formé par l'ensemble des sommets successifs de l'écho fournit un signal isotrope. En pratique, le spectre isotrope est obtenu après un traitement complet du signal à deux dimensions $s(t_1, t_2)$ qui conduit à un spectre corrélant pour chaque site, la forme de raie anisotrope observée en observation directe en rotation à l'angle θ_2 avec sa position isotrope.

La complexité technique des sondes DAS et DOR en a limité l'usage. Dans le cas du DOR, les sondes commerciales disponibles n'offrent généralement pas une stabilité suffisante pour fournir une double rotation stable sur de longues durées. En outre, les vitesses de rotations sont bien souvent trop faibles et conduisent à des spectres complexes à cause des nombreuses bandes de rotation. La synchronisation de l'acquisition avec la double rotation permet d'éliminer la moitié des bandes de rotation [4], ainsi que certaines séquences d'impulsions [148] qui rendent cependant l'usage du DOR relativement complexe. Dans le cas du DAS, un nombre limité de laboratoires (principalement P.J. Grandinetti, K.T. Mueller et J.W. Zwanziger) sont aujourd'hui capables de fabriquer en standard des sondes performantes et stables, avec un temps de basculement inférieur à une trentaine de millisecondes. La méthode est donc restreinte aux noyaux ayant un temps de relaxation longitudinal T_1 long, à cause des pertes de cohérences durant le temps de stockage. ^{11}B est un noyau bien adapté à la méthode DAS (voir par exemple [149]) tandis que les noyaux à T_1 trop court comme ^{23}Na et ^{27}Al le sont moins. Le

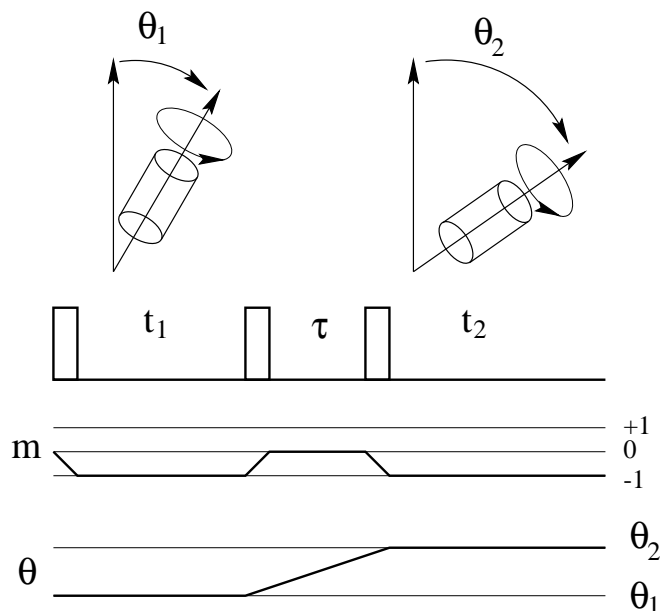


FIG. 5.3 – La séquence DAS. Le signal est stocké pendant une durée τ durant le basculement de l'axe de rotation du rotor de θ_1 à θ_2

facteur le plus limitant est cependant celui lié aux élargissements induits par les interactions dipolaires homonucléaires. Même pendant la courte durée de basculement de l'angle de rotation, les interactions dipolaires homonucléaires ont largement le temps d'agir sur les aimantations longitudinales stockées et d'introduire des déphasages qui se manifestent par un élargissement dans la dimension isotropes. En outre, comme la deuxième rotation ne se fait pas à l'angle magique, la forme de raie anisotrope comporte elle aussi un élargissement dipolaire. Dans le cas du ^{11}B , la méthode utilisée consiste à travailler avec un enrichissement en ^{10}B ($I = 3$) [150, 151]. C'est sans doute pour ^{17}O (avec un enrichissement faible) que les applications du DAS ont été les plus importantes. Ce noyau permet en effet d'obtenir des informations structurales de première importance (voir par exemple [150, 152, 153]).

La méthode de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique, le **MQMAS** (*Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning*), introduite par L. Frydman [5, 154] est une avancée majeure dans la recherche de techniques haute résolution sur les noyaux quadripolaires. Elle s'inspire du DAS en remplaçant la réorientation de l'axe de rotation par un transfert de cohérences entre les différentes transitions du spin quadripolaire, pendant une rotation à l'angle magique. Cette technique ne demandant qu'une sonde MAS, aujourd'hui un standard de la RMN des solides, a connu immédiatement un énorme succès comme le montre le nombre important de publications [142, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 126, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 127]. Par rapport au DOR et au DAS, outre sa simplicité technique, le MQMAS se distingue aussi parce qu'il ne se limite plus à l'exploration de la seule transition centrale mais utilise aussi les transitions multiquanta, offrant ainsi des perspectives intéressantes.

5.2 Principe du MQMAS.

Nous nous plaçons, dans une première approche, dans le cas d'une vitesse de rotation infinie, c'est à dire $\omega_r \gg |H_Q^{(2)}|$. Les bandes de rotation ne sont donc pas prises en considération. Leur analyse requiert une théorie plus évoluée exposée dans le chapitre

8. Les transitions utilisées dans la méthode MQMAS sont les transitions multiquanta symétriques car elles ne subissent pas l'influence de l'interaction quadrupolaire au premier ordre, comme la transition centrale. De plus, nous avons vu au chapitre 4 qu'elles étaient les transitions multiquanta les plus faciles à exciter de manière efficace et homogène.

Soit $\bar{\omega}_{(m/2, -m/2)}$ la partie indépendante de temps de la fréquence de la transition $(m/2 \leftrightarrow -m/2)$ en rotation à l'angle magique. En reprenant les notations du chapitre 2, elle peut s'écrire sous la forme

$$\bar{\omega}_{(m/2, -m/2)} = A_0(m) G_0 + A_2(m) G_2(\Omega) + A_4(m) G_4(\Omega) \quad (5.3)$$

avec

$$\begin{aligned} A_0(m) &= \frac{m}{2} (I(I+1) - \frac{3m^2}{4}) \\ A_2(m) &= \frac{m}{2} (8I(I+1) - \frac{12m^2}{4} - 3) \\ A_4(m) &= \frac{m}{2} (18I(I+1) - \frac{34m^2}{4} - 5) \\ G_{2k}(\Omega) &= \frac{\omega_q^2}{\omega_l} d_{0,0}^{2k}(\theta) \sum_n B_{2n}^{2k}(\eta) D_{2n,0}^{2k}(\Omega) \end{aligned} \quad (5.4)$$

où Ω est l'orientation du cristallite dans le repère du rotor. Cette décomposition permet de séparer les termes de spin $A_k(m)$ des termes dépendant uniquement de l'orientation du cristallite. La rotation à l'angle magique permet d'avoir $G_2(\Omega) = 0$ grâce au terme $d_{0,0}^2(\theta) = P_2(\cos \theta) = 0$. En DOR ou en DAS, le terme résiduel du quatrième ordre est moyenné en manipulant la partie spatiale $G_4(\Omega)$ par une deuxième rotation. L'idée de base du MQMAS est de ne plus utiliser ce terme d'orientation $d_{0,0}^4(\theta) = P_4(\cos \theta)$ mais le terme de spin $A_4(m)$ en faisant **varier m au cours de l'expérience**, de $m = p$ à $m = -1$ (figure 5.4).

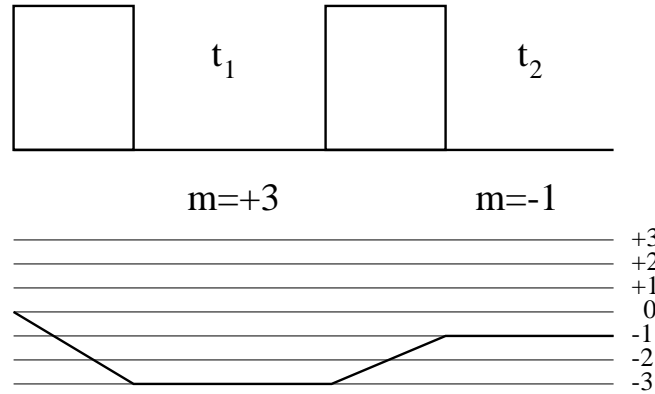


FIG. 5.4 – Le principe de la séquence MQMAS ici pour un spin $I = 3/2$ avec $p = +3$.

En corrélant la transition à $(p)Q$ quanta (évolution t_1) avec la transition centrale (cohérence $(-1)Q$, évolution t_2), la compensation des termes de rang 4 a lieu au temps t_2 tel que

$$A_4(p)t_1 + A_4(-1)t_2 = 0. \quad (5.5)$$

Le signe de p est choisi de telle sorte que $t_1, t_2 \geq 0$ ($A_4(-1)$ est fixé). L'**écho de refocalisation** se forme au temps t_2

$$t_2 = k_m t_1 = \left| \frac{A_4(p)}{A_4(-1)} \right| t_1 \quad (5.6)$$

De même qu'en DAS, le signal formé par les sommets successifs de l'écho fournit un signal isotrope¹. Le spectre isotrope obtenu en MQMAS est différent du spectre isotrope obtenu en DAS ou en DOR car les fréquences isotropes n'ont pas la même expression pour chacune des méthodes [162, 168]. Ces expressions pour le MQMAS seront données plus loin. En pratique, l'ensemble du signal à deux dimensions est traité pour corrélérer la dimension isotrope avec la dimension anisotrope. Le principe du traitement est détaillé à la suite.

Selon la valeur du spin $I = 3/2, 5/2, 7/2$, il existe plusieurs expériences MQMAS théoriquement réalisables, l'ordre p pouvant prendre les valeurs $\pm 3, \pm 5, \pm 7$. Les tables 5.1-5.3 résument, pour chaque spin, les valeurs des constantes $A_4(m)$ ($A_4(-m) = -A_4(m)$) et la table 5.4 les différentes expériences MQMAS possibles. En pratique, pour des raisons de sensibilité discutées au chapitre 4, seules les expériences triple et quintuple quanta sont expérimentalement réalisables à l'heure actuelle.

m	$A_0(m)$	$A_2(m)$	$A_4(m)$
1	3/2	12	27
3	-9/2	0	-21

TAB. 5.1 – Les coefficients $A_4(m)$ pour $I = 3/2$.

m	$A_0(m)$	$A_2(m)$	$A_4(m)$
1	4	32	72
3	3	60	114
5	-25	-20	-150

TAB. 5.2 – Les coefficients $A_4(m)$ pour $I = 5/2$.

m	$A_0(m)$	$A_2(m)$	$A_4(m)$
1	15/2	60	135
3	27/2	144	303
5	-15/2	120	165
7	-147/2	-84	-483

TAB. 5.3 – Les coefficients $A_4(m)$ pour $I = 7/2$.

Pour désigner le parcours des cohérences classées selon leur ordre p

$$p = \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, \quad (5.7)$$

nous parlerons désormais de *chemin de cohérence*. L'évolution complète du système est la superposition de tous les chemins de cohérence excités par la séquence d'impulsions. Pour ne détecter que le chemin qui nous intéresse, doit être utilisé un *cyclage de phase* dont nous rappelons brièvement les principes car ils sont indispensables en spectroscopie multiquanta.

¹C'est à dire que si $s(t_1, t_2)$ est le signal à deux dimensions, le signal isotrope (à une dimension) est $s_{ISO}(t) = s(t, k_M t)$

I	p	k_m
3/2	-3	7/9
5/2	+3	19/12
5/2	-5	25/12
7/2	+3	101/45
7/2	+5	55/45
7/2	-7	161/45

TAB. 5.4 – Les différentes expériences MQMAS.

5.3 Le cyclage de phase.

Supposons qu'une impulsion de phase 0° et de durée τ , représentée par $R_0(\tau)$ réalise le transfert d'une cohérence à p quanta, I_p , vers une cohérence à $q = p + \Delta p$ quanta, I_q . Notons $g_0(\tau)$ l'efficacité de ce transfert définie par la trace

$$g_0(\tau) = \text{Tr} \left\{ I_q^+ R_0(\tau) I_p R_0^+(\tau) \right\}. \quad (5.8)$$

Si l'impulsion est de phase ϕ , les relations

$$e^{-i\phi I_z} R_0(\tau) e^{+i\phi I_z} = R_\phi(\tau), \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} e^{-i\phi I_z} I_p e^{+i\phi I_z} &= e^{+ip\phi} I_p, \\ e^{-i\phi I_z} I_q^+ e^{+i\phi I_z} &= e^{-iq\phi} I_q^+, \end{aligned} \quad (5.10)$$

conduisent à l'expression

$$g_\phi(\tau) = g_0(\tau) e^{-i\Delta p \phi}. \quad (5.11)$$

Le transfert de cohérences avec un saut de Δp quanta est donc codé par la phase $\Delta p \phi$. De manière plus générale, la phase globale ϕ d'un chemin de cohérence

$$\phi = \sum_j \Delta p_j \phi_j \quad (5.12)$$

où la sommation porte sur tous les transferts de cohérence Δp_j induit par chacune des impulsions de la séquence de phase ϕ_j . La cohérence finale étant $I_- e^{-i\phi}$, la détection en quadrature de phase pouvant être représentée, selon les conventions habituelles [177], par l'opérateur $I_+ e^{-i\phi_R}$, le signal enregistré par le spectromètre est alors codé par le facteur de phase global $e^{-i(\phi + \phi_R)}$. En cyclant chacune des phases ϕ_j indépendamment les unes des autres,

$$\phi_j^k = k \frac{2\pi}{N_j}, \quad 0 \leq k \leq N_j - 1 \quad (5.13)$$

et en ajustant la phase de la réception ϕ_R

$$\phi_R = - \sum_j \Delta p_j \phi_j, \quad (5.14)$$

le chemin de cohérence Δp_j^d désiré est sélectionné. Le nombre N_j pour chaque transfert de cohérences est choisi suffisamment grand pour éliminer tous les sauts de cohérences non désirés. En effet, chaque cyclage (5.13) sélectionne tous les transferts du type

$$\Delta p_j = \Delta p_j^d + qN_j, q = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (5.15)$$

Par exemple pour un spin $I = 5/2$, le transfert $\Delta p = +3$ exige au minimum un cyclage sur 9 phases pour exclure jusqu'au saut de cohérence $\Delta p = -5$ inclus

$$(-5), (-4), (-3), (-2), (-1), (0), (+1), (+2), +\mathbf{3}, (+4), (+5) \quad (5.16)$$

En règle générale, le cyclage sur la dernière impulsion n'est pas nécessaire si la réception peut être considérée comme parfaite, c'est à dire si seulement la cohérence I_- est détectée. Pour compenser des défauts du système de détection, on peut utiliser un cyclage supplémentaire de type CYCLOPS [178] dont le principe est de faire tourner la phase de la réception sur les quatre phases ($0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$) sur chaque signal détecté. Les cyclages de phases de chacune des séquences MQMAS sont donnés à la suite. Signalons qu'une autre méthode existe, le TPPI *Time Proportional Phase Increment* [179] où la phase globale de la séquence de reconversion $(p)Q \rightarrow (-1)Q$ est incrémentée pour chaque valeur de t_1 d'une quantité proportionnelle à t_1 . Le codage supplémentaire en phase de la cohérence à p quanta est $\phi = p\delta\phi t_1$ où $\delta\phi$ est l'incrément. La raie de la cohérence à p quanta est alors déplacée dans la dimension multiquanta ω_1 de $\Delta\omega_1 = p\delta\phi$. L'inconvénient de cette approche est qu'il faille prévoir une incrément de t_1 suffisamment petite pour que le spectre dans la première dimension puisse contenir le spectre de la transition p -quanta recherchée.

Pour la suite, nous adopterons la notations suivantes pour les cyclages de phase ²

$$\phi = [N]k_0 k_1 \dots k_{N-1} \Leftrightarrow \phi_j = k_j \frac{2\pi}{N}, \quad 0 \leq j \leq N-1 \quad (5.17)$$

$$\phi = [N]k^n \Leftrightarrow \phi = [N] \overbrace{k k \dots k}^{n \text{ fois}} \quad (5.18)$$

Lorsque le nombre de phases d'une ligne est inférieur au nombre de phases de la plus grande ligne, le motif de la ligne est répété autant de fois qu'il est nécessaire pour la compléter au même nombre.

5.4 Echo-Antiécho.

Pour une meilleure sensibilité [177], un spectre à deux dimensions doit être, si possible, en mode de pure absorption dans les deux dimensions. Pour un spectre à une dimension, la détection en quadrature de phase permet de séparer sans problème les composantes en dispersion et absorption. Dans le cas d'un spectre à deux dimensions, cette distinction dans la première dimension n'est pas possible en utilisant un seul chemin de cohérence. En effet le signal étant le produit de deux nombres complexes, les parties imaginaires et réelles se mélangent. Il faut être capable de les séparer pour chacune des évolutions t_1 et t_2 .

Considérons le signal modèle

$$S_p(t_1, t_2) = e^{i(\omega_a + i\lambda_a)t_1} \times e^{i(\omega_b + i\lambda_b)t_2} \quad (5.19)$$

dont la transformée de Fourier à deux dimensions définie par

$$S_p(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 S_p(t_1, t_2) e^{-i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2 t_2} \quad (5.20)$$

²Notation utilisée sur les spectromètres commerciaux BRUKER

est

$$\begin{aligned}
 S_p(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{i(\omega_1 - \omega_a) + \lambda_a} \times \frac{1}{i(\omega_2 - \omega_b) + \lambda_b} \\
 &= \frac{1}{(a(\omega_1 - \omega_a) + id(\omega_1 - \omega_a))} \\
 &\times \frac{1}{(a(\omega_2 - \omega_b) + id(\omega_2 - \omega_b))}
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

Sa partie réelle est

$$\Re[S_p(\omega_1, \omega_2)] = a(\omega_1 - \omega_a) a(\omega_2 - \omega_b) - d(\omega_1 - \omega_a) d(\omega_2 - \omega_b). \tag{5.22}$$

Elle mélange à la fois des formes de raies en dispersion et en absorption. Un signal complémentaire où le signe de la cohérence évoluant pendant t_1 est inversé est utilisé

$$S_m(t_1, t_2) = e^{-i(\omega_a - i\lambda_a)t_1} \times e^{+i(\omega_b + i\lambda_b)t_2}. \tag{5.23}$$

La partie réelle de sa transformée de Fourier est

$$\Re[S_m(\omega_1, \omega_2)] = a(-\omega_1 - \omega_a) a(\omega_2 - \omega_b) + d(-\omega_1 - \omega_a) d(\omega_2 - \omega_b) \tag{5.24}$$

et la somme $S_p(\omega_1, \omega_2) + S_m(-\omega_1, \omega_2)$ fournit le spectre en pure absorption

$$\Re[S_p(\omega_1, \omega_2) + S_m(-\omega_1, \omega_2)] = 2a(\omega_1 - \omega_a) a(\omega_2 - \omega_b) \tag{5.25}$$

Pour l'expérience MQMAS, les signaux S_p et S_m correspondent aux signaux d'**écho** et d' **antiécho** dont les chemins de cohérence, pour la séquence à deux impulsions, sont respectivement

$$\text{Echo} \quad (+p)Q \rightarrow (-1)Q \tag{5.26}$$

$$\text{Antiécho} \quad (-p)Q \rightarrow (-1)Q \tag{5.27}$$

Le signal d'antiécho correspond à une refocalisation virtuelle pour un temps t_2 négatif. En pratique, seule une partie de ce signal est détectée lorsque $t_1 < T_2$ (T_2 est le temps caractéristique de décroissance du signal de précession libre) comme le montre la figure 5.5. La partie visible de l'antiécho est, en supposant que les deux chemins de cohérence soient d'égale intensité, la partie manquante de l'écho. Les deux signaux permettent de reconstruire un signal d'écho complet dont la transformée de Fourier fournit un spectre en pure absorption (chapitre 3). En pratique, l'antiécho n'est vraiment nécessaire que lorsque l'écho de refocalisation MQMAS décroît très vite avec t_1 , comme dans les matériaux amorphes. Pour les matériaux bien cristallisés où la refocalisation est visible pour des temps t_1 longs, peu de distorsions sont observées. Une représentation schématique des deux signaux à deux dimensions, écho et antiécho que nous noterons désormais $S_E(t_1, t_2)$ et $S_A(t_1, t_2)$, est donnée par la figure 5.6.

Il est possible de s'affranchir de cette contrainte d'enregistrer deux signaux à l'aide de la technique de déplacement d'écho ou *Shifted Echo* [82, 142]. L'écho de refocalisation est déplacé de telle sorte que, pour tous les temps t_1 , un écho complet soit enregistré. La transformée de Fourier en ω_2 ayant une partie imaginaire nulle $d(\omega_2) = 0$ (chapitre 3), le spectre bidimensionnel est en absorption pure.

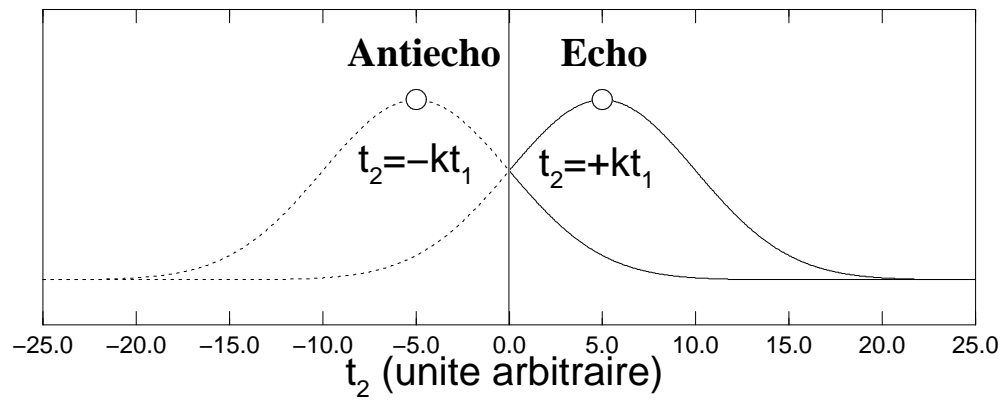


FIG. 5.5 – Echo et Antiecho. Seules les parties $t_2 \geq 0$ sont détectées.

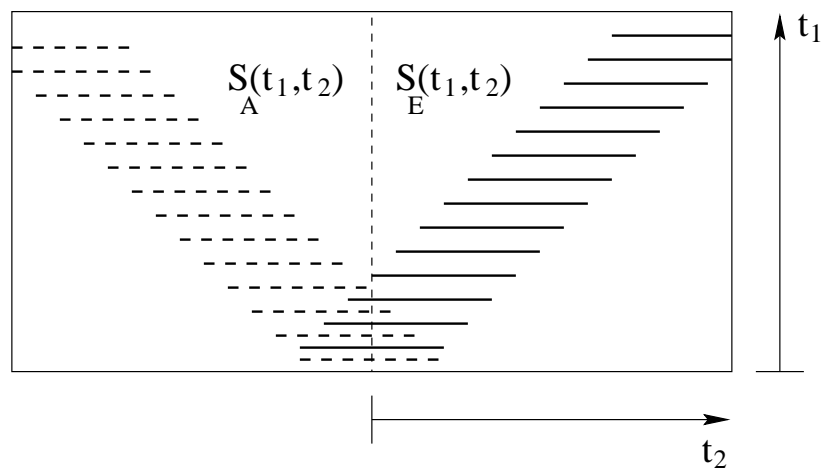


FIG. 5.6 – Représentation schématique des signaux d'écho et d'antiécho à deux dimensions. Seule la partie $t_2 \geq 0$ est détectée.

5.5 Le cyclage de phase hypercomplexe.

Pour réaliser l'expérience MQMAS, les signaux $S_E(t_1, t_2)$ et $S_A(t_1, t_2)$ pourraient être enregistrés consécutivement par deux acquisitions indépendantes. Pour le cyclage de phase, pour un spin I , l'exclusion de la cohérence $-p$ tout en sélectionnant la cohérence $+p$ demande au minimum un cyclage à $N = 2I + 1 + p$ incréments. Une approche plus économique, permettant de réaliser un gain sur le signal, est de détecter successivement les deux superpositions [180, 177, 82, 142]

$$S_X(t_1, t_2) = S_E(t_1, t_2) + S_A(t_1, t_2) \quad (5.28)$$

$$S_Y(t_1, t_2) = iS_E(t_1, t_2) - iS_A(t_1, t_2) \quad (5.29)$$

avec un cyclage de phase à seulement $\text{Max}(2p, 2I + 1 - p)^3$ incréments. Pour le cas du spin $I = 7/2$ et $p = 3$, cela réduit le nombre de phases de 11 à 6 phases, soit un gain de $11/6$ sur le signal⁴. En pratique, le premier cyclage sélectionnant les cohérences $\pm p$ et donnant le signal $S_X(t_1, t_2)$, est globalement incrémenté de $\pi/2|p|$ sans modifier la phase de réception pour la détection de $S_Y(t_1, t_2)$. Les deux signaux sont alors détectés en quadrature d'où les facteurs $\pm i$ de $S_Y(t_1, t_2)$ (5.29). La dénomination de cyclage hypercomplexe vient de ce que le signal à quatre composantes $S_X + jS_Y$ ($j^2 = -1$) peut être considéré comme une généralisation des signaux complexes. Notons que les signaux S_X et S_Y sont modulés en amplitude respectivement en $\cos(\omega_1 t_1)$ et $\sin(\omega_1 t_1)$ tandis que les signaux $S_E(t_1, t_2)$ et $S_A(t_1, t_2)$ sont modulés en phase ($\propto \exp(i\omega_1 t_1)$).

5.6 Les différentes séquences MQMAS.

Il existe à présent une variété assez importante de séquences MQMAS [5, 142, 156, 160, 161, 174] sans compter celles permettant de réaliser différents types d'expériences en incluant par exemple une séquence de polarisation croisée [181, 182, 183] ou de recouplage dipolaire hétéronucléaire [184, 175]. Nous ne décrivons ici que les séquences que nous avons utilisées et que nous illustrerons à la suite à l'aide de plusieurs exemples. Les séquences incluant des transferts adiabatiques [160] seront présentées dans le chapitre 7.

5.6.1 La séquence à deux impulsions.

C'est l'une des premières séquences utilisées [154, 142, 163, 157]. La première impulsion génère la cohérence multiquanta $I_{\pm}^{(p)Q}$ que la deuxième impulsion transfère dans la cohérence $I_{-}^{(1)Q}$ de la transition centrale (table 5.5). L'inconvénient majeur de cette séquence est que l'obtention d'une intensité égale des deux chemins de cohérence demande un ajustement précis de la durée de la deuxième impulsion (figure 5.7 pour $I = 3/2, 5/2$)

$$I = \frac{3}{2} \quad \theta = 90^\circ \quad (5.30)$$

$$I = \frac{5}{2} \quad \theta \approx 55^\circ - 60^\circ \quad (5.31)$$

$$I = \frac{7}{2} \quad \theta \approx 40^\circ \quad (5.32)$$

³ $\text{Max}(2p, 2I + 1 - p) = 2p$ pour $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $p = 3, 5, 7$.

⁴soit $\sqrt{11/6}$ sur le rapport signal sur bruit.

Or cette durée ne correspond pas au maximum de l'efficacité des deux transferts de cohérence. En outre comme nous l'avons déjà vu pour $I \geq 5/2$, l'égalité n'est pas homogène sur l'ensemble des orientations des cristallites. Elle n'est donc applicable qu'aux échantillons bien cristallisés pour lesquels cette inégalité n'induit que des distorsions négligeables lorsque le signal en t_1 est très long.

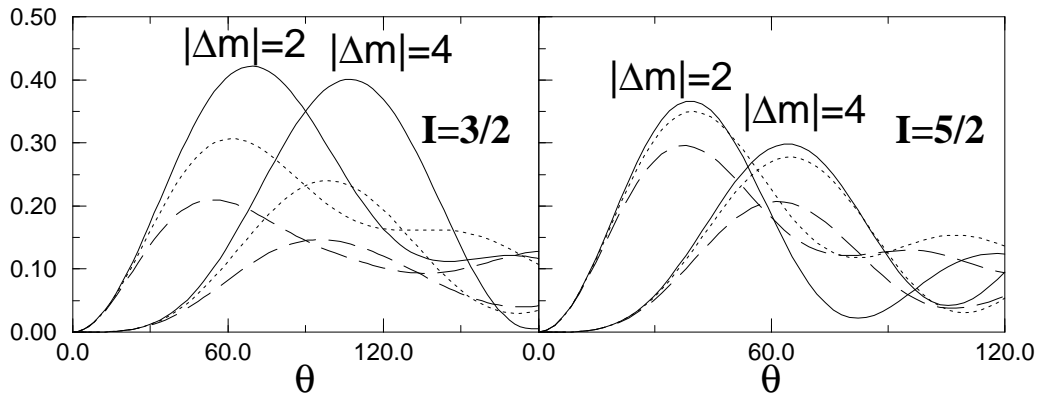


FIG. 5.7 – Variation de l'efficacité des transferts $\Delta m = \pm 2$ et $\Delta m = \pm 4$ en fonction de la durée de l'impulsion θ ($\omega_{rf} = 120$ kHz) pour (lignes continues) $\omega_q = 120$ kHz, (pointillés) $\omega_q = 240$ kHz et (tirets) $\omega_q = 360$ kHz.

La relation pour déterminer les cyclages de phase de chaque chemin de cohérence est

$$\text{sélection } (p)Q \rightarrow (-1)Q \quad : \quad \phi_R = -p\phi_1 + (p+1)\phi_2 \quad (5.33)$$

Le choix de l'écho et de l'antiécho (c'est à dire le signe de p) dépend du spin selon les valeurs indiquées dans la table 5.4. Un cyclage à $2p$ phases sur la première impulsion est suffisant pour les spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ pour éliminer tous les autres transferts jusqu'à $\Delta p = \pm 7$. Si la détection est parfaite, la phase de la seconde impulsion est constante $= 0^\circ$ car inutile.

En pratique, nous avons d'abord utilisé cette séquence et l'avons ensuite abandonnée au profit du filtre Z, décrit plus loin, avec lequel de meilleurs spectres ont été obtenus surtout sur les matériaux amorphes.

5.6.2 Le déplacement d'écho.

C'est une séquence [142] à trois impulsions où le signal multiquanta est stocké pendant une durée fixe dans la cohérence $(+1)Q$, avant d'être transféré, par une impulsion sélective $(\pi)_s$, dans la cohérence $(-1)Q$ (table 5.6). Cette durée de stockage est prise égale à un nombre entier de fois la période de rotation afin d'éviter des déphasages supplémentaires entre les bandes de rotations. Ce point est discuté plus en détail au chapitre suivant. Pour plus de clarté, calculons la phase finale acquise par les termes de rang 4, $\phi_4(t_1, t_2)$ pour l'écho

$$\phi_4(t_1, t_2) = (A_4(p)t_1 + A_4(+1)\tau + A_4(-1)t_2)G_4(\Omega) \quad (5.34)$$

Avec les relations $A_4(p) = -k_m A_4(-1)$ et $A_4(+1) = -A_4(-1)$, on obtient

$$\phi_4(t_1, t_2) = (-k_m t_1 - \tau + t_2)A_4(-1)G_4(\Omega) \quad (5.35)$$

Séquence	Chemin de cohérence	Cyclage de phase
Triple quanta - 2 impulsions		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2=0^\circ}$	$(\pm 3)Q[t_1] - (-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [12] 0 2 4 6 8 10$ $\phi_1^Y = [12] 1 3 5 7 9 11$ $\phi_R = [4] 0 2 0 2 0 2$
Quintuple quanta - 2 impulsions		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2=0^\circ}$	$(\pm 5)Q[t_1] - (-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [20] 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18$ $\phi_1^Y = [20] 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19$ $\phi_R = [4] 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2$

TAB. 5.5 – La séquence MQMAS à deux impulsions.

L'écho de refocalisation se forme donc au temps $t_2 = k_m t_1 + \tau$. De même l'antiécho se forme à $t_2 = -k_m t_1 + \tau$. Il peut être détecté entièrement si τ est pris tel que $\tau \geq k_m t_1 + T_2$. Généralement, l'écho est suffisant pour obtenir le spectre MQMAS. Cependant, en choisissant τ suffisamment grand ($\geq T_E$, temps de décroissance de l'écho dans la dimension t_1) pour permettre l'enregistrement de tout l'antiécho. On peut alors obtenir gain en signal lié à la méthode hypercomplexe à la condition que la décroissance du signal jusqu'à la refocalisation $\exp(-2\lambda\tau)$ soit plus petite que ce gain.

L'enregistrement d'un écho complet et l'utilisation d'un seul chemin de cohérence permet d'éviter les distorsions dues aux transferts inégaux. Cela reste un avantage à condition que le stockage intermédiaire n'entraîne pas une perte trop importante de signal.

La relation pour déterminer les cyclages de phase est

$$\text{sélection } (p)Q \rightarrow (+1)Q \rightarrow (-1)Q \quad : \quad \phi_R = -p\phi_1 + (p-1)\phi_2 + 2\phi_3 \quad (5.36)$$

Le choix de l'écho et de l'antiécho dépend du spin selon les valeurs indiquées dans la table 5.4. Pour les mêmes raisons que pour la séquence à deux impulsions, le cyclage à $2p$ phases sur la première impulsion est suffisant pour les spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$. La phase de la deuxième impulsion est constante $= 0^\circ$, la sélection du chemin de cohérence se faisant sur la troisième impulsion. Le cyclage de cette dernière sur 8 phases, sélectionnant le saut de cohérence $\Delta p = -2$, ne permet pas d'éliminer le saut $\Delta p = +6$, c'est à dire le transfert $(-7)Q \Rightarrow (-1)Q$. Cependant, l'efficacité de ce transfert est complètement négligeable pour une impulsion sélective utilisant un faible champ radio-fréquence comme le montre la figure 5.8.

5.6.3 Le filtre Z : la symétrisation des chemins de cohérence.

C'est une séquence [161] à trois impulsions où le signal multiquanta, comme dans la méthode DAS, est stocké dans la cohérence zéro quanta de la transition centrale avant son transfert dans la cohérence $(-1)Q$ par une impulsion sélective $(\pi/2)_s$ (table 5.7). Aucune évolution n'ayant lieu pendant cette durée τ , l'écho et l'antiécho se forment donc dans les mêmes conditions que pour la séquence à deux impulsions, c'est à dire au

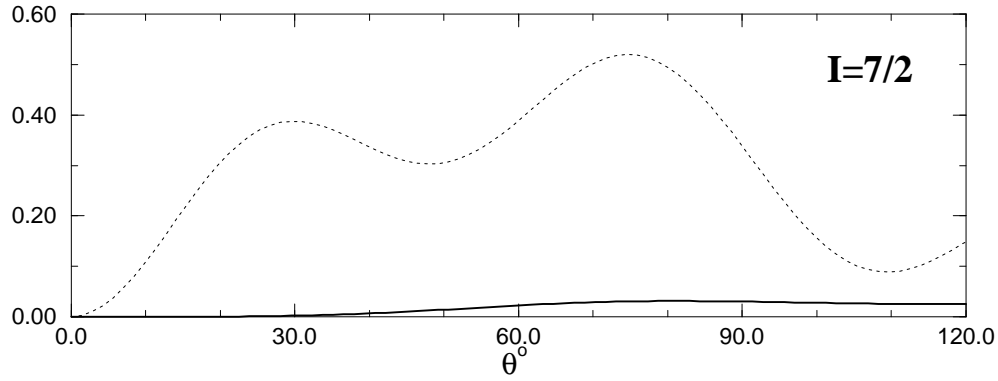


FIG. 5.8 – Comparaison de l'efficacité des transferts de cohérence (ligne continue) $I_-^{(7)Q} \Rightarrow I_-^{(1)Q}$ et (pointillés) $I_+^{(1)Q} \Rightarrow I_-^{(1)Q}$ avec $\omega_q = 100$ kHz et $\omega_{rf} = 40$ kHz.

Séquence	Chemin de cohérence	Cyclage de phase
Triple quanta - Echo déplacé		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2=0^\circ}$ $-(\pi)_{\phi_3}^s$	$(\pm 3)Q[t_1] - (+1)Q[nT_R]$ $-(-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [12] 0\ 2\ 4\ 6\ 8\ 10$ $\phi_1^Y = [12] 1\ 3\ 5\ 7\ 9\ 11$ $\phi_3 = [8] 0^6\ 1^6\ 2^6\ 3^6\ 4^6\ 5^6\ 6^6\ 7^6$ $\phi_R = [4] (0\ 2)^3 (1\ 3)^3 (2\ 0)^3 (3\ 1)^3$
Quintuple quanta - Echo déplacé		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2=0^\circ}$ $-(\pi)_{\phi_3}^s$	$(\pm 5)Q[t_1] - (+1)Q[nT_R]$ $-(-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [20] 0\ 2\ 4\ 6\ 8\ 10\ 12\ 14\ 16\ 18$ $\phi_1^Y = [20] 1\ 3\ 5\ 7\ 9\ 11\ 13\ 15\ 17\ 19$ $\phi_3 = [8] 0^{10}\ 1^{10}\ 2^{10}\ 3^{10}\ 4^{10}\ 5^{10}\ 6^{10}\ 7^{10}$ $\phi_R = [4] (0\ 2)^5 (1\ 3)^5 (2\ 0)^5 (3\ 1)^5$

TAB. 5.6 – La séquence MQMAS d'écho déplacé.

temps $t_2 = k_m t_1$. Les chemins de cohérence étant symétriques, il n'y plus de problème d'ajustement de durée d'impulsions, si ce n'est pour obtenir le meilleur signal.

La relation pour déterminer les cyclages de phases est

$$\text{sélection } (p)Q \rightarrow (0)Q \rightarrow (-1)Q \quad : \quad \phi_R = -p\phi_1 + p\phi_2 - \phi_3 \quad (5.37)$$

Le choix de l'écho et de l'antiécho dépend du spin selon les valeurs indiquées dans la table 5.4. Le cyclage à $2p$ phases sur la première et deuxième impulsion est suffisant pour les spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$. La phase de la troisième impulsion est constante $= 0^\circ$. Ce cyclage de phase ne permet pas d'exclure les chemins de cohérence $(\pm p)Q[t_1] - (\mp p)Q[\tau] - (-1)Q[t_2]$ dont l'intensité est cependant négligeable compte tenu de la durée courte de la deuxième impulsion. Un calcul d'efficacité représenté à la figure 5.9 montre que seule une impulsion relativement longue permet de réaliser ce transfert qui n'est donc pas pris en considération. En outre, la technique d'apodisation sélective sur l'écho se formant à $t_2 = k_m t_1$ décrite à la suite permet de minimiser une possible contribution.

Séquence	Chemin de cohérence	Cyclage de phase
Triple quanta - Filtre Z		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2}$ $-(\frac{\pi}{2})^s_{\phi_3=0^\circ}$	$(\pm 3)Q[t_1] - (0)Q[nT_R]$ $- (-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [12] 0 2 4 6 8 10$ $\phi_1^Y = [12] 1 3 5 7 9 11$ $\phi_2 = [12] 0^6 2^6 4^6 6^6 8^6 10^6$ $\phi_R = [4] (0 2)^3 (2 0)^3$
Quintuple quanta - Filtre Z		
$(\beta_1)_{\phi_1} - (\beta_2)_{\phi_2}$ $-(\frac{\pi}{2})^s_{\phi_3=0^\circ}$	$(\pm 5)Q[t_1] - (0)Q[nT_R]$ $- (-1)Q[t_2]$	$\phi_1^X = [20] 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18$ $\phi_1^Y = [20] 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19$ $\phi_2 = [20] 0^{10} 1^{10} 2^{10} 3^{10} \dots 12^{10} 14^{10} 16^{10} 18^{10}$ $\phi_R = [4] (0 2)^5 (2 0)^5$

TAB. 5.7 – La séquence MQMAS avec filtre Z.

5.7 Le traitement des spectres MQMAS.

Nous décrivons en détail les étapes du traitement d'un signal MQMAS en mode hypercomplexe pour obtenir un spectre en absorption pure. L'ensemble des procédures ont été implantées dans un programme de traitement écrit en C ⁵ pour le traitement de spectres MQMAS 2D. Tous les spectres à une ou deux dimensions ont été traités par ce logiciel.

Nous disposons au départ d'un fichier contenant le spectre sous forme hypercomplexe enregistré avec les cyclages de phases qui ont été indiqués

$$S_H(t_1, t_2) = \begin{pmatrix} S_X(t_1, t_2) \\ S_Y(t_1, t_2) \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

⁵Les logiciels commerciaux ne disposaient pas (et ne disposent toujours pas) des outils de traitement nécessaires (shear transformation, apodisation écho et Antiecho) au moment des premières publications sur le MQMAS. Nous avons alors réalisé notre propre logiciel de traitement à une et deux dimensions.

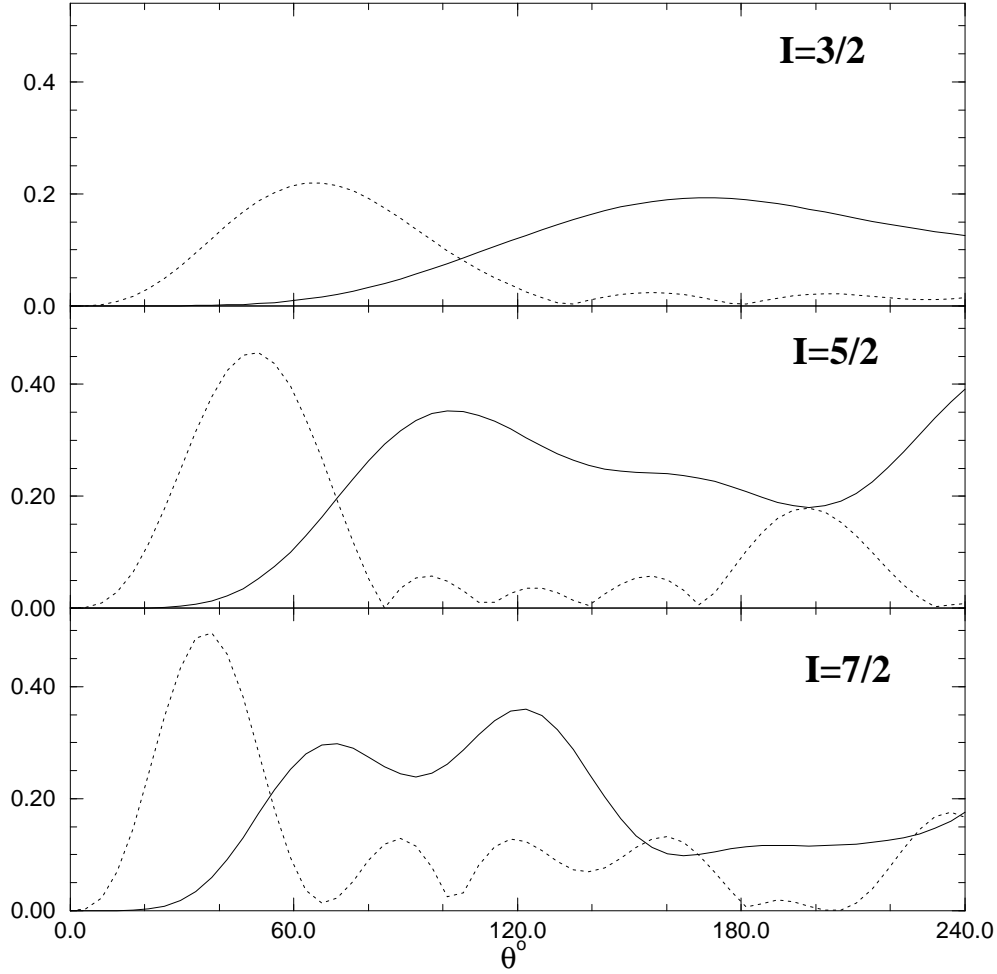


FIG. 5.9 – Comparaison de l'efficacité du transfert (ligne continue) $I_-^{(3)Q} \Rightarrow I_+^{(3)Q}$ et (pointillé) $I_-^{(3)Q} \Rightarrow I_z^{(1)Q}$ pour les spins $I = 3/2$ ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0$), $I = 5/2$ ($\omega_q = 200$ kHz, $\eta = 0$) et $I = 7/2$ ($\omega_q = 100$ kHz, $\eta = 0$) en fonction de la durée de l'impulsion θ ($\omega_{rf} = 120$ kHz), en rotation à l'angle magique $\omega_r = 10$ kHz. Les courbes sont normalisées pour la comparaison par la relation $\text{Tr}\{AB\} / \sqrt{\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle}$.

Chaque étape sera illustrée par un spectre MQMAS de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ réalisé avec la séquence filtre Z dans les conditions suivantes : $\omega_r = 10$ kHz, ($\omega_{rf} = 160$ kHz) $p_1 = 4\mu\text{s}$, $p_2 = 1.4\mu\text{s}$, et ($\omega_{rf} = 40$ kHz) $p_3 = 3\mu\text{s}$. L'irradiation est au centre du spectre MAS.

5.7.1 Formation de l'écho, de l'antiécho et apodisation.

En fonction du spin et de la valeur de p (l'ordre de la cohérence multiquanta), on forme l'écho et l'antiécho $S_E(t_1, t_2)$ et $S_A(t_1, t_2)$ selon les relations suivantes

Si $p \geq 0$

$$S_E(t_1, t_2) = S_X(t_1, t_2) + iS_Y(t_1, t_2) \quad (5.39)$$

$$S_A(t_1, t_2) = S_X(t_1, t_2) - iS_Y(t_1, t_2). \quad (5.40)$$

Si $p \leq 0$

$$S_E(t_1, t_2) = S_X(t_1, t_2) - iS_Y(t_1, t_2) \quad (5.41)$$

$$S_A(t_1, t_2) = S_X(t_1, t_2) + iS_Y(t_1, t_2). \quad (5.42)$$

Au préalable quelques points initiaux auront été supprimés pour éliminer le signal dû à l'oscillation électroacoustique de la sonde. Les signaux sont ensuite apodisés par une gaussienne qui suit l'écho ou l'antiécho.

$$\tilde{S}_E(t_1, t_2) = S_E(t_1, t_2) \times \exp\left(-\frac{(t_2 - k_m t_1)^2}{2\sigma}\right) \quad (5.43)$$

$$\tilde{S}_A(t_1, t_2) = S_A(t_1, t_2) \times \exp\left(-\frac{(t_2 + k_m t_1)^2}{2\sigma}\right) \quad (5.44)$$

Le choix d'une telle fenêtre permet de minimiser les contributions d'autres refocalisations provenant de chemins de cohérences parasites. Éventuellement, une apodisation supplémentaire uniquement dans la dimension t_1 peut être ajoutée. La figure 5.10 représente les signaux $S_E(t_1, t_2)$ et $S_A(t_1, t_2)$ après apodisation.

5.7.2 Les transformées de Fourier.

La transformée de Fourier dans la dimension t_2 donne

$$\tilde{S}_E(t_1, \omega_2) = \int_0^\infty \tilde{S}_E(t_1, t_2) e^{-i\omega_2 t_2} dt_2 \quad (5.45)$$

$$\tilde{S}_A(t_1, \omega_2) = \int_0^\infty \tilde{S}_A(t_1, t_2) e^{-i\omega_2 t_2} dt_2 \quad (5.46)$$

Comme le signal $t_1 = 0$ ne comporte aucune modulation induite par l'évolution multiquanta t_1 , il est possible d'ajuster les corrections de phase ϕ_E et ϕ_A de l'écho et de l'antiécho sur les deux spectres $\tilde{S}_E(0, \omega_2)$ et $\tilde{S}_A(0, \omega_2)$. Elles sont ensuite appliquées sur tous les spectres

$$\begin{aligned} \tilde{S}_E(t_1, \omega_2) &\Rightarrow \tilde{S}_E(t_1, \omega_2) \times e^{-i\phi_E} \\ \tilde{S}_A(t_1, \omega_2) &\Rightarrow \tilde{S}_A(t_1, \omega_2) \times e^{-i\phi_A} \end{aligned} \quad (5.47)$$

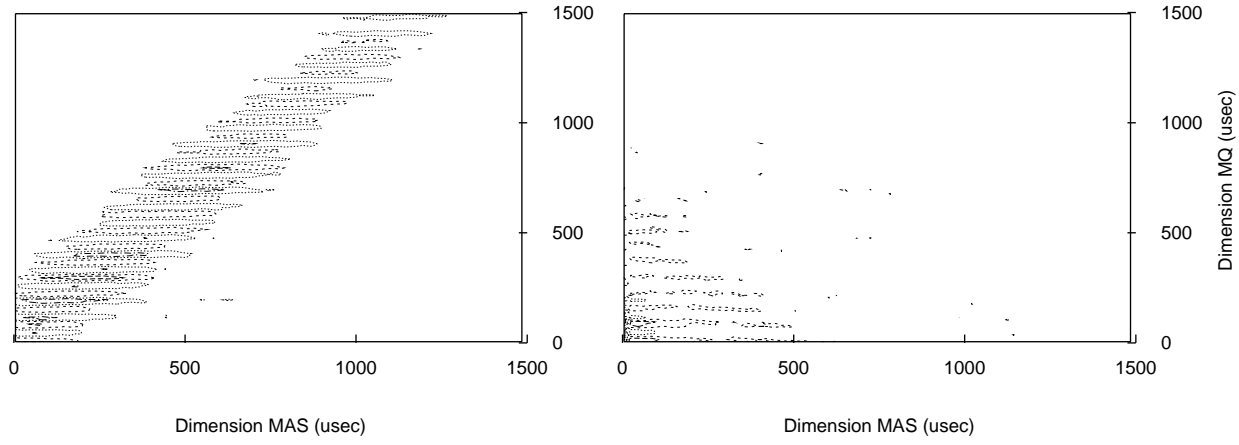


FIG. 5.10 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, le signal d'écho $S_E(t_1, t_2)$ (gauche) et d'antiécho (droite) $S_A(t_1, t_2)$. Le signal $S_A(t_1, -t_2)$ complète le signal $S_E(t_1, t_2)$ dans le demi-plan $t_2 \leq 0$. Les lignes de contours sont dessinées à des niveaux arbitraires pour simplement visualiser la progression de l'écho.

Une correction du premier ordre peut aussi être ajoutée pour prendre en compte la perte de points initiaux dans la dimension t_2 . Dans ce cas, si τ_d est le temps perdu estimé, alors le terme $\exp(-i\omega_2\tau_d)$ est ajouté aux équations (5.47). Dans le cas de l'écho déplacé, cette correction de phase est obligatoire pour prendre en compte le déplacement τ de l'écho. Les spectres $\tilde{S}_E(t_1, \omega_2)$ et $\tilde{S}_A(t_1, \omega_2)$ sont représentés à la figure 5.11 où la modulation en t_1 apparaît assez clairement.

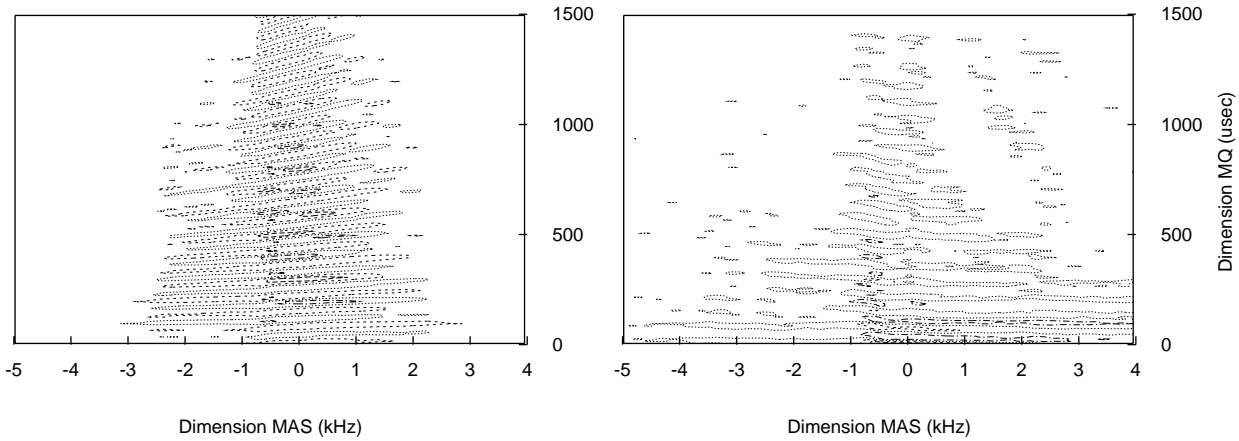


FIG. 5.11 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, les spectres $\tilde{S}_E(t_1, \omega_2)$ (gauche) et $\tilde{S}_A(t_1, \omega_2)$ (droite). Les lignes de contour sont dessinées à partir de 20% jusqu'à 80% du maximum.

Une transformation supplémentaire que nous discutons plus en détail à la suite peut être réalisée à cet étape du traitement : la **transformation de cisaillement** ou *shear transformation* [177, 82, 142].

La seconde étape est la transformée de Fourier dans la dimension t_1 qui conduit aux spectres d'écho et d'antiécho

$$\tilde{S}_E(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \tilde{S}_E(t_1, \omega_2) e^{-i\omega_1 t_1} dt_1 \quad (5.48)$$

$$\tilde{S}_A(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \tilde{S}_A(t_1, \omega_2) e^{-i\omega_1 t_1} dt_1 \quad (5.49)$$

$$(5.50)$$

Ils sont ensuite combinés pour donner le spectre MQMAS final (figures 5.12 et 5.13) dont la partie réelle est en mode d'absorption pure.

$$S(\omega_1, \omega_2) = \tilde{S}_E(\omega_1, \omega_2) + \tilde{S}_A(-\omega_1, \omega_2). \quad (5.51)$$

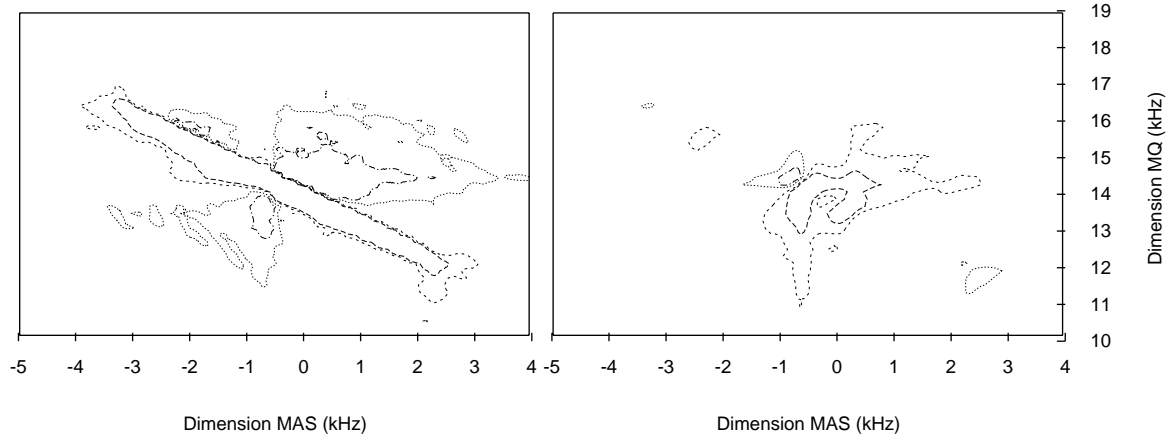


FIG. 5.12 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, les spectres $\tilde{S}_E(\omega_1, \omega_2)$ (gauche) et $\tilde{S}_A(-\omega_1, \omega_2)$ (droite). Les lignes de contour sont dessinées à des faibles niveaux (identiques en valeur absolue pour les deux figures) pour visualiser les effets des composantes dispersives pour les deux spectres donnant la structure d'ailes de papillons.

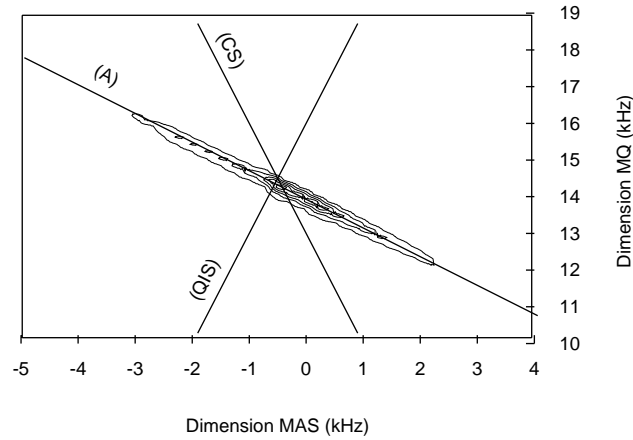


FIG. 5.13 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, spectre MQMAS $S(\omega_1, \omega_2)$. Les lignes de contour sont dessinées à partir de 17% jusqu'à 85% du maximum par pas de 17 %. La signification des directions (A),(CS) et (QIS) est donnée dans le texte (partie 5.7.3).

5.7.3 Lecture du spectre MQMAS.

Le spectre MQMAS de chaque site consiste en une raie alignée le long de la direction définie par la droite $\omega_1 = -k_m \omega_2$ (Axe (A) sur la figure 5.13), qui n'est que l'expres-

sion, dans le domaine fréquentiel, de la refocalisation de l'interaction quadrupolaire $H_Q^{(2)}$ au temps $t_2 = k_m t_1$. Le signe négatif vient de ce que $A_4(p)$ et $A_4(-1)$ sont de signes opposés. Usuellement, la dimension ω_2 est nommée dimension MAS. Pour un champ radiofréquence suffisamment grand, le filtrage par les impulsions pour exciter et transférer la cohérence triple quanta n'altère généralement que peu les formes de raies (mais pas l'intensité globale de la raie cf. chapitre 4). Le centre de gravité de chaque raie est alors, avec une bonne approximation, celui d'un spectre obtenu avec des conditions d'excitation idéales ($\delta_{mas} = \delta_{(-1)Q}$)

$$\delta_{mas} = \delta_{iso} - \frac{3}{10} \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (5.52)$$

$$\delta_{(p)Q} = -p\delta_{iso} + \frac{3p}{10} \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \left(I(I+1) - \frac{3p^2}{4} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (5.53)$$

A l'aide de ces deux coordonnées, il est facile de déterminer le déplacement chimique isotrope δ_{iso} et le produit $\omega_Q^2(1 + \frac{\eta^2}{3})$ sans avoir à utiliser la forme de la raie. Cette méthode peut être utile pour des interactions quadrupolaires faibles, lorsque la forme de la raie n'a pas de singularités bien marquées.

Pour une interaction quadrupolaire identique, deux sites de déplacements chimiques isotropes différents vont se positionner le long de la direction (CS) (*Chemical Shift*) représentée sur la figure 5.13 et 5.14 et d'équation

$$\text{Direction (CS)} \quad : \quad \omega_1 = -p\omega_2. \quad (5.54)$$

De même, pour des déplacements chimiques isotropes identiques, le centre de gravité de chaque raie va se positionner le long de la direction (QIS) (*Quadrupolar Induced Shift*) dont l'équation est, à partir des relation (5.52) et (5.53)

$$\text{Direction (QIS)} \quad : \quad \omega_1 = -p \frac{(I(I+1) - \frac{3p^2}{4})}{(I(I+1) - \frac{3}{4})} \omega_2. \quad (5.55)$$

Ces deux directions sont surtout utiles pour l'analyse des spectres de matériaux amorphes étudiés au chapitre 9.

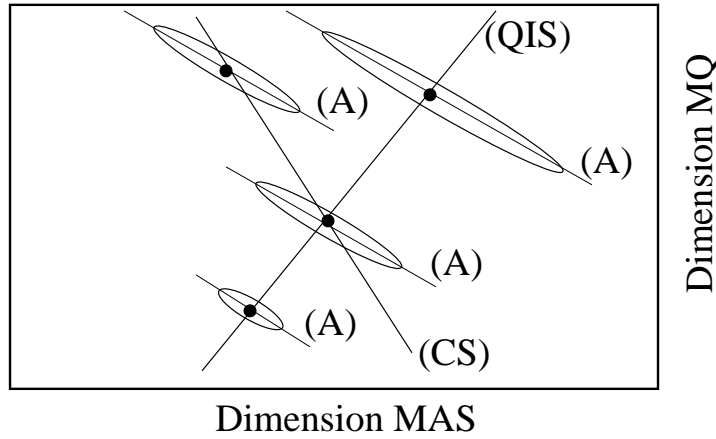


FIG. 5.14 – Représentation schématique de la disposition des raies dans un spectre MQMAS.

5.7.4 La transformation de cisaillement.

Lorsque le spectre contient plusieurs sites, la lecture des formes de raies est difficile à réaliser numériquement car il faut extraire des tranches du spectre le long d'un axe diagonal. En outre, la projection en biais nécessaire au calcul du spectre isotrope n'est pas facile à calculer. En somme, la représentation du spectre MQMAS $S(\omega_{mas}, \omega_{mq})$ n'est pas une représentation commode. Il est beaucoup plus pratique de travailler, comme en DAS, avec une représentation corrélant la dimension MAS avec une dimension isotrope. Cette représentation s'obtient à l'aide d'une transformation de cisaillement ou *shear transformation* [177, 82, 142] déjà évoquée auparavant.

Cette transformation revient à redéfinir l'origine des temps, dans la seconde dimension, au sommet de l'écho (figure 5.15) en posant

$$\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + k_m)t_1 \\ t_2 - k_m t_1 \end{pmatrix} \quad (5.56)$$

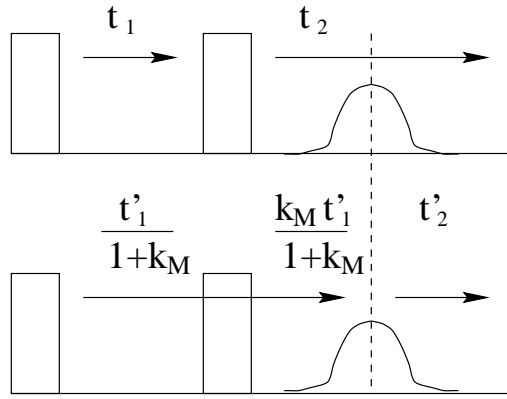


FIG. 5.15 – La transformation de cisaillement réalise le passage de $(t_1, t_2) \Rightarrow (t'_1, t'_2)$

La phase du signal MQMAS $\phi(t_1, t_2)$ devient alors $\phi(t'_1, t'_2)$

$$\phi(t_1, t_2) = \left(A_4(-1)G_4(\Omega) + \delta_{(-1)Q} \right) t_2 + \left(A_4(p)G_4(\Omega) + \delta_{(p)Q} \right) t_1 \quad (5.57)$$

$$\phi(t'_1, t'_2) = \left(A_4(-1)G_4(\Omega) + \delta_{(-1)Q} \right) t'_2 + \frac{\delta_{(p)Q} + k_m \delta_{(-1)Q}}{1 + k_m} t'_1 \quad (5.58)$$

La première dimension t'_1 , qui est donc une évolution mixte, ne contient plus qu'une information isotrope (plus de termes en $G_4(\Omega)$). La position δ_{iso} dans cette dimension isotrope est

$$\delta_{iso} = \frac{\delta_{(p)Q} + k_m \delta_{(-1)Q}}{1 + k_m} \quad (5.59)$$

Le figure 5.16 montre, dans une représentation schématique, l'effet de la transformation de cisaillement sur un spectre à deux dimensions. D'après la relation (5.58), la fréquence dans la dimension isotrope ω_{iso} est liée aux fréquences de la dimension MAS ω_{mas} ($=\omega_2$) et de la dimension multiquanta ω_{mq} ($=\omega_1$) par la relation

$$\omega_{iso} = \frac{\omega_{mq} + k_m \omega_{mas}}{1 + k_m} \quad (5.60)$$

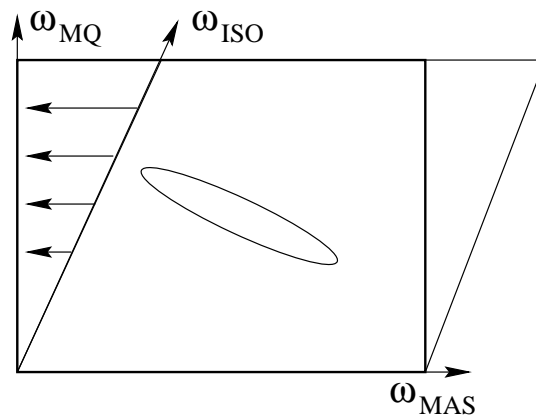


FIG. 5.16 – Dans une représentation à deux dimension, le passage des axes $(\omega_{mq}, \omega_{mas})$ aux axes $(\omega_{iso}, \omega_{mas})$ se fait par une transformation de cisaillement symbolisée ici par les flèches.

En pratique pour le traitement, la correction de phase du premier ordre est appliquée après la transformée de Fourier en ω_2 (5.47)

$$\tilde{S}_E(t_1, \omega_2) \Rightarrow \tilde{S}_E(t_1, \omega_2) \times e^{+ik_m \omega_2 t_1}, \quad (5.61)$$

$$\tilde{S}_A(t_1, \omega_2) \Rightarrow \tilde{S}_A(t_1, \omega_2) \times e^{-ik_m \omega_2 t_1}. \quad (5.62)$$

Les équations (5.56), (5.58) et (5.59) peuvent être obtenues par une approche beaucoup plus formelle basée sur les transformations similaires [177] ⁶

$$S(\vec{t}') = S(A\vec{t}) \Leftrightarrow S(\vec{\omega}') = \frac{1}{\det(A)} S(\vec{\omega} A^{-1}). \quad (5.63)$$

où

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2). \quad (5.64)$$

L'effet de la transformation de cisaillement sur $\tilde{S}_E(t_1, \omega_2)$ et sur le spectre final $S(\omega_1, \omega_2)$ est représenté aux figures 5.17 et 5.18. Un redressement des oscillations de $\tilde{S}_E(t_1, \omega_2)$ le long de l'axe t'_1 est observé. C'est le signe d'une évolution isotrope puisque l'évolution en t'_1 ne dépend plus de ω_2 . La lecture et le dépouillement du spectre sont beaucoup plus aisées, notamment le spectre isotrope s'obtient comme une simple projection. Dans la seconde dimension (MAS), le spectre reste inchangé et la position de chaque site dans la dimension isotrope est donnée par la relation (5.59)

La table 5.8 résume, pour l'ensemble des expériences MQMAS, les positions des centres de gravité des spectres dans chacune des dimensions $\delta_{mas}, \delta_{mq}$ et δ_{iso} en fonction du déplacement chimique isotrope δ_{iso} et de la constante quadrupolaire $A_Q = \omega_q^2 / \omega_l (1 + \eta^2/3)$.

Pour comparer les différentes méthodes possibles par exemple entre le 3Q et le 5Q, il est intéressant de remettre à la même échelle par rapport au déplacement chimique isotrope δ_{iso} , c'est dire, remplacer l'expression du type

$$\omega_{iso} = a\delta_{iso} + bA_Q \quad (5.65)$$

⁶La transformation de cisaillement est mathématiquement une transformation similaire.

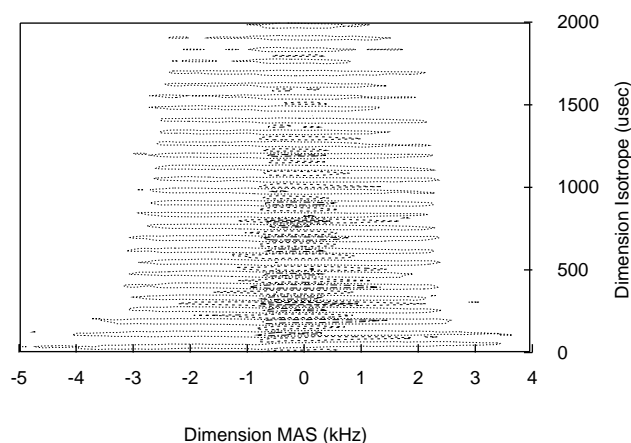


FIG. 5.17 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\tilde{S}_E(t_1, \omega_2)$ après la correction de phase (5.61). Les lignes de contour sont dessinées à partir de 20% jusqu'à 80% du maximum.

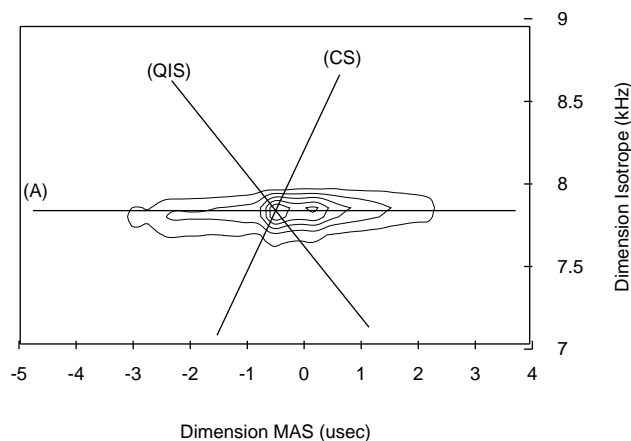


FIG. 5.18 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, spectre MQMAS $S(\omega_1, \omega_2)$. Les lignes de contour sont dessinées à partir de 17% jusqu'à 85% du maximum par pas de 17%.

	δ_{mas}	δ_{mq}	δ_{iso}
$I = 3/2 \quad p = -3$	$\delta_{iso} - 9/10A_Q$	$+3\delta_{iso} + 27/10A_Q$	$+17/8\delta_{iso} + 9/8A_Q$
$I = 5/2 \quad p = +3$	$\delta_{iso} - 24/10A_Q$	$-3\delta_{iso} + 18/10A_Q$	$-17/31\delta_{iso} - 24/31A_Q$
$I = 5/2 \quad p = -5$	$\delta_{iso} - 24/10A_Q$	$+5\delta_{iso} + 150/10A_Q$	$+85/37\delta_{iso} + 120/37A_Q$
$I = 7/2 \quad p = +3$	$\delta_{iso} - 9/2A_Q$	$-3\delta_{iso} + 81/10A_Q$	$-17/73\delta_{iso} - 45/73A_Q$
$I = 7/2 \quad p = +5$	$\delta_{iso} - 9/2A_Q$	$-5\delta_{iso} - 45/10A_Q$	$-17/10\delta_{iso} - 45/10A_Q$
$I = 7/2 \quad p = -7$	$\delta_{iso} - 9/2A_Q$	$+7\delta_{iso} + 441/10A_Q$	$+238/103\delta_{iso} + 630/103A_Q$

TAB. 5.8 – Positions des centres de gravité des spectres dans les dimensions MAS (δ_{mas}) multiquanta (δ_{mq}) et isotrope (δ_{iso}). δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope et $A_Q = \omega_q^2/\omega_l(1 + \eta^2/3)$.

par

$$\tilde{\omega}_{iso} = \delta_{iso} + \left(\frac{b}{a}\right) A_Q \quad (5.66)$$

Dans le cas du spin $I = 3/2$, $b/a = 1/17$, c'est à dire que l'on observe un écrasement du déplacement induit par l'interaction quadrupolaire au second ordre. Pour le spin $I = 5/2$, en triple ou quintuple quanta, on a le même effet de tassement ($b/a = 8/51$) mais identique pour les deux transitions multiquanta. Dans l'absolu, la résolution en triple ou quintuple est la même ce que nous illustrerons dans le cas de KMnO_4 . Cependant, en prenant en compte la sélectivité différente des deux expériences avec l'interaction quadrupolaire ainsi que les effets des interactions homogènes et de la relaxation, une forme de raie isotrope et MAS différente est observée.

5.7.5 Le déplacement d'écho.

Nous présentons ici un exemple de déplacement d'écho où nous avons choisi un délai τ suffisamment grand pour faire l'acquisition complète des signaux $S_A(t_1, t_2)$ et $S_E(t_1, t_2)$ (figure 5.19). Les spectres ont été réalisés sur ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, avec les conditions suivantes : $\omega_r = 10$ kHz, ($\omega_{rf} = 160$ kHz) $p_1 = 4\mu\text{s}$, $p_2 = 1.2\mu\text{s}$ et ($\omega_{rf} = 40$ kHz) $p_3 = 6\mu\text{s}$ et $\tau = 3.3$ ms. La durée de l'impulsion de transfert p_2 n'est pas ajustée pour un transfert égal entre les deux chemins de cohérence et avantage l'antiécho. Les spectres obtenus à partir de chaque signal sont en absorption pure comme le montre la figure 5.20 mais de formes légèrement différentes, et notamment, une raie mieux définie pour l'antiécho. En effet, comme l'antiécho *remonte* dans la dimension t_2 , les effets d'élargissement homogène et de relaxation sont en quelques sorte compensés car il diminuent à mesure que t_1 augmente. La queue du signal est donc mieux détecté donnant ainsi un signal mieux résolu. Cet effet est moins visible sur la projection isotrope (représenté en intensité sur la figure 5.21) où l'on peut distinguer une largeur de base différente. En revanche le spectre de bandes de rotation, dont l'origine sera discuté plus en détail dans le chapitre 8, est différent pour les deux chemins de cohérence.

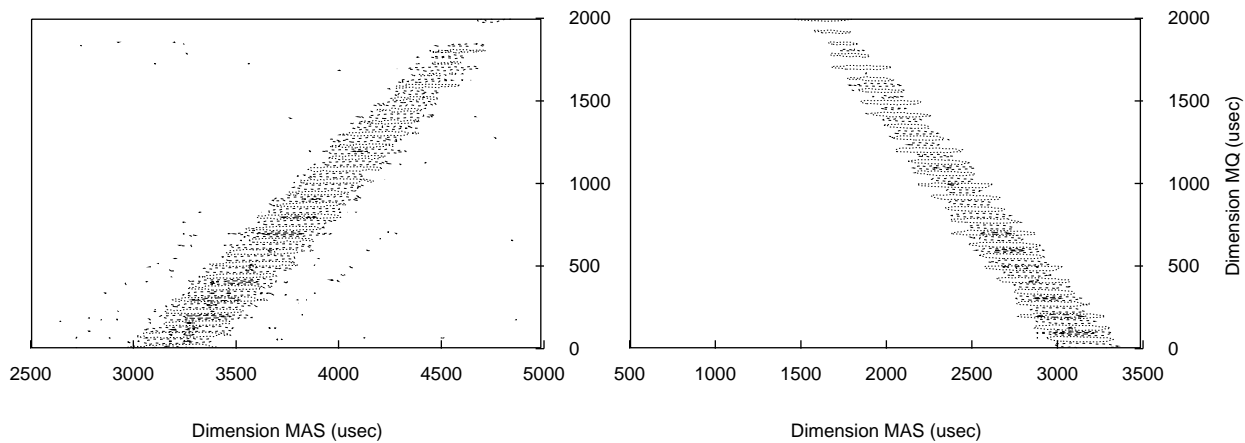


FIG. 5.19 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, les signaux $S_E(t_1, t_2)$ (gauche) et $S_A(t_1, t_2)$ (droite) dans une séquence de déplacement d'écho ($\tau = 3300\mu\text{s}$). Les lignes de contour sont dessinées à partir de 20% jusqu'à 80% du maximum.

Sans doute, à cause d'un traitement du signal un peu plus spécifique et d'un cyclage de phase plus important, la technique de déplacement d'écho reste une technique peu

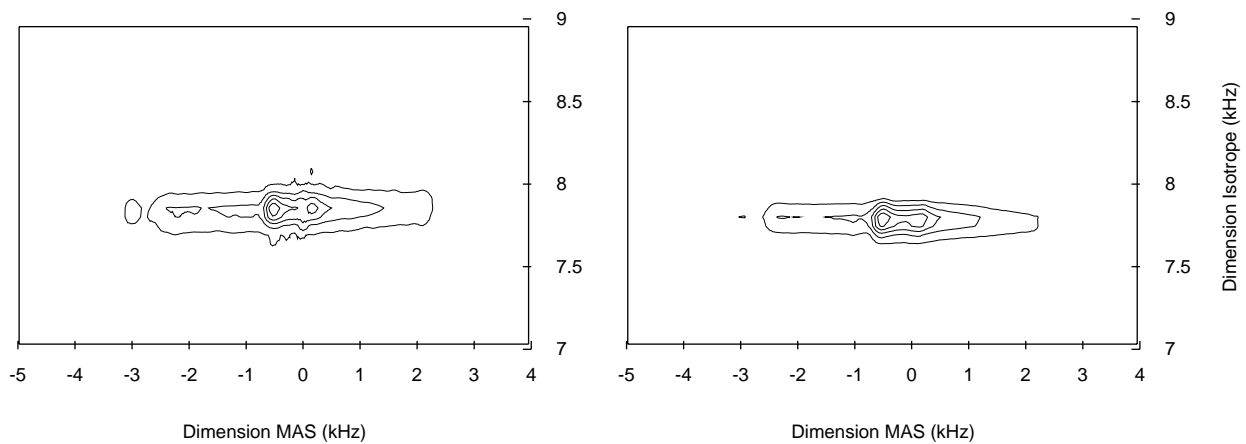


FIG. 5.20 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, spectre MQMAS $\tilde{S}_E(\omega_1, \omega_2)$ (gauche) et $\tilde{S}_A(-\omega_1, \omega_2)$ (droite). Les lignes de contour sont dessinées à partir de 17% jusqu'à 85% du maximum par pas de 17%.

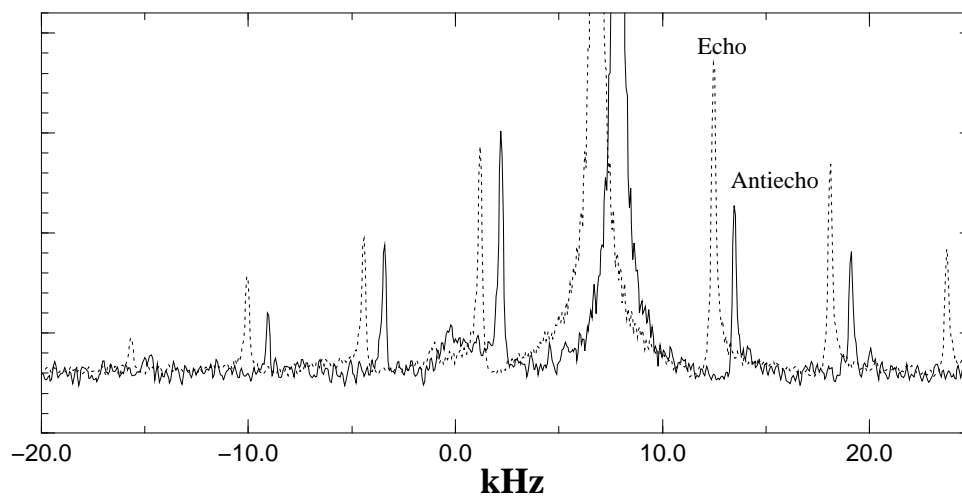


FIG. 5.21 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, spectre isotrope obtenu par l'écho $S_E(\omega_1, \omega_2)$ (ligne en pointillés) et l'antiécho $S_A(-\omega_1, \omega_2)$ (ligne continue). Les deux spectres ont été mis à l'échelle de telle sorte que les deux bandes centrales soient de même intensité. La seule différence visible provient des bandes de rotations dont l'origine est expliquée au chapitre 8.

utilisée.

5.7.6 La synchronisation avec la rotation.

L'obtention d'un spectre complet dans la première dimension, incluant toutes les bandes de rotation, suppose de choisir dans la dimension ω_1 une incrémentation de t_1 suffisamment fine pour avoir l'ensemble du spectre. Cela conduit parfois à enregistrer un grand nombre de spectres et donc à allonger le temps de l'expérience qui peut être déjà relativement long. Dans l'esprit de la haute résolution, on ne s'intéresse qu'à la distinction des différents sites dans la dimension multiquanta ou isotrope. Les bandes de rotation, dans une première approche, ne sont pas utilisées. Afin de concentrer toute l'intensité du signal de l'évolution multiquanta dans la bande centrale, et ainsi d'augmenter la sensibilité et de diminuer le temps de l'expérience, il a été proposé de faire une acquisition t_1 synchronisée avec la rotation [156] $\Delta t_1 = nT_R$. Ce choix réduit la largeur spectrale dans la dimension isotrope et, par recouvrement, peut induire des erreurs sur la position des raies dans la dimension isotrope. Cependant, le recouplement avec la position des raies dans la dimension MAS permet de les replacer relativement facilement à l'aide des expressions du tableau 5.8 (par exemple si l'on obtient une valeur négative de A_Q). En augmentant la vitesse de rotation, il d'ailleurs possible d'agrandir cette largeur spectrale jusqu'à 35 kHz avec la nouvelle génération de sondes en rotation à l'angle magique.

5.8 Quelques exemples de spectres MQMAS.

Nous proposons dans cette partie de donner différents exemples de spectres MQMAS pour lesquels nous avons utilisé la séquence filtre Z. Sur les spins $I = 3/2$, nous présentons le spectre de Na_2SO_3 , étudié une fois [154] avec cependant un spectre MQMAS assez distordu utilisant la séquence à deux impulsions. L'intérêt de ce composé est de montrer clairement la non quantitatativité de la technique MQMAS. Nous en ferons le dépouillement complet. Dans le cas de spin $I = 5/2$, sur un composé simple et facile à observer ^{55}Mn dans KMnO_4 (l'interaction quadrupolaire est modérée), nous comparerons les formes de raies en dimension 3Q et 5Q. Surtout, nous introduisons à cette occasion, une modification de la transformation de cisaillement pour obtenir, non plus une corrélation de la dimension isotrope avec la dimension MAS, mais avec la dimension multiquanta. Concernant les applications du MQMAS à l'étude de matériaux complexes comme le ciment, nous montrerons quelques résultats dont l'ensemble est fourni dans une publication jointe à l'annexe D. Nous montrerons notamment l'importance du découplage des protons ^1H dans la dimension multiquanta sur un composé simple $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ en triple et quintuple quanta. Pour ce composé, nous comparerons les spectres MQMAS à un champ de $B_0 = 7.05\text{T}$ ($\omega_r = 12.5\text{ kHz}$) sur le spectromètre dont nous disposons et à $B_0 = 11.75\text{T}$ ($\omega_r = 33\text{ kHz}$) sur un spectromètre de démonstration de la société BRUKER que nous avons pu utiliser. Le cas du spin $I = 7/2$ est réservé à un chapitre ultérieur pour étudier le cas des interactions multiples.

Tous les spectres, lorsque cela n'est pas mentionné, ont été acquis dans la dimension t_1 en synchronisation avec la rotation ($\Delta t_1 = T_R$). Les spectres sont représentés avec des références arbitraires sur les graduations car nous ne nous intéressons ici qu'à l'extraction des paramètres de l'interaction quadrupolaire. Le temps de répétition est toujours pris égal à une seconde.

5.8.1 ^{23}Na dans Na_2SO_3 .

L'échantillon est d'origine commerciale et utilisé tel quel. Le spectre a été réalisé dans les conditions suivantes : $\omega_r = 10$ kHz, ($\omega_{rf} = 125$ kHz) $p_1 = 5\mu s$, $p_2 = 1.8\mu s$ et ($\omega_{rf} = 30$ kHz) $p_3 = 3\mu s$. La graduation dans la dimension isotrope a été corrigée de $\Delta\omega_{iso} = +\omega_r/(1 + k_m)$ pour replacer le spectre à sa bonne position afin de compenser le repliement due à la synchronisation sur t_1 . Sans cette correction, la détermination de δ_{iso} et A_Q à partir du centre de gravité δ_{mas} et δ_{iso} aboutit à une valeur négative de A_Q , ce qui permet de détecter le repliement. Le spectre complet est représenté à la figure 5.22 et les spectres MAS et isotropes ainsi que les formes de raies à la figure 5.23 avec les simulations en pointillés. La comparaison entre la projection MAS du spectre MQMAS et le spectre MAS en acquisition directe montre bien l'effet de la séquence sur les intensités relatives des sites en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} .

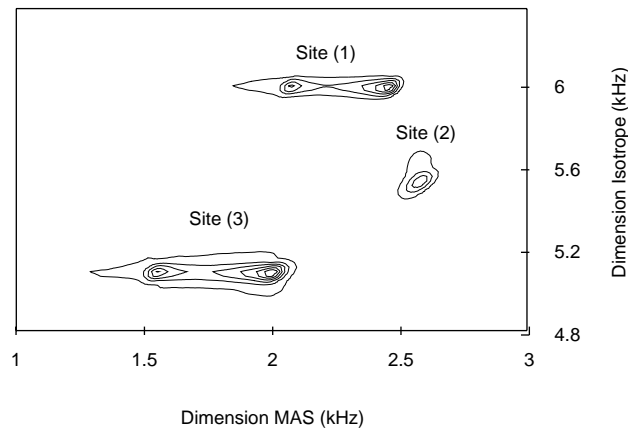


FIG. 5.22 – Pour ^{23}Na dans Na_2SO_3 , spectre MQMAS triple quanta. Les lignes de contours sont dessinées de 15% à 85% par pas de 15%.

La détermination de A_Q à partir de δ_{iso} et δ_{mas} permet d'obtenir un intervalle de valeurs de ω_q ($0 \leq \eta \leq 1$). L'ajustement sur les formes de raie à l'aide de notre programme de simulation permet alors de compléter les données. Les résultats sont

$$\begin{aligned}
 \text{Site 1} & : \\
 \delta_{mas} & = 2.20 \text{ kHz} \quad \delta_{iso} = 6.01 \text{ kHz} \\
 C_q & = 1.05 \pm 0.05 \text{ MHz} \quad \eta = 0.1 \pm 0.05 \\
 \text{Site 2} & : \\
 \delta_{mas} & = 2.54 \text{ kHz} \quad \delta_{iso} = 5.55 \text{ kHz} \\
 C_q & = 0.36 \pm 0.1 \text{ MHz} \quad \eta = 0.1 \pm 0.1 \\
 \text{Site 3} & : \\
 \delta_{mas} & = 1.77 \text{ kHz} \quad \delta_{iso} = 5.10 \text{ kHz} \\
 C_q & = 1.11 \pm 0.05 \text{ MHz} \quad \eta = 0.1 \pm 0.05
 \end{aligned} \tag{5.67}$$

Les valeurs des interactions quadrupolaires que nous obtenons sont en accord avec les résultats déjà publiés [154]. Sur le second site, l'attribution de la valeur de C_q a été faite sur une hypothèse d'une largeur de raie uniquement due à l'interaction quadrupolaire (avec l'élargissement gaussien identique sur les trois sites). Cette valeur peut

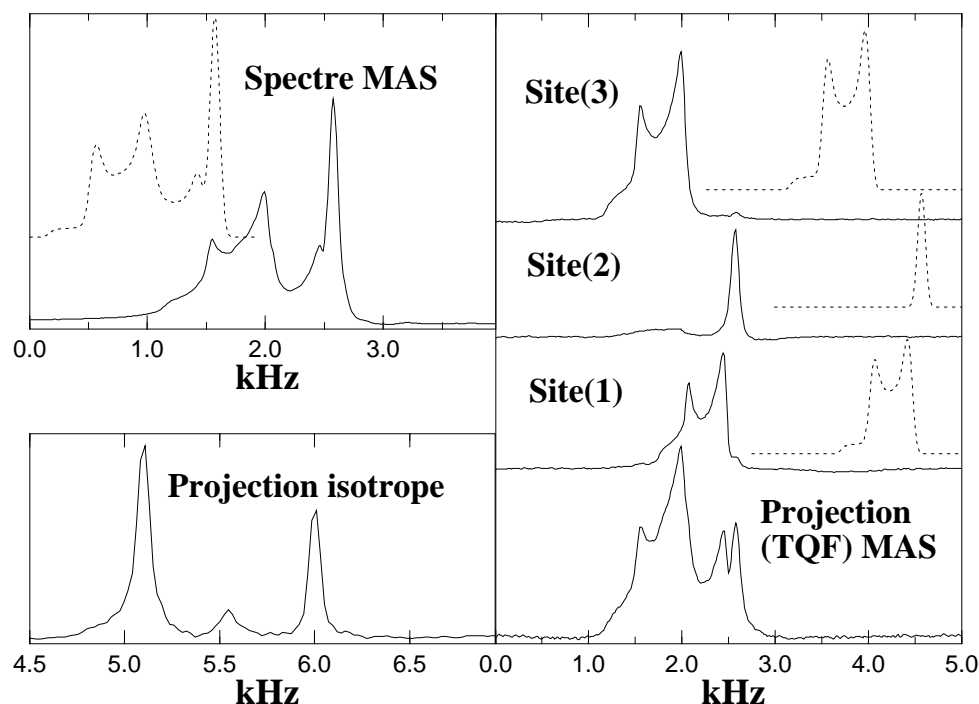


FIG. 5.23 – Pour ^{23}Na dans Na_2SO_3 , (droite) les formes de raie MAS extraites du spectre MQMAS. Pour comparaison avec le spectre MAS, filtré par la cohérence triple quanta (*Triple Quantum Filtered-MAS*), le spectre MAS en simple acquisition est représenté. Les trois sites sont nettement séparés sur le spectre isotrope. En pointillés sont représentées les simulations obtenues avec les paramètres indiqués dans le texte et un élargissement gaussien $\sqrt{\sigma} = 35$ Hz. Pour les spectres MAS, les sites ont les poids respectifs (1,1,2) pour les sites (1,2,3). Les origines des axes de graduations sont arbitraires.

être considérée comme une borne supérieure. Cependant il est possible de la préciser davantage car la position de la raie dans le spectre MQMAS impose en fait un intervalle de valeurs pour C_q : $0.32 \leq C_q \leq 0.37$ (en MHz). La méthode MQMAS permet ainsi, même pour les sites à faibles interactions quadrupolaires, d'avoir une bonne précision sur la valeur de l'interaction quadrupolaire. L'article joint en annexe D en est une illustration où nous avons étudié des hydrates alumineux par RMN du noyau ^{27}Al caractérisés par des interactions quadrupolaires modérées. Nous y reviendrons plus tard.

5.8.2 ^{55}Mn dans KMnO_4 .

Les spectres ont été réalisés avec les conditions suivantes ($\omega_r = 10$ kHz), triple quanta ($\omega_{rf} = 90$ kHz) $p_1 = 5.5\mu\text{s}$, $p_2 = 1.8\mu\text{s}$ et ($\omega_{rf} = 25$ kHz) $p_3 = 4\mu\text{s}$; Quintuple quanta ($\omega_{rf} = 120$ kHz) $p_1 = 5.5\mu\text{s}$, $p_2 = 2.4\mu\text{s}$ et ($\omega_{rf} = 25$ kHz) $p_3 = 4\mu\text{s}$. Les spectres MQMAS triple quanta (figure 5.24) et quintuple quanta (figure 5.25) montrent des formes de raie assez différentes avec un élargissement homogène plus important pour le spectre triple quanta. Les spectres isotropes (projection) et MAS (obtenus par extraction) sont comparés à la figure 5.26. En graduations réduites (relation (5.66)), les spectres isotropes donnent bien des raies à la même position. L'observation des spectres MAS montre que la différence des formes de raies filtrées par le (3)Q et (5)Q est le résultat de la sélectivité plus importante de la séquence d'impulsion pour les quanta plus élevés qui fait ressortir de manière plus accentuée les singularités du spectre. En unités réduites, la largeur de raie du spectre isotrope en (3)Q est plus importante qu'en (5)Q. Ceci peut sembler surprenant a priori car on s'attend à des effets homogènes (interaction dipolaire homonucléaire) plus importants dans la dimension (5)Q que (3)Q. Ce point reste à éclaircir.

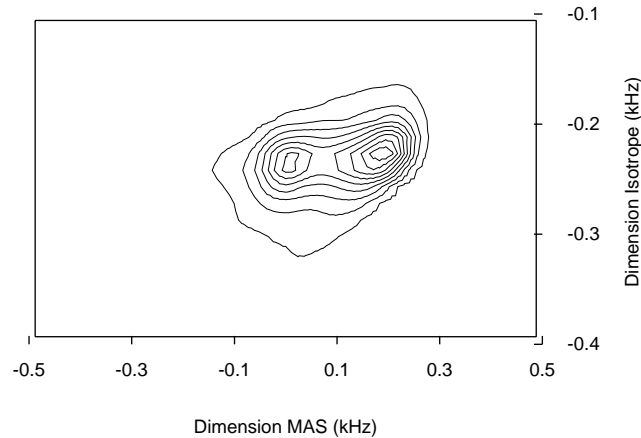


FIG. 5.24 – Spectre MQMAS triple quanta de ^{55}Mn dans KMnO_4 . Les lignes de contours sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

La mesure des positions des raies permet la détermination des paramètres de l'interaction quadrupolaire en accord avec ceux du chapitre 3. Cependant, la déformation de la forme de raie en quintuple quanta induit une erreur sur la position de δ_{mas} donnant une valeur moins bonne de C_q .

$$\begin{array}{lcl} \text{Triple quanta} & : & \\ \delta_{mas} & = & 0.1 \text{ kHz} \quad \delta_{iso} = -0.23 \text{ kHz} \end{array}$$

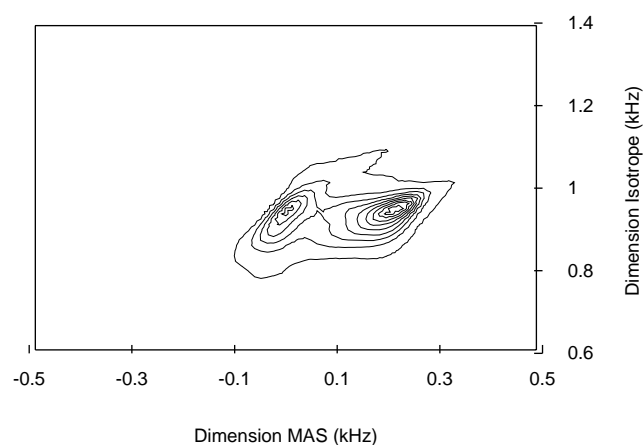


FIG. 5.25 – Spectre MQMAS quintuple quanta de ^{55}Mn dans KMnO_4 . Les lignes de contours sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

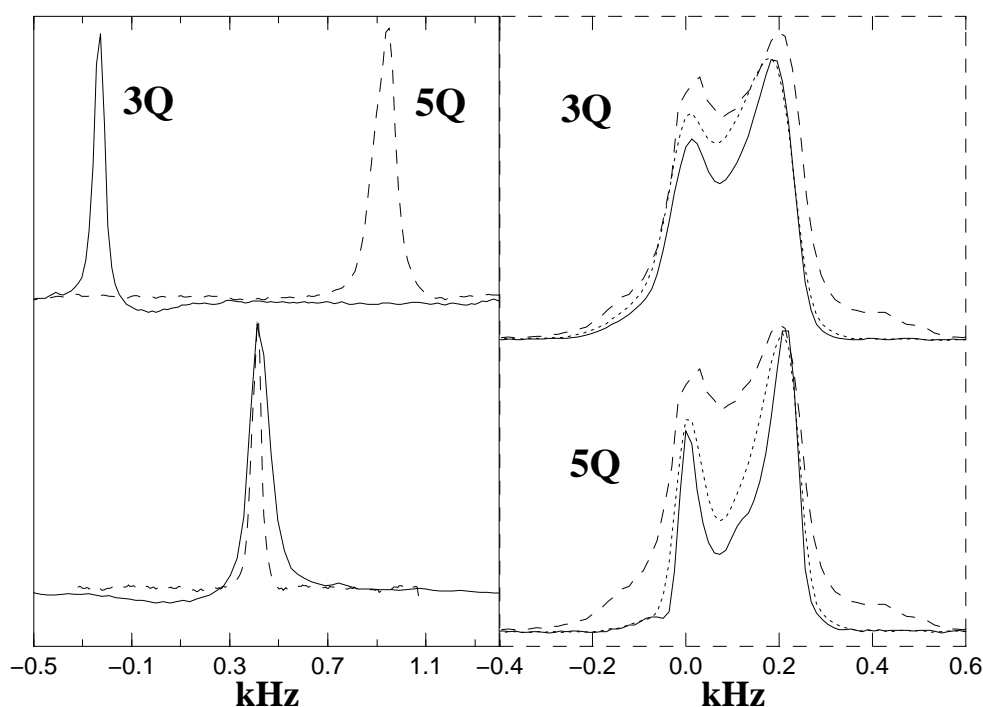


FIG. 5.26 – Comparaison des formes de raies MAS dans les expériences triple quanta (figure 5.24) et quintuple quanta (figure 5.25) de ^{55}Mn dans KMnO_4 . A gauche, en haut sont représentée sur une même échelle les projections isotropes dans leur graduation initiale, en bas, les échelles ont été transformées par la relation (5.66) pour avoir un déplacement chimique identique. A droite, pour le spectre triple quanta et quintuple quanta, sont représentées le spectre MAS extrait à la position du spectre isotrope (ligne continue), le spectre MAS moyenné sur la largeur du spectre isotrope (pointillé) et pour référence, le spectre MAS obtenu par une simple acquisition à une dimension (tirets courts).

$$\begin{aligned}
C_q &= 1.57 \pm 0.05 \text{ MHz} & \eta &= 0.1 \pm 0.05 \\
\text{Quintuple quanta} &: \\
\delta_{mas} &= 0.13 \text{ kHz} & \delta_{iso} &= 0.95 \text{ kHz} \\
C_q &= 1.48 \pm 0.05 \text{ MHz} & \eta &= 0.1 \pm 0.05
\end{aligned} \tag{5.68}$$

5.8.3 Modification de la transformation de cisaillement.

La transformation de cisaillement telle qu'elle a été définie permet d'obtenir un spectre corrélant la dimension MAS et la dimension isotrope, et facilite ainsi le dépouillement des spectres MQMAS. Il peut être néanmoins intéressant de vouloir aussi la corrélation de la dimension multiquanta avec la dimension isotrope. En effet, le poids des interactions, principalement le déplacement chimique et l'interaction quadrupolaire, étant différent dans chaque dimension, cette nouvelle représentation peut faciliter la lecture ou apporter un supplément d'information. La transformation de cisaillement modifiée est représentée schématiquement sur la figure 5.27, pour la transformation du spectre à deux dimensions. Elle a été utilisée pour le traitement de l'expérience d'écho synchronisé à deux dimensions présenté au chapitre 3.

Le principe du traitement des données est de considérer que le temps t_1 devient le temps d'acquisition et que le temps t_2 devient le temps de détection indirecte. Ainsi, dans ce nouveau point de vue, l'écho de refocalisation se produit au temps t_1

$$t_1 = \frac{1}{k_m} t_2 = k'_m t_2. \tag{5.69}$$

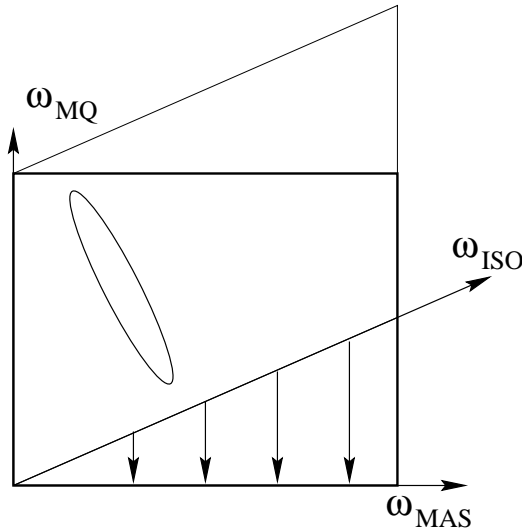


FIG. 5.27 – Dans une représentation à deux dimensions, le passage des axes $(\omega_{mq}, \omega_{mas})$ aux axes $(\omega_{iso}, \omega_{mas})$ se fait par une transformation de cisaillement symbolisée ici par les flèches.

On travaille alors avec un paramètre k'_m , inverse du paramètre conventionnel. Pour obtenir un spectre de pure absorption avec un traitement identique à celui que nous avons exposé, il est nécessaire d'avoir un codage de phase sur t_1 (devenu temps d'acquisition) qui soit identique pour les signaux d'écho et d'antiécho, mais en opposition de phase sur t_2 . On conserve alors le signal d'écho $S_E(t_1, t_2)$ tel quel, tandis que l'on prend le complexe conjugué de l'antiécho $S_A(t_1, t_2)$. Explicitement, les signaux à traiter notés $S'_E(t_2, t_1)$ et $S'_A(t_2, t_1)$ sont

$$\begin{aligned} S'_E(t_2, t_1) &= S_E(t_1, t_2) \\ S'_A(t_2, t_1) &= S_A^+(t_1, t_2) \end{aligned} \quad (5.70)$$

En reprenant l'exemple de ^{55}Mn dans KMnO_4 , sur le spectre triple quanta MQMAS (figure 5.24), les signaux $S'_E(t_2, t_1)$ et $S'_A(t_2, t_1)$ sont représentés sur la figure 5.28.

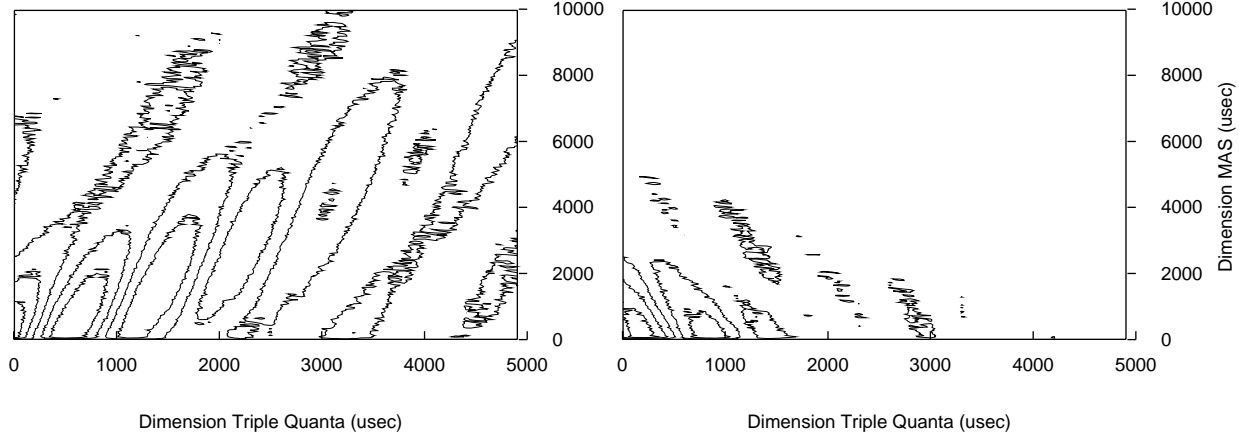


FIG. 5.28 – Signaux triple quanta $S'_E(t_2, t_1)$ (gauche) et $S'_A(t_2, t_1)$ (droite). Les lignes de contours sont dessinées de 17% à 85% par pas de 17%.

La définition des temps t'_1 et t'_2 pour la transformation de cisaillement est

$$\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_1 - t_2/k_m \\ 1 + t_2/k_m \end{pmatrix} \quad (5.71)$$

schématiquement représentée sur la figure 5.29. Les fréquences sont alors, en utilisant le formalisme des transformations similaires (5.63), (5.64) à titre d'illustration,

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1/k_m \\ 0 & 1 + 1/k_m \end{pmatrix} \quad \det A = 1 + 1/k_m \quad A^{-1} = (1 + 1/k_m) \begin{pmatrix} 1 + 1/k_m & 1/k_m \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.72)$$

$$(\omega'_1, \omega'_2) = (\omega_1, \omega_2) A^{-1} = \left(\omega_1, \frac{\omega_2 + \omega_1/k_m}{1 + 1/k_m} \right) = (\omega_1, \omega_{iso}) \quad (5.73)$$

La fréquence isotrope est bien inchangée. Après la transformation (5.70), la correction de phase du premier ordre pour réaliser le cisaillement est modifiée en prenant le facteur $1/k_m$ dans les relations (5.61) et (5.62). Les figures 5.31 et 5.32 donnent les spectres MQMAS triple et quintuple quanta avec cette nouvelle représentation. Les spectres MAS, triple et quintuple quanta obtenus par extraction de ces spectres MQMAS sont à la figure 5.30. L'extraction, en s'affranchissant des sources d'élargissement par rapport à la projection, permet ainsi d'avoir des spectres multiquanta bien résolu.

5.8.4 ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$: Importance du découplage des protons en MQMAS.

Les spectres triple quanta ont été réalisés avec les conditions suivantes $\omega_r = 12.5$ kHz, $(\omega_{rf} = 160 \text{ kHz})$ $p_1 = 2.5 \mu\text{s}$, $p_2 = 1.00 \mu\text{s}$ et $(\omega_{rf} = 25 \text{ kHz})$ $p_3 = 3.6 \mu\text{s}$.

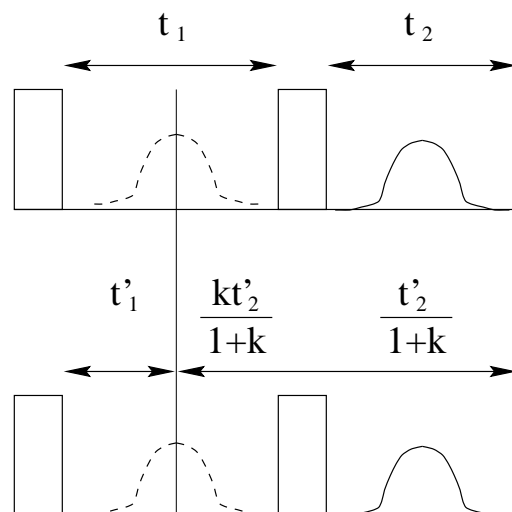


FIG. 5.29 – La transformation de cisaillement réalise le passage de $(t_1, t_2) \Rightarrow (t'_1, t'_2)$ ($k = 1/k_m$)

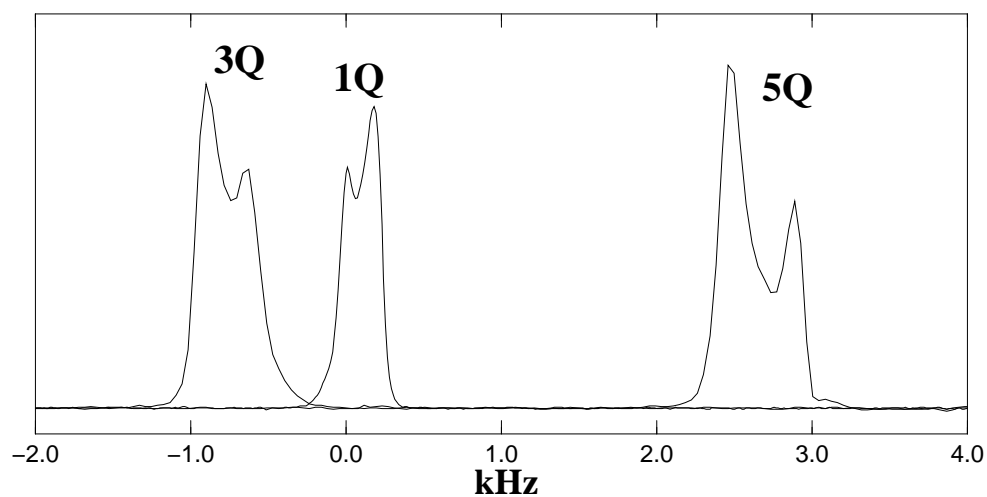


FIG. 5.30 – Comparaison des spectres MAS, Triple quanta (figure 5.31) et quintuple quanta (figure 5.32) de ^{55}Mn dans KMnO_4 .

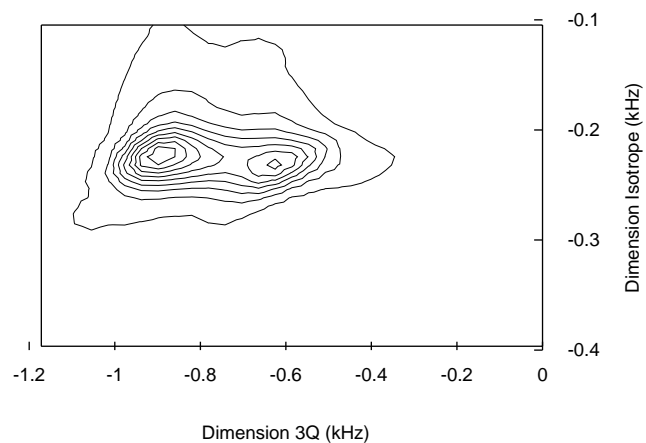


FIG. 5.31 – Spectre MQMAS Triple quanta de ^{55}Mn dans KMnO_4 . Les lignes de contours sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

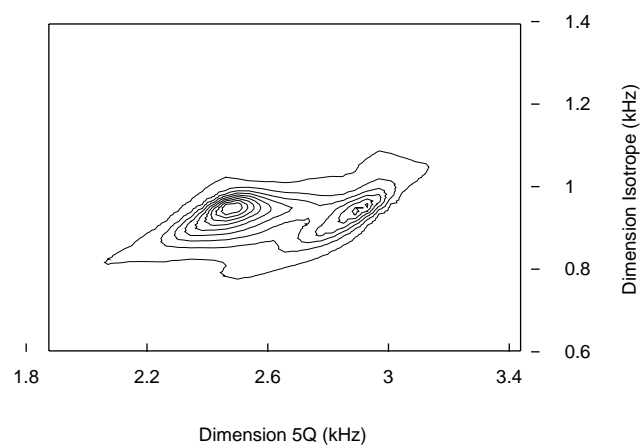


FIG. 5.32 – Spectre MQMAS Quintuple quanta de ^{55}Mn dans KMnO_4 . Les lignes de contours sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

La comparaison des spectres MQMAS (figures 5.33 et 5.34 respectivement sans et avec découplage proton) et des projection isotropes (figure 5.35) montre l'importance du découplage proton (ici $\omega_{rf} \approx 60\text{kHz}$). Si la vitesse de rotation est effet suffisante pour moyenner les couplages dipolaires avec les protons dans la dimension $(1)Q$ comme le montre les projection MAS, l'effet de ces couplages étant multiplié par 3 dans la dimension triple quanta, un fort découplage des protons devient alors indispensable pour conserver une bonne résolution.

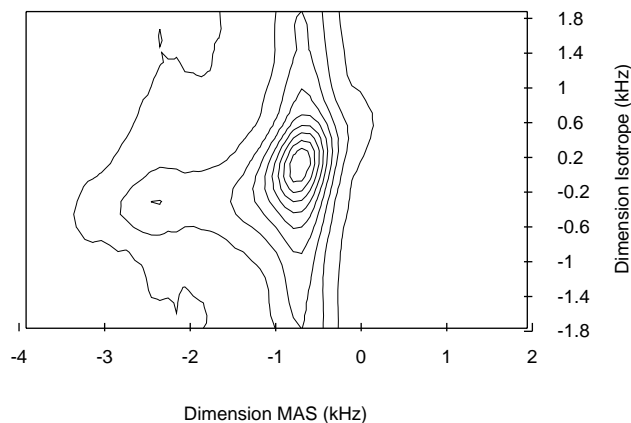


FIG. 5.33 – Spectre MQMAS triple quanta de ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ sans découplage des protons. Les lignes de niveaux sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

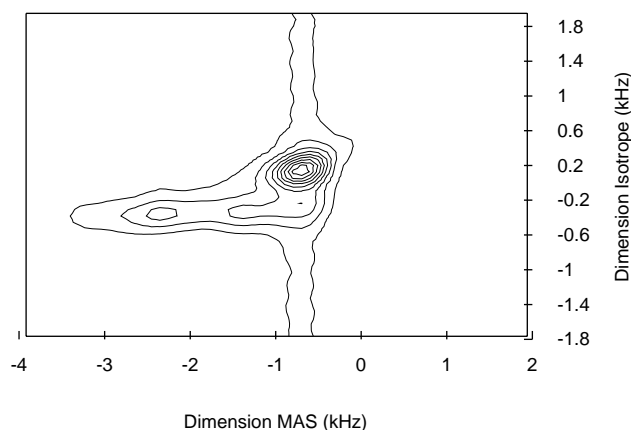


FIG. 5.34 – Spectre MQMAS de ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ avec découplage des protons. Les lignes de niveaux sont dessinées de 10% à 90% par pas de 10%.

Spectres MQMAS à haute vitesse de rotation .

Nous présentons ici les résultats obtenus avec une sonde beaucoup plus performante en champ radiofréquence et permettant d'atteindre une vitesse de rotation de 35 kHz (rotor de 2.5 mm). Le champ magnétique est un champ de 14 Tesla. Pour la comparaison de la sensibilité de ces résultats avec les précédents, nous précisons que le volume d'échantillon est ici de $12\mu\text{l}$ ($80\mu\text{l}$ avec la sonde 4 mm). Le rapport signal sur bruit sur le premier signal de précession libre entre les deux expériences est comparable pour un nombre d'accumulations de $\text{NS}=96$ ($\omega_r = 33\text{ kHz}$) contre $\text{NS}=72$ ($\omega_r = 12.5\text{ kHz}$).

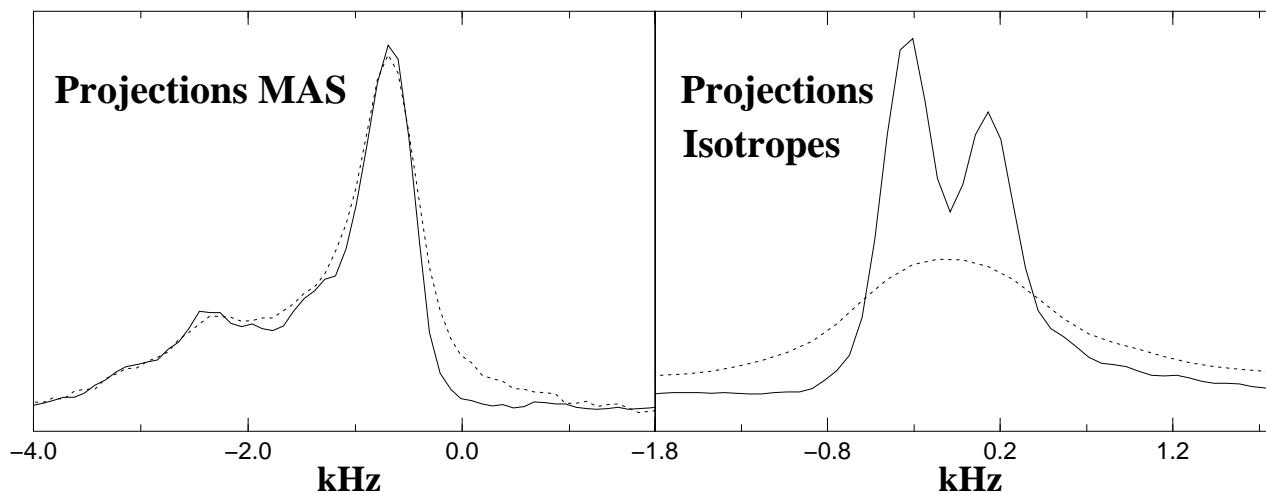


FIG. 5.35 – Comparaison des projections MAS et isotropes pour ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ avec (figure 5.34) ou sans (figure 5.33) découplage des protons.

Les spectres ont été réalisés avec les conditions suivantes ($\omega_r = 33.33$ kHz), Triple quanta ($\omega_{rf} = 200$ kHz) $p_1 = 1.9\mu\text{s}$, $p_2 = 0.75\mu\text{s}$ et ($\omega_{rf} \approx 10$ kHz) $p_3 = 16\mu\text{s}$; Quintuple quanta ($\omega_{rf} = 200$ kHz) $p_1 = 2.6\mu\text{s}$, $p_2 = 1.1\mu\text{s}$ et ($\omega_{rf} \approx 10$ kHz) $p_3 = 16\mu\text{s}$.

Pour les spectres triple quanta (figure 5.36 et 5.37), le découplage des protons est encore nécessaire pour distinguer les deux sites. En revanche, pour le spectre quintuple quanta, l'amplification de la différence de déplacement chimique entre les deux sites permet d'obtenir un spectre isotrope nettement mieux résolu, même sans découplage des protons.

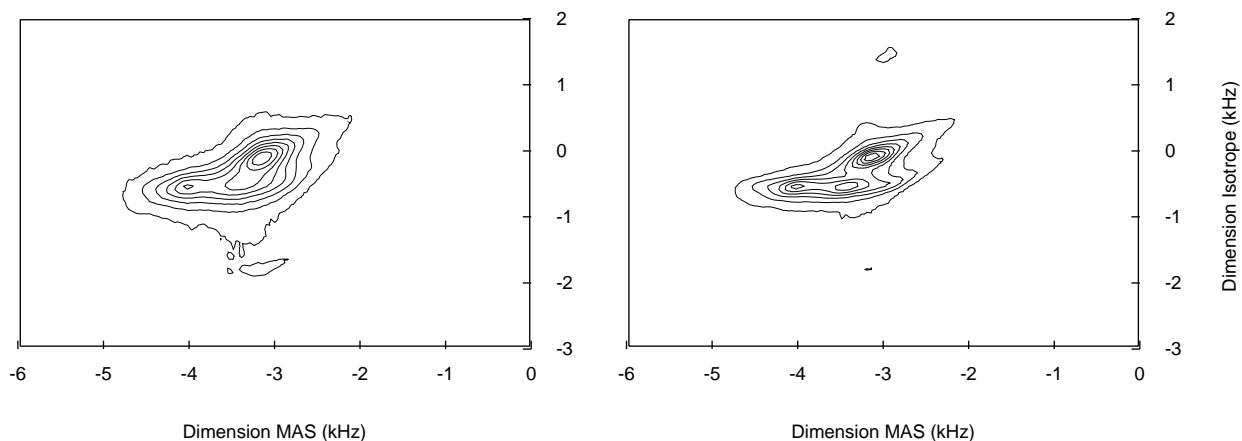


FIG. 5.36 – Spectre MQMAS Triple quanta de ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ en acquisition synchronisée ($\omega_r = 33.3$ kHz) sans (gauche) et avec (droite) découplage des protons. Les lignes de contours sont dessinées de 17.5% à 85 % par pas de 17.5%.

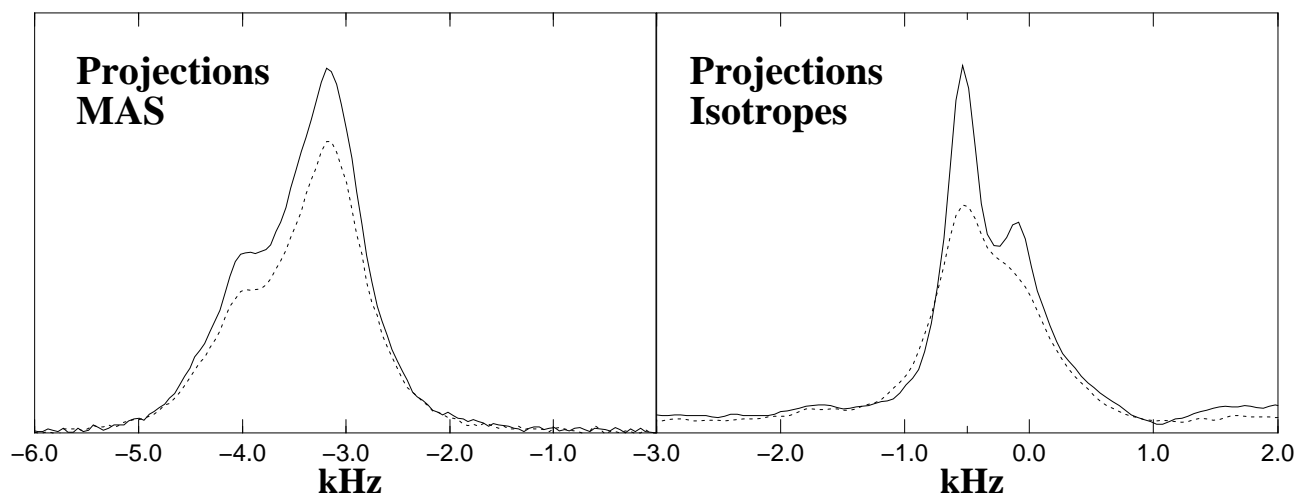


FIG. 5.37 – Comparaison des projections MAS et isotrope du spectre MQMAS triple quanta (figure 5.36 pour ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$) avec (ligne continue) ou sans (pointillé) découplage des protons.

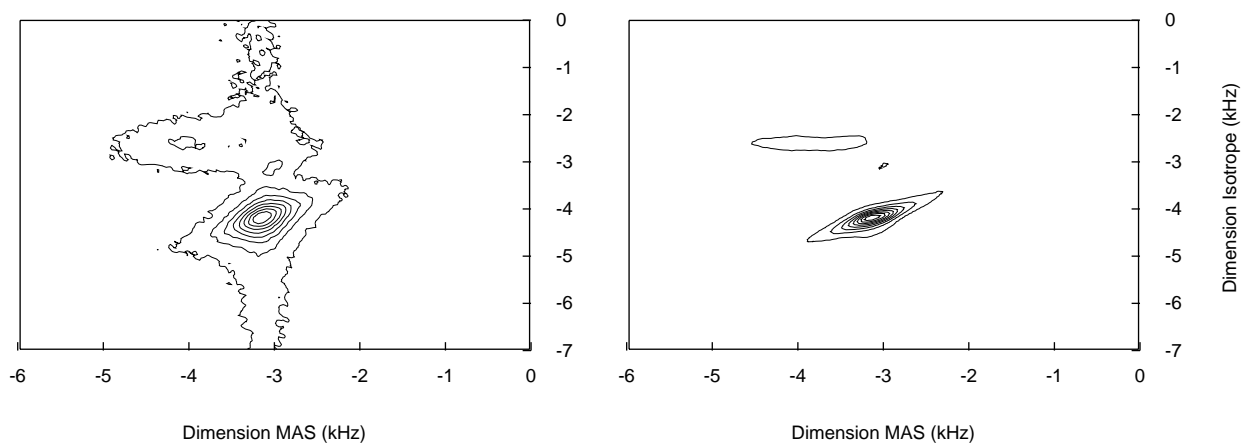


FIG. 5.38 – Spectre MQMAS Quintuple quanta de ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ en acquisition synchronisée ($\omega_r = 33.3$ kHz) sans (gauche) et avec (droite) découplage des protons. Les lignes de contours sont dessinées de 17.5% à 85 % par pas de 17.5%.

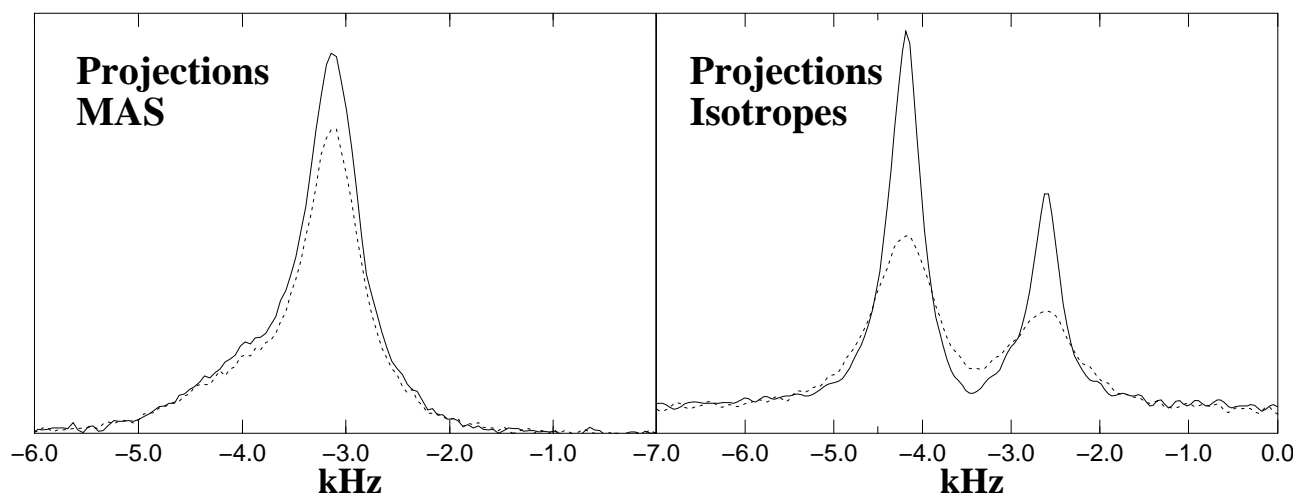


FIG. 5.39 – Comparaison des projections MAS et isotrope du spectre MQMAS quintuple quanta (figure 5.38 pour ^{27}Al dans $\text{Al}_2(\text{OH})_6$) avec (ligne continue) ou sans (pointillé) découplage des protons.

5.9 Étude des hydrates alumineux par spectroscopie MQMAS de ^{27}Al .

Une pâte de ciment est un matériau complexe qui contient en quantité importante des silicate calcium hydratés (CSH), composés caractérisés par un ordre à très courte distance ($d < 100\text{\AA}$). La RMN est donc un outil de choix pour mener une étude structurale locale des CSH. La RMN du ^{29}Si est d'ailleurs l'une des principales méthodes d'investigation qui permet de caractériser de manière assez précise les différentes structures des CSH de compositions différentes. Un point important dans la compréhension de la réactivité des ciments est d'une part, la substitution à l'intérieur des CSH des atomes de silicium par des atomes d'aluminium et d'autre part, l'identification des phases de l'aluminium formées pendant la synthèse du ciment.

Les premiers spectres MQMAS de ^{27}Al dans les ciments se sont révélés assez délicats à interpréter. C'est pourquoi nous avons mené une étude quasi-systématique sur tous les hydrates alumineux susceptibles de se former dans les ciments, pour pouvoir ensuite les identifier sur les spectres MQMAS. La spectroscopie MQMAS s'est révélée particulièrement bien adaptée à ces matériaux car elle a permis de déterminer de manière assez précise le déplacement chimique isotrope et l'interaction quadrupolaire, ce que le spectre MAS seul permet assez difficilement. En outre, la caractérisation d'un certain désordre a été possible par la mise en évidence d'une distribution de déplacement chimique et de l'interaction quadrupolaire.

L'ensemble des résultats obtenu sont présentés dans la publication fournie en annexe D.

5.10 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons décrit et illustré de manière détaillée la spectroscopie de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique : le MQMAS. Après un rappel des principes de cette technique, en soulignant sa nouveauté par rapport aux techniques

antérieures, et du cyclage de phase, nous avons introduit les méthodes de construction de spectres en pure absorption à deux dimensions. Chacune des séquences MQMAS a été ensuite discutée en détail ainsi que les différentes étapes du traitement pour construire le spectre MQMAS à partir des signaux à deux dimensions. Nous avons insisté sur la transformation de cisaillement qui facilite de manière significative le dépouillement des spectres. Après un rappel des caractéristiques générales d'un spectre MQMAS utiles à son dépouillement et à son interprétation, nous avons présenté plusieurs exemples permettant de mettre en évidence certains points essentiels comme la non-quantativité de cette méthode et l'importance du découplage des protons, même à très haute vitesse de rotation. Nous avons proposé une variante de la transformation de cisaillement permettant d'obtenir les formes de raies dans la dimension multiquanta en bénéficiant du gain en résolution que permet le fait de ne pas recourir à une projection. L'exemple d'application de l'annexe D est une illustration du fort potentiel de la spectroscopie MQMAS pour l'étude des matériaux.

Ce chapitre a donc permis de rassembler tous les points essentiels et nécessaires à la mise en oeuvre pratique de la spectroscopie MQMAS et au dépouillement des résultats.

Chapitre 6

Simulation et théorie des phénomènes périodiques en RMN.

6.1 Introduction.

Nous avons vu au chapitre 2 qu'un système de spins gouverné par un Hamiltonien $H(t)$ était complètement caractérisé à chaque instant par sa matrice densité $\rho(t)$. Dans tous les calculs théoriques ou simulations, l'équation fondamentale à intégrer est donc l'équation d'évolution de l'opérateur densité

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0) \quad (6.1)$$

où l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$i\frac{dU(t, t_0)}{dt} = H(t)U(t, t_0). \quad (6.2)$$

Nous présentons dans ce chapitre différentes méthodes de calcul de l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ que nous avons appliquées à la simulation de signaux de RMN dont l'expression générale est

$$s(t) = \text{Tr} \{ TU(t, 0)\rho(0)U^\dagger(t, 0) \}. \quad (6.3)$$

où $\rho(0)$ est la matrice densité initiale et T représente l'opérateur de détection (par exemple $T = I_+$ pour les cohérences $(-1)Q$).

Les méthodes usuelles et couramment utilisées [63, 128, 129, 122, 125, 124, 185, 131, 81, 183, 26] sont rappelées dans une première partie. Pour le traitement des Hamiltoniens dépendant du temps et périodiques, la seconde partie présente une nouvelle méthode que nous avons introduite. Cette approche est très efficace et permet de simplifier et d'accélérer les simulations de systèmes de spins en rotation à l'angle magique (MAS). Son lien avec l'approche plus utilisée de l'espace de Floquet [186, 6, 187, 188, 189] est discuté. La dernière partie présente les techniques de calcul des moyennes de poudres ainsi que l'extension que nous avons proposée pour le traitement des spectres à deux dimensions.

6.2 Techniques de base.

6.2.1 Hamiltonien statique.

Considérons un système de spins dans l'état initial $\rho(0)$ et dont l'Hamiltonien H est statique. L'expression formelle de l'opérateur d'évolution est simplement

$$U(t, 0) = \exp(-iHt) \quad (6.4)$$

et se calcule à l'aide de la représentation diagonale de H . Soit X la matrice de transformation qui diagonalise H en Λ ($H = X\Lambda X^+$) et λ_r ses valeurs propres. En partant de l'identité

$$U(t, 0) = \exp(-iHt) = X \exp(-i\Lambda t) X^+, \quad (6.5)$$

et en utilisant la propriété d'invariance de la trace par permutation cyclique

$$\text{Tr}\{ABC\} = \text{Tr}\{BCA\} = \text{Tr}\{CAB\}, \quad (6.6)$$

le signal $s(t)$ (6.3) peut être écrit sous la forme

$$s(t) = \text{Tr}\left\{X^+ T X e^{-i\Lambda t} X^+ \rho(0) X e^{i\Lambda t}\right\}. \quad (6.7)$$

En introduisant les notations suivantes

$$\tilde{A} = X^+ A X, \quad \langle A \rangle_{rs} = \langle r | A | s \rangle, \quad (6.8)$$

le calcul de la trace conduit à l'expression générale

$$s(t) = \sum_{r,s} \langle \tilde{T} \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}(0) \rangle_{sr} e^{+i(\lambda_r - \lambda_s)t} = \sum_{r,s} \langle \tilde{T} \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}(0) \rangle_{sr} e^{+i\omega_{rs}t}. \quad (6.9)$$

La sommation r, s porte sur tous les états propres $|r\rangle, |s\rangle$ de H . Pour réduire (considérablement) le temps de calcul, il est plus efficace de calculer d'abord le spectre $s(\omega)$ défini par

$$s(\omega) = \sum_{r,s} \langle \tilde{T} \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}(0) \rangle_{sr} \delta(\omega - \omega_{rs}), \quad (6.10)$$

et ensuite $s(t)$ par une transformée de Fourier rapide (FFT). Le calcul du spectre permet l'utilisation de techniques d'interpolation lors de la moyenne de poudre. Tous les calculs d'efficacité de transfert de cohérences en statique ont utilisé cette technique.

6.2.2 Hamiltonien dépendant du temps.

Considérons le cas général d'un Hamiltonien $H(t)$ dépendant du temps. L'expression formelle de l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ est

$$U(t, t_0) = \hat{T} \exp\left(-i \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau\right), \quad (6.11)$$

où \hat{T} est l'opérateur de Dyson. Il n'est généralement pas possible de calculer exactement $U(t, t_0)$ et de nombreuses méthodes d'approximations existent. Nous avons choisi volontairement de ne présenter que les méthodes qui préservent l'unitarité de l'opérateur d'évolution, c'est à dire qu'à chaque instant $\text{Tr}\{\rho(t)\} = 1$ ¹.

¹Cette condition mathématique est équivalente à la réversibilité de l'évolution microscopique du système.

Il est parfois possible d'introduire un référentiel d'interaction dans lequel l'Hamiltonien devient statique et donc le problème soluble. C'est le cas du champ tournant pour lequel la méthode de la section précédente s'applique alors. Cependant, d'une manière plus générale, les problèmes de mécanique quantique dépendant du temps pouvant être résolus analytiquement sont peu nombreux. La méthode de cette section est alors très souvent utilisée.

L'approximation usuelle pour le calcul de $U(t, t_0)$ (6.11) mais aussi la plus simple, est de supposer qu'il existe un intervalle de temps $[t, t + \tau]$ sur lequel l'Hamiltonien varie suffisamment peu pour être considéré comme constant. On obtient alors la formule approchée

$$U(t + \tau, t) \approx e^{-iH(t)\tau} + o(\tau^2), \quad (6.12)$$

et on applique ensuite, pour chaque temps t , la méthode de la partie précédente en diagonalisant $H(t)$: c'est la méthode dite *récurrente*. Une meilleure approximation, que nous avons utilisée, est de prendre l'Hamiltonien non plus au début de chaque intervalle mais au milieu

$$U(t + \tau, t) \approx e^{-iH(t+\tau/2)\tau} + o(\tau^3). \quad (6.13)$$

Une discussion détaillée sur la qualité des approximations (6.12) et (6.13) peut être trouvée dans la référence [190] avec une démonstration originale et des schémas d'ordre supérieurs.

En pratique, le calcul de l'évolution de $\rho(t)$ se déroule comme suit. Ayant choisi un pas de discrétisation (petit) τ , on calcule les opérateurs d'évolution $U_j = U(t_j, 0)$ ($t_j = j\tau$) qui s'obtiennent à l'aide de la relation de récurrence

$$U_{j+1} = e^{-iH(t_j+\tau/2)\tau} U_j = X_j e^{-i\Lambda_j \tau} X_j^+ U_j, \quad U_0 = \text{Id}. \quad (6.14)$$

où X_j est la matrice de diagonalisation de $H(t_j + \tau/2)$ ($= X_j \Lambda_j X_j^+$). Le signal $s(t)$ est alors obtenu par

$$s(t_j) = \text{Tr} \{ T \rho(t_j) \} = \text{Tr} \{ T U_j \rho(0) U_j^+ \}. \quad (6.15)$$

Dans le cas général de l'Hamiltonien dépendant du temps, il n'est plus possible de passer par le calcul intermédiaire du spectre $s(\omega)$. Le calcul du signal à chaque instant t_j est incontournable. Cependant, dans la plupart des cas en RMN du solide, la dépendance en temps est pratiquement toujours celle induite par la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS) et est donc **périodique**. Il devient alors possible de simplifier le problème, ou au moins de le résoudre plus efficacement, à l'aide de la théorie de Floquet.

6.3 Théorème de Floquet.

La théorie de Floquet est un outil théorique puissant et élégant qui permet de traiter de manière générale les problèmes périodiques dans le temps. Il est l'analogue du théorème de Bloch de la physique du solide. Cette approche de la mécanique classique [186] fut appliquée pour la première fois à la spectroscopie par Shirley [6], devenant ainsi un outil de la mécanique quantique. Il est aujourd'hui très largement appliquée à la RMN [189, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207].

Une généralisation aux cas d'Hamiltoniens multimodes, appelés parfois quasipériodiques, a été proposée [208] et est largement répandue aujourd'hui dans le domaine de la spectroscopie laser [209, 210, 211, 212, 213].

Généralement, on distingue deux types d'approches dans la théorie de Floquet. Le **théorème de Floquet** et l'**espace de Floquet** (*Floquet Theory*). La seconde est l'approche la plus utilisée car elle permet de reformuler un problème dépendant du temps en un problème indépendant du temps, mais de dimension infinie. Elle est étudiée à la partie suivante.

6.3.1 Théorème de Floquet et Hamiltonien moyen.

Soit un Hamiltonien $H(t)$ dépendant du temps et périodique de période $T_R = 2\pi/\omega_r$

$$H(t) = H(t + T_R). \quad (6.16)$$

En vertu du théorème de Floquet, le propagateur $U(t, 0)$ peut être écrit comme le produit

$$U(t, 0) = \hat{T} \exp \left(-i \int_0^t H(u) du \right) = P(t) e^{-i\bar{H}t} \quad (6.17)$$

où $P(t)$ est un opérateur unitaire périodique vérifiant la condition $P(0) = \text{Id}$ et \bar{H} est un opérateur statique hermitique souvent appelé Hamiltonien moyen ou Hamiltonien effectif. Il décrit l'évolution stroboscopique du système de spins au temps $0, T_R, 2T_R, \dots$. En effet, comme $P(nT_R) = \text{Id}$, l'évolution de la matrice densité aux temps $t_n = nT_R$ se réduit à

$$\rho(nT_R) = e^{-i\bar{H}nT_R} \rho(0) e^{+i\bar{H}nT_R}. \quad (6.18)$$

Cette propriété est *fondamentale* pour l'application à la RMN du solide. Elle est à la base de toutes les méthodes de moyennage ou de recouplage par train d'impulsions (multipulses) [99, 100, 109, 110, 111], où \bar{H} permet de caractériser l'action de la séquence périodique sur le système de spin.

6.3.2 Problème du temps initial et unicité de \bar{H} .

C'est généralement l'équation (6.17) qui est utilisée mais elle ne définit pas de manière unique \bar{H} . En effet, pour tout opérateur N tel que $[H, N] = 0$, et dont les valeurs propres sont des multiples de ω_r , on a

$$U(t, 0) = P(t) e^{-iNt} e^{i(N+\bar{H})t} = P'(t) e^{i\bar{H}'t} \quad (6.19)$$

qui définit un nouvel Hamiltonien moyen \bar{H}' . En choisissant \bar{H} tel que ses valeurs propres soit toutes dans l'intervalle $]-\omega_r/2, \omega_r/2]$, on lève cette incertitude théorique. Numériquement, nous verrons plus loin qu'il n'est en fait pas nécessaire de s'imposer cette condition sur le spectre de \bar{H} .

Présentons à présent le problème plus général de la représentation de $U(t, t_0)$, qui amène quelques remarques intéressantes. En utilisant la décomposition

$$U(t, t_0) = U(t, 0) U^+(t_0, 0), \quad (6.20)$$

on obtient facilement un développement plus général que (6.17)

$$U(t, t_0) = P(t) e^{-i\bar{H}(t-t_0)} P^+(t_0). \quad (6.21)$$

Cette formulation montre de manière explicite le rôle symétrique de t et t_0^2 , ce qui est souvent négligé dans la littérature. En outre, toujours avec cette formulation, la contrainte $P(nT_R) = \text{Id}$ n'est en fait plus nécessaire pour assurer $U(t_0, t_0) = \text{Id}$ qui est automatiquement satisfait. En revanche, les substitutions $P(t) \Leftarrow P(t)X$ et $\bar{H} \Leftarrow X\bar{H}X^+$, X étant une matrice unitaire quelconque, montrent que la définition de l'Hamiltonien \bar{H} conserve alors une ambiguïté. Il est par exemple possible de choisir $X = P(t_0)$ ce qui conduit à une expression analogue à (6.17)

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= P(t)P^+(t_0)e^{-iP(t_0)\bar{H}P^+(t_0)(t-t_0)} \\ &= P_{(t_0)}(t)e^{-i\bar{H}(t_0)(t-t_0)}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

avec $P_{(t_0)}(t_0) = \text{Id}$ automatiquement satisfait. L'observation stroboscopique décrite par $\bar{H}(t_0)$ est une observation décalée de t_0 par rapport à celle de \bar{H} (figure 6.1) qui, en toute rigueur aurait dû être notée $\bar{H}(0)$ (c'est à dire avec un temps de référence de l'observation stroboscopique = 0). L'effet d'un décalage sur l'Hamiltonien stroboscopique se résume donc simplement par la relation

$$\bar{H}(t_0) = P(t_0)\bar{H}P^+(t_0) = P(t_0)\bar{H}(0)P^+(t_0). \quad (6.23)$$

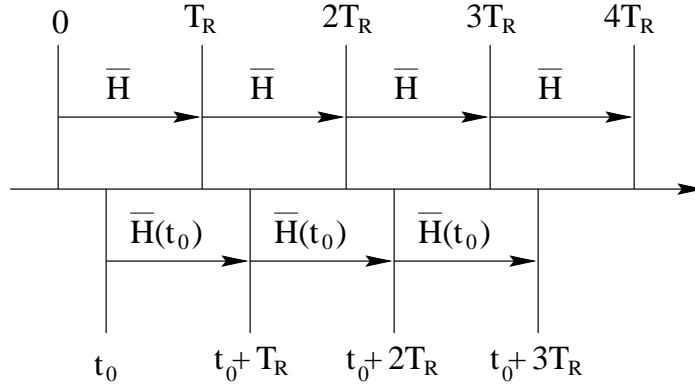


FIG. 6.1 – Représentation schématique de la relation (6.23).

Ce problème est discuté en détail plus loin, car il est essentiel pour le calcul de \bar{H} dans les approches perturbatives.

Un autre choix pour l'opérateur X est la matrice qui diagonalise \bar{H} ($\bar{H} = X\bar{\Lambda}X^+$, $F(t) = P(t)X$). Ce choix permet d'obtenir des simplifications dans la suite des calculs et lève en fait toute ambiguïté puisqu'il n'existe qu'une seule représentation diagonale dont les valeurs propres soient dans l'intervalle $]-\omega_r/2, \omega_r/2]$. L'opérateur d'évolution s'exprime de manière unique sous la forme

$$U(t, 0) = F(t)e^{-i\bar{\Lambda}t}F^+(0), \quad (6.24)$$

ou plus généralement

$$U(t, t_0) = F(t)e^{-i\bar{\Lambda}(t-t_0)}F^+(t_0). \quad (6.25)$$

Les opérateurs $F(t)$ et $\bar{\Lambda}$ sont suffisants pour une description *complète* de l'évolution du système et sont donc les deux seules quantités à calculer.

²compatible avec la réversibilité de l'évolution microscopique.

L'implantation numérique du calcul de $F(t)$ et $\bar{\Lambda}$ est similaire au protocole de calcul COMPUTE [214]. La période de rotation de l'échantillon est discrétisée en N pas $t_j = jT_R/N$. Les opérateurs d'évolution $U(t_j, 0)$ ($0 \leq j \leq N$) sont calculés (figure 6.2) à l'aide de la relation (6.14). A partir de

$$U(t_N, 0) = U(T_R, 0) = e^{-i\bar{H}T_R} = F(0)e^{-i\bar{\Lambda}T_R}F^+(0), \quad (6.26)$$

on détermine l'Hamiltonien moyen \bar{H} , sa forme diagonale $\bar{\Lambda}$ et sa matrice de diagonalisation $F(0)$. L'opérateur $F(t)$ est alors simplement obtenu par

$$F(t_j) = U(t_j, 0)F(0)e^{+i\bar{\Lambda}t_j}. \quad (6.27)$$

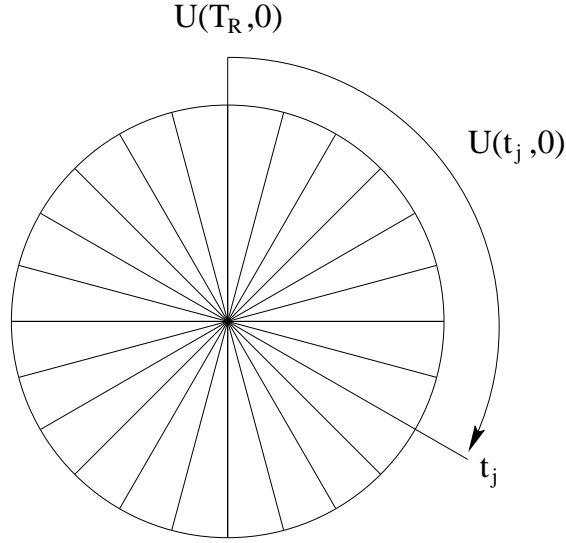


FIG. 6.2 – Pour le calcul numérique, les opérateurs d'évolution $U(t_j, 0)$ ($0 \leq j \leq N$) sont calculés sur une période.

L'application aux calculs de RMN est exposée à la suite.

6.3.3 Évolution d'une observable et signal de RMN.

En insérant l'expression (6.24) de $U(t, 0)$ dans l'expression du signal (6.3) et par permutation dans la trace, on aboutit à

$$s(t) = \text{Tr} \left\{ \tilde{T}(t) e^{-i\bar{\Lambda}t} \tilde{\rho}(0) e^{+i\bar{\Lambda}t} \right\}, \quad (6.28)$$

où a été introduite la transformation suivante

$$A \Rightarrow \tilde{A}(t) = F^+(t) A F(t), \quad \tilde{A}(t + T_R) = \tilde{A}(t). \quad (6.29)$$

Elle définit une nouvelle représentation dans laquelle l'opérateur statique A (ici T et $\rho(0)$) devient un opérateur dépendant du temps et périodique, mais évoluant sous l'effet de l'Hamiltonien statique \bar{H} (ou $\bar{\Lambda}$). $F(t)$ est l'équivalent quantique de la transformation canonique de la mécanique classique. $F(t)$ peut être exprimé sous la forme [195, 42]

$$F(t) = e^{-iS(t)}, \quad (6.30)$$

où $S(t)$ est unitaire. Ce type de transformation est généralisable à des problèmes dépendant du temps plus généraux [43, 215].

L'opérateur $\tilde{A}(t)$ étant périodique, il peut être développé en série de Fourier

$$\tilde{A}(t) = \sum_p \tilde{A}_p e^{ip\omega_r t}, \quad (6.31)$$

$$\tilde{A}_p = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} \tilde{A}(t) e^{-ip\omega_r t} dt. \quad (6.32)$$

Le calcul de la trace (6.28) dans la base des états propres $\bar{\Lambda}$, notés ici $|r\rangle$ et $|s\rangle$, fournit

$$s(t) = \sum_{p,q} \sum_{r,s} \langle \tilde{T}_p \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}_q \rangle_{sr} e^{i(\bar{\omega}_{rs} + p\omega_r)t}, \quad (6.33)$$

où nous avons posé $\langle A \rangle_{rs} = \langle r | A | s \rangle$ et $\bar{\omega}_{rs} = \langle r | \bar{\Lambda} | r \rangle - \langle s | \bar{\Lambda} | s \rangle$. Le spectre $s(\omega)$ est alors

$$s(\omega) = \sum_{p,q} \sum_{r,s} \langle \tilde{T}_p \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}_q \rangle_{sr} \delta(\omega - \bar{\omega}_{rs} - p\omega_r). \quad (6.34)$$

Son calcul peut donc se faire directement sans passer par l'étape intermédiaire du calcul du signal, inévitable par les méthodes de propagation de la matrice densité. Cette approche apporte permet un gain de temps considérable dans les calcul de nutation [123, 124, 122, 125], de polarisation croisée [129, 185, 216] ou de verrouillage spin [128, 130, 131] en rotation à l'angle magique. Mais elle permet encore d'autres simplifications décrites à la suite.

Concernant le choix de la discrétisation de la rotation, c'est à dire le nombre N de pas, nous proposons le critère suivant. Soit λ_{max} , la plus grande valeur propre des opérateurs d'évolution $U(t_j, 0)$, ($0 \leq j \leq N$), alors le nombre N peut être pris tel que

$$N \approx \frac{\lambda_{max}}{\omega_r}. \quad (6.35)$$

En pratique, nous avons préféré prendre un signal de référence s_{ref} calculé sur un cristal et avec une discrétisation très fine, pour ensuite déterminer le nombre N minimal qui le reproduise à ϵ près (en fonction de la précision désirée). Ce point est détaillé dans l'annexe G.

6.3.4 Application à la RMN du solide en rotation.

La forme générale d'un Hamiltonien de spin en rotation est

$$H(\alpha, \beta, \gamma, t) = \sum_m H_m(\alpha, \beta) e^{im(\omega_r t + \gamma)}. \quad (6.36)$$

Les angles d'Euler α, β, γ décrivent l'orientation du cristallite dans le référentiel du rotor. Pour la clarté des expressions, les angles α et β ne seront pas indiqués dans la suite. L'angle γ joue un rôle particulier puisqu'il est équivalent à un déplacement de temps $t_\gamma = \gamma/\omega_r$ car l'Hamiltonien possède la symétrie

$$H(\gamma, t) = H(0, t + t_\gamma). \quad (6.37)$$

Cette propriété est en fait fondamentale pour la suite de la discussion. En appliquant les relations (6.28) et (6.33), le signal du cristallite γ est

$$\begin{aligned}
s^\gamma(t) &= \text{Tr} \left\{ \tilde{T}(t+t_\gamma) e^{-i\bar{\Lambda}t} \tilde{\rho}(t_\gamma) e^{i\bar{\Lambda}t} \right\} \\
&= \sum_{p,q} \sum_{r,s} \langle \tilde{T}_p \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}_q \rangle_{sr} e^{i(\bar{\omega}_{rs} + p\omega_r)t} e^{i(p+q)\gamma}.
\end{aligned} \tag{6.38}$$

Il est important de souligner que pour chaque angle γ , l'Hamiltonien stroboscopique est différent (relation (6.23)) car γ définit en fait le temps initial. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante. A l'aide du formalisme précédent et en utilisant l'Hamiltonien moyen (ou effectif) pour décrire le mouvement, il est possible de développer nos expressions en série de Fourier par rapport à γ et à t . C'est le principal résultat de notre approche. La moyenne sur γ dans la relation (6.38) conduit à la condition $p+q=0$, soit

$$\bar{s}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s^\gamma(t) d\gamma = \sum_p \sum_{r,s} \langle \tilde{T}_p \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}_{-p} \rangle_{sr} e^{i(\bar{\omega}_{rs} + p\omega_r)t}. \tag{6.39}$$

Cette équation généralise aux cas des Hamiltoniens qui ne commutent pas avec eux-mêmes à différents temps, les relations bien connues des spectres MAS [54]. En effet, si l'état initial $\rho(0)$ et la grandeur observée T sont hermitiques conjuguées

$$T^+ = \rho(0), \tag{6.40}$$

alors, comme

$$(\tilde{T}_p)^+ = \tilde{T}_{-p}^+, \tag{6.41}$$

le produit $\langle \tilde{T}_p \rangle_{rs} \langle \tilde{\rho}_{-p} \rangle_{sr}$ est réel et vaut $|\langle \tilde{T}_p \rangle_{rs}|^2$. Les bandes de rotation, comme la bande centrale, sont donc en absorption pure. Dans le cas d'un spectre MAS, ceci est vrai car $\rho(0) = I_+$ et $T = I_-$ (la contribution de $\rho(0) = I_-$ est nulle) et ça l'est aussi dans le cas d'un système dipolaire homonucléaire. En effet, en notant \mathcal{H}'_D l'Hamiltonien dipolaire, il possède la symétrie (6.37) et le signal de précession libre est

$$G^\gamma(t) = \text{Tr} \left\{ I_+ U_D^\gamma(t, 0) I_- U_D^{\gamma+}(t, 0) \right\} \tag{6.42}$$

$$i \frac{d}{dt} U_D^\gamma(t, 0) = \mathcal{H}'_D(\gamma, t) U_D^\gamma(t, 0). \tag{6.43}$$

En généralisant à des systèmes plus complexes, comme la polarisation croisée, cela permet d'expliquer les spectres obtenus en absorption pure par polarisation croisée avec des noyaux quadrupolaires [185].

A l'aide des simplifications obtenues, il est donc désormais possible de simuler des systèmes de spins plus compliqués, donc plus réalistes. Une extension à des séquences plus compliquées, comme les trains d'impulsions, a été aussi proposée (annexe G). La généralisation pour une séquence à deux dimensions sera exposée dans le chapitre sur les corrélations multiquanta en rotation à l'angle magique (MQMAS). En plus de fournir une méthode efficace de simulation de spectres bidimensionnel, l'approche permet aussi, et surtout, de rendre compte simplement de certains effets résultant de la combinaison de la rotation avec la séquence d'impulsions.

6.3.5 Hamiltonien effectif et Hamiltonien stroboscopique.

Nous discutons dans cette partie la nuance entre l'Hamiltonien effectif \overline{H} et l'Hamiltonien stroboscopique H_s , qui, par souci de simplicité, n'ont pas été différenciés jusqu'à présent. Principalement deux discussions ont été publiées et sont basées sur une approche perturbative [217] et sur l'espace de Floquet [195]. La méthode exposée ci-dessus permet de rendre compte clairement de la différence fondamentale entre ces deux notions de manière plus générale en restant dans l'espace de Hilbert.

L'Hamiltonien stroboscopique est défini de manière générale (nous avons choisi volontairement un temps initial t_0 quelconque) par la relation

$$U(t, t_0) = P_s(t, t_0) e^{-iH_s(t-t_0)} \quad (6.44)$$

avec la condition $P_s(t_0 + nT_R, t_0) = P_s(t_0, t_0) = \text{Id}$. L'évolution stroboscopique de la matrice densité au temps $t_0 + nT_R$ dans le référentiel tournant est gouvernée par H_s

$$\rho(t_0 + nT_R) = e^{-iH_s nT_R} \rho(t_0) e^{+iH_s nT_R}. \quad (6.45)$$

L'Hamiltonien effectif \overline{H} est défini par

$$U(t, t_0) = P(t) e^{-i\overline{H}(t-t_0)} P^+(t_0) \quad (6.46)$$

sans conditions sur $P(t)$. L'évolution du système dans le référentiel défini par $P(t)$ (ou $F(t)$, relation (6.29)), transformant un opérateur A en un opérateur dépendant du temps et périodique $\tilde{A}(t) = P^+(t) A P(t)$, est gouvernée par \overline{H} seul qui est indépendant de t_0

$$i \frac{d}{dt} \tilde{\rho}(t) = [\overline{H}, \tilde{\rho}(t)]. \quad (6.47)$$

ou

$$\tilde{\rho}(t_0 + nT_R) = e^{-i\overline{H} nT_R} \tilde{\rho}(t_0) e^{+i\overline{H} nT_R} \quad (6.48)$$

Le lien entre les deux approches s'obtient en transformant la relation (6.46) en

$$U(t, t_0) = P(t) P^+(t_0) e^{-iP(t_0) \overline{H} P^+(t_0)(t-t_0)}. \quad (6.49)$$

Alors

$$P_s(t, t_0) = P(t) P^+(t_0) \quad (6.50)$$

et

$$H_s = P(t_0) \overline{H} P^+(t_0). \quad (6.51)$$

H_s est donc bien dépendant de t_0 .

Les développements perturbatifs de $P(t)$ et de \overline{H} au premier ordre, obtenus en utilisant la méthode de la transformation canonique que nous détaillons dans l'annexe B, sont

$$\overline{H} \approx H_0 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-m}], \quad (6.52)$$

$$P(t) \approx \text{Id} + \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} H_m e^{+im\omega_r t}. \quad (6.53)$$

Elles fournissent le développement, au même ordre, de l'Hamiltonien stroboscopique H_s

$$\begin{aligned}
H_s &\approx P(t_0) \left(H_0 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-m}] \right) P^+(t_0) \\
&\approx H_0 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-m}] \\
&\quad + \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n\omega_r} [H_n, H_0] e^{+in\omega_r t_0}
\end{aligned} \tag{6.54}$$

C'est l'expression qui est obtenue lorsque le développement de Magnus est utilisé. Ce développement ne permet donc pas, en toute rigueur, d'obtenir l'Hamiltonien effectif \overline{H} au contraire de la méthode de la transformation canonique [43]. Ces expressions perturbatives seront utilisées pour l'analyse de l'ordre dipolaire présentée au chapitre 10.

6.4 Espace de Floquet.

Le formalisme de l'espace de Floquet permet une description générale et intuitive des phénomènes périodiques en introduisant un espace étendu dans lequel l'opérateur d'évolution est gouverné par un Hamiltonien indépendant du temps H^f , dit Hamiltonien de Floquet. Une formalisation a été récemment proposée pour les calculs dans l'espace de Floquet [202, 206] qui nécessitent cependant certaines précautions théoriques pour conduire au mêmes résultats que l'approche directe (dans l'espace de Hilbert). En fait, la plupart des publications se limitent à évaluer (numériquement ou analytiquement par des méthodes approximatives), l'opérateur d'évolution

$$U_F(t, 0) = e^{-iH^f t}, \tag{6.55}$$

pour en déduire le propagateur $U(t, 0)$ dans l'espace direct à l'aide de la relation démontrée plus bas (6.65). Nous choisirons cette approche à l'aide de la représentation proposée par A. Llor [196], que nous généraliserons et qui permet d'établir simplement les liens avec les résultats de la partie précédente.

6.4.1 Introduction de l'espace de Floquet.

La périodicité de $F(t)$ (ou $P(t)$)

$$F(t) = \sum_n F_n e^{in\omega_r t} \tag{6.56}$$

montre qu'il est possible de développer l'opérateur d'évolution $U(t, 0)$ en une somme de Fourier ³

$$U(t, 0) = \sum_n U_n(t) e^{in\omega_r t} = \sum_n F_n e^{-i\bar{\Lambda} t} F^+(0) e^{in\omega_r t}. \tag{6.57}$$

L'unicité des $U_n(t)$ est assurée en les choisissant de telle sorte que leur spectre soit contenu dans l'intervalle $] -\omega_r/2, +\omega_r/2]$. Cette condition est équivalente, compte tenu

³Et non en une série de Fourier car $U(t, 0)$ n'est *pas* périodique

de l'expression (6.57), à assurer que les valeurs propres de $\bar{\Lambda}$ sont contenues dans le même intervalle. En injectant (6.57) dans l'équation de schrödinger

$$i \frac{dU(t, 0)}{dt} = H(t)U(t, 0), \quad H(t) = \sum_m H_m e^{im\omega_r t}, \quad (6.58)$$

et en égalant à gauche et à droite les termes de même facteur de $e^{in\omega_r t}$, on obtient les relations

$$i \frac{dU_n(t)}{dt} = \sum_p H_{n,p}^f U_p(t), \quad H_{n,p}^f = H_{n-p} + n\omega_r \text{Id} \delta_{n,p}, \quad (6.59)$$

qui définissent l'Hamiltonien de Floquet H^f . Sa représentation matricielle est de dimension infinie et possède une structure bande-diagonale. Chaque élément est un opérateur de l'espace de Hilbert. Une représentation de l'Hamiltonien de Floquet est

$$H^f = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & H_0 - 2\omega_r \text{Id} & H_{+1} & H_{+2} & H_{+3} & H_{+4} & \dots \\ \dots & H_{-1} & H_0 - \omega_r \text{Id} & H_{+1} & H_{+2} & H_{+3} & \dots \\ \dots & H_{-2} & H_{-1} & H_0 & H_{+1} & H_{+2} & \dots \\ \dots & H_{-3} & H_{-2} & H_{-1} & H_0 + \omega_r \text{Id} & H_{+1} & \dots \\ \dots & H_{-4} & H_{-3} & H_{-2} & H_{-1} & H_0 + 2\omega_r \text{Id} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (6.60)$$

6.4.2 Représentation dans l'espace de Floquet.

Il est commode d'introduire les états de Fourier notés $|n\rangle$ ($\langle t|n\rangle = e^{in\omega_r t}$) pour exprimer l'Hamiltonien de Floquet sous la forme

$$H^f = \sum_{n,p} H_{n,p}^f |n\rangle \langle p| = \sum_n |n\rangle n\omega_r \text{Id} \langle n| + \sum_{n,p} |n\rangle H_{n-p} \langle p| \quad (6.61)$$

D'une manière générale, tout opérateur $Q = \sum_n Q_n e^{in\omega_r t}$ a pour représentation dans l'espace de Floquet

$$Q \Rightarrow Q^f = \sum_{n,p} |n\rangle Q_{n-p} \langle p|. \quad (6.62)$$

Cependant, la trace ne se conservant pas d'une représentation à l'autre,

$$\text{Tr} \{AB\} \neq \text{Tr} \{A^f B^f\} \quad (6.63)$$

une transformation spéciale est requise pour le calcul des signaux de RMN [202].

Dans la cas où existe une résonance (ou plusieurs), l'Hamiltonien de Floquet permet de faire apparaître de manière beaucoup plus intuitive le sous espace à isoler pour le calcul de l'Hamiltonien effectif. En effet, la résonance intervient comme une dégénérescence entre deux niveaux (ou plusieurs) de l'espace de Floquet. Par la théorie dite généralisée de Van Vleck des perturbations dégénérées [218, 219, 220], on isole les blocs des états qui sont en résonance en considérant le couplage avec les autres niveaux jusqu'à un ordre désiré. Il existe de nombreuses applications de cette méthode à des résonances multiphotoniques. On pourra consulter une revue de tous les problèmes pouvant être traités par l'espace de Floquet, qui est une méthode par essence non perturbative, dans la référence [213].

L'Hamiltonien de Floquet étant diagonalisé

$$H^f = X^f \Lambda^f X^{f+} \quad (6.64)$$

où X^f est la matrice de transformation, l'opérateur d'évolution dans l'espace de Hilbert est

$$U(t, 0) = \sum_n \langle n | e^{-iH^f t} | 0 \rangle e^{in\omega_r t}. \quad (6.65)$$

X^f est aussi bande diagonale

$$\langle n | X^f | 0 \rangle = \langle n + p | X^f | p \rangle, \quad (6.66)$$

et les énergies $\lambda_{n,r}$, repérées par deux indices, n le mode de Fourier et r l'état de spin, sont de la forme

$$\lambda_{n,r} = \lambda_r + n\omega_r. \quad (6.67)$$

La notation avec les modes de Floquet $|n\rangle$ permet de faire le lien avec l'Hamiltonien effectif diagonal $\bar{\Lambda}$ (6.24)

$$\Lambda^f = \sum_n |n\rangle \bar{\Lambda} \langle n| + n\omega_r \text{Id} |n\rangle \langle n|. \quad (6.68)$$

En pratique, pour les applications numériques utilisant (6.65), la matrice de Floquet doit être tronquée. A partir de (6.65) avec (6.57), en poursuivant l'analogie entre les deux approches (détaillée dans l'annexe G), on aboutit aux deux relations importantes

$$F_n = \langle n | X^f | 0 \rangle \quad (6.69)$$

$$\langle n | X^f | 0 \rangle = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} U(t, 0) F(0) e^{i\bar{\Lambda}t} e^{-in\omega_r t} dt \quad (6.70)$$

Elles établissent clairement le lien entre l'espace de Floquet et l'espace de Hilbert. Elles montrent aussi que H^f peut être diagonalisé complètement sans avoir à manipuler une matrice de très grande dimension. Si N est le nombre de modes Fourier (qui est aussi la période de rotation), n_S la dimension du système de spin, alors la diagonalisation d'une matrice de dimension Nn_S se transforme en N diagonalisations de dimension n_S , ce qui est infiniment plus rapide. En première approximation, cela conduit à un gain par un facteur N en temps de calcul.

Dans le cas de simulations de noyaux quadrupolaires irradié par un champ radio-fréquence en rotation, nous avons montré (annexe G) que, compte tenu des ordres de grandeurs de l'interaction quadrupolaire par rapport aux vitesses de rotations, le nombre de modes de Fourier à prendre en considération était trop important (typiquement 256 pour un spin 3/2 avec $C_Q = 2.6$ MHz, $\omega_r = 10$ kHz) pour utiliser l'espace de Floquet. L'approche de la partie précédente est beaucoup plus efficace et a été utilisée systématiquement dans toutes les simulations présentées à la suite. Pour son extension aux cas d'Hamiltoniens multimodes, l'étape du calcul de $\bar{\Lambda}$ pose encore problème (il n'existe pas de relation de type (6.26)) et l'approche de l'espace de Floquet semble encore incontournable.

La méthode de l'espace de Floquet ne se limite pas uniquement aux problèmes périodiques ou multimodes. Il est en effet possible de montrer que tout problème dans lequel l'Hamiltonien est explicitement dépendant du temps peut être formulé dans un espace

étendu de dimension infini dans lequel le temps joue alors le même rôle que les variables d'espace x, y ou z (voir par exemple [221]). L'Hamiltonien de ce nouvel espace est statique et il définit des quasi-énergies qui généralisent le concept d'Hamiltonien moyen. Existe-t-il vraiment un Hamiltonien statique \bar{H} associé à tout Hamiltonien $H(t)$ de l'espace de Hilbert avec un développement du type (6.21) ? Nous n'avons pas la réponse à cette question fondamentale de la mécanique quantique. L'intérêt numérique de l'espace de Floquet et de ses généralisations est de pouvoir appliquer toutes les méthodes statiques aux problèmes dépendant du temps, avec, en contrepartie, le coût d'une dimension plus grande.

6.5 Moyenne de poudre.

La méthode que nous présentons est utilisable directement pour les échantillons statiques. Le cas des échantillons en rotation est discuté à la suite.

Le problème de la haute résolution en RMN du solide ne se pose que parce que l'on travaille sur des échantillons sous forme de poudre. Tout traitement théorique de spectres nécessite donc de calculer une moyenne de poudre du type

$$\bar{s}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi A(\alpha, \beta) g(\omega(\alpha, \beta) - \omega) \sin(\beta) d\alpha d\beta \quad (6.71)$$

où $\omega(\alpha, \beta)$ est la fréquence et $A(\alpha, \beta)$ l'amplitude du signal engendré par le cristallite d'orientation (α, β) (soit dans le référentiel du laboratoire, soit dans le référentiel du rotor). $g(\omega)$ est une forme de raie, généralement une gaussienne, qui permet de prendre en compte les effets d'élargissement inhomogènes. En pratique, on calcule d'abord le spectre parfait, où $g(x)$ est la distribution de Dirac $\delta(x)$, puis on le convolue par une gaussienne.

La méthode la plus simple et la plus directe pour calculer la moyenne (6.71) consiste à discrétiser uniformément les variables α et β

$$\alpha_j = j \frac{2\pi}{N_\alpha}, \quad 0 \leq j \leq N_\alpha - 1 \quad (6.72)$$

$$\beta_j = j \frac{\pi}{N_\beta}, \quad 0 \leq j \leq N_\beta - 1 \quad (6.73)$$

et à remplir ensuite le spectre $\bar{s}(\omega)$ sous la forme d'histogramme. Cette approche conduit souvent à des résultats médiocres si le nombre d'orientations n'est pas suffisamment important (≥ 1000). Les deux points essentiels sont le choix d'une partition bien homogène des orientations (α, β) , et le choix d'un bon algorithme d'interpolation pour limiter le nombre d'orientations. Une comparaison de toutes les méthodes existantes a récemment été publiée [222] avec la description d'une nouvelle partition de l'espace (α, β) conduisant à l'algorithme REPULSION. Nous avons utilisé la méthode d'Alderman [223], aujourd'hui considérée comme standard, simple à mettre en oeuvre, efficace et performante. Cet algorithme a été le premier à apporter de réels gains dans les calculs de spectres. Nous en présenterons une extension à deux dimensions pour le calcul des spectres MQMAS.

6.5.1 Partition de l'espace (α, β)

Le principe de discrétisation des orientations de l'algorithme est schématisé sur les figures 6.3 et 6.4. Un réseau triangulaire est disposé sur chacune des faces d'un

octaèdre régulier. Chaque noeud du réseau définit une orientation symbolisée par le triplet (i_x, i_y, i_z) dont le vecteur directeur \vec{u} est

$$\vec{u} = \frac{i_x}{N}\vec{i} + \frac{i_y}{N}\vec{j} + \frac{i_z}{N}\vec{k}. \quad (6.74)$$

N est la discrétisation de chaque axe $-N \leq i_x, i_y, i_z \leq N$. Les lignes trigonométriques de α et β s'obtiennent simplement

$$\begin{aligned} \cos \beta &= \frac{i_z}{R}, & \sin \beta &= \frac{x}{R}, \\ \cos \alpha &= \frac{i_x}{x}, & \sin \alpha &= \frac{i_y}{x}, \\ x^2 &= i_x^2 + i_y^2, & R^2 &= i_x^2 + i_y^2 + i_z^2 \end{aligned} \quad (6.75)$$

Le choix du réseau triangulaire se justifie par la méthode d'interpolation qui est expliquée à la suite.

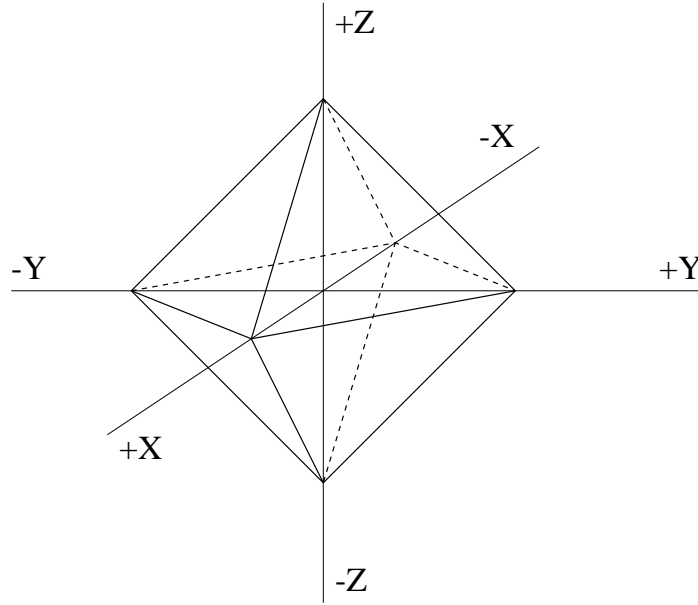


FIG. 6.3 – Les directions sont calculées sur un réseau défini (figure 6.4) sur chacune des faces d'un octaèdre régulier.

6.5.2 Interpolation des fréquences $\omega(\alpha, \beta)$

Après calcul, les trois fréquences définies par chaque triangle du réseau sont classées par ordre croissant $\omega_{min}, \omega_{mid}, \omega_{max}$. Elles donnent une contribution au spectre dans l'intervalle $[\omega_{min}, \omega_{max}]$ que nous appellerons $f(\omega)$. Au lieu de considérer l'approximation grossière

$$f(\omega) = \sum_{p=min,mid,max} \delta(\omega - \omega_p) \quad (6.76)$$

(remplissage d'histogramme), Alderman propose de construire un spectre élémentaire $f(\omega)$, dont l'aire est normalisée à l'unité, pour chaque intervalle $[\omega_{min}, \omega_{max}]$ défini par le réseau. Si la surface $\omega(\alpha, \beta)$ est approximée par le plan passant par les trois points

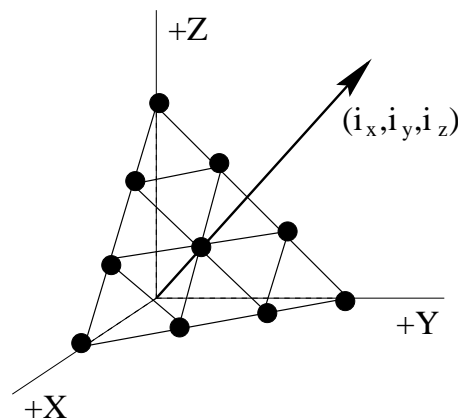
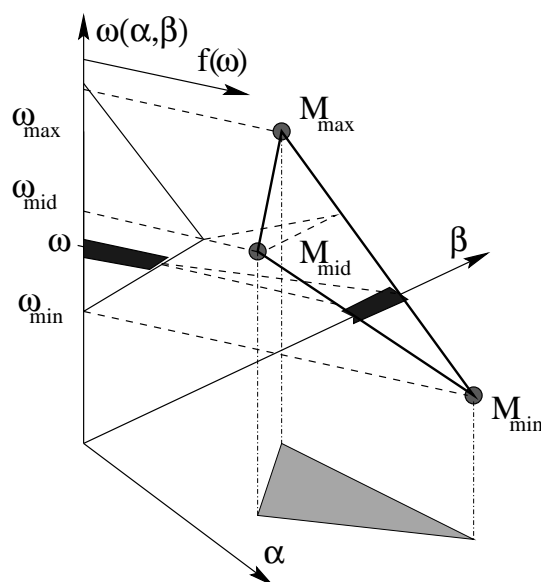


FIG. 6.4 – Réseau triangulaire définissant les orientations pour chaque octant de l'espace.

FIG. 6.5 – Interpolation linéaire de la fonction $\omega(\alpha, \beta)$. En classant par ordre croissant les trois fréquences $\omega_{min}, \omega_{mid}, \omega_{max}$, chaque triangle du réseau est défini par les trois points $M_{min}, M_{mid}, M_{max}$.

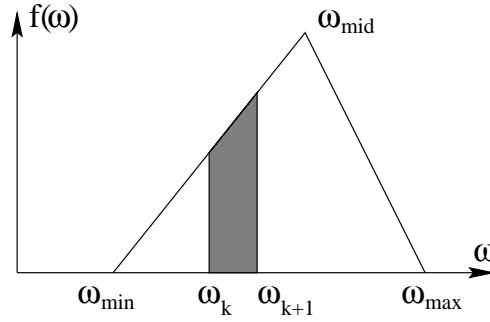
$M_{min}, M_{mid}, M_{max}$, alors la densité de fréquence $f(\omega)$ est nulle pour $\omega = \omega_{min}, \omega_{max}$ et maximum pour $\omega = \omega_{mid}$ comme le montre la figure 6.5. Cette approximation linéaire conduit à une fonction $f(\omega)$ qui a l'allure d'une *tente* (figure 6.6). Le calcul numérique de $f(\omega)$ ($f(\omega_k) = \text{Aire}(\omega_k, \omega_{k+1})$) peut se faire à l'aide de formules préétablies (non reproduites ici) selon les différentes situations possibles. On impose la condition de normalisation $\int f(\omega) d\omega = 1$.

L'avantage de cette approche est de fournir un remplissage suffisamment dense pour limiter le nombre d'orientations et donc calculer un spectre avec une discrétisation très fine de la fréquence ω .

6.5.3 Calcul du spectre $f(\omega)$.

Le spectre élémentaire $f(\omega)$ doit être pondéré par l'intensité $A(\alpha, \beta)$ de chacun des trois noeuds et par l'angle solide sous lequel la surface du triangle est vue.

Les effets de la surface du triangle sur l'angle solide sont petits par rapport à ceux

FIG. 6.6 – Spectre élémentaire $f(\omega)$ obtenu par interpolation linéaire.

de sa distance au point d'origine. La contribution principale de chaque point M est en $1/OM^2$ multipliée par le cosinus de la normale à la surface avec (OM) qui est proportionnel à $1/OM$. Cette quantité est à corriger par l'intensité $A(\alpha, \beta)$ du signal au point M . Le spectre élémentaire de chaque triplet $(M_{min}, M_{mid}, M_{max})$ est alors pondéré par la moyenne

$$\bar{x} = \sum_{k=min,mid,max} \frac{A(M_k)}{OM_k^3}. \quad (6.77)$$

Au final, le spectre $s(\omega)$ est donc calculé par la relation

$$s(\omega) = \sum_{t=(i_x, i_y, i_z)} \bar{x}_t f_t(\omega) \quad (6.78)$$

où la sommation porte sur tous les triangles t du réseau.

Cette méthode a été utilisée pour tous les calculs de spectres présentés dans ce mémoire. Dans le cas des simulations de nutation, où le calcul du spectre est seulement une étape intermédiaire, nous n'avons pas utilisé l'étape d'interpolation. En effet, les fréquences sont calculées numériquement par diagonalisation et des croisements de niveaux peuvent se produire. Il faut prendre garde à ne pas *mélanger* les fréquences lors de l'étape de l'interpolation, ce qui implique donc des étapes supplémentaires de vérifications que nous n'avons pas implantées. De bons résultats ont été obtenus simplement en conservant la partition d'Alderman des orientations et en remplissant le spectre directement. Le signal obtenu par transformée de Fourier inverse reproduit très bien les données expérimentales comme nous le montrerons dans le chapitre 7.

6.5.4 Généralisation à deux dimensions.

Pour le calcul d'un spectre bidimensionnel statique du type

$$s(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} d\alpha A(\alpha, \beta) \delta(\omega_1(\alpha, \beta) - \omega) \delta(\omega_2(\alpha, \beta) - \omega) \quad (6.79)$$

nous avons introduit une généralisation directe et rapide de la méthode d'Alderman. En prenant comme spectre élémentaire le produit des deux *tentes* de chacune des dimensions

$$f(\omega_1, \omega_2) = f(\omega_1) f(\omega_2) \quad (6.80)$$

une *pyramide* (figure 6.7) à base carrée est obtenue. Le calcul du spectre 2D est alors pratiquement identique à celui du spectre 1D. D'ailleurs les projections selon chaque

dimension sont identiques à celles obtenues par un calcul direct 1D. Une approche plus exacte eut été de considérer une pyramide à base triangulaire $(\omega_{1,min}, \omega_{2,min}), (\omega_{1,mid}, \omega_{2,mid}), (\omega_{1,max}, \omega_{2,max})$. Mais l'étape de remplissage réclame alors des calculs plus longs et plus compliqués que nous n'avons pas entrepris

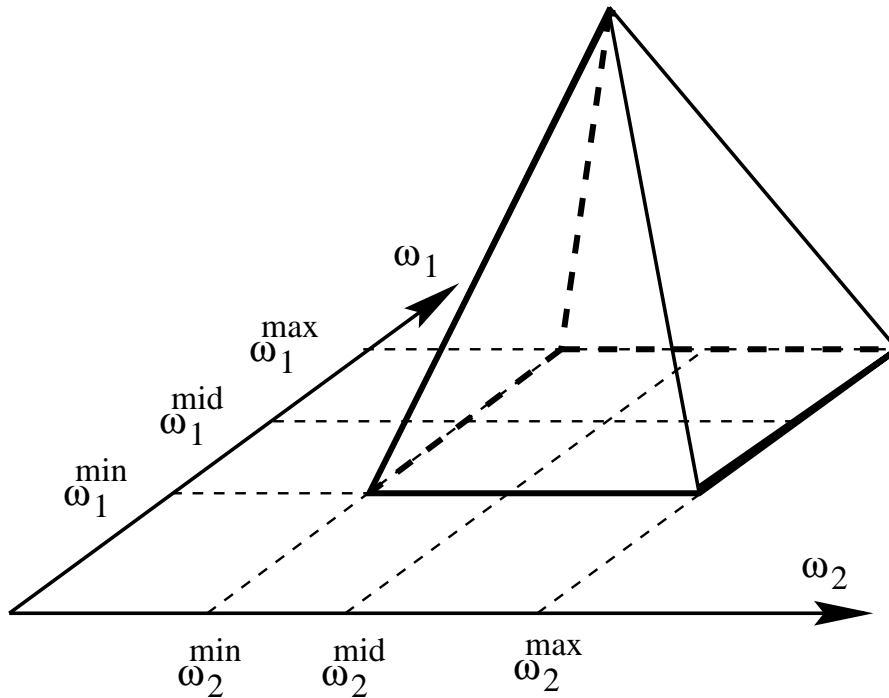


FIG. 6.7 – Spectre élémentaire pour le calcul d'un spectre à deux dimensions.

6.5.5 Spectre d'un échantillon en rotation.

Dans le cas d'un spectre d'un échantillon en rotation (le plus couramment MAS), la possibilité de moyenner analytiquement sur le troisième angle d'Euler γ autorise l'utilisation des techniques précédentes. Ainsi la contribution au spectre des cristallites d'orientation (α, β) est de la forme

$$s^{(\alpha, \beta)}(\omega) = \sum_p A_p(\alpha, \beta) \delta(\bar{\omega}(\alpha, \beta) + p \omega_r - \omega). \quad (6.81)$$

La somme supplémentaire est une somme sur toutes les bandes de rotation p , d'intensité $A_p(\alpha, \beta)$ et à la position $\omega = \bar{\omega}(\alpha, \beta) + p \omega_r$. Le spectre de poudre est alors

$$\bar{s}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} d\alpha \sum_p A_p(\alpha, \beta) \delta(\bar{\omega}(\alpha, \beta) + p \omega_r - \omega). \quad (6.82)$$

Le calcul du spectre élémentaire $f(\omega)$ ne se fait qu'une seule fois, pour la bande centrale. En effet, le spectre pour chaque bande de rotation est simplement sa translation $f(\omega + p \omega_r)$ et la relation pour calculer un spectre en rotation est finalement

$$\bar{s}(\omega) = \sum_{t=(i_x, i_y, i_z)} \sum_p \bar{x}_t^p f_t(\omega + p \omega_r) \quad (6.83)$$

$$\overline{x}_{t=(i_x, i_y, i_z)}^p = \sum_{k=ix, iy, iz} \frac{A_p(M_k)}{OM_k^3} \quad (6.84)$$

6.6 conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre une nouvelle approche théorique pour traiter les problèmes dépendant du temps et périodiques rencontrés en RMN en rotation. Cet approche se révèle particulièrement efficace pour le traitement des noyaux quadrupolaires où l'intensité du terme au premier ordre $H_Q^{(1)}$ ne permet pas d'utiliser l'espace de Floquet. De plus, des simplifications pour le calcul des moyennes de poudres sont obtenues. La méthode de simulation qui en découle nous a permis de réaliser tous les calculs présentés aux chapitres 4 et 7. Formellement, nous avons aussi appliqué cette approche à une discussion sur la différence entre l'Hamiltonien stroboscopique et effectif. Nous avons aussi mené une comparaison avec l'approche de l'espace de Floquet ce qui a permis d'établir un ensemble de relations permettant d'utiliser notre méthode comme un algorithme efficace de diagonalisation de l'Hamiltonien de Floquet. Dans une dernière partie, après un rappel des techniques de moyenne de poudre, nous en avons présenté une extension pour le cas des spectres à deux dimensions.

Chapitre 7

Transfert de cohérence induit par la rotation à l'angle magique

7.1 Introduction : la polarisation croisée sur les noyaux quadrupolaires.

La polarisation croisée est une technique très courante de la RMN du solide qui permet de transférer l'aimantation d'une espèce de spin (typiquement ^{19}F ou ^1H) vers une autre (^{13}C , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si ,...). Chaque espèce est soumise à un champ radiofréquence dont l'intensité est ajustée pour que le transfert se fasse à énergie constante pour le système formé par l'ensemble des spins. La polarisation croisée est principalement utilisée dans deux situations : (1) transférer l'aimantation de noyaux d'un haut rapport gyromagnétique et abondant vers des noyaux peu abondants et/ou à bas rapport gyromagnétique ; ou (2) réduire le temps de répétition en utilisant la différence des temps de relaxation (le T_1 des ^1H est beaucoup plus court que le T_1 des ^{29}Si par exemple). Pour les spins $1/2$, la polarisation croisée est une technique pratiquement de routine tandis que pour les noyaux quadrupolaires elle est beaucoup plus compliquée car le verrouillage de spin (*spin lock*) dépend fortement de l'intensité relative de l'interaction quadrupolaire, du champ radiofréquence et de la vitesse de rotation [128, 129]. Les spectres obtenus sont difficilement exploitables car plus ou moins déformés [130] et la polarisation croisée reste principalement utilisée plus pour déterminer des connectivités que pour améliorer la sensibilité [108, 224, 225, 226, 227].

L'étude attentive du verrouillage de spin en présence d'interaction quadrupolaire fait apparaître un phénomène très intéressant de transfert de cohérences adiabatique induit par la rotation à l'angle magique. Ce phénomène a été principalement étudié pour un spin $I = 3/2$ [128, 129, 130] et nous proposons dans ce chapitre une étude détaillée prenant en compte les termes souvent négligés que sont l'interaction quadrupolaire au second ordre et l'écart à la résonance. Cette étude est appliquée aux spins $I = 3/2, 5/2$ et $7/2$. Les méthodes de calcul du chapitre 6 nous ont permis de mener une étude quantitative des effets des paramètres suivant : l'interaction quadrupolaire ω_q , le champ radiofréquence ω_{rf} , l'écart à la résonance δ et la vitesse de rotation ω_r . Le transfert adiabatique est ensuite appliqué à la spectroscopie MQMAS.

Nous ferons d'abord un rappel des caractéristiques essentielles du verrouillage de spin pour un échantillon statique, en ne nous limitant pas ici à la transition centrale. Nous étudierons ensuite en détail le transfert adiabatique pour les spins $3/2$ et $5/2$. A titre d'illustration, nous comparerons finalement deux spectres MQMAS, l'un acquis avec la séquence filtre Z et l'autre avec une séquence utilisant le transfert adiabatique.

Pour tous les calculs et résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, lorsqu'il n'est pas mentionné $B_0 = 7.05$ Tesla. Notamment, pour ^{23}Na $\omega_l = 79.388$ MHz et ^{55}Mn $\omega_l = 74.025$ MHz.

7.2 Le verrouillage de spin des noyaux quadrupolaires.

7.2.1 Échantillon statique.

La séquence de base de verrouillage de spin est représentée sur la figure 7.1. Comme nous considérons des interactions quadrupolaires fortes, seules les transitions symétriques sont prises en compte, et plus particulièrement dans le cas d'un échantillon statique, la transition centrale. La première impulsion $(\pi/2)_s$ est une irradiation sélective sur la transition centrale qui prépare, avec un cyclage de phase adéquat, le système dans l'état initial $\rho(0) = I_x^{(1)Q}$. La seconde irradiation, décalée en phase de 90° , verrouille la transition centrale dans cet état car le champ effectif sur la transition centrale est alors parallèle à l'aimantation, ici orientée selon l'axe X. C'est un mécanisme identique à celui d'un spin $I = 1/2$. Cependant la variation du champ effectif avec l'interaction quadrupolaire influence fortement l'efficacité du verrouillage en fonction du rapport $Q(\Omega)/\omega_{rf}$, ce que nous étudions à la suite.

Nous considérons d'abord le cas le plus simple d'un spin $I = 3/2$ et ensuite, plus brièvement, les cas $I = 5/2$ et $I = 7/2$ pour lesquels des résultats similaires sont obtenus.

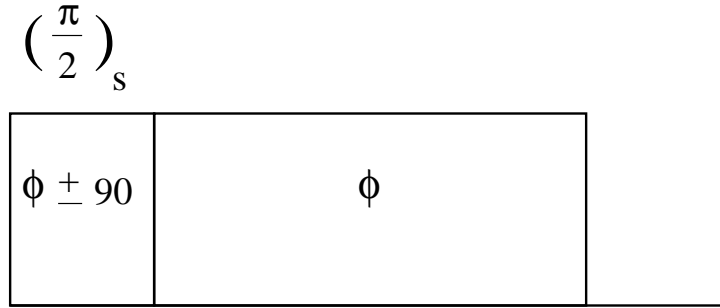


FIG. 7.1 – La séquence de verrouillage de spin. Une première impulsion sélective $(\pi/2)_s$ sur la transition centrale prépare le système (ici $I = 3/2$) dans l'état $\rho(0) = I_x^{23} + I_z^{14}$. Le terme I_z^{14} est éliminé par un cyclage sur la phase ϕ de la première impulsion $\phi = \pm 90^\circ$ ($\rho(\pi/2) = \pm I_x^{23} + I_z^{14}$). La phase de la seconde est fixée à $\phi = 0^\circ$ et la phase de la réception alterne sur les valeurs $\phi_R = 0^\circ, 180^\circ$.

L'Hamiltonien H_p du système en présence d'une irradiation en résonance est (chapitre 4)

$$H_p = Q(\Omega)T_{2,0} + \omega_{rf}I_X \quad (7.1)$$

Ses niveaux d'énergie sont représentés en fonction de $Q(\Omega)$ ($-500 \leq Q(\Omega) \leq +500$ en kHz) à la figure 7.2 ($\omega_{rf} = 120$ kHz) .

Pour tous les cristallites orientés de telle sorte que $|Q(\Omega)| \gg \omega_{rf}$, l'Hamiltonien H_p peut être développé au premier ordre ($k \sim 1$ est une constante numérique)

$$|Q(\Omega)| \gg \omega_{rf} \Rightarrow H_p \approx Q(\Omega)T_{2,0} + 2\omega_{rf}I_x^{23} + k \frac{\overbrace{\omega_x^{14}}^{\omega_{rf}^3}}{Q^2(\Omega)} I_x^{14}. \quad (7.2)$$

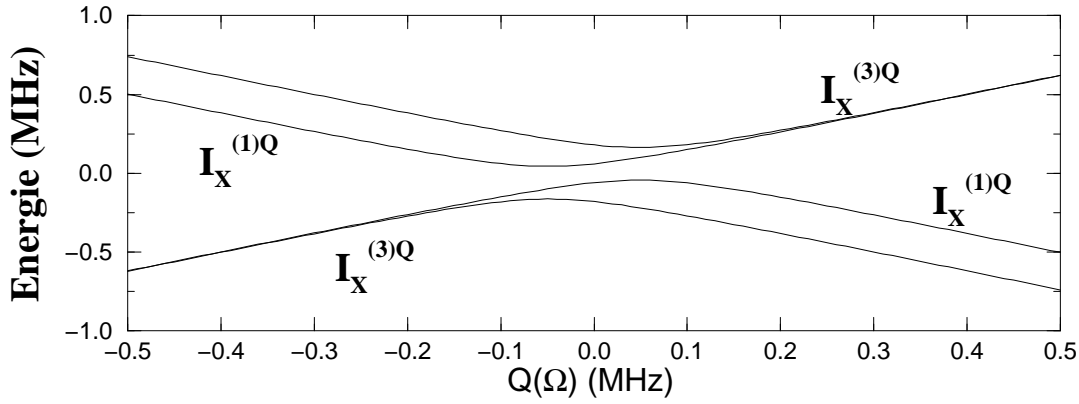


FIG. 7.2 – Variation des niveaux d'énergie de H_p (7.1) en fonction de $Q(\Omega)$ ($-500 \leq Q(\Omega) \leq +500$ en kHz) pour un champ radiofréquence fixé à $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les deux sous-espaces propres, en absence d'écart à la résonance ($\delta I_Z = 0$) et d'interaction quadrupolaire au second ordre, sont le sous-espace associé à la transition centrale $I_x^{(1)Q}$ et celui associé la transition triple quanta $I_x^{(3)Q}$.

Ses états propres (figure 7.2) se divisent en deux sous-espaces. L'un, associé à la transition triple quanta $I_x^{(3)Q}$ ($=I_x^{14}$ pour $I = 3/2$), est pratiquement dégénéré ($\omega_x^{14} \ll Q(\Omega), \omega_{rf}$). L'autre est associé à la transition centrale (simple quantum) $I_x^{(1)Q}$ ($=I_x^{23}$) avec un écart d'énergie $2\omega_{rf}$ visible sur la figure 7.2. Le premier terme de (7.2), qui commute avec les deux suivants ($[T_{2,0}, I_x^{(1)Q}] = [T_{2,0}, I_x^{(3)Q}] = 0$) donne simplement l'écart d'énergie ($=Q(\Omega)$) entre les deux sous-espaces propres. Pour l'orientation $Q(\Omega) = 0$, à l'anticroisement des niveaux, cet écart vaut ω_{rf} . Les états $\rho(0) = I_x^{23}$ et $\rho(0) = I_x^{14}$ peuvent donc être verrouillés.

En prenant en compte l'écart à la résonance et l'interaction quadrupolaire au second ordre que l'on peut écrire sous la forme

$$H_Q^{(2)} + \delta I_Z = \delta_z^{23} I_z^{23} + \delta_z^{14} I_z^{14}, \quad (7.3)$$

les états propres de H_p sont modifiés et ne sont plus entièrement parallèle à l'axe x. Si ces termes sont négligeables pour la transition centrale ($\delta_z^{23} \ll Q(\Omega), \omega_{rf}$), ils influencent fortement la transition triple quanta ($\delta_z^{14} \sim \omega_x^{14}$) et diminuent l'efficacité de son verrouillage. Dans tous les calculs qui suivent, lorsque cela n'est pas mentionné, les deux termes de l'interaction quadrupolaire $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ sont pris en compte ainsi que l'écart à la résonance choisi pour irradier au centre du spectre MAS (de la transition centrale).

Pour les orientations telles que $|Q(\Omega)| \ll \omega_{rf}$, le terme dominant de H_p est le champ radiofréquence $\omega_{rf} I_X$ qui s'exprime à l'aide des opérateurs de spin fictifs sous la forme

$$Q(\Omega) \ll \omega_{rf} \Rightarrow H_p \approx \omega_{rf} I_x = \sqrt{3}\omega_{rf} (I_x^{12} + I_x^{34}) + 2\omega_{rf} I_x^{23}. \quad (7.4)$$

Les états I_x^{23} et I_x^{14} ne sont plus des états propres de H_p ($[H_p, I_x^{23}] \neq 0$, $[H_p, I_x^{14}] \neq 0$) et ne peuvent donc pas être verrouillés.

Les performances du verrouillage calculées pour une poudre, sont représentées à la figure 7.3 pour plusieurs valeurs du champ radiofréquence, les faibles valeurs donnant la meilleure efficacité ($\geq 90\%$ pour la transition centrale). Ces bonnes performances s'expliquent par le fait que la majorité des cristallites sont dans la situation $Q(\Omega) \gg \omega_{rf}$

comme le montre la figure 7.4 représentant $Q(\Omega)$ en fonction de l'orientation $\Omega = (0, \beta, 0)$ ($\alpha = 0$ car $\eta = 0$). Les courbes ont été calculées en moyennant sur une poudre homogène la quantité

$$s(t) = \frac{1}{\text{Tr}\{I_x^{k^2}\}} \text{Tr}\{I_x^k e^{-iH_p t} I_x^k e^{+iH_p t}\}, \quad k = (23), (14). \quad (7.5)$$

et en incluant dans H_p l'interaction quadrupolaire au second ordre et un terme d'écart à la résonance afin que l'irradiation se fasse au centre du spectre MAS. Lorsqu'ils ne sont pas pris en compte, pratiquement aucune modification n'est observée pour la transition centrale. En revanche, l'efficacité du verrouillage de la transition triple quanta I_x^{14} devient alors quasiment identique à celle de I_x^{23} comme le montre les efficacités obtenues à fort champ radiofréquence $\omega_{rf} = 120$ kHz sur la figure 7.3 où $\delta_z^{14} \leq \omega_x^{14}$. Un verrouillage est donc possible, à condition d'utiliser un fort champ radiofréquence ou de se placer dans un champ Zeeman fort pour diminuer les effets du second ordre.

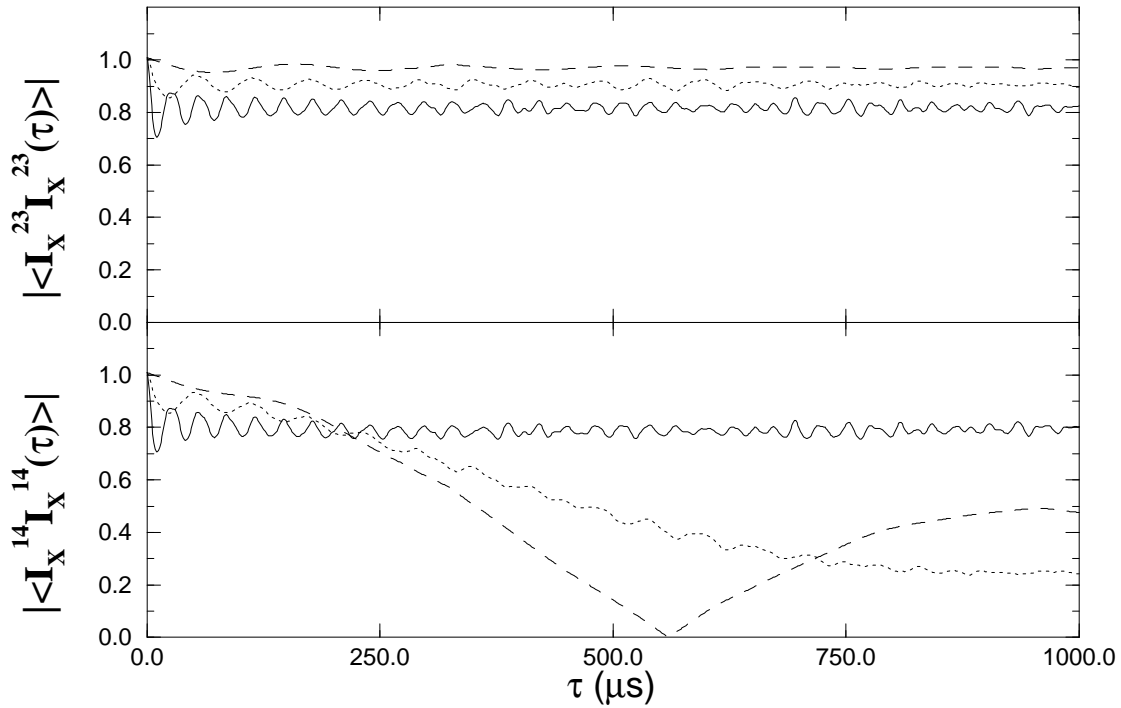


FIG. 7.3 – Verrouillage des états I_x^{23} et I_x^{14} pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_L = 80.0$ MHz, $\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0.0$) pour une poudre en statique; (ligne continue) $\omega_{rf} = 120$ kHz, (pointillés) $\omega_{rf} = 60$ kHz, (tirets) $\omega_{rf} = 20$ kHz.

Considérons à présent les spins $I = 5/2$ et $I = 7/2$ dont les niveaux d'énergie (figures 7.5 et 7.6) sont relativement plus complexes. Un calcul analogue au cas du spin $I = 3/2$ montre que l'Hamiltonien du système H_p peut être développé sous la forme ($|Q(\Omega)| \gg \omega_{rf}$)

$$H_p \approx Q(\Omega)T_{2,0} + \left(I + \frac{1}{2}\right) \omega_{rf} I_x^{(1)Q} + \sum_{1 \leq p \leq 2(I-1)} k_p \frac{\omega_{rf}^{2p+1}}{Q^{2p}(\Omega)} I_x^{(p)Q} \quad (7.6)$$

Les résultats obtenus pour le verrouillage de la transition centrale pour un spin $I = 5/2$ et $I = 7/2$ sont similaires au spin $I = 3/2$, comme le montre la figure 7.7.

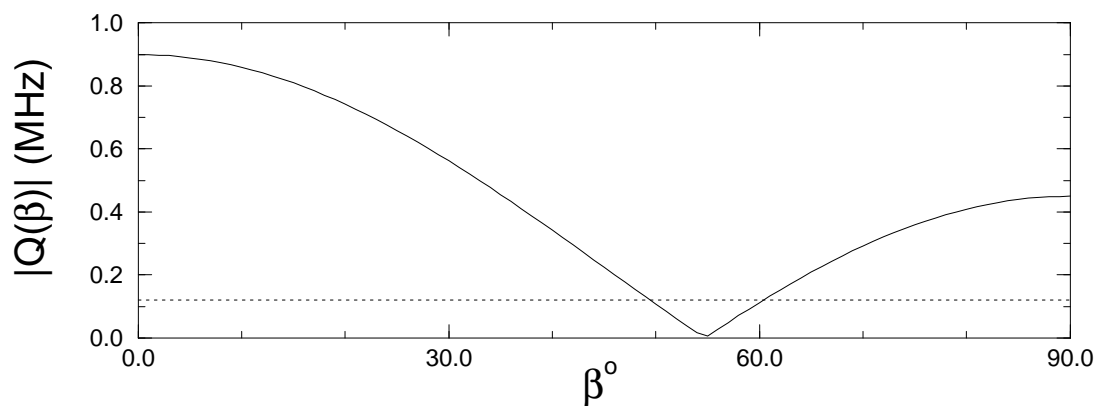


FIG. 7.4 – Variation de $Q(\Omega)$ pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_L = 80.0$ MHz, $\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0.0$). Comme $\eta = 0$ l'orientation se réduit à un seul angle $\Omega = (0, \beta, 0)$. Le pointillé représente l'amplitude du champ radiofréquence, ici $\omega_{rf} = 120$ kHz.

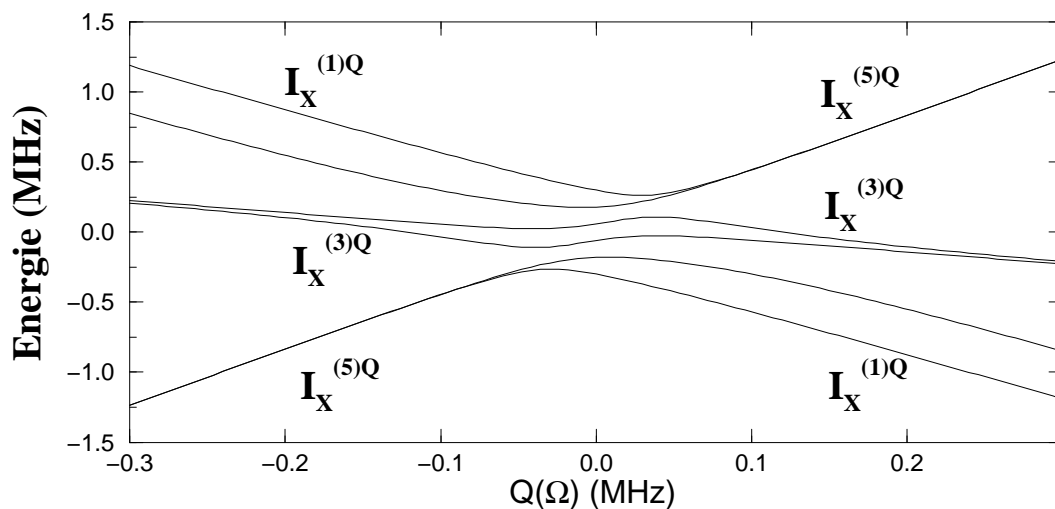


FIG. 7.5 – Variation des niveaux d'énergie de H_p (7.1) pour $I = 5/2$ en fonction de $Q(\Omega)$ ($-300 \leq Q(\Omega) \leq +300$ en kHz) pour un champ radiofréquence fixé $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les sous-espace propres sont indiqués sous forme d'opérateurs, l'écart à la résonance est nul ($\delta I_Z = 0$).

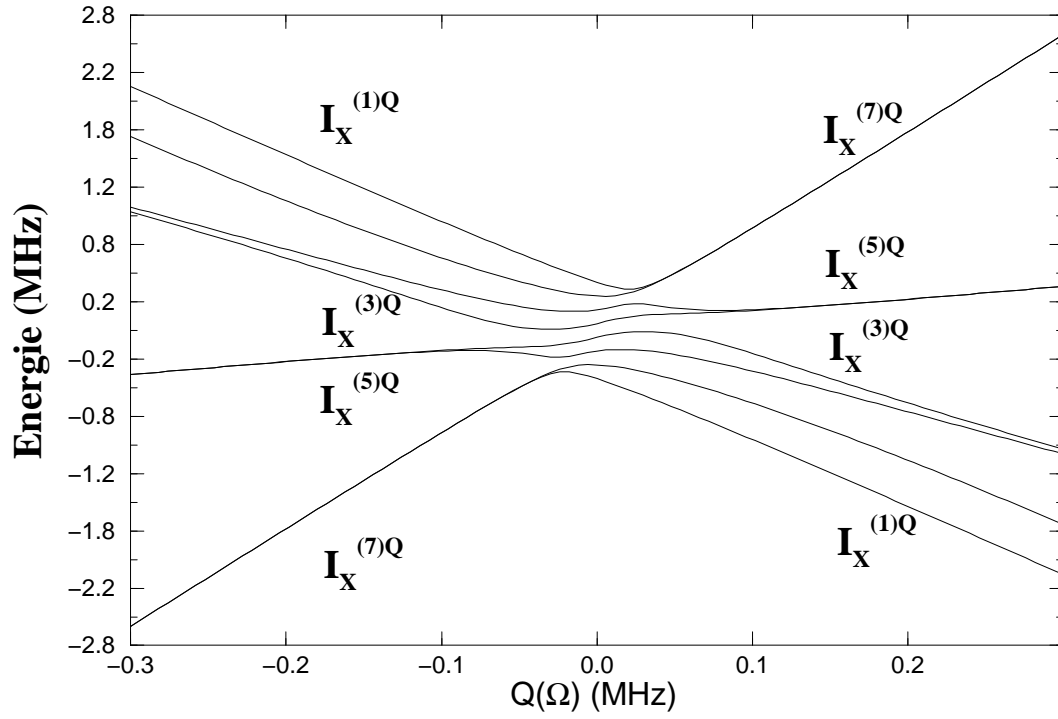


FIG. 7.6 – Variation des niveaux d'énergie de H_p (7.1) pour $I = 7/2$ en fonction de $Q(\Omega)$ ($-300 \leq Q(\Omega) \leq +300$ en kHz) pour un champ radiofréquence fixé $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les sous-espace propres sont indiqués sous forme d'opérateurs, l'écart à la résonance est nul ($\delta I_Z = 0$).

Ne sont pas représentés les résultats pour la transition triple quanta, mais à $\omega_{rf} = 120$ kHz, dans les mêmes conditions que la figure 7.7, $I_x^{(3)Q}$ est un état relativement bien verrouillé. Les performances baissent de manière importante pour les ordres supérieures $p \geq 5$ sauf si les effets de $H_Q^{(2)}$ et δI_Z ne sont pas pris en compte. L'arrivée des très hauts champs ($B_0 \geq 14$ Tesla) en RMN du solide devrait permettre d'envisager des études plus poussées sur les verrouillages des transitions multiquanta en statique. Nous nous sommes limités ici à une approche purement théorique.

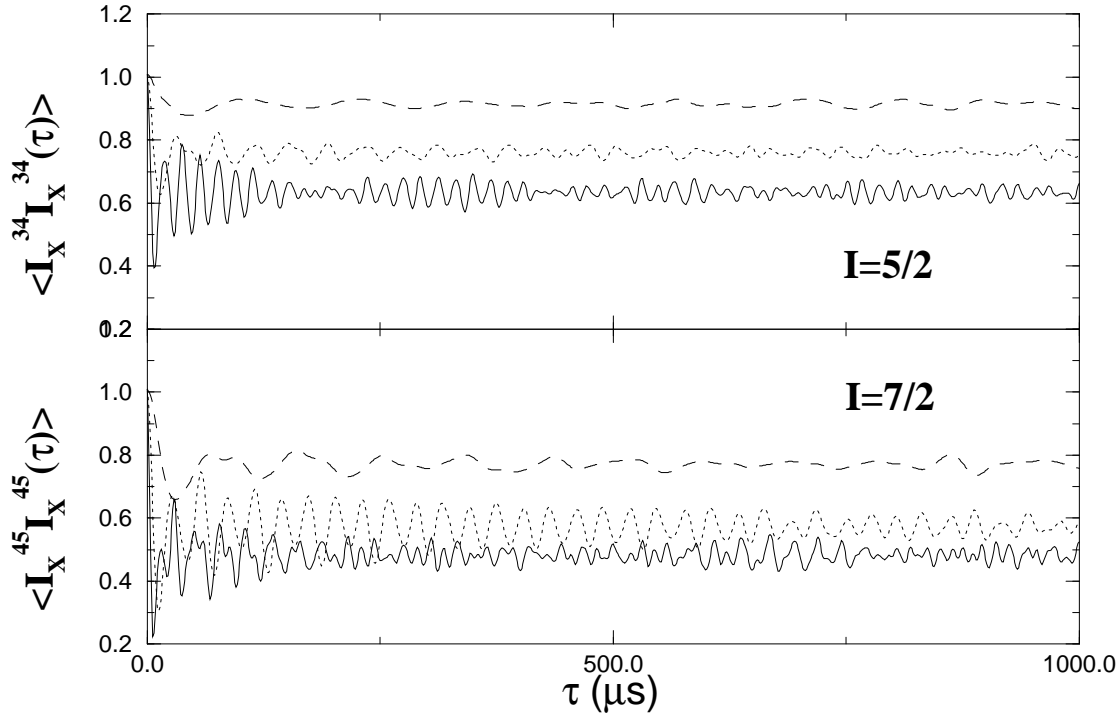


FIG. 7.7 – Verrouillage de la transition centrale pour un spin $I = 5/2$ $I_x^{(1)Q} = I_X^{34}$ ($\omega_L = 80.0$ MHz, $\omega_q = 200$ kHz, $\eta = 0.0$) et pour un spin $I = 7/2$ $I_x^{(1)Q} = I_X^{45}$ ($\omega_L = 80.0$ MHz, $\omega_q = 100$ kHz, $\eta = 0.0$) sur une poudre en statique; (ligne continue) $\omega_{rf} = 120$ kHz, (pointillés) $\omega_{rf} = 60$ kHz, (tirets) $\omega_{rf} = 20$ kHz.

En conclusion, le verrouillage sur la transition centrale est possible et relativement efficace pour des faibles valeurs du champ radiofréquence. Pour les transitions multiquanta, les effets du second ordre détériorent significativement l'efficacité verrouillage. L'utilisation de hauts champs radiofréquences est possible mais limitée par la durée de l'irradiation (c.f. amorçage dans la bobine).

7.2.2 Échantillon en rotation à l'angle magique.

Lorsque l'échantillon est en rotation à l'angle magique, l'interaction quadrupolaire devient dépendante du temps et périodique. Le premier ordre peut s'écrire sous la forme

$$Q(\Omega(t)) = \sum_{-2 \leq m \leq +2} Q_m(\alpha, \beta) e^{-im(\omega_r t + \gamma)}, \quad Q_0 = \overline{Q(\Omega(t))} = 0. \quad (7.7)$$

(α, β, γ) décrivent l'orientation des interactions dans le référentiel du rotor. Nous

introduisons l'angle $\theta = \omega_r t + \gamma$ pour décrire la position du rotor et omettons les angles α et β pour simplifier les notations. Dans une première approche qui ne prend en compte que les deux interactions dominantes, l'Hamiltonien du système est

$$H_p(\theta) = Q(\theta)T_{20} + \omega_{rf}I_X. \quad (7.8)$$

$Q(\theta)$ s'annule plusieurs fois sur chaque période de rotation (figure 7.8), de 2 fois à 4 fois selon que les termes $Q_{\pm 1}$ ou $Q_{\pm 2}$ sont dominants, et ses changements de signes vont profondément influencer la dynamique du système.

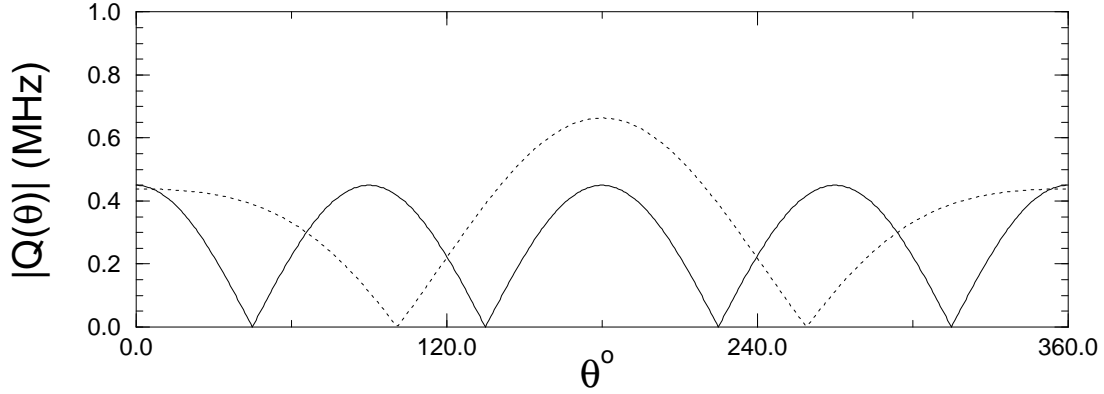


FIG. 7.8 – Exemple de variation de l'interaction quadrupolaire $Q(\theta)$ pour plusieurs orientations (ligne continue $\beta = 30^\circ$, pointillé $\beta = 90^\circ$) en rotation à l'angle magique. ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0.0$).

Le système passe périodiquement des conditions $Q(\theta) \gg \omega_{rf}$ à la situation $Q(\theta) \ll \omega_{rf}$. La situation où l'interaction quadrupolaire est la plus forte est la plus fréquente et la plus longue (figure 7.9), à l'exception des angles $\beta \approx 0$ qui ne contribuent que peu aux signaux. Ce sont donc les états propres $Q(\theta) \gg \omega_{rf}$ qui vont essentiellement gouverner la dynamique du système. Le paramètre essentiel est alors la vitesse à laquelle le système traverse les positions $Q(\theta) = 0$. La figure 7.9 représente les variations de $Q(\theta)$ et des niveaux d'énergie d'un spin 3/2 en fonction de la position du rotor θ . Les passages $Q(\theta) = 0$ se traduisent par un renversement du sens des niveaux d'énergie.

Quand $|Q(\theta)| \gg \omega_{rf}$, de la même manière que dans un échantillon statique, l'Hamiltonien peut être décomposé en trois constantes du mouvement¹

$$H_p(\theta) \approx Q(\theta)T_{2,0} + 2\omega_{rf}I_x^{23} + k \frac{\omega_{rf}^3}{Q^2(\theta)} I_x^{14} \quad (7.9)$$

($k \sim 1$ est un coefficient numérique), et le système est alors divisé dans un état triple quanta I_x^{14} et simple quantum I_x^{23} . Chaque sous-espace, compte tenu des renversements de signe de $Q(\theta)$ passe périodiquement de I_x^{23} à I_x^{14} . Aux positions du rotor $Q(\theta) = 0$, ce ne sont plus des états propres de $H_p(\theta) \approx \omega_{rf}I_X$.

Soit un système initialement préparé dans l'état I_x^{23} , par exemple. Trois situations sont alors possibles.

1. Si le passage par $Q(\theta) = 0$ est adiabatique, le système suivant continuellement les états propres de $H_p(\theta)$, I_x^{23} est converti dans l'état final I_x^{14} .
2. Si le passage par $Q(\theta) = 0$ est rapide, le système reste dans l'état I_x^{23} .

¹C'est à dire des quantités qui commutent entre elles.

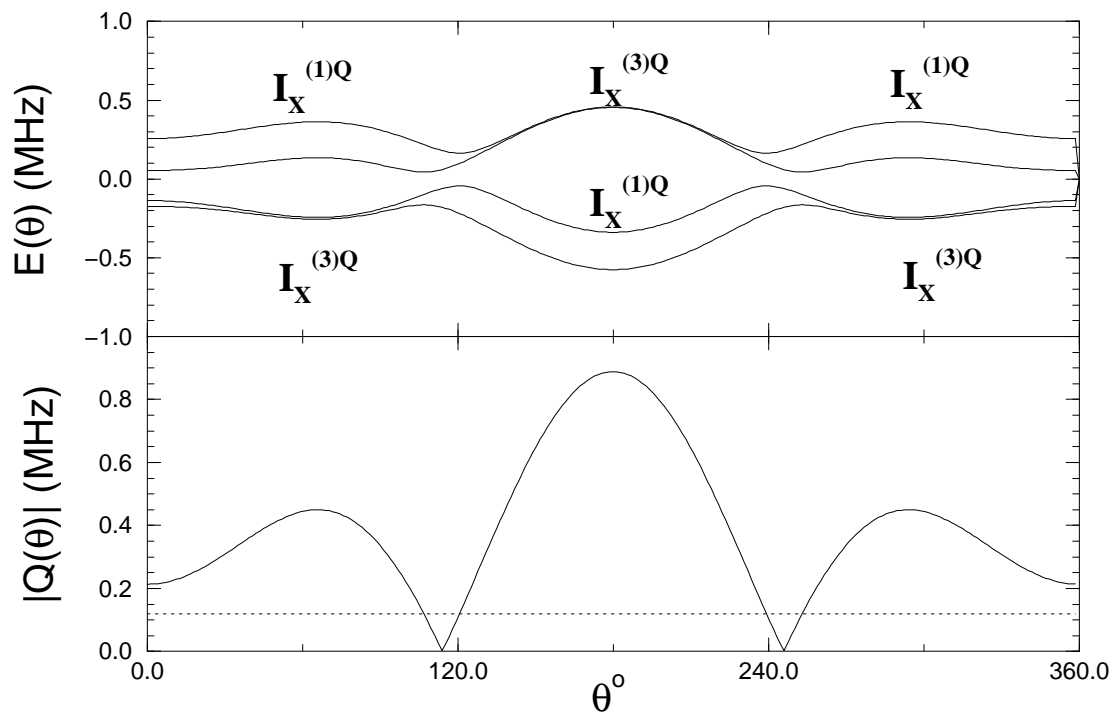


FIG. 7.9 – Variation des niveaux d'énergie de $H_p(\theta)$ ($I = 3/2$) et de l'interaction quadrupolaire $Q(\theta)$ ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0.0$) pour l'orientation $\beta = 60^\circ$ en rotation à l'angle magique. Le pointillé représente l'amplitude du champ radiofréquence $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les deux sous-espaces propres sont indiqués sous forme d'opérateurs $I_x^{(1)Q}$ et $I_x^{(3)Q}$.

3. Si le passage par $Q(\theta) = 0$ est intermédiaire, l'état final du système est une superposition de I_x^{23} et I_x^{14} .

Un paramètre qualitatif a été proposé [128, 129] pour mesurer l'adiabaticité du passage

$$\alpha = \frac{\omega_{RF}^2}{\omega_q \omega_r} \gg 1 \quad (7.10)$$

La définition d'un paramètre d'adiabaticité est en fait nécessaire pour chaque cristallite [130] compte tenu des différentes variations de $Q(\Omega)$. Cependant le paramètre (7.10) a l'avantage d'être simple à évaluer et indépendant de l'orientation, nous l'utiliserons donc pour la suite comme une mesure globale de l'adiabaticité.

L'évolution est adiabatique lorsque $\alpha \gg 1$ et le verrouillage de la transition centrale I_x^{23} est efficace lorsque $\alpha \ll 1$, c'est à dire avec un faible champ radiofréquence comme le montre la figure 7.10 (Haut).

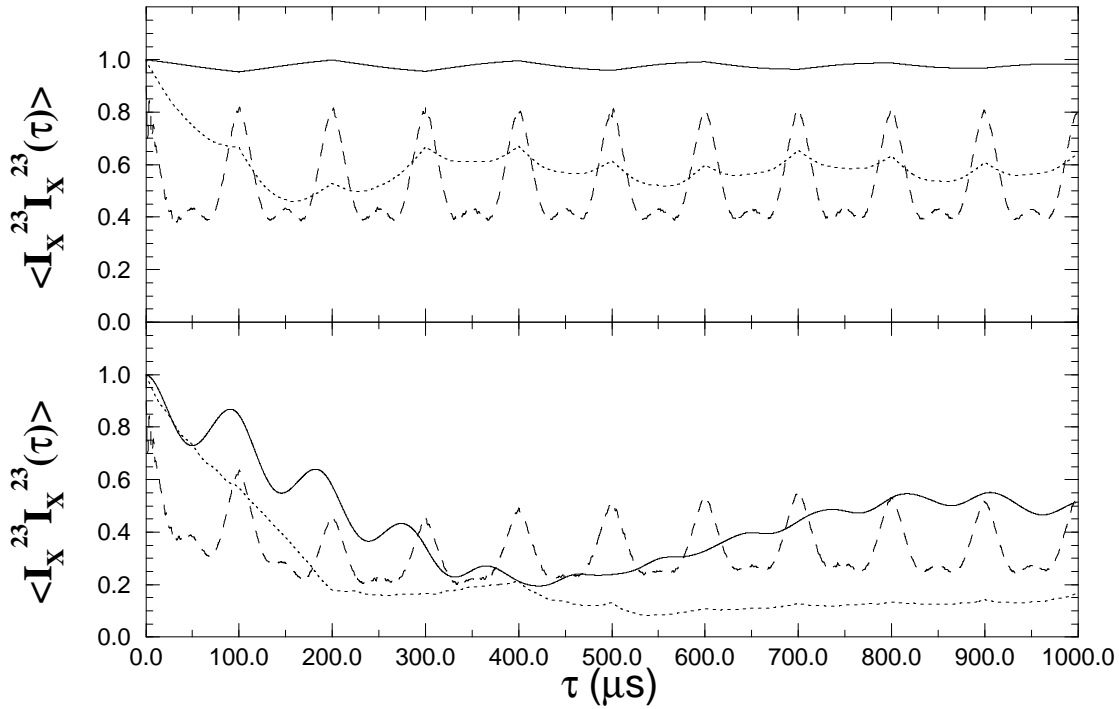


FIG. 7.10 – Verrouillage de la transition centrale I_x^{23} pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_L = 80$ MHz, $\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0.0$) pour une poudre en rotation à l'angle magique ($\omega_r = 10$ kHz) et $\omega_{rf} = 5$ kHz (ligne continue, $\alpha = 0.008$), $\omega_{rf} = 20$ kHz (pointillés, $\alpha = 0.13$), $\omega_{rf} = 120$ kHz (tirets, $\alpha = 4.8$). Dans le graphe du bas, les effets du second ordre $H_Q^{(2)}$ sont pris en compte, et l'écart à la résonance $\delta = -2.5$ kHz est choisi pour irradier au centre du spectre MAS.

Lorsque les passages sont adiabatiques ($\alpha \geq 1$ sur la figure 7.10), l'efficacité du verrouillage est fortement atténuée. Les résonances observées aux multiples de périodes de rotations correspondent au transfert de cohérences induit par la rotation à l'angle magique (*Rotational Induced Adiabatic Coherence Transfer*, **RIACT**)

$$I_x^{23} \Leftrightarrow I_x^{14}. \quad (7.11)$$

Ce transfert, favorisé par les forts champs radiofréquences (en respectant la limite $\omega_{rf} \leq \omega_q$), est quantitativement analysé dans la section suivante. Les effets de l'écart à la résonance et de l'interaction quadrupolaire au second ordre diminuent de manière significative l'efficacité du verrouillage surtout à bas champ radiofréquence (figure 7.10 (Bas)). Des effets de résonance peuvent apparaître pour des irradiances multiples de la vitesse de rotation $\omega_{rf} = n\omega_r$, $-4 \leq n \leq +4$ [131] qui diminuent encore plus l'efficacité du verrouillage.

7.3 Le transfert de cohérences adiabatique.

Pour l'analyse de cette partie, nous considérons toutes les interactions

$$H_p(\theta) = H_Q^{(1)}(\theta) + \omega_{rf} I_X + H_Q^{(2)}(\theta) + \delta I_Z \quad (7.12)$$

Généralement, $H_Q^{(2)}$ et δI_Z ne dépassent pas quelques kiloHertz et ne se manifestent donc essentiellement que sur le terme de triple quanta. En réduisant $H_Q^{(2)}$ à sa partie statique moyenne $\bar{\delta}_Q^{23} I_z^{23} + \bar{\delta}_Q^{14} I_z^{14}$, les deux constantes du mouvement dans (7.9) sont plus précisément

$$k \frac{\omega_{rf}^3}{Q^2(\theta)} I_x^{14} + \left(3\delta + \bar{\delta}_Q^{14}\right) I_z^{14} = \omega_\phi^{14} (I_x^{14} \cos \phi + I_z^{14} \sin \phi) = \omega_\phi^{14} I_\phi^{14}. \quad (7.13)$$

$$2\omega_{rf} I_x^{23} + \left(\delta + \bar{\delta}_Q^{23}\right) I_z^{23} \approx 2\omega_{rf} I_x^{23} \quad (7.14)$$

L'état triple quanta est donc polarisé dans le plan (x,z) et les effets d'écart à la résonance sont généralement négligeables pour I_x^{23} (à champ radiofréquence fort). Il est intéressant de remarquer que si l'irradiation radiofréquence est au centre du spectre MAS, $\delta + \bar{\delta}_Q^{23} = 0$, alors la condition $3\delta + \bar{\delta}_Q^{14} = 0$ est aussi vérifiée. Ainsi, on optimise le transfert adiabatique vers la cohérence I_x^{14} . Il est alors relativement facile de régler, au moins sur un site, les conditions optimales d'irradiation pour le transfert adiabatique

$$I_x^{23} \Leftrightarrow I_x^{14}. \quad (7.15)$$

Pour les courbes théoriques présentées à la suite, nous avons étudié plus particulièrement les transferts $I_\pm^{14} \Rightarrow I_\pm^{23}$, utilisés dans l'expérience MQMAS. L'efficacité du transfert est calculée par la quantité $s(t)$ définie par

$$s(t) = \text{Tr} \left\{ I_+^{23} U_{RF}(t, 0) I_\pm^{14} U_{RF}^\dagger(t, 0) \right\}. \quad (7.16)$$

avec l'opérateur d'évolution sous irradiation $U_{RF}(t, 0)$ qui est solution de

$$i \frac{d}{dt} U_{RF}(t, 0) = \left(H_Q^{(1)}(t) + H_Q^{(2)}(t) + \delta I_Z + \omega_{rf} I_X \right) U_{RF}(t, 0). \quad (7.17)$$

$s(t)$ est ensuite moyenné sur toutes les orientations à l'aide des techniques présentées dans le chapitre 6.

La figure 7.11 présente le transfert adiabatique pour un cristallite, avec les paramètres de ^{23}Na ($I = 3/2$) dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$), sur lequel nous avons réalisé la majeure partie de nos expériences. La forte oscillation observée provient de la précession de la cohérence I_\pm^{23} dans le champ effectif $2\omega_{rf} I_x^{23}$.

Les résultats expérimentaux de la figure 7.13, obtenus avec la séquence de la figure 7.12, montrent que les temps optimaux d'irradiation sont du type

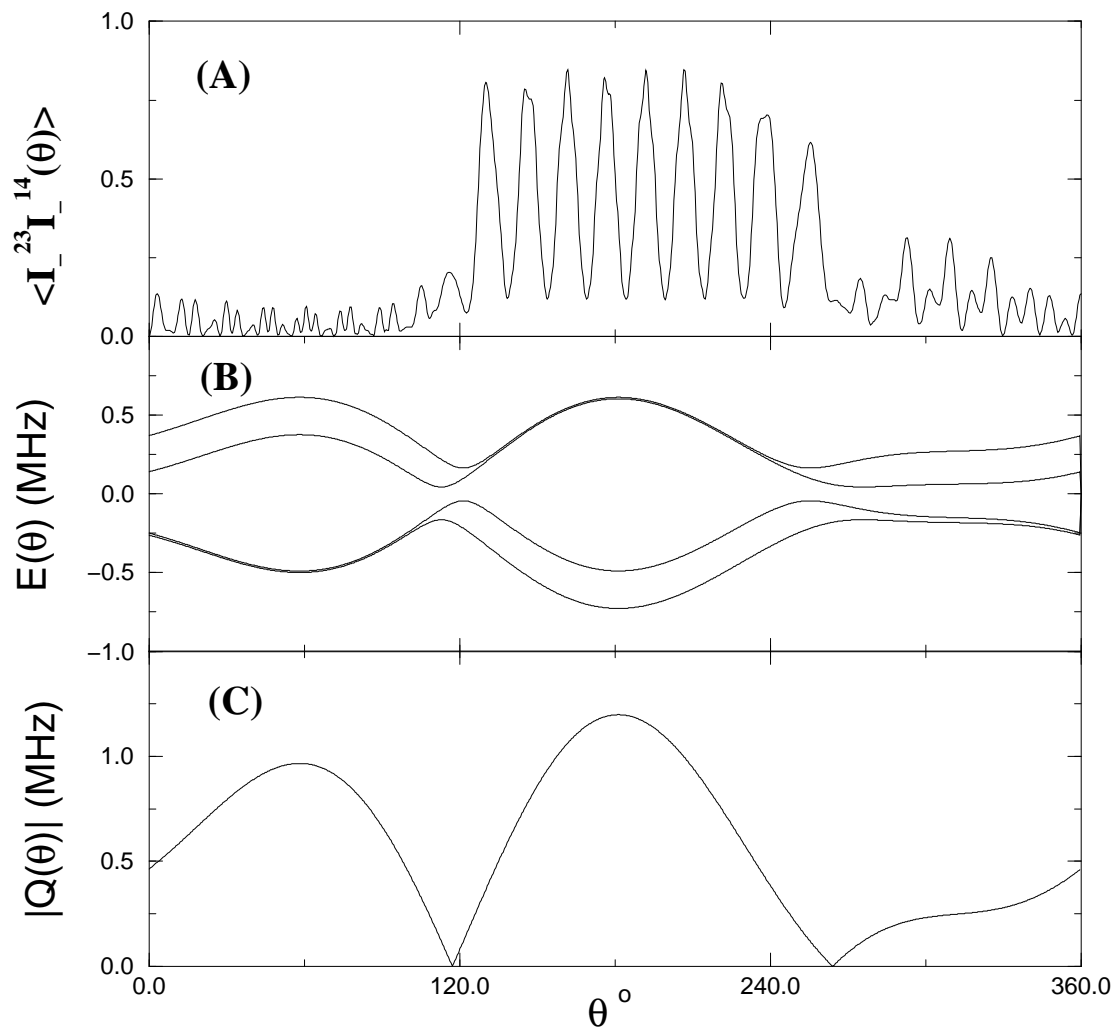


FIG. 7.11 – (A) Transfert adiabatique (7.16) de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$) pour un cristallite $\beta = 60^\circ$, $\alpha = 60^\circ$ et $\delta = -1.1$ kHz, $\omega_{rf} = 160$ kHz, $\omega_r = 12.5$ kHz. (B) Niveaux d'énergie $E(\theta)$ correspondants et (C) variation de $Q(\theta)$.

$$\tau_{riact} = (2k + 1) \frac{T_R}{4}, (2k + 1) \frac{T_R}{2}. \quad (7.18)$$

Les quarts de période (respectivement demi-période) de rotation correspondent aux cristallites pour lesquels $Q(\theta)$ s'annule 4 fois (respectivement 2 fois). Les meilleurs résultats sont obtenus pour une durée $\tau_{riact} = T_R/4$. La figure 7.13 indique aussi clairement que pour des irradiations à champ suffisamment fort (ici $\omega_{rf} = 160$ kHz) et en résonance, le transfert adiabatique peut se poursuivre efficacement sur des durées relativement longues. Ce point peut être essentiel pour la compréhension de la dynamique de polarisation croisée sur les noyaux quadrupolaires en rotation à l'angle magique ainsi que le montre des résultats récents [183]. Le signal résiduel au temps $\tau = nT_R$ correspond à une partie de l'aimantation qui est verrouillée dans l'état I_x^{23} .

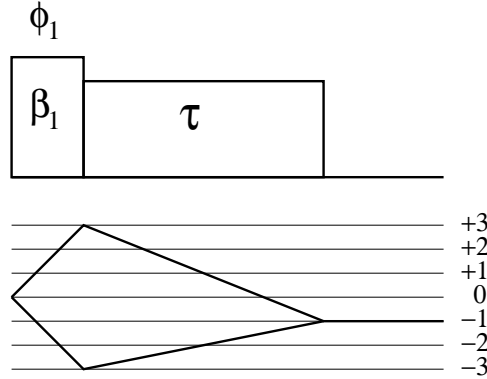


FIG. 7.12 – Séquence utilisée pour mesurer l'efficacité du transfert adiabatique. Le cyclage de phase sur ϕ_1 de la première impulsion (β_1) permet sélectionner les transferts $I_Z \Rightarrow I_{\pm}^{(14)} \Rightarrow I_{\pm}^{(23)}$.

La figure 7.14 donne plusieurs résultats expérimentaux. Ils montrent que l'efficacité du transfert adiabatique est effectivement fortement dépendante de l'écart à la résonance. L'optimum du transfert adiabatique est bien obtenu pour une irradiation au centre du spectre MAS. La comparaison des résultats pour deux valeurs du champ radiofréquence (figure 7.14 (B) et (C)) montre que le transfert adiabatique possède des performances relativement homogène par rapport à la valeur du champ radiofréquence. Un autre avantage important est que l'efficacité des deux transferts

$$I_{-}^{14} \Rightarrow I_{-}^{23} \quad (7.19)$$

$$I_{+}^{14} \Rightarrow I_{-}^{23} \quad (7.20)$$

est quasiment identique bien que les deux chemins de cohérence ne soient pas symétriques. Ce point sera illustré plus loin. Il n'est donc pas nécessaire d'ajuster la durée des impulsions.

Nous avons réalisé une étude théorique plus exhaustive résumée par la figure 7.15 en étudiant la dépendance en fonction des paramètres $\delta, \omega_{rf}, \omega_q$ et ω_r . Une diminution de la dépendance avec l'écart à la résonance est observée pour les forts champs radiofréquences mais aussi pour les grandes vitesses de rotation (figure 7.15 (B) et (E)). Le transfert par une simple impulsion est, quant à lui, très robuste par rapport à δ (figure 7.15 (A)). L'efficacité du transfert adiabatique est aussi très homogène par rapport à l'intensité du champ radiofréquence une fois que le critère adiabatique est rempli $\alpha \geq 1$. Le transfert

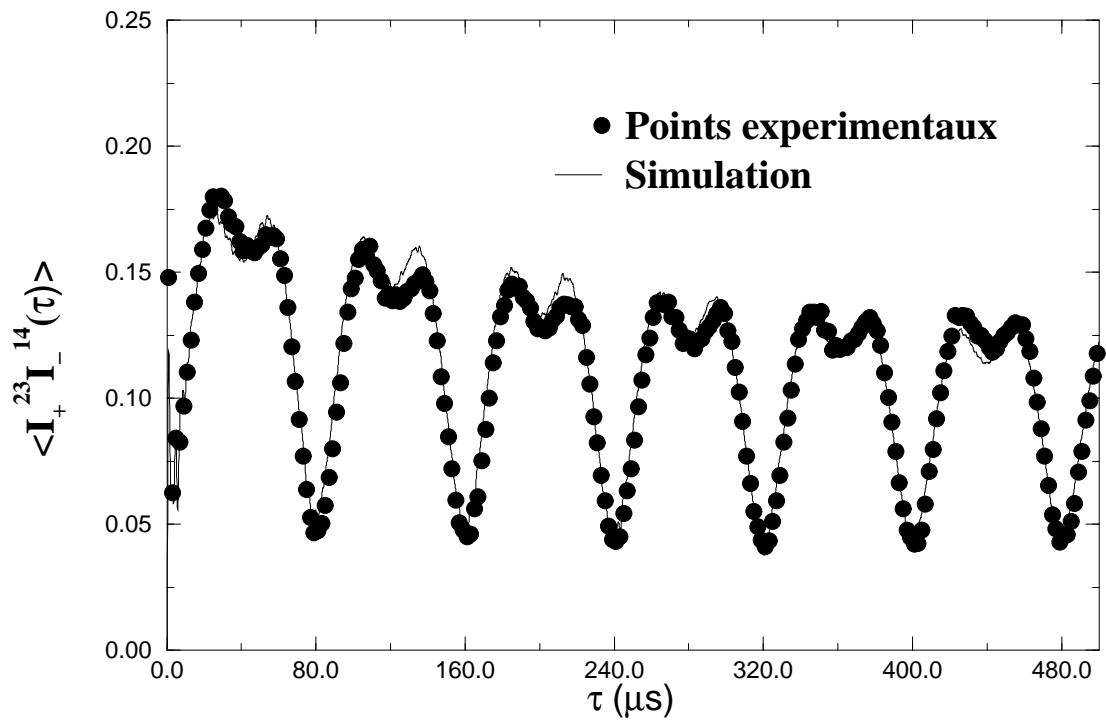


FIG. 7.13 – Transfert adiabatique de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$) pour une poudre et $\delta = -2.1$ kHz, $\omega_{rf} = 160$ kHz, $\omega_r = 12.5$ kHz. Le coefficient d'adiabaticité α vaut ≈ 5.0 .

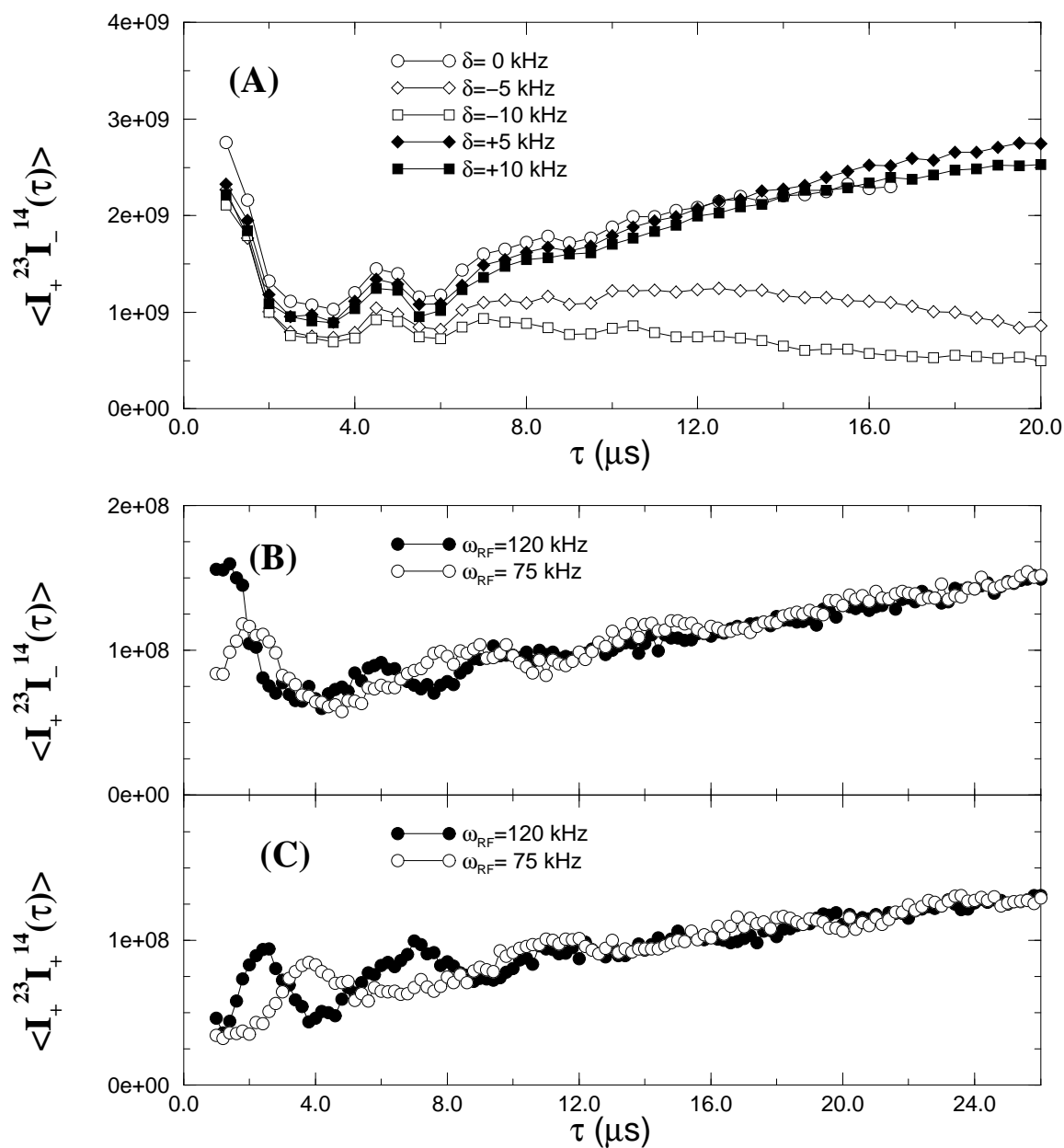


FIG. 7.14 – Pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (données expérimentales) (A) variation du transfert adiabatique en fonction de l'écart à la résonance δ pour $\omega_r = 14$ kHz, $\omega_{rf} = 160$ kHz. $\delta = 5$ kHz correspond à une irradiation au centre du spectre MAS. (B) et (C) variation du transfert adiabatique (B : $I_+^{14} \Rightarrow I_-^{23}$; C : $I_+^{14} \Rightarrow I_+^{23}$) en fonction de ω_{rf} pour $\delta = 5$ kHz et $\omega_r = 12$ kHz. Le paramètre d'adiabaticité est respectivement $\alpha = 2.95$ et $\alpha = 1.15$. L'échelle des ordonnées est arbitraire. Pour $\tau \leq 4 \mu\text{s}$, on observe le régime de nutation. L'apparition du régime de transfert adiabatique se manifeste par la croissance monotone du signal à partir de $\tau \geq 8 \mu\text{s}$.

adiabatique est aussi beaucoup plus efficace pour les fortes interactions quadrupolaires que le transfert par une impulsion courte (figure 7.15 (C) et (D)). En fonction de la vitesse de rotation, une légère diminution est observée mais la variation en fonction de l'interaction quadrupolaire est peu perturbée (figure 7.15 (F)). L'élargissement de la dépendance en fonction de l'écart à la résonance avec l'augmentation de la vitesse de rotation peut s'expliquer par l'augmentation du terme $\omega_{rf}^3/Q^2(\Omega(t))$ car $Q^2(\Omega(t))$ se moyenne plus rapidement.

Les formes de raies obtenues par le transfert adiabatique sont relativement peu distordues comme le montrent les profils en fonction de l'orientation β (figure 7.16). Les intensités des singularités sont inversées dans les deux cas. On remarque aussi la disparition de l'épaulement à droite des spectres dans les deux cas.

Lorsqu'on regarde plus près le passage du régime de nutation au régime de transfert adiabatique (  partir de $\tau \sim T_R/10$), la comparaison avec les simulations montrent que les calculs théoriques ne permettent pas de rendre compte de la perte d'une partie du signal (figure 7.17). Nous avons introduit diverses interactions supplémentaires, telles que les interactions dipolaires en considérant plusieurs spins couplés, mais sans pouvoir obtenir une chute aussi rapide. Ce point reste encore à éclaircir.

Le plus gros inconvénient du transfert adiabatique est donc sa forte dépendance avec l'écart à la résonance. Nous avons testé divers schéma d'irradiations composites (modulation de phase et d'amplitude pour moyenner la composante I_z^{14} de la cohérence triple quanta afin de favoriser la composante I_x^{14}) sans parvenir à l'améliorer son efficacité de manière significative.

Transfert adiabatique sur les noyaux de spin $I = 5/2$.

Le même phénomène de transfert de cohérences est attendu pour les spins $I = 5/2$ et $I = 7/2$ mais entre des transitions différentes ainsi que le montre les figures 7.5 et 7.6. La figure 7.18 représente la variation des niveaux d'énergie et de l'interaction quadrupolaire $Q(\theta)$ en fonction de la position du rotor θ pour un spin $I = 5/2$.

Le développement de $H_p(\theta)$ au premier ordre lorsque $Q(\theta) \gg \omega_{rf}$, en incluant les mêmes approximations que pour $I = 3/2$ sur l'écart à la résonance et l'interaction quadrupolaire au second ordre ($\omega_{rf} \gg |H_Q^{(2)}|, \delta$), fournit l'expression

$$\begin{aligned} H_p(\theta) &\approx Q(\theta)T_{20} + 3\omega_{rf}I_x^{34} \\ &+ k_1 \frac{\omega_{rf}^3}{Q^2(\theta)}I_x^{25} + (3\delta + \bar{\delta}_Q^{25})I_z^{25} \quad (= \omega_\psi^{25}I_\psi^{25}) \\ &+ k_2 \frac{\omega_{rf}^5}{Q^4(\theta)}I_x^{16} + (5\delta + \bar{\delta}_Q^{16})I_z^{16} \quad (= \omega_\phi^{16}I_\phi^{16}) \end{aligned} \quad (7.21)$$

Le système est divisé en trois sous-espace à deux dimensions, un simple quantum (I_x^{34}), un triple quanta (I_ψ^{25}) et un quintuple quanta (I_ϕ^{16}). Les deux derniers angles ψ ou ϕ indiquent simplement la polarisation de l'état dans le plan (x, z) . L' tat triple quanta est isolé des deux autres sous-espace, le transfert adiabatique a donc lieu entre l'état simple quantum et quintuple quanta

$$I_x^{34} \Leftrightarrow I_\phi^{16} \quad (7.22)$$

Compte tenu des ordres de grandeurs du terme $\omega_{rf}^5/Q^4(\theta)$ souvent très petit devant $5\delta + \bar{\delta}_Q^{16}$, cet état est beaucoup plus proche de I_z^{16} que de I_x^{16} . Pour observer un tel

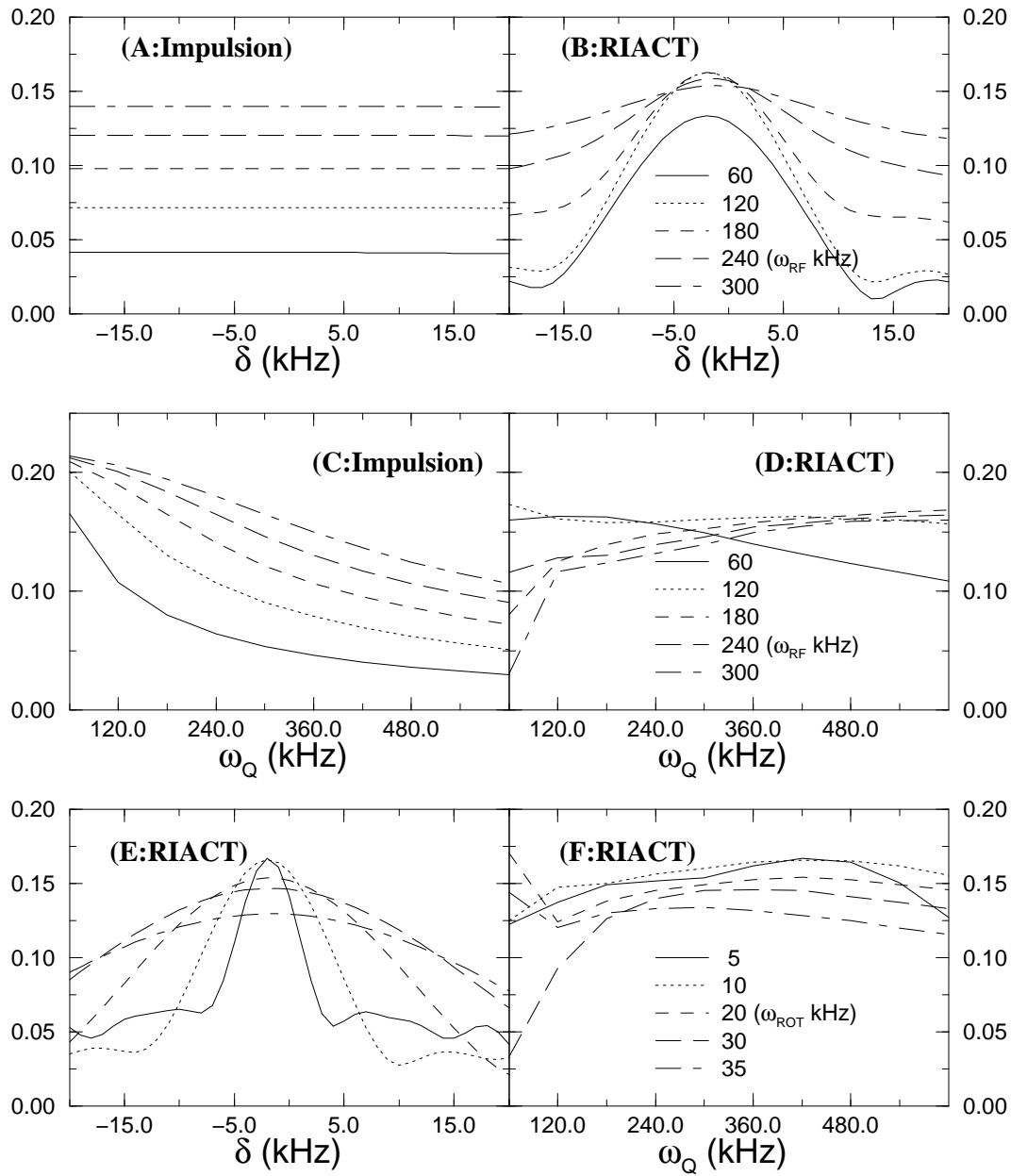


FIG. 7.15 – Pour un spin $I = 3/2$, comparaison de l'efficacité du transfert adiabatique [(B),(D),(E) et (F)] ($\tau = T_R/4$ et $\omega_r = 10$ kHz) et du transfert par une impulsion [(A) et (C)] ($\theta = 90^\circ, \omega_{rf} = 120$ kHz) $I_-^{14} \Rightarrow I_-^{23}$ en fonction de divers paramètres. Pour les figures (A,B,E) les paramètres de l'interaction quadrupolaire sont ceux de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$). L'irradiation est toujours au centre du spectre MAS.

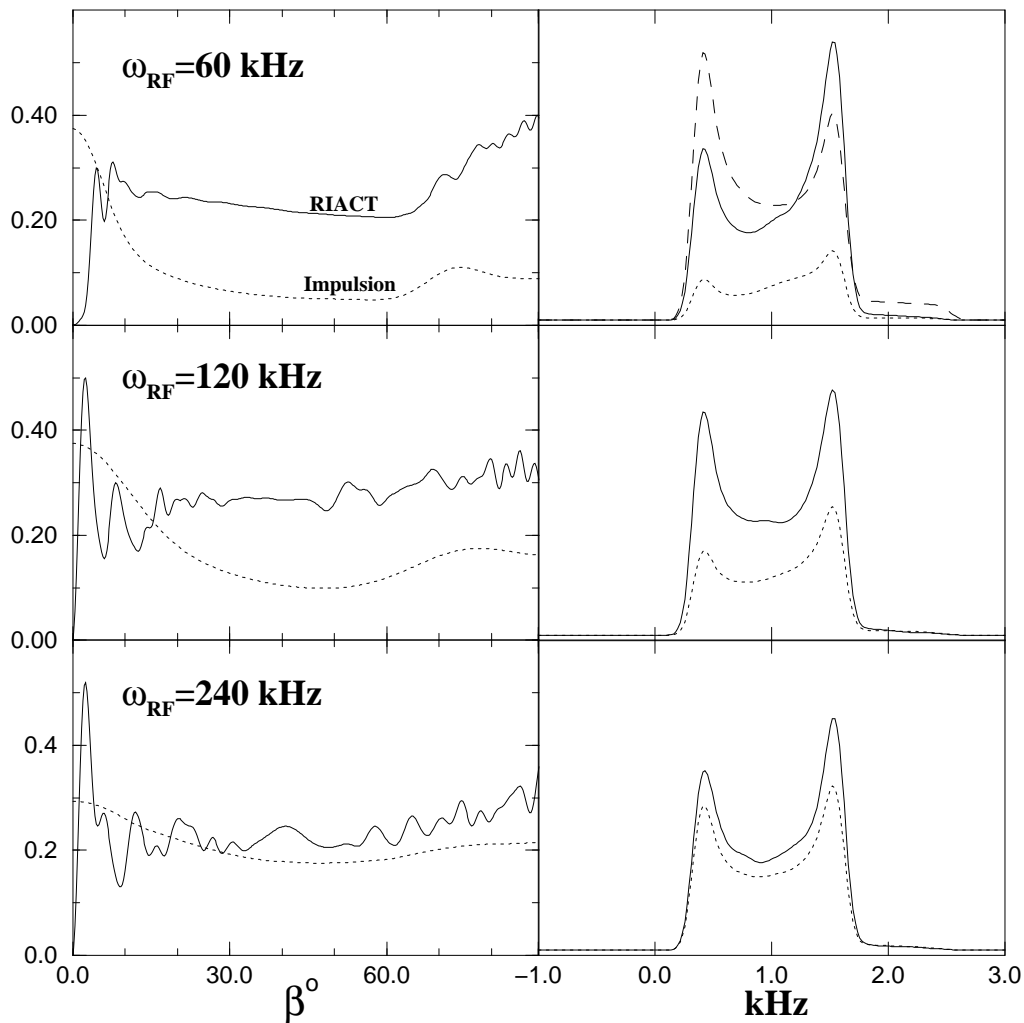


FIG. 7.16 – A gauche : Comparaison de l'homogénéité du transfert $I_{-}^{14} \Rightarrow I_{-}^{23}$ réalisé par un transfert adiabatique (ligne continue) et par une impulsion $\theta = 90^\circ$ (pointillé). A droite : Comparaison des formes de spectres. La forme idéale est donnée par le spectre en haut (tirets). La vitesse de rotation est de $\omega_r = 10$ kHz, $\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0$ et le champ radiofréquence vaut (Haut) $\omega_{rf} = 60$ kHz, (Milieu) $\omega_{rf} = 120$ kHz, (Bas) $\omega_{rf} = 240$ kHz.

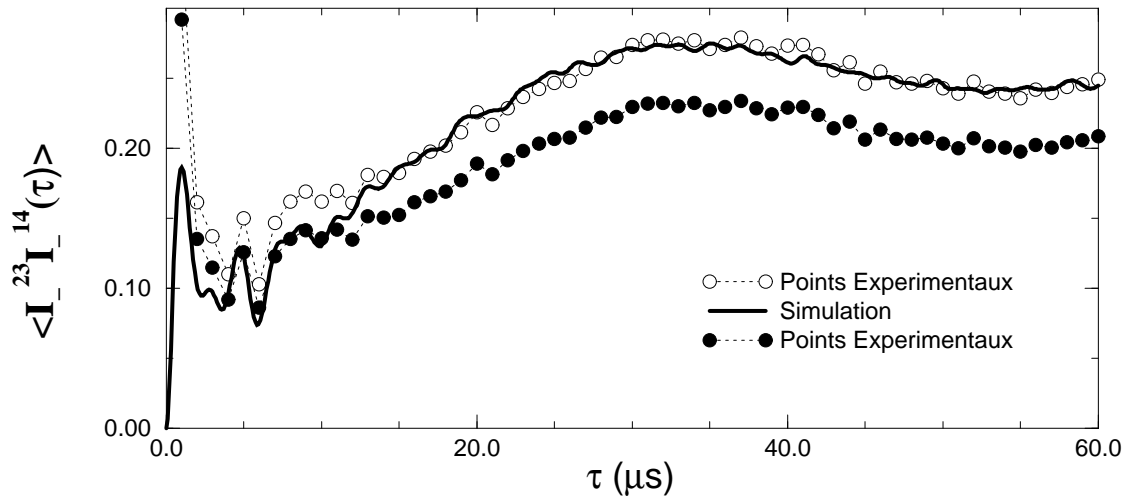


FIG. 7.17 – Transfert adiabatique de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour une poudre avec une irradiation en résonance. Les points expérimentaux proviennent des mêmes données mais, ils ont été ajustés soit (points blancs) sur la partie transfert adiabatique ($\tau \leq 10\mu\text{s}$), soit (points noirs) sur la partie de nutation ($\tau \geq 10\mu\text{s}$). Les autres paramètres sont $\omega_{rf} = 160\text{kHz}$, $\omega_r = 9.5\text{kHz}$. L'échelle des ordonnées sont dans une unité arbitraire.

transfert, il convient donc de travailler avec un fort champ radiofréquence et une interaction quadrupolaire modérée, ce qui est le cas du noyau ^{55}Mn dans KMnO_4 . La courbe expérimentale (figure 7.19) montre que ce transfert est beaucoup moins efficace que celui réalisé par une simple impulsion courte compte tenu de la dépendance très accentuée avec δ et $H_Q^{(2)}$. Les déformations de la forme de raie, identique pour les deux chemins de cohérences, sont représentées à la figure 7.20.

Avec la nouvelle génération de sonde à très fort champ radiofréquence ($\sim 300\text{kHz}$), en supposant que le champ puisse être délivré pendant un quart de période de rotation (pas de claquage dans la bobine), le cas du spin $I = 5/2$ pourra peut-être exploité pour le MQMAS. Cependant les autres types de transferts à champ plus faible

$$I_x^{34} \Leftrightarrow I_z^{16} \quad (7.23)$$

peuvent aussi ouvrir des perspectives intéressantes. C'est la cas par exemple de la technique TRAPDOR [228, 229] où le transfert adiabatique (7.23) permet de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire.

Une étude plus systématique dont les résultats sont résumés sur la figure 7.21, donne les mêmes conclusions que dans la cas d'un spin $I = 3/2$, à savoir principalement une forte dépendance avec l'écart à la résonance atténuée avec les forts champs radiofréquences et les hautes vitesses de rotation, et une efficacité plus large en fonction de l'interaction quadrupolaire.

Le cas du spin $I = 7/2$ peut être traité de manière analogue et conduit au mêmes résultats pour le transfert $I_{\pm}^{18} \Rightarrow I_{\pm}^{45}$ mais avec une efficacité qui devient très faible. C'est pourquoi nous ne l'avons pas étudié expérimentalement.

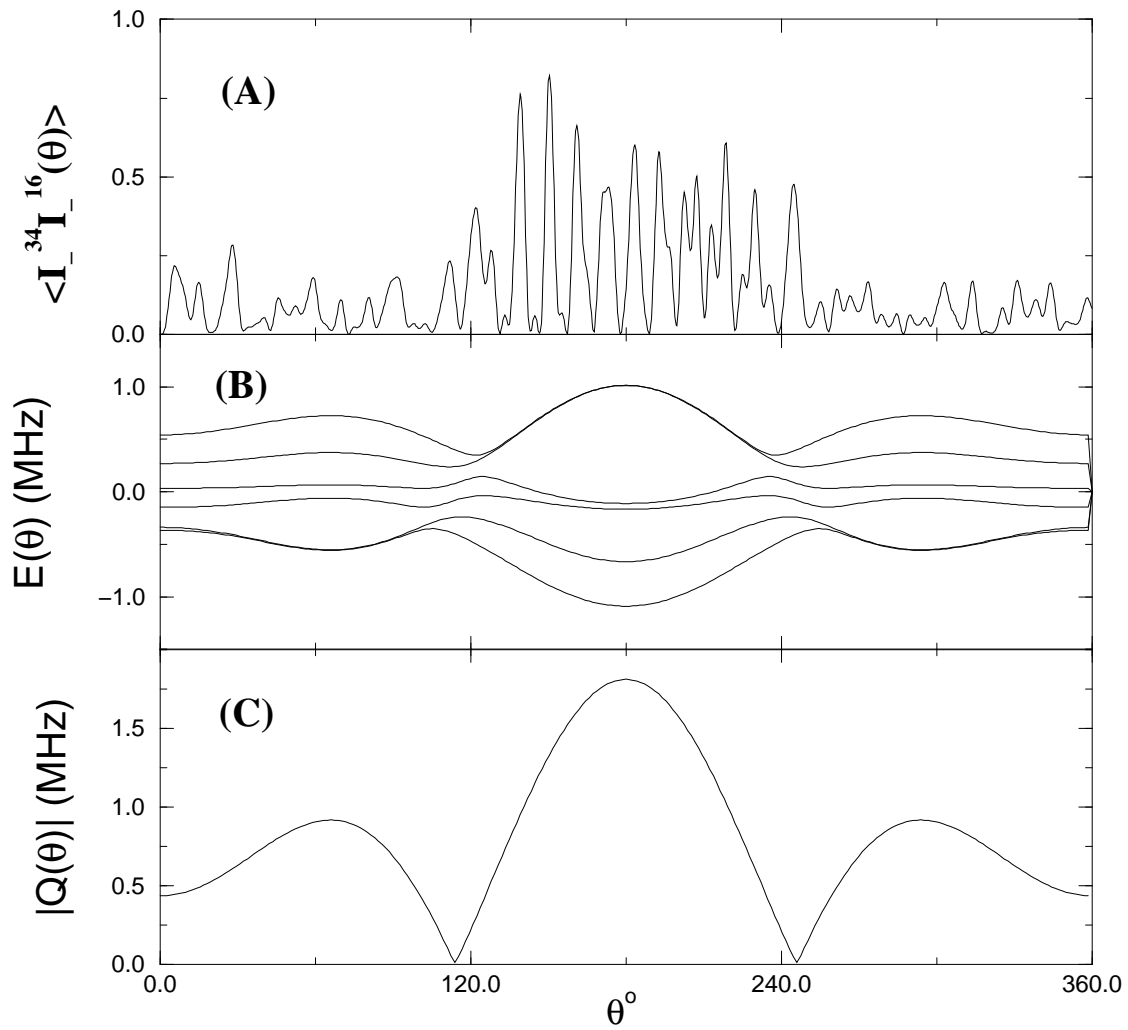


FIG. 7.18 – (A) Transfert adiabatique pour un spin $I = 5/2$ ($\omega_l = 80$ MHz, $\omega_q = 200$ kHz, $\eta = 0$) pour un cristallite $\beta = 60^\circ$, $\alpha = 60^\circ$ et $\delta = -1.2$ kHz, $\omega_{rf} = 160$ kHz, $\omega_r = 12.5$ kHz. (B) Niveaux d'énergie $E(\theta)$ correspondants et (C) variation de $Q(\theta)$.

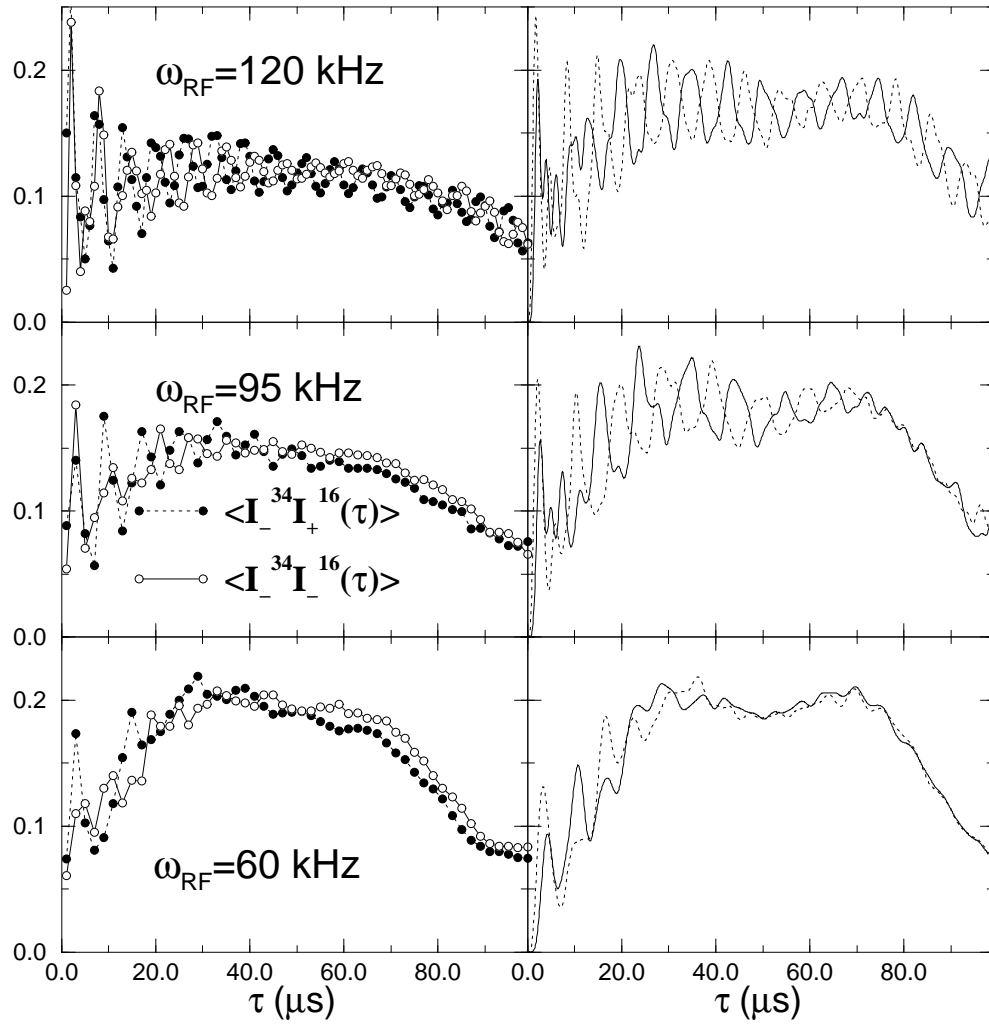


FIG. 7.19 – Transfert adiabatique de cohérence pour le noyau ^{55}Mn de spin $I = 5/2$ dans KMnO_4 ($\omega_q = 78.5$ kHz, $\eta = 0.12$, $\omega_r = 10$ kHz) pour plusieurs valeurs du champ radiofréquence indiquées sur la figure. Les données expérimentales sont à gauche et les simulations sont représentées à droite. En pointillés $I_-^{16} \Rightarrow I_-^{43}$ et en lignes continues $I_+^{16} \Rightarrow I_-^{43}$.

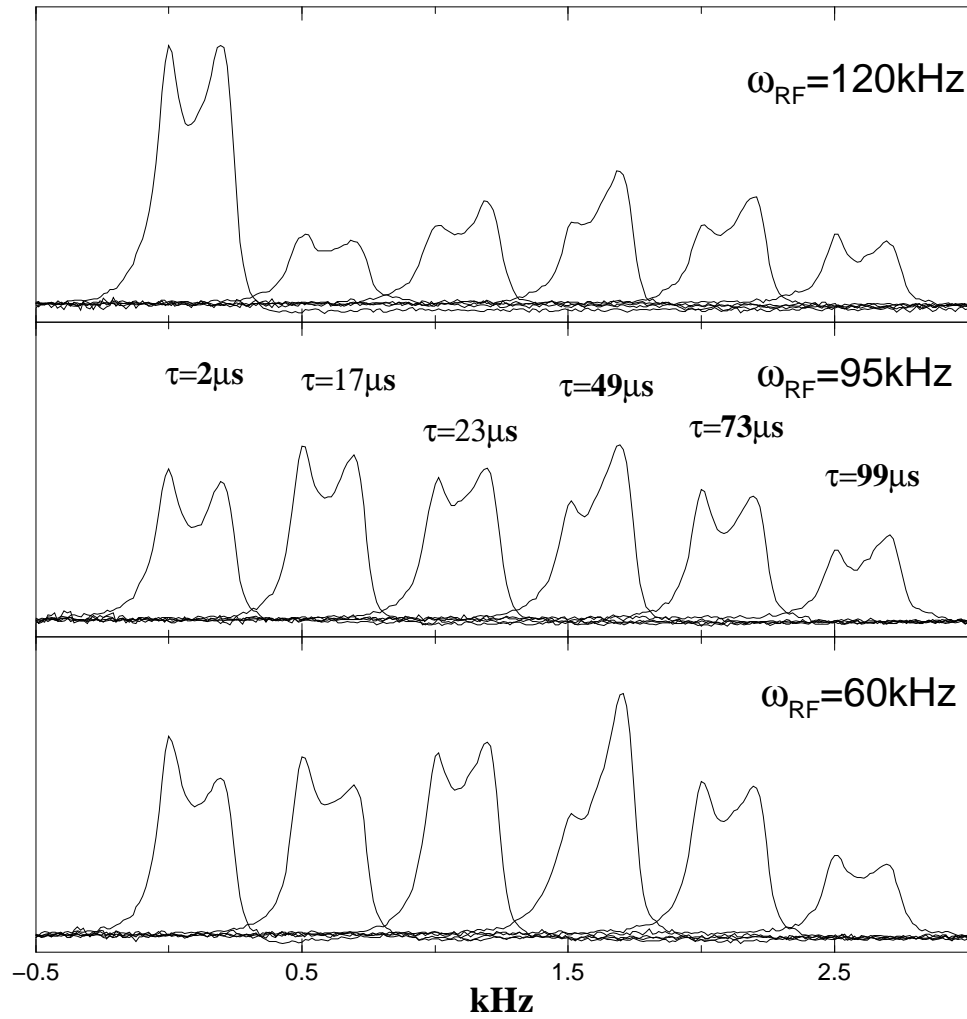


FIG. 7.20 – Déformations des formes de raie induites par le transfert adiabatique de cohérences $I_-^{16} \Rightarrow I_-^{43}$ pour le noyau ^{55}Mn de spin $I = 5/2$ dans KMnO_4 ($\omega_q = 78.5 \text{ kHz}$, $\eta = 0.12$, $\omega_r = 10 \text{ kHz}$) pour plusieurs valeur du champ radiofréquence indiquées sur la figure. Les spectres ont été décalés successivement de $+500 \text{ Hz}$, les graduations sont celles du premier spectre de chaque ligne.

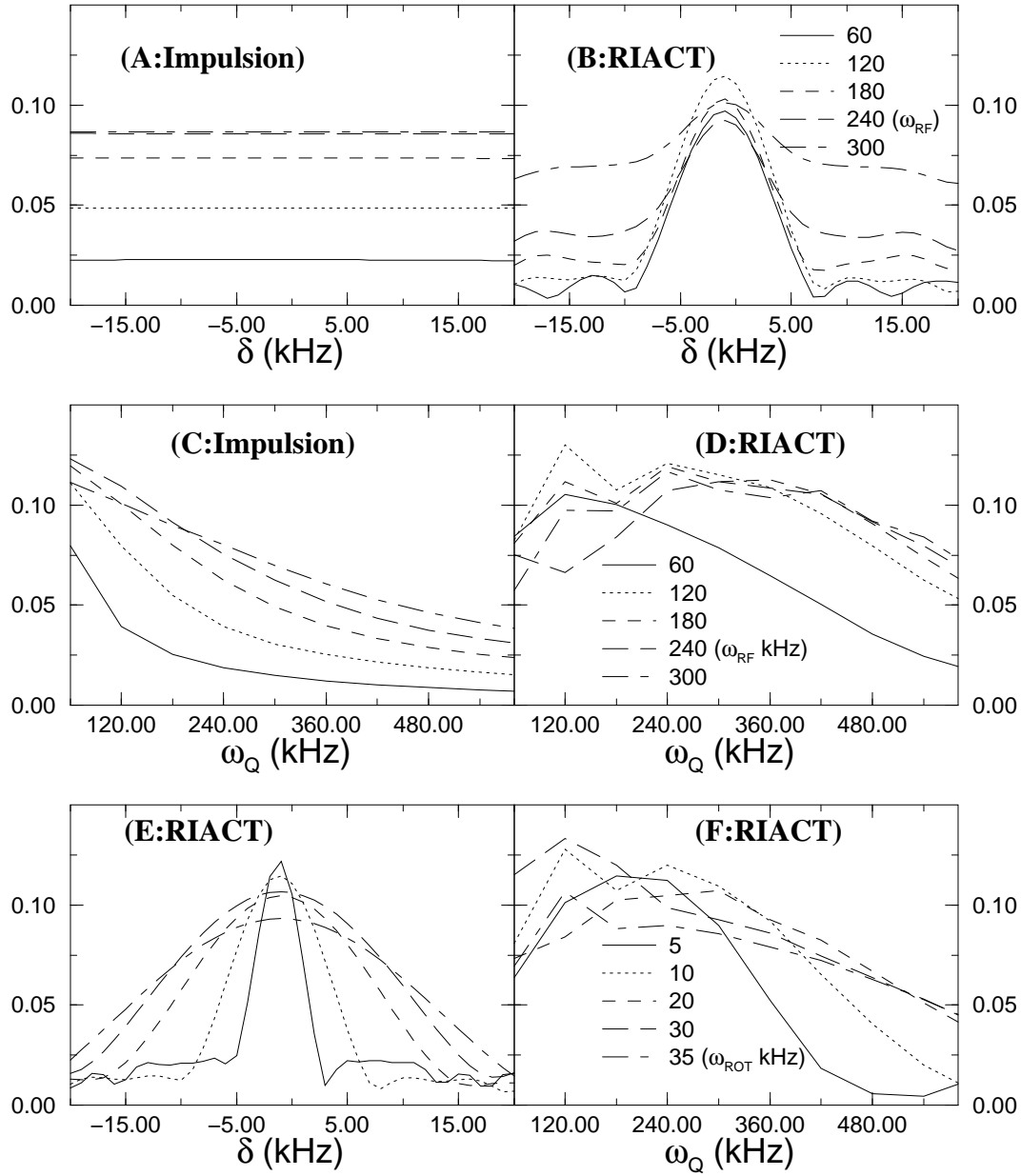


FIG. 7.21 – Pour un spin $I = 5/2$, comparaison de l'efficacité du transfert adiabatique [(B),(D),(E) et (F)] ($\tau = T_R/4$ et $\omega_r = 10$ kHz) et du transfert par une impulsion [(A) et (C)] ($\theta = 55^\circ$, $\omega_{rf} = 120$ kHz) $I_+^{16} \Rightarrow I_-^{34}$ en fonction de divers paramètres. Pour les figures (A,B,E) les paramètres de l'interaction quadrupolaire sont ($\omega_q = 200$ kHz, $\eta = 0.0$). L'irradiation est toujours au centre du spectre MAS.

7.4 Application du transfert adiabatique au MQMAS.

Deux séquences [160] ont été principalement utilisées pour introduire le transfert adiabatique dans l'expérience MQMAS. La première séquence (figure 7.22) l'utilise simplement pour le second transfert $I_{\pm}^{(p)Q} \Rightarrow I_{\pm}^{(1)Q}$. En utilisant une impulsion courte, ce transfert nécessite les plus forts champs radiofréquences ainsi qu'un ajustement de longueur d'impulsion pour obtenir l'égalité d'efficacité des deux chemins de cohérence. Cela devient inutile pour le transfert adiabatique puisque les deux chemins sont égaux en efficacité et la longueur est indépendante de choix du champ radiofréquence . La seconde séquence (figure 7.23) utilise le transfert adiabatique pour les deux transferts : création de la cohérence multiquanta et conversion dans la cohérence de la transition centrale.

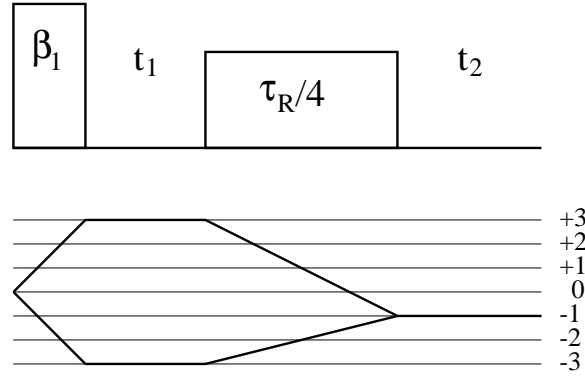


FIG. 7.22 – Séquence MQMAS utilisant le transfert adiabatique pour la deuxième impulsion.

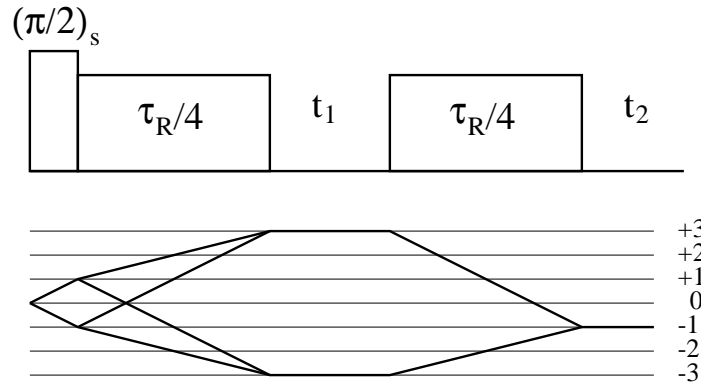


FIG. 7.23 – Séquence MQMAS utilisant le transfert adiabatique pour les transferts $I_{\pm}^{(1)Q} \Leftrightarrow I_{\pm}^{(3)Q}$. Le cyclage de phase des deux premières impulsions est celui de la polarisation croisée ($\phi, \phi \pm 90^\circ$) qui ne permet pas de distinguer les quatre chemins de cohérence qui sont indiqués.

Nous n'avons utilisé que la première séquence et nous l'illustrons sur un spectre MQMAS triple quanta de ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Le spectre en rotation à l'angle magique (figure 7.24) montre que le composé contient plusieurs sites qui ne peuvent cependant pas être distingués. En réalisant la séquence MQMAS à trois impulsions (figure 7.25), seul deux sites sont facilement identifi bles. En utilisant le transfert adiabatique, on excite de manière plus efficace le troisième site dont l'interaction quadrupolaire est plus forte. Si seulement les singularités de la raie sont visibles sur le spectre

MQMAS (figure 7.26), ce site apparaît plus clairement sur la projection isotrope (figure 7.27).

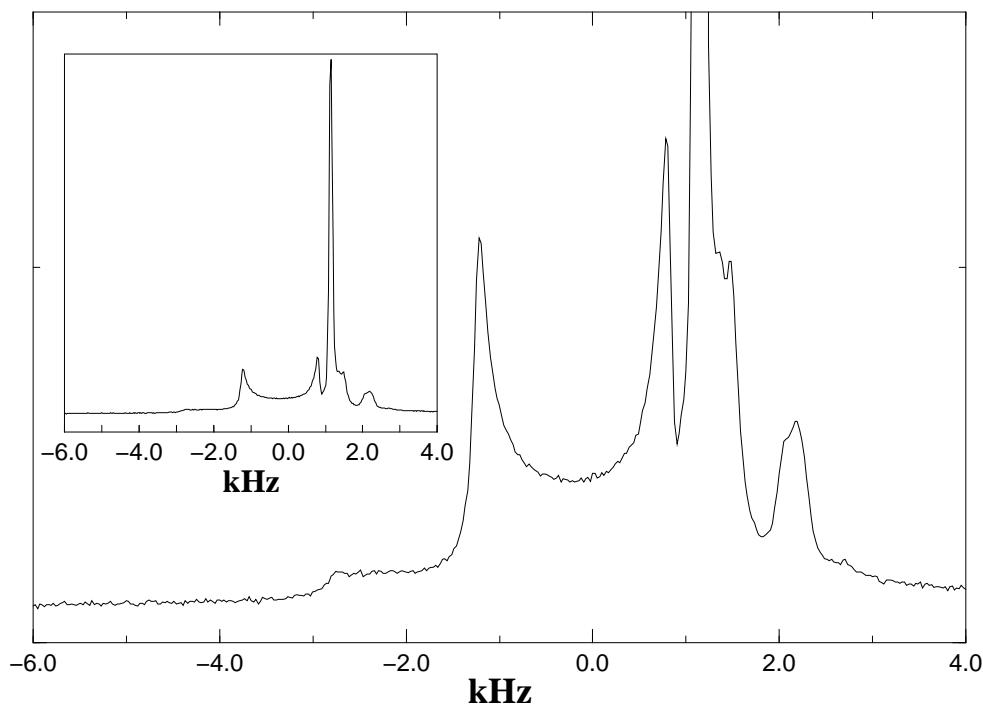


FIG. 7.24 – Spectre en rotation à l'angle magique de ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ($\omega_r = 12.5$ kHz). Sur la figure principale le spectre est tronqué et représenté entièrement dans le médaillon. La référence est arbitraire.

7.5 Conclusion.

Nous avons étudié de manière quantitative, en prenant en compte toutes les interactions et notamment l'interaction quadrupolaire au second ordre et l'écart à la résonance, le phénomène de transfert adiabatique induit par la rotation à l'angle magique sur les spins $I = 3/2$ et $I = 5/2$. Nous avons principalement montré, théoriquement et expérimentalement, que ce transfert est beaucoup moins sélectif sur les valeurs de l'interaction quadrupolaire que le transfert par une impulsion. Son principal défaut est sa forte dépendance avec l'écart à la résonance ce qui en limite fortement l'usage avec le matériel disponible actuellement. Cependant, avec des champs radiofréquences plus forts et des vitesses de rotation plus grandes, comme nos résultats théoriques le montrent, un nombre importants d'applications peuvent être envisagées. Par exemple, à très fort champ radiofréquence, la limitation du transfert $I_{\pm}^{(p)Q} \Rightarrow I_{-}^{(1)Q}$ par une impulsion courte vient principalement de la durée de l'impulsion qui ne peut, actuellement, descendre en dessous de $\approx 0.7\mu\text{s}$. Le transfert adiabatique, dont la durée est seulement fixée par la vitesse de rotation, peut dans ce cas être utilisé. Ce transfert reste néanmoins principalement applicable aux spins $I = 3/2$ et pour des spectres pas trop larges, les spins $I = 5/2$ demandant des champs radiofréquences beaucoup plus forts.

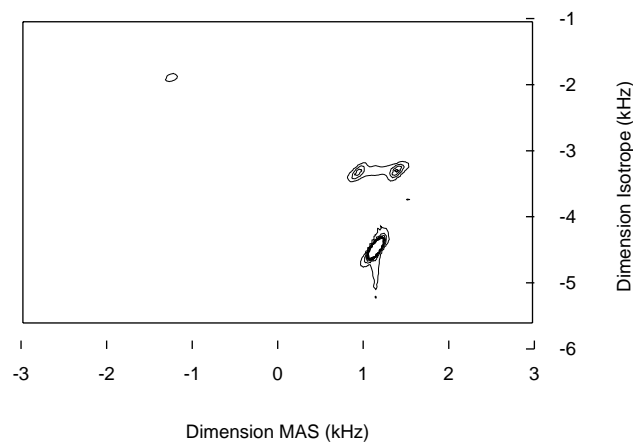


FIG. 7.25 – Spectre MQMAS de ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ acquis avec la séquence filtre Z en synchronisation avec la rotation. $\omega_r = 12.5$ kHz, ($\omega_{rf} = 125$ kHz) $p_1 = 4.5\mu\text{s}$, $p_2 = 1.6\mu\text{s}$, ($\omega_{rf} = 40$ kHz) $p_3 = 2.5\mu\text{s}$. Les lignes de contours sont dessinées de 4% à 16 % du maximum par pas de 4%.

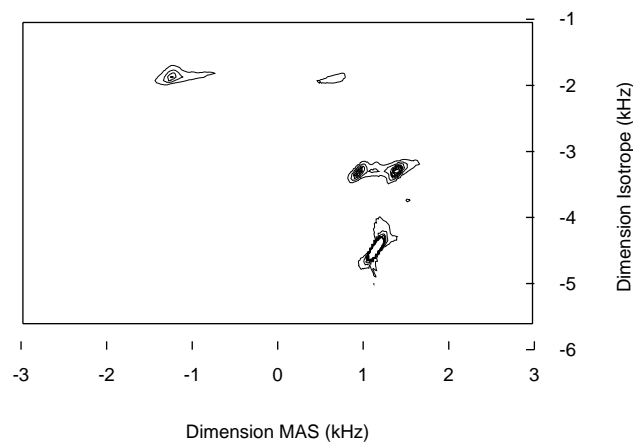


FIG. 7.26 – Spectre MQMAS de ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ acquis avec la séquence à deux impulsions 7.22 en synchronisation avec la rotation. $\omega_r = 12.5$ kHz, ($\omega_{rf} = 125$ kHz) $p_1 = 4.5\mu\text{s}$ et $p_2 = 20\mu\text{s}$. Les lignes de contours sont dessinées de 4% à 16 % du maximum par pas de 4%.

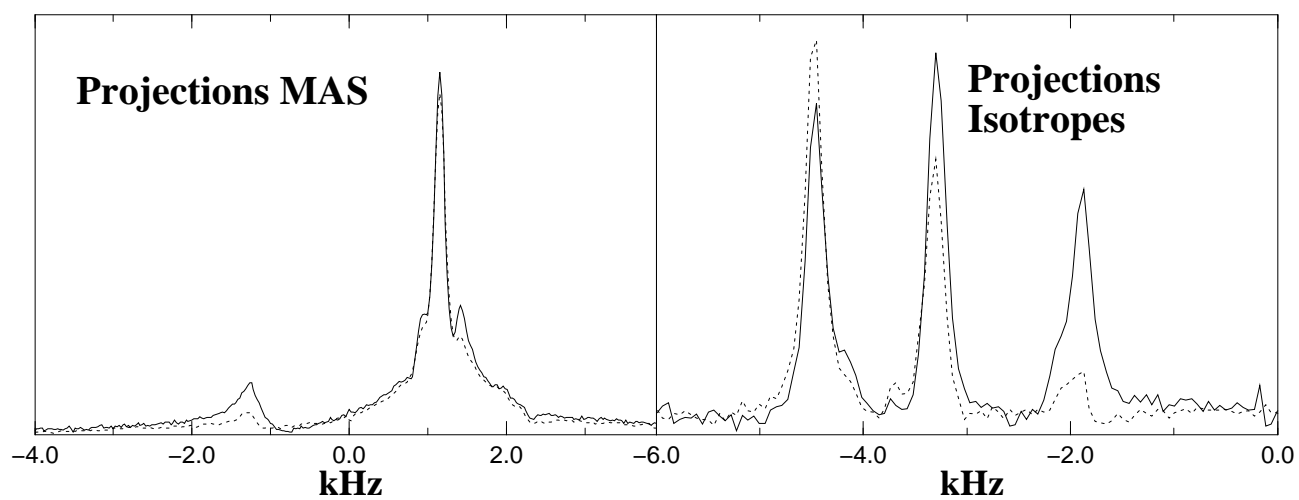


FIG. 7.27 – Comparaison des projections MAS et isotropes entre les deux expériences 7.25 (pointillés) et 7.26 (lignes continues).

Chapitre 8

Analyse théorique détaillée de l'expérience MQMAS.

8.1 Introduction.

Dans la présentation générale de la méthode MQMAS du chapitre 5, seuls les effets des impulsions sur l'intensité globale du spectre ont été discutés. Cette approche est suffisante lorsque seule la bande centrale de chaque site est analysée sans prendre en compte le spectre de bandes de rotation. Or, dès les premières expériences MQMAS, il a été observé qu'un nombre important et inattendu de bandes de rotation apparaissait dans la dimension multiquanta (voir par exemple dans [154]). Il a été montré qu'elles résultaient des effets combinés de la rotation de l'échantillon avec la séquence d'impulsions [173, 230]. L'approche que nous proposons permet de rendre compte des deux descriptions proposées d'une manière générale et applicable à tout type d'expérience à deux dimensions.

Dans ce chapitre, nous proposons une approche théorique générale pour décrire quantitativement les effets de recombinaison entre la séquence d'impulsions et la rotation de l'échantillon dans toute expérience à deux dimensions. Nous en avons déduit, par la même occasion, une méthode efficace de simulation de spectres MQMAS applicable à tout type d'expérience à deux dimensions. L'approche théorique présentée dans ce chapitre peut être vue comme une extension de celle du chapitre 6.

Le calcul de la contribution des impulsions au spectre de bandes de rotation dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a permis de valider notre approche. Nous l'avons ensuite appliqué à l'extraction de l'anisotropie de déplacement chimique à partir du spectre de bandes de rotation en MQMAS. L'analyse des spectres de ^{59}Co dans des complexes en phase solide en est une illustration.

Le détail technique de tous les calculs, outre ceux du chapitre III, est fourni dans les deux annexes D et F.

8.2 Spectre à deux dimensions en rotation à l'angle magique.

Toute expérience de RMN à deux dimensions peut être décomposée en quatre étapes :

1. la préparation ;
2. l'évolution ;
3. la reconversion (où le mélange selon le type d'expérience) ;

4. la détection du signal.

Leurs durées respectives seront notées τ_1, t_1, τ_2 et t_2 . Chacune des étapes peut être une séquence de une ou plusieurs impulsions. L'hypothèse essentielle est que l'Hamiltonien durant chaque composante élémentaire, impulsion ou délai de précession libre, soit pour chaque cristallite (α, β, γ) repéré dans le référentiel du rotor, périodique et de la forme

$$H(\alpha, \beta, \gamma, t) = \sum_m H_m(\alpha, \beta) e^{im(\omega_r t + \gamma)} \quad (8.1)$$

Cette hypothèse est valide pour pratiquement tous les cas rencontrés en RMN du solide. Numériquement, la moyenne sur les angles (α, β) demande simplement une répétition du calcul tandis que la moyenne sur l'angle γ , de même qu'à une dimension (chapitre 6), peut être faite de manière formelle comme nous le montrerons. Dans la suite, seul l'angle γ sera conservé explicitement dans les expressions. Afin de les simplifier, nous ferons l'hypothèse que les étapes de préparation (la génération de la cohérence multiquanta pour le MQMAS) et de reconversion (le transfert de cohérence) sont réalisées par une seule impulsion. Cette simplification n'enlève rien à la généralité de l'approche et le traitement de séquences plus complexes sera brièvement discuté en prenant l'exemple du filtre Z.

La figure 8.1 donne une représentation schématique des différentes étapes d'une expérience 2D en rotation à l'angle magique, pour un cristallite repéré par l'angle γ . $U_Z^\phi(t, 0)$ est l'opérateur d'évolution libre et $U_{RF}^\phi(\tau, 0)$ est l'opérateur d'évolution pendant les impulsions. Ils sont solutions des équations de Schrödinger

$$i \frac{d}{dt} U_Z^\phi(t, 0) = H(\phi, t) U_Z^\phi(t, 0) \quad (8.2)$$

$$i \frac{d}{d\tau} U_{RF}^\phi(\tau, 0) = (H(\phi, \tau) + \omega_r I_X) U_{RF}^\phi(\tau, 0) \quad (8.3)$$

où $H(\phi, t)$ est l'Hamiltonien de précession libre. Les angles ϕ_j (figure 8.1) sont les positions successives du rotor définies par

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \gamma \\ \phi_1 &= \gamma + \omega_r \tau_1 \\ \phi_2 &= \gamma + \omega_r \tau_1 + \omega_r t_1 \\ \phi_3 &= \gamma + \omega_r \tau_1 + \omega_r t_1 + \omega_r \tau_2. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Le propagateur global U_{tot}^γ est alors le produit

$$U_{tot}^\gamma = U_Z^{\phi_3}(t_2, 0) U_{RF}^{\phi_2}(\tau_2, 0) U_Z^{\phi_1}(t_1, 0) U_{RF}^{\phi_0}(\tau_1, 0). \quad (8.5)$$

Cette expression a l'avantage de faire apparaître explicitement et séparément les positions ϕ_j du rotor au début et à la fin de chaque étape ainsi que sa durée. Ce point est très important pour la suite du calcul.

Le signal à deux dimensions du cristallite γ , noté $s^\gamma(t_1, t_2)$, est

$$s^\gamma(t_1, t_2) = \text{Tr} \left\{ I_+ U_{tot}^\gamma \rho(0) U_{tot}^{\gamma+} \right\}, \quad (8.6)$$

où $\rho(0)$ est la matrice densité initiale que l'on peut considérer comme indépendante de l'angle γ ($\rho(0) = I_Z$). La quantité (8.6) est difficilement manipulable telle qu'elle.

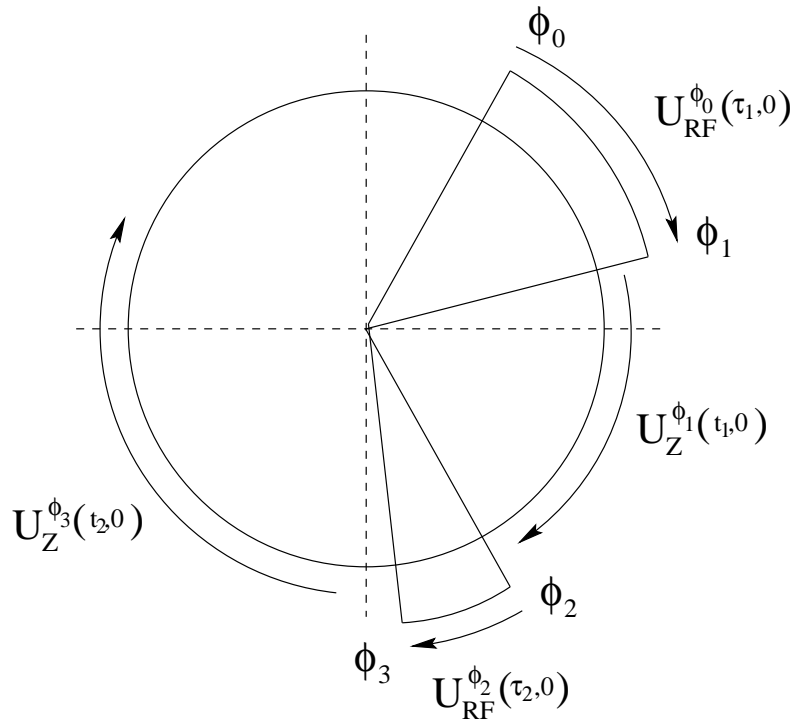


FIG. 8.1 – Représentation générale d'une expérience à deux dimensions en présence de rotation de l'échantillon. Pour le traitement théorique, il est important de distinguer les durées de chacune des étapes τ_1, t_1, τ_2, t_2 des positions successives du rotor $\{\phi_j\}$.

Il est beaucoup plus commode de développer la matrice densité sur une base complète d'opérateurs pour faire apparaître clairement l'ensemble des chemins de cohérences. Nous choisissons les opérateurs à une transition (*single transition operators*) I_{uv} entre les états $|u\rangle$ et $|v\rangle$ dont la définition est simplement

$$I_{uv} = |u\rangle\langle v|. \quad (8.7)$$

Le principe du calcul est de projeter la matrice densité sur cette base après chacune des étapes de préparation (τ_1), d'évolution (t_1) et de reconversion (τ_2). Par exemple, après la première impulsion, on obtient

$$\begin{aligned} \rho(\tau_1) &= U_{RF}^{\phi_0}(\tau_1, 0)\rho(0)U_{RF}^{\phi_0+}(\tau_1, 0) \\ &= \sum_{u,v} \text{Tr}\{I_{uv}^+\rho(\tau_1)\} I_{uv}. \end{aligned} \quad (8.8)$$

En poursuivant de la même manière les calculs, apparaissent les deux quantités

$$\mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi}(\tau) = \text{Tr}\{A^+U_{RF}^{\phi}(\tau, 0)BU_{RF}^{\phi+}(\tau, 0)\} \quad (8.9)$$

et

$$\mathcal{F}_{[A,B]}^{\phi}(t) = \text{Tr}\{A^+U_Z^{\phi}(t, 0)BU_Z^{\phi+}(t, 0)\} \quad (8.10)$$

Le signal $s^{\gamma}(t_1, t_2)$ s'exprime alors comme une somme sur tous les chemins de cohérences $\rho(0) \rightarrow I_{u_1 v_1} \rightarrow I_{u'_1 v'_1} \rightarrow I_{u_2 v_2} \rightarrow I_-$

$$s^\gamma(t_1, t_2) = \sum_{\substack{u_1, v_1 \\ u'_1, v'_1 \\ u_2, v_2}} \mathcal{F}_{[I_-, I_{u_2 v_2}]}^{\phi_3}(t_2) \mathcal{G}_{[I_{u_2 v_2}, I_{u'_1 v'_1}]}^{\phi_2}(\tau_2) \mathcal{F}_{[I_{u'_1 v'_1}, I_{u_1 v_1}]}^{\phi_1}(t_1) \mathcal{G}_{[I_{u_1 v_1}, \rho(0)]}^{\phi_0}(\tau_1). \quad (8.11)$$

Le cyclage de phase a pour simple effet de restreindre les valeurs des indices $(u_1, v_1), (u'_1, v'_1)$ et (u_2, v_2) de la sommation. En travaillant sur la base des états qui diagonalisent $H(\gamma, t)$ (c'est à dire la plupart du temps les états Zeeman), on a $u_1 = u'_1$ et $v_1 = v'_1$ car la précession libre n'induit pas de saut de cohérence. C'est le cas pour l'expérience MQMAS et nous noterons dorénavant $\mathcal{F}_{[A]}^\phi(t)$ au lieu de $\mathcal{F}_{[A,A]}^\phi(t)$. Pour simplifier la fonction $\mathcal{F}_{[I_-, I_{u_2 v_2}]}^{\phi_3}(t_2)$, dont l'expression est $((I_-)^+ = I_+)$

$$\mathcal{F}_{[I_-, I_{u_2 v_2}]}^{\phi_3}(t_2) = \text{Tr} \left\{ I_+ U_Z^\phi(t, 0) I_{u_2 v_2} U_Z^{\phi+}(t, 0) \right\}, \quad (8.12)$$

on utilise le développement de I_+

$$I_+ = \sum_{uv} \langle v | I_+ | u \rangle I_{vu} = \sum_{uv} \langle v | I_+ | u \rangle I_{uv}^+ \quad (8.13)$$

qui donne l'expression générale

$$s^\gamma(t_1, t_2) = \sum_{\substack{u_1, v_1 \\ u_2, v_2}} \langle v_2 | I_+ | u_2 \rangle \mathcal{F}_{[I_{u_2 v_2}]}^{\phi_3}(t_2) \mathcal{G}_{[I_{u_2 v_2}, I_{u_1 v_1}]}^{\phi_2}(\tau_2) \\ \times \mathcal{F}_{[I_{u_1 v_1}]}^{\phi_1}(t_1) \mathcal{G}_{[I_{u_1 v_1}, \rho(0)]}^{\phi_0}(\tau_1). \quad (8.14)$$

Pour la description de l'expérience MQMAS, seul le chemin de cohérence $(p)Q \rightarrow (-1)Q$ (écho) est nécessaire. Le chemin $(-p)Q \rightarrow (-1)Q$ (antiécho) peut aussi être pris en compte pour étudier d'éventuels effets de distorsions résultant des imperfections de la séquence d'impulsions[166].

8.3 Le spectre MQMAS.

Pour alléger les notations, l'opérateur de la cohérence multiquanta $(p)Q$ est désormais noté T , et celui de la cohérence centrale $(-1)Q$, I . Par exemple, dans le cas d'un spin $3/2$, $T = I_-^{14}$ et $I = I_-^{23}$ ou dans le cas d'un spin $I = 5/2$, $T = I_+^{25}$ et $I = I_-^{34}$. En appliquant la relation générale (8.14), l'expression du signal MQMAS est

$$s^\gamma(t_1, t_2) = \mathcal{F}_{[I]}^{\phi_3}(t_2) \mathcal{G}_{[I, T]}^{\phi_2}(\tau_2) \mathcal{F}_{[T]}^{\phi_1}(t_1) \mathcal{G}_{[T, \rho(0)]}^{\phi_0}(\tau_1), \quad (8.15)$$

laissant apparaître clairement chacune des étapes de la séquence. Analysons à présent en détail, chacun des termes de (8.15) $\mathcal{G}_{[A, B]}^\phi(\tau)$ et $\mathcal{F}_{[A]}^\phi(t)$. Ensuite l'effet de la moyenne sur l'angle γ sera d'abord décrit pour un signal à une dimension puis pour la totalité d'un signal à deux dimensions.

8.3.1 Le transfert de cohérences $\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$.

$\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$ représente l'efficacité du transfert de cohérences $A \Leftarrow B$ par une impulsion (ou séquence d'impulsions) de durée τ et débutant à la position ϕ du rotor. En utilisant les résultats et les notations du chapitre 6

$$U_{RF}^0(\tau, 0) = F_{RF}(\tau) e^{-i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} F_{RF}^+(0), \quad (8.16)$$

$$\tilde{A}(\tau) = F_{RF}^+(\tau) A F_{RF}(\tau). \quad (8.17)$$

et, notamment

$$U_{RF}^\phi(\tau, 0) = F_{RF}(\tau + \phi/\omega_r) e^{-i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} F_{RF}^+(\phi/\omega_r), \quad (8.18)$$

la fonction de transfert $\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$ peut être alors développée en série de Fourier par rapport à τ et ϕ . Nous détaillons le calcul.

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau) &= \text{Tr} \left\{ A^+ U_{RF}^\phi(\tau, 0) B U_{RF}^{\phi+}(\tau, 0) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \tilde{A}^+(\tau + \phi/\omega_r) e^{-i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} \tilde{B}(\phi/\omega_r) e^{+i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} \right\} \\ &= \sum_{p,q} \text{Tr} \left\{ \tilde{A}_p^+ e^{-i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} \tilde{B}_{-q} e^{+i\bar{\Lambda}_{RF}\tau} \right\} e^{ip\omega_r\tau} e^{i(p-q)\phi} \\ &= \sum_{\substack{r,s \\ p,q}} \langle \tilde{A}_p^+ \rangle_{rs} \langle \tilde{B}_{-q} \rangle_{sr} e^{i(\bar{\omega}_{rs} + p\omega_r)\tau} e^{i(p-q)\phi}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

L'effet de la rotation de l'échantillon sur les impulsions est donc d'introduire une modulation résultant de la variation de $H(\phi, \tau)$ pendant l'impulsion (τ) et une modulation qui est fonction de la position du rotor ϕ au début de l'impulsion. Dans une expérience à deux dimensions, τ est une durée fixe et c'est l'analyse de la dépendance de $\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$ par rapport à ϕ qui permet de déterminer l'influence de la séquence d'impulsions sur le spectre de bandes de rotation. C'est pourquoi, pour les discussions qui suivent, nous introduisons le développement

$$\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau) = \sum_k \mathcal{G}_{[A,B],k}(\tau) e^{ik\phi}. \quad (8.20)$$

Pour l'implantation numérique, en discrétisant la période de rotation en N pas, $\phi_j = \omega_r t_j = j2\pi/N$, le calcul de $\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$ se fait par la relation

$$\mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi_j}(\tau) = \sum_{r,s} \langle \tilde{A}^+(t_j + \tau) \rangle_{rs} \langle \tilde{B}(t_j) \rangle_{sr} e^{i\bar{\omega}_{rs}\tau} \quad (8.21)$$

L'opérateur \tilde{A}^+ est déplacé de la durée de l'impulsion τ , qui peut prendre une valeur quelconque. Comme au départ, nous ne disposons que des quantités $\tilde{A}^+(t_j)$ (évaluées une seule fois et ensuite stockées), ce déphasage est calculé à l'aide la transformée de Fourier

$$\tilde{A}^+(t_j + \tau) = \sum_{p=-N/2}^{N/2-1} \tilde{A}_p^+ e^{ip\omega_r(t_j + \tau)} \quad \tilde{A}_p^+ = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \tilde{A}^+(t_j) e^{-p\omega_r t_j} \quad (8.22)$$

L'avantage de cette approche est de ne pas avoir à adapter le pas de discrétisation de la période de rotation à la durée des impulsions. Une modification n'oblige donc pas à reprendre les calculs depuis le début comme les approches basées sur la propagation de la matrice densité pour les calculs numériques [173, 230].

8.3.2 Le signal $\mathcal{F}_{[A]}^\phi(t)$.

$\mathcal{F}_{[A]}^\phi(t)$ représente le signal de précession libre de la cohérence A débutant à la position ϕ du rotor. Là aussi, nous utilisons les résultats et les notations du chapitre 6

$$U_Z^0(t) = F_Z(t) e^{-i\bar{\Lambda}_Z t} F_Z^+(0), \quad (8.23)$$

$$\tilde{A}(t) = F_Z^+(t) A F_Z(t). \quad (8.24)$$

et, notamment

$$U_Z^\phi(t) = F_Z(t + \phi/\omega_r) e^{-i\bar{\Lambda}_Z t} F_Z^+(\phi/\omega_r). \quad (8.25)$$

A étant choisi comme un opérateur à une transition, une seule fréquence $\bar{\omega}_{rs}$ intervient dans le développement du type (8.19). Nous noterons alors simplement, en supprimant tous les couples d'indices (r, s) autres que celui tel que $A = |s\rangle\langle r|$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{A}(t) \rangle &= \langle \tilde{A}(t) \rangle_{sr} & \langle \tilde{A}^+(t) \rangle &= \langle \tilde{A}^+(t) \rangle_{rs} \\ \langle \tilde{A}_p \rangle &= \langle \tilde{A}_p \rangle_{sr} & \langle \tilde{A}_p^+ \rangle &= \langle \tilde{A}_p^+ \rangle_{rs} \\ \bar{\omega}_A &= \bar{\omega}_{rs}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Le signal est alors

$$\mathcal{F}_{[A]}^\phi(t) = \sum_{p,q} \langle \tilde{A}_p^+ \rangle \langle \tilde{A}_{-q} \rangle e^{i(\bar{\omega}_A + p\omega_r)t} e^{i(p-q)\phi} \quad (8.27)$$

Contrairement à la fonction $\mathcal{G}_{[A,B]}^\phi(\tau)$, le temps d'évolution t doit être conservé explicite pour permettre un calcul direct du spectre MQMAS dans le domaine fréquentiel.

Si le signal de précession libre (8.27) est pris isolément, une sommation sur l'angle $\phi = \gamma$ conduit à l'expression du spectre MAS de la cohérence A où toutes les bandes de rotations sont en absorption pure

$$\bar{\mathcal{F}}_{[A]}(t) = \sum_p \left| \langle \tilde{A}_p^+ \rangle \right|^2 e^{ip\omega_r t} e^{i\bar{\omega}_A t}. \quad (8.28)$$

Généralement, la phase ϕ est toujours de la forme $\phi + \omega_r \tau$ puisque le signal est toujours précédé d'une impulsion ou d'une préparation. Pour notre traitement, l'expression du signal est donc plutôt de la forme $\mathcal{F}_{[A]}^{\phi + \omega_r \tau}(t)$ et son évaluation numérique aux positions ϕ_j se fait par la relation

$$\mathcal{F}_{[A]}^{\phi_j + \omega_r \tau}(t) = \langle \tilde{A}^+(t + t_j + \tau) \rangle \langle \tilde{A}(t_j + \tau) \rangle e^{i\bar{\omega}_A t} \quad (8.29)$$

Le décalage de la durée de l'impulsion τ des opérateurs se fait de la même manière que celle discutée dans la section précédente. Pour bien différencier ce décalage provenant des impulsions précédant la précession libre, nous introduisons la notation

$$\langle \tilde{A}_p^+ \rangle^{(\tau)} = \langle \tilde{A}_p^+ \rangle e^{ip\omega_r \tau}, \quad (8.30)$$

ce qui fournit

$$\mathcal{F}_{[A]}^{\phi+\omega_r\tau}(t) = \sum_{p,q} \langle \tilde{A}_p^+ \rangle^{(\tau)} \langle \tilde{A}_{-q} \rangle^{(\tau)} e^{i(\bar{\omega}_A + p\omega_r)t} e^{i(p-q)\phi}. \quad (8.31)$$

Avant d'aborder l'expression complète du signal à deux dimensions, abordons le cas plus simple, mais tout aussi utile, du signal à une dimension, précédé d'une impulsion que l'on prend en compte, représenté par le produit

$$\mathcal{F}\mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi}(t, \tau) = \mathcal{F}_{[A]}^{\phi+\omega_r\tau}(t) \mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi}(\tau). \quad (8.32)$$

En utilisant (8.31) et (8.20), le développement en série de Fourier par rapport à ϕ et t de (8.32) est

$$\mathcal{F}\mathcal{G}_{[A,B]}^{\phi}(t, \tau) = \sum_{p,q,k} \langle \tilde{A}_p^+ \rangle^{(\tau)} \langle \tilde{A}_{-q} \rangle^{(\tau)} \mathcal{G}_{[A,B],k}(\tau) e^{i(\bar{\omega}_A + p\omega_r)t} e^{i(p-q+k)\phi}. \quad (8.33)$$

Par comparaison avec (8.28), en prenant en compte la première impulsion, le signal de précession libre de la cohérence A devient

$$\overline{\mathcal{F}\mathcal{G}}_{[A,B]}(t, \tau) = \sum_p \langle \tilde{A}_p^+ \rangle^{(\tau)} \left(\sum_k \langle \tilde{A}_{-p-k}^+ \rangle^{(\tau)} \mathcal{G}_{[A,B],k}(\tau) \right) e^{i(\bar{\omega}_A + p\omega_r)t}. \quad (8.34)$$

Cette expression montre de manière explicite la contribution de l'impulsion au spectre de bande de rotation, ici pour un signal à une dimension. Ces effets sont négligeables pour les sondes courantes ($\omega_r = 10 - 20$ kHz). Cependant avec des vitesses beaucoup plus rapides ($\omega_r \geq 30$ kHz), ou une impulsion de $3\mu s$ représente 10 % de la période de rotation, l'analyse du spectre de bandes de rotation peut demander la prise en compte de termes $\mathcal{G}_{[A,B],k}(\tau)$. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la discussion sur les bandes de rotations dans le cas d'un signal à deux dimensions.

8.3.3 Le signal MQMAS.

Pour mener le calcul complet du signal MQMAS moyenné sur l'angle γ , nous avons proposé deux méthodes. La première longue mais relativement simple est exposée dans l'annexe F et consiste à décomposer le signal MQMAS en deux produits de type $\mathcal{F}\mathcal{G}$ puis à recombinaison tous les termes au moment du calcul formel de la moyenne sur l'angle γ . La deuxième, que nous présentons ici, est plus rapide et consiste à décomposer immédiatement le produit (8.15) en trois termes correspondant au trois positions successives du rotor, au début de la séquence γ , à la fin de la première précession libre $\gamma + \omega_r t_1$ et à la fin de la seconde précession libre $\gamma + \omega_r t_1 + \omega_r t_2$. Les décalages introduits par les impulsions ne sont pas utilisés pour le calcul direct du spectre dans le domaine fréquentiel. Ils ne figurent donc que de manière implicite dans les expressions données à la suite.

Le calcul débute à partir de l'expression (8.15) en ne développant que les termes de précession libres $\mathcal{F}_{[A]}^{(\phi)}(t)$ selon la décomposition (8.31) pour faire apparaître les phases γ , $\omega_r t_1$ et $\omega_r t_2$. Alors, après regroupement, le signal MQMAS peut être écrit comme le produit des trois quantités périodiques $\mathcal{A}^{(1)}(t)$, $\mathcal{A}^{(21)}(t)$, $\mathcal{A}^{(2)}(t)$

$$\begin{aligned} s^{\gamma}(t_1, t_2) &= \mathcal{A}^{(2)}(t_1 + t_2 + \gamma/\omega_r) \mathcal{A}^{(21)}(t_1 + \gamma/\omega_r) \mathcal{A}^{(1)}(\gamma/\omega_r) \\ &\times e^{i\bar{\omega}_T t_1} e^{i\bar{\omega}_I t_2} \end{aligned} \quad (8.35)$$

dont les définitions sont (les décalages des impulsions sont introduits à cette étape)

$$\mathcal{A}^{(1)}(t) = \langle \tilde{T}(t + \tau_1) \rangle \mathcal{G}_{[T, \rho(0)]}^{\phi=\omega_r t}(\tau_1) \quad (8.36)$$

$$\mathcal{A}^{(21)}(t) = \langle \tilde{I}(t + \tau_1 + \tau_2) \rangle \mathcal{G}_{[I, T]}^{\phi=\omega_r(t+\tau_1)}(\tau_2) \langle \tilde{T}^+(t + \tau_1) \rangle \quad (8.37)$$

$$\mathcal{A}^{(2)}(t) = \langle \tilde{I}^+(t + \tau_1 + \tau_2) \rangle \quad (8.38)$$

Dans l'expression (8.35) sont séparées une contribution périodique donnant l'intensité des bandes de rotation et une contribution statique (provenant de l'Hamiltonien effectif) donnant les formes de raies notamment de la bande centrale seule prise en compte dans le chapitre 5. Les trois termes décrivent respectivement, $\mathcal{A}^{(1)}(t)$ l'excitation de la cohérence multiquanta T , $\mathcal{A}^{(21)}(t)$ le transfert $T \Rightarrow I$, $\mathcal{A}^{(2)}(t)$ la détection. Dans chacun de ces termes, interviennent à la fois les modulations induites par la rotation durant les impulsions et les périodes de précession libre. Le troisième terme, correspondant à une observation directe ne contient pas de fonction de transfert $\mathcal{G}^{(\phi)}(\tau)$. Cependant, en reprenant l'expression générale (8.14), cette efficacité pourrait être introduite sous la forme d'un terme constant $\text{Tr}\{I_+ I\}$.

Par cette analyse, il a donc été possible d'exprimer le signal MQMAS à l'aide de trois fonctions périodiques. A partir d'un calcul sur *une seule période*, le spectre MQMAS est obtenu directement sans passer par un calcul dans le domaine temporel et ce, en prenant en compte les effets de durées finies des impulsions ainsi que de la rotation de l'échantillon pendant les impulsions. L'analyse du spectre de bandes de rotation est décrite plus loin. A partir des transformées de Fourier $\mathcal{A}_p^{(k)}$

$$\mathcal{A}_p^{(k)} = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \mathcal{A}^{(k)}(t) e^{-ip\omega_r t}, \quad (8.39)$$

la moyenne sur l'angle γ se fait de manière formelle et conduit à l'expression

$$\begin{aligned} \overline{s}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s^\gamma(t_1, t_2) d\gamma \\ &= \sum_{p_1, p_2} \mathcal{A}_{p_2}^{(2)} \mathcal{A}_{p_1-p_2}^{(21)} \mathcal{A}_{-p_1}^{(1)} e^{i(\overline{\omega}_T + p_1\omega_r)t_1} e^{i(\overline{\omega}_I + p_2\omega_r)t_2} \end{aligned} \quad (8.40)$$

La contribution des cristallites d'orientation (α, β) au spectre à deux dimensions $\mathcal{S}(\omega_1, \omega_2)$ est finalement

$$\mathcal{S}_{(\alpha, \beta)}(\overline{\omega}_T + p_1\omega_r, \overline{\omega}_I + p_2\omega_r) = \mathcal{A}_{p_2}^{(2)} \mathcal{A}_{p_1-p_2}^{(21)} \mathcal{A}_{-p_1}^{(1)} = \mathcal{I}_{p_1, p_2} \quad (8.41)$$

Cette expression permet l'utilisation d'un schéma d'interpolation pour le calcul complet du spectre en moyennant sur les angles α et β qui a été décrit au chapitre 6. L'évaluation directe de l'intensité \mathcal{I}_{p_1, p_2} de chaque bande de rotation est donc possible à l'aide de la relation (8.41). Ce peut être utile pour le calcul direct de l'intensité de chaque bande. C'est notamment le cas pour le programme d'inversion de spectres MQMAS distribués (chapitre 9) où nous avons utilisé la quantité $\mathcal{I}_{0,0}$ pour calculer le profil d'excitation en fonction de l'interaction quadrupolaire $G(\omega_q)$. Le calcul se fait donc uniquement sur la bande centrale et ce, de manière rigoureuse.

Dans le cas d'un spectre MQMAS synchronisé [156] où $t_1 = n_1 T_R$, le produit des trois premiers termes de (8.35) devient

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(2)}(t_1 + t_2 + \gamma/\omega_r) & \mathcal{A}^{(21)}(t_1 + \gamma/\omega_r) \mathcal{A}^{(1)}(\gamma/\omega_r) = \\ & \mathcal{A}^{(2)}(t_2 + \gamma/\omega_r) \underbrace{\mathcal{A}^{(21)}(\gamma/\omega_r) \mathcal{A}^{(1)}(\gamma/\omega_r)}_{= \mathcal{A}^{(1')}(\gamma/\omega_r)} \end{aligned} \quad (8.42)$$

conduisant au signal

$$\begin{aligned} \bar{s}_{syn}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s_{syn}^\gamma(t_1, t_2) d\gamma \\ &= \sum_{p_2} \mathcal{A}_{p_2}^{(2)} \mathcal{A}_{-p_2}^{(1')} e^{i(\bar{\omega}_T t_1)} e^{i(\bar{\omega}_I + p_2 \omega_r) t_2}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Le spectre synchronisé s'en déduit facilement. Avant les applications de l'approche présentée ici, nous présentons un algorithme général de simulation de spectres MQMAS, ou plus généralement d'un spectre à deux dimensions.

8.4 Simulation complète d'un spectre MQMAS.

Nous conservons les notations précédentes. La période de rotation T_R est discrétisée en N pas $t_j = jT_R/N$. N est fixé principalement par le rapport ω_q/ω_r (à un facteur numérique près). Les étapes suivantes sont répétées pour chaque orientation (α, β) et les résultats sont stockés pour utiliser l'algorithme de calcul de moyenne poudre. L'état initial du système est l'équilibre thermique $\rho(0) = I_Z$.

1. Pour les Hamiltoniens $H(\gamma, t)$ (précession libre) et $H_{rf}(\gamma, t) = H(\gamma, t) + \omega_{rf} I_X$ (irradiation), les opérateurs d'évolution $U(t_j, 0)$ et $U_{rf}(t_j, 0)$ sont calculés sur une période de rotation $0 \leq t_j \leq t_N = T_R$.
2. $F(t_j)$ et $\bar{\Lambda}$ (de même pour $F_{rf}(t_j)$ et $\bar{\Lambda}_{rf}$) sont obtenus par les relations

$$U(T_R, 0) = F(0) e^{-i\bar{\Lambda}T_R} F^+(0) \quad (8.44)$$

$$F(t_j) = U(t_j, 0) F(0) e^{+i\bar{\Lambda}t_j} \quad (8.45)$$

3. Les opérateurs durant les précessions libres $\tilde{I}(t_j), \tilde{I}^+(t_j), \tilde{T}(t_j), \tilde{T}^+(t_j)$ sont obtenus par la transformation

$$A \Rightarrow \tilde{A}(t_j) = F^+(t_j) A F(t_j). \quad (8.46)$$

4. Les opérateurs durant les impulsions $\tilde{I}_Z(t_j), \tilde{I}^+(t_j), \tilde{T}(t_j), \tilde{T}^+(t_j)$ sont obtenus par la transformation

$$A \Rightarrow \tilde{A}(t_j) = F_{rf}^+(t_j) A F_{rf}(t_j). \quad (8.47)$$

5. Les déphasages induits par les durées des impulsions sont calculés avec les relations (8.22).

Pour $H(\gamma, t)$, on obtient

$$\tilde{I}(t_j + \tau_1 + \tau_2), \tilde{I}^+(t_j + \tau_1 + \tau_2), \tilde{T}(t_j + \tau_1), \tilde{T}^+(t_j + \tau_1), \quad (8.48)$$

et pour $H_{rf}(\gamma, t)$

$$\tilde{I}^+(t_j + \tau_1 + \tau_2), \tilde{T}(t_j + \tau_1), \tilde{T}^+(t_j + \tau_1), \tilde{I}_Z(t_j). \quad (8.49)$$

6. Les efficacités des différents transferts $\mathcal{G}_{[T, I_Z]}^\phi(\tau_1)$ et $\mathcal{G}_{[I, T]}^{\phi + \omega_r \tau_1}(\tau_2)$ sont calculées à l'aide des relations (8.21)

$$\mathcal{G}_{[T, I_Z]}^{\phi = \omega_r t_j}(\tau_1) = \sum_{r,s} \langle \tilde{T}^+(t_j + \tau_1) \rangle_{rs} \langle \tilde{I}_Z(t_j) \rangle_{sr} e^{i\omega_{rs}\tau_1} \quad (8.50)$$

$$\mathcal{G}_{[I, T]}^{\phi = \omega_r(t_j + \tau_1)}(\tau_2) = \sum_{r,s} \langle \tilde{I}^+(t_j + \tau_1 + \tau_2) \rangle_{rs} \langle \tilde{T}(t_j + \tau_1) \rangle_{sr} e^{i\omega_{rs}\tau_2} \quad (8.51)$$

7. Les trois fonctions périodiques $\mathcal{A}^{(1)}(t_j)$ (8.36), $\mathcal{A}^{(21)}(t_j)$ (8.37) et $\mathcal{A}^{(2)}(t_j)$ (8.38) sont calculées.
8. Après les transformées de Fourier $\mathcal{A}_p^{(k)}$ (8.39), la contribution au spectre MQMAS (8.41) est stockée.

Le spectre peut être ensuite convolué par une gaussienne dans chacune des dimensions pour prendre en compte des effets d'élargissement inhomogènes. La présentation a été ici simplifiée en considérant que les deux impulsions utilisent le même champ radiofréquence. Si ce n'est pas la cas, il suffit de répéter les étapes 2 et 4 pour chaque Hamiltonien $H_p(\gamma, t)$ différent.

8.4.1 Transfert de cohérence dans le cas d'une séquence d'impulsions.

Montrons comment le calcul de la fonction d'efficacité de transfert de cohérences $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ peut être entrepris pour traiter le cas d'une séquence plus complexe. Nous considérons le cas du filtre Z représenté à la figure 8.2 où sont indiquées les notations.

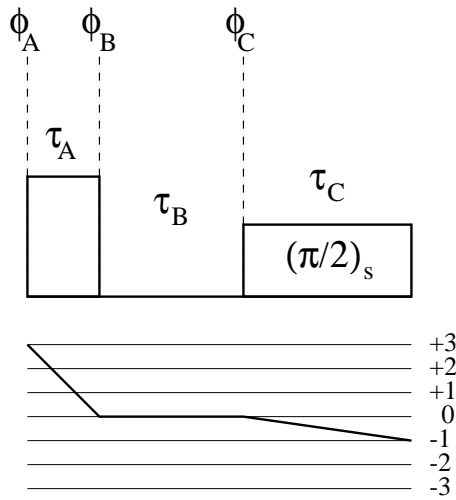


FIG. 8.2 – Séquence de transfert de cohérences par filtre Z pour $p = 3$.

L'opérateur d'évolution $U_{ZF}^{\phi_a}$ de l'ensemble de la séquence est

$$U_{ZF}^{\phi_a} = U_{RF}^{\phi_a}(\tau_a, 0) U_Z^{\phi_b}(\tau_b, 0) U_{RF}^{\phi_c}(\tau_c, 0) \quad (8.52)$$

avec les phases $\phi_b = \phi_a + \omega_r \tau_a$, $\phi_c = \phi_a + \omega_r(\tau_a + \tau_b)$, et la fonction de transfert à évaluer est

$$\mathcal{G}_{ZF}^{\phi_a} = \text{Tr} \left\{ I^+ U_{ZF}^{\phi_a} T U_{ZF}^{\phi_a+} \right\} \quad (8.53)$$

En introduisant, comme nous l'avons déjà décrit, la base des opérateurs à une transition, on obtient l'expression générale

$$\mathcal{G}_{ZF}^{\phi_a} = \sum_{u,v} \mathcal{G}_{[I, I_{u,v}]}^{\phi_c}(\tau_c) \mathcal{F}_{[I_{u,v}]}^{\phi_b}(\tau_b) \mathcal{G}_{[I_{u,v}, T]}^{\phi_a}(\tau_a). \quad (8.54)$$

Le cyclage de phase permettant de ne sélectionner que les cohérences à zéro quantum pendant le délai τ_c impose l'égalité $u = v$. Le signal de précession libre intermédiaire disparaît et conduit à l'expression finale

$$\mathcal{G}_{ZF}^{\phi_a} = \sum_u \mathcal{G}_{[I, I_{u,u}]}^{\phi_c}(\tau_c) \mathcal{G}_{[I_{u,u}, T]}^{\phi_a}(\tau_a). \quad (8.55)$$

Pour l'algorithme, il suffit de rajouter les opérateurs $I_{u,u}$ dans les étapes 4 et 5 avec l'Hamiltonien H_p correspondant à l'impulsion sélective. La durée τ_2 est alors $\tau_a + \tau_b + \tau_c$.

Le généralisation à une séquence quelconque s'en déduit relativement facilement.

8.5 Bandes de rotation dans un spectre à deux dimensions.

Pour illustrer l'approche théorique de la partie précédente, nous étudions la formation de bandes de rotation dans une expérience à deux dimensions. Pour les données expérimentales, nous avons étudié avec diverses séquences MQMAS le noyau ^{23}Na ($I = 3/2$) dans le composé $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\omega_q = 405$ kHz, $\eta = 0.72$) dans un échantillon sous forme de poudre. A partir d'une vitesse de $\omega_r > 10$ kHz, on peut faire l'hypothèse d'une vitesse de rotation infinie $\omega_r \gg |H_Q^{(2)}|$ pour la transition centrale et triple quanta. Les bandes de rotations qui apparaissent ne sont alors principalement dues qu'aux effets de recombinaison des impulsions avec la rotation, c'est à dire ici, de la variation de l'interaction quadrupolaire au premier ordre pendant la rotation. L'effet de cette variation est principalement fonction du rapport d'intensité ω_q/ω_{rf} , de la partie complètement modulée à valeur moyenne nulle, ici $H_Q^{(1)}(t)$, et de la partie statique $\omega_{rf} I_X$.

8.5.1 Approche générale.

Considérons la situation extrême où les fréquences de précession libre sont indépendantes du temps ($\tilde{\omega}(t) = 0$), c'est à dire $F_Z(t) \approx \text{Id}$ et

$$\langle \tilde{T}(t) \rangle = \langle T \rangle = \text{constante}, \quad (8.56)$$

$$\langle \tilde{I}(t) \rangle = \langle I \rangle = \text{constante}. \quad (8.57)$$

Alors les trois fonctions périodiques $\mathcal{A}^{(k)}(t)$ deviennent

$$\mathcal{A}^{(2)}(t) = \langle I^+ \rangle = \text{constante} \quad (8.58)$$

$$\mathcal{A}^{(21)}(t) = \langle T^+ \rangle \mathcal{G}_{[I, T]}^{\phi=\omega_r(t+\tau_1)}(\tau_2) \langle I \rangle \quad (8.59)$$

$$\mathcal{A}^{(1)}(t) = \langle T \rangle \mathcal{G}_{[T, I_Z]}^{\phi=\omega_r t}(\tau_1). \quad (8.60)$$

Ces expressions font apparaître deux codages agissant différemment. Celui induit par la seconde impulsion ($\mathcal{A}^{(21)}(t)$) a été le premier décrit pour l'expérience MQMAS [173] et dans les expériences multiquanta en présence de fortes interactions dipolaires [231, 232]. Il fait apparaître explicitement le temps t_1 et s'explique facilement. La dépendance de l'efficacité de la reconversion qui est fonction de la position du rotor, donc de t_1 , induit une modulation supplémentaire dans la première dimension. Le codage induit par la préparation n'apparaît, quant à lui, que par sa recombinaison avec le codage de la reconversion lors de la moyenne sur l'angle γ comme le montre la relation (8.61) qui suit. Ce point n'apparaît pas dans l'approche déjà proposée [173].

A partir des relations (8.60), (8.41) et (8.20), l'intensité \mathcal{I}_{p_1, p_2} de chacune des bandes est

$$\mathcal{I}_{p_1, p_2} = \delta_{p_2, 0} \mathcal{G}_{[I, T], -p_1}(\tau_2) \mathcal{G}_{[T, \rho(0)], p_1}(\tau_1). \quad (8.61)$$

Il n'y pas de bandes dans la dimension d'acquisition, qui est détectée directement, et sont donc toutes dans la dimension multiquanta. L'expression (8.61) montre que, dans les conditions que nous considérons ici ($\tilde{\omega}(t) = 0$), sans codage induit par la période de préparation (c'est à dire $\mathcal{G}_{[T, \rho(0)], p} = \delta_{p0} \langle \mathcal{G}_{[T, \rho(0)]} \rangle$), le codage de la reconversion n'est pas observable. Nous avons donc, avec notre formalisme, une description générale et quantitative de ce phénomène. La relation (8.61) montre clairement la contribution des deux impulsions (ou séquence) au spectre de bandes de rotation multiquanta.

Lorsque la vitesse de rotation n'est plus infinie pendant les précessions libre, les expressions deviennent relativement complexes. L'exemple étudié plus loin du ^{59}Co illustrera cette situation.

8.5.2 Étude quantitative sur un cristal.

Étudions quantitativement la fonction $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ pour les divers transferts de cohérence intervenant dans une expérience MQMAS. Pour mesurer l'amplitude relative de l'interaction quadrupolaire, nous utiliserons la quantité $Q(\phi)$ définie par

$$Q(\phi) = \frac{\sqrt{\text{Tr} \{ H_Q^+(\phi) H_Q(\phi) \}}}{\omega_q}, \quad H_Q(\phi) = H_Q^{(1)}(\phi) + H_Q^{(2)}(\phi). \quad (8.62)$$

La figure 8.3 représente, pour un spin $I = 3/2$, la variation de la fonction $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ pour les transferts $I_Z \Rightarrow I_-^{14}$, $I_-^{14} \Rightarrow I_z^{23}$ et $I_z^{23} \Rightarrow I_-^{23}$ en fonction de la position du rotor ϕ et pour plusieurs valeurs du champ radiofréquence. En accord avec les résultats du chapitre 4, le minimum de $Q(\phi)$ correspond bien au minimum de création de cohérence multiquanta à un déphasage $\approx \omega_r \tau / 2$ près du à la durée finie de l'impulsion. L'efficacité de la reconversion à faible champ radiofréquence varie beaucoup avec ϕ . Lorsque l'amplitude du champ radiofréquence devient comparable à ω_q , les variations s'atténuent fortement. L'efficacité de l'impulsion sélective est quant à elle pratiquement constante pour toutes les position du rotors. En augmentant le champ radiofréquence, on diminue donc l'intensité des bandes de rotations ce que confirment les résultats expérimentaux présentés plus loin.

La figure 8.4 représente les mêmes calculs que ceux de la figure 8.3 mais en faisant varier la vitesse de rotation. Elle montre que la vitesse de rotation n'a que peu d'influence sur la reconversion, car l'impulsion est courte, sur l'impulsion en régime sélectif où l'interaction quadrupolaire au premier ordre n'intervient pas. L'efficacité de l'excitation de la cohérence triple quanta est très dépendante de la vitesse de rotation. La variation en fonction de la durée de l'impulsion, représentée à la figure 8.5 conduit aux mêmes

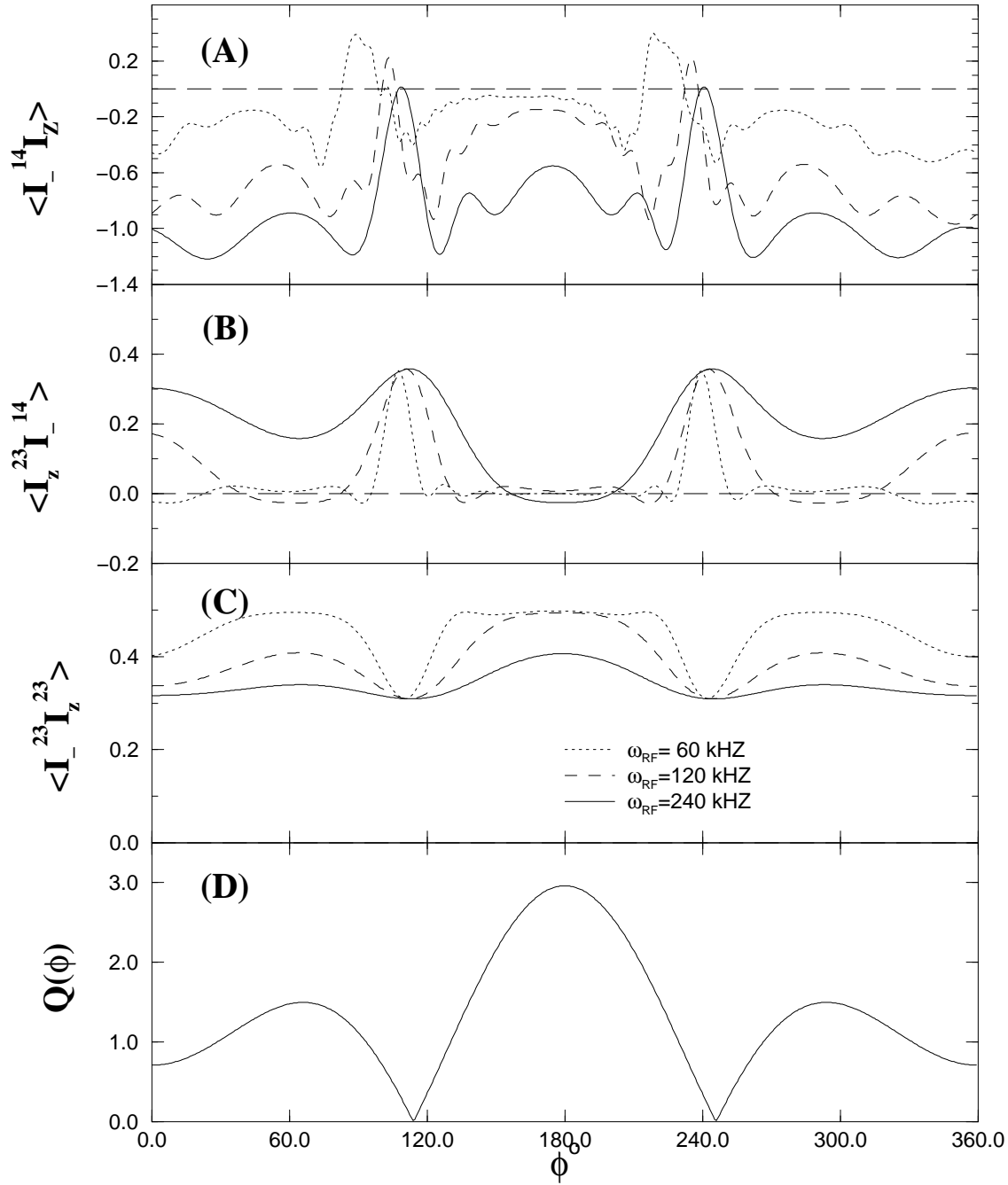


FIG. 8.3 – (A,B,C) Variation de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ et (D) de $Q(\phi)$ pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0$) dans un cristallite $\beta = 60^\circ$ en rotation à l'angle magique $\omega_r = 10$ kHz. Les transferts de cohérence et durées des impulsions sont (A) $I_z \Rightarrow I_-^{14}$ $\theta = 240^\circ$, (B) $I_-^{14} \Rightarrow I_z^{23}$ $\theta = 80^\circ$ et (C) $I_z^{23} \Rightarrow I_-^{23}$ $\theta = 45^\circ$ calculés pour des champs radiofréquences indiquées en (C). Seule la partie imaginaire de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ est représentée, la partie réelle étant pratiquement nulle.

conclusions. L'examen des profils pour les spin $I = 5/2$ et $I = 7/2$ aboutissent aux mêmes conclusions.

Les courbes représentées permettent aussi de comprendre la bonne homogénéité des excitations et donc le peu de distorsions de la forme de raie. En effet, pour chaque orientation α, β , il existe pratiquement toujours une position du rotor où l'interaction devient favorable à la création de cohérence multiquanta.

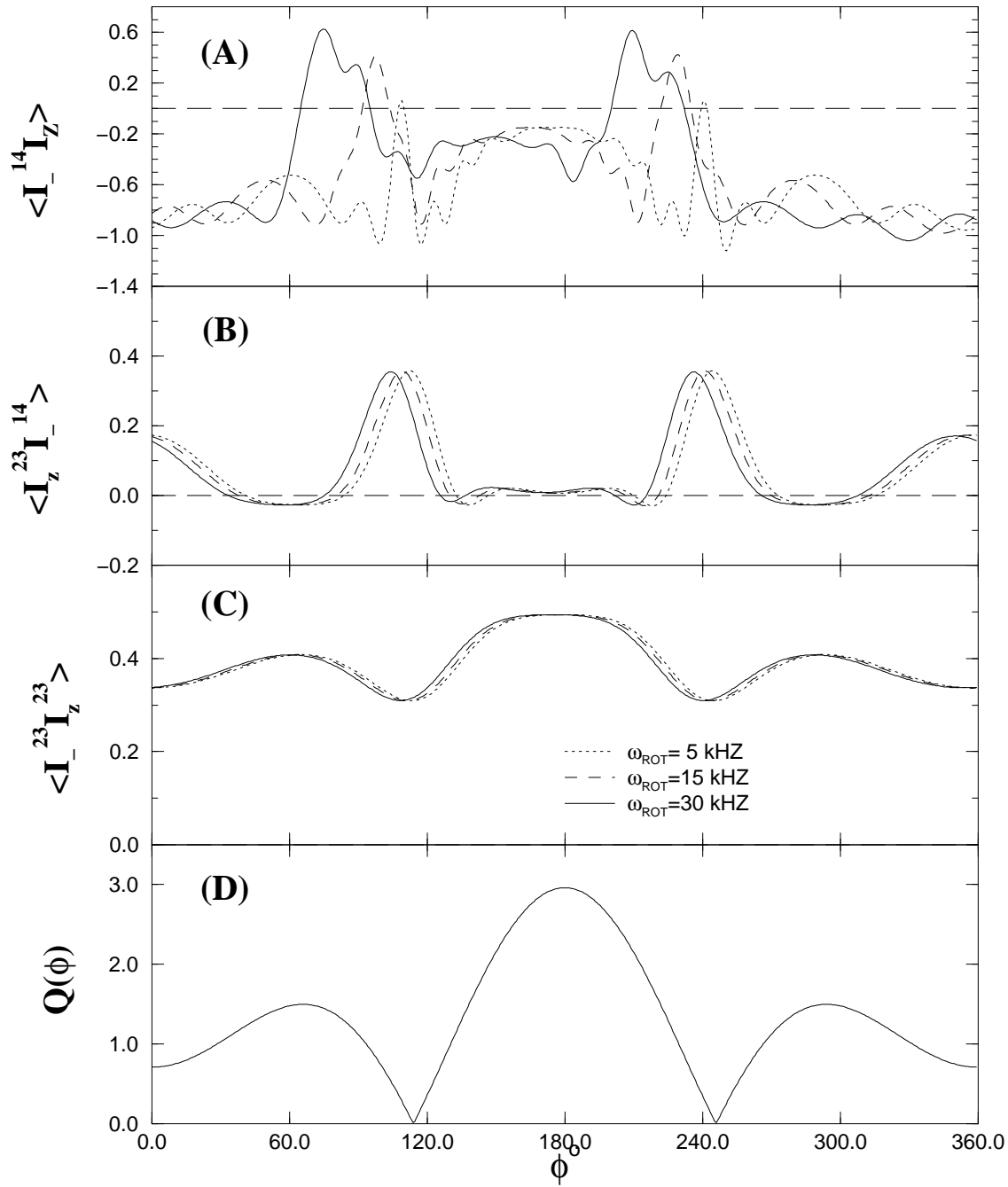


FIG. 8.4 – (A,B,C) Variation de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ et (D) de $Q(\phi)$ pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0$) dans un cristallite $\beta = 60^\circ$ en rotation à l'angle magique $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les transferts de cohérence et durées des impulsions sont (A) $I_Z \Rightarrow I_-^{14}$ $\theta = 240^\circ$, (B) $I_-^{14} \Rightarrow I_z^{23}$ $\theta = 80^\circ$ et (C) $I_z^{23} \Rightarrow I_-^{23}$ $\theta = 45^\circ$ calculés pour vitesses de rotation indiquées en (C). Seule la partie imaginaire de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ est représentée, la partie réelle étant pratiquement nulle.

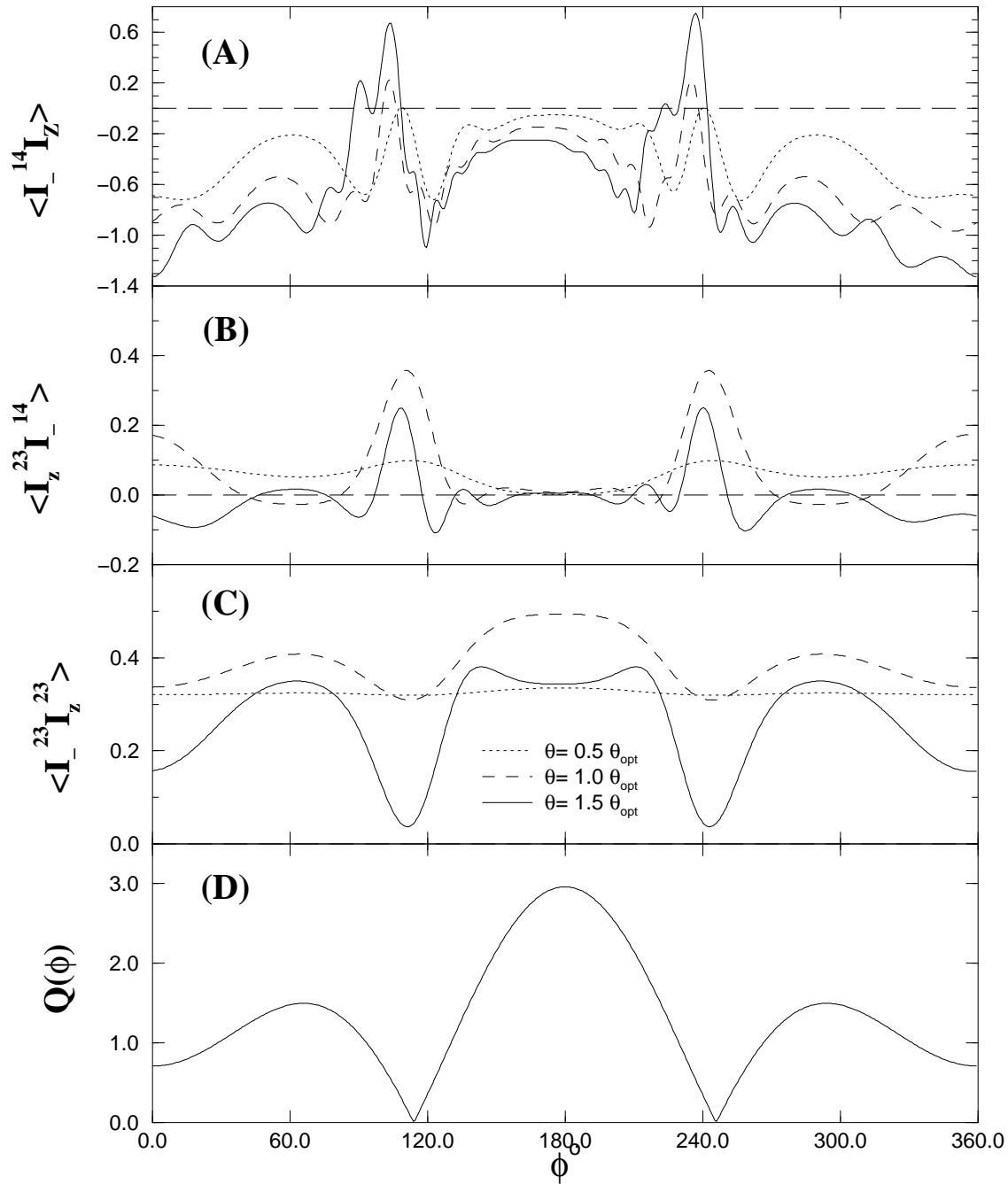


FIG. 8.5 – (A,B,C) Variation de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ et (D) de $Q(\phi)$ pour un spin $I = 3/2$ ($\omega_q = 300$ kHz, $\eta = 0$) dans un cristallite $\beta = 60^\circ$ en rotation à l'angle magique $\omega_r = 10$ kHz, $\omega_{rf} = 120$ kHz. Les transferts de cohérence et durées des impulsions θ_{opt} sont (A) $I_Z \Rightarrow I_-^{14}$ $\theta = 240^\circ$, (B) $I_-^{14} \Rightarrow I_z^{23}$ $\theta = 80^\circ$ et (C) $I_z^{23} \Rightarrow I_-^{23}$ $\theta = 45^\circ$ calculés pour durées d'impulsion indiquées en (C). Seule la partie imaginaire de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ est représentée, la partie réelle étant pratiquement nulle.

8.5.3 Étude quantitative sur une poudre.

Afin de tester la validité de notre approche, nous avons réalisé principalement deux expériences. Dans la première, nous avons acquis deux spectres MQMAS avec une séquence filtre Z ($\omega_r = 10$ kHz) en utilisant deux champs radiofréquences différents pour les deux premières impulsions $\omega_{rf} = 160$ kHz ($p_1 = 4\mu s$ et $p_2 = 1.4\mu s$) et $\omega_{rf} = 100$ kHz ($p_1 = 4.5\mu s$ et $p_2 = 1.8\mu s$). La troisième impulsions étant sélective ($\omega_{rf} = 40$ kHz et $p_3 = 3\mu s$) sur la transition centrale est conservée constante. La comparaison des deux spectres isotropes (figure 8.6) montrent que l'on a bien une diminution des bandes de rotation avec une augmentation du champ radiofréquence. Les simulations sont en bon accord avec les observations expérimentales. Notre programme nous permet cependant d'obtenir aussi la forme et la position des bandes de rotation, représentées dans l'annexe F. Dans la deuxième expérience, nous avons réalisé un écho déplacé ($\omega_{rf} = 160$ kHz, $p_1 = 4\mu s$ et $p_2 = 1.2\mu s$, $\omega_{rf} = 40$ kHz $p_3 = 6\mu s$) pour pouvoir obtenir le spectre de chemins de cohérence différents. Si nous analysons, pour un cristallite donné la dépendance de l'efficacité du transfert (figure 8.7), nous attendons une forme du spectre de bandes de rotation identique. Ce fait est confirmé expérimentalement sur la figure 8.8 où les deux spectres sont symétriques l'un de l'autre, aux erreurs de mesures expérimentales près (le signe de la fréquence de l'antiécho est renversé dans le traitement du spectre, ils ne se superposent donc pas).

La position et la forme des bandes de rotation sont reproduites correctement comme le montre les figures 8.9 et 8.10 pour l'antiécho du spectre à déplacement d'écho.

Une étude plus exhaustive de l'effet du champ radiofréquence et de la vitesse de rotation montre que pour supprimer ces bandes, il est important de travailler à haute vitesse de rotation et à haut champ radiofréquence. Nous ne montrons que les résultats des calculs sur un spin $I = 3/2$ à la figure 8.11, les autres spins donnant des résultats similaires.

8.6 Spectre MQMAS en présence d'interactions multiples.

Nous pouvons à présent rendre compte de manière satisfaisante de l'ensemble d'un spectre MQMAS. Nous avons alors étudié un système plus complexe où s'ajoute à l'interaction quadrupolaire une forte anisotropie de déplacement chimique. En présence de rotation à l'angle magique, c'est seulement à partir du spectre de bandes de rotation que nous pouvons extraire l'anisotropie de déplacement chimique. Nous avons analysé deux exemples. Dans le premier, ^{59}Co dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, avec les champs radiofréquences et les vitesses de rotation dont nous disposons, nous avons pu analyser des spectres MQMAS triple quanta à différentes vitesses. Par ajustement sur les projections MAS, triple quanta et isotropes ainsi que le spectre complet à deux dimensions, nous avons pu déterminer l'intensité des deux interactions et leur orientation relative. Pour cet échantillon, la variation du spectre MAS à différentes vitesses n'est pas suffisante pour une détermination précise des interactions. La variation du spectre triple quanta est elle beaucoup plus importante en fonction de la vitesse de rotation. De plus, nous avons pu déterminer une certaine distribution de déplacement chimique isotrope que seule l'expérience MQMAS permet de mettre en évidence. Dans le second échantillon, ^{59}Co dans *trans*- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ déjà vu au chapitre 3, le spectre MQMAS triple quanta comporte un nombre trop important de bandes de rotation avec les vitesses disponibles $\omega_r \leq 14$ kHz. Nous avons pas été en mesure d'en extraire une information suffisante pour déterminer les interactions.

L'ensemble de ces résultats sont détaillés dans la publication qui suit à la fin de ce

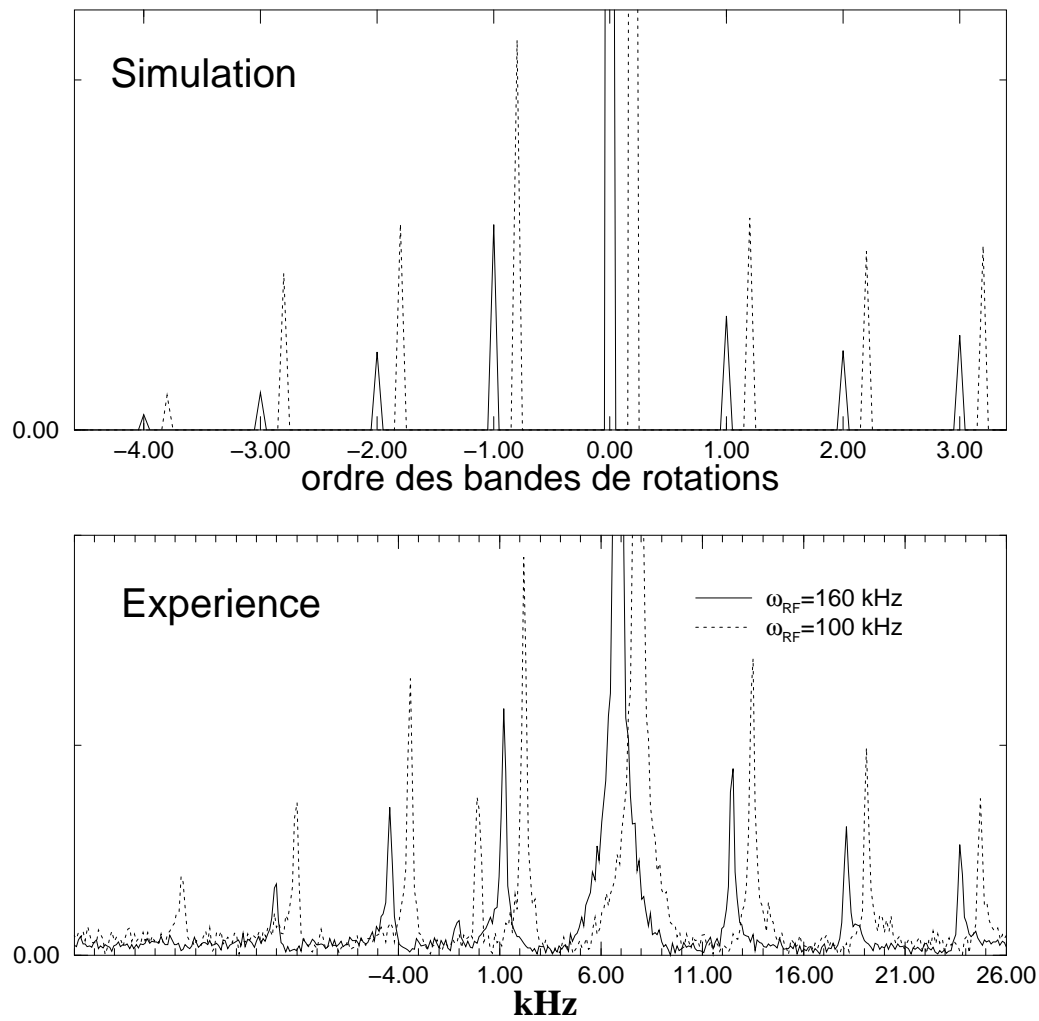


FIG. 8.6 – Comparaison entre des spectres isotropes obtenu par une séquence filtre Z avec deux valeurs du champ radiofréquence .

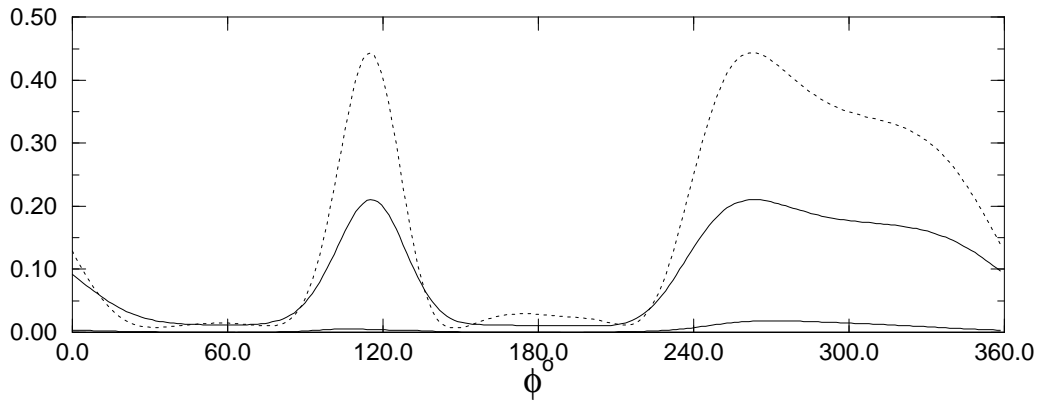


FIG. 8.7 – Comparaison de la variation de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ dans un cristallite $\beta = 60^\circ, \alpha = 60^\circ$ en rotation à l'angle magique ($\omega_r = 10$ kHz) calculés pour ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\omega_{rf} = 160$ kHz, $p = 1.2\mu\text{s}$. Les transferts de cohérence (ligne continue) $I_+^{14} \Rightarrow I_-^{23}$ et (pointillé) $I_+^{14} \Rightarrow I_-^{23}$. Seule la partie imaginaire de $\mathcal{G}^\phi(\tau)$ est représentée, la partie réelle étant pratiquement nulle.

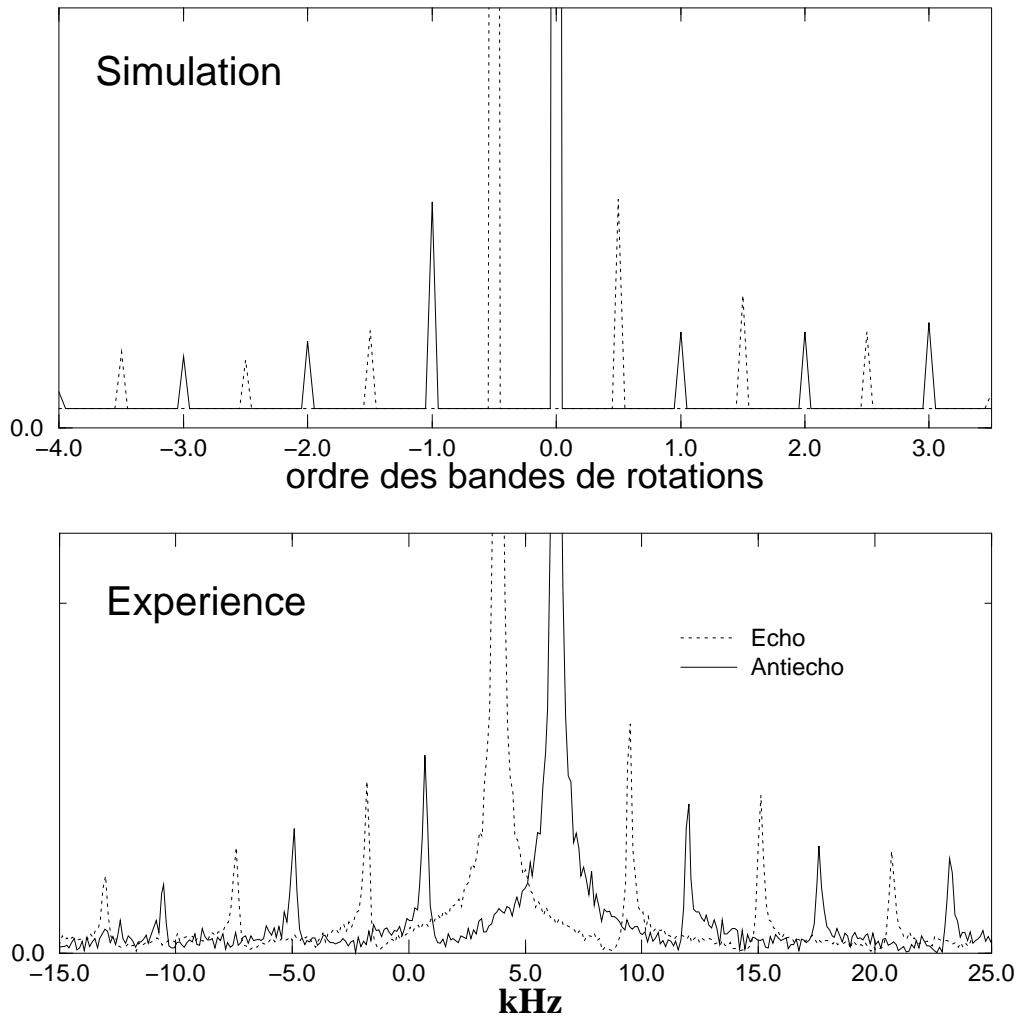


FIG. 8.8 – Comparaison des spectres isotropes des deux chemins de cohérence dans une séquence d'écho déplacé.

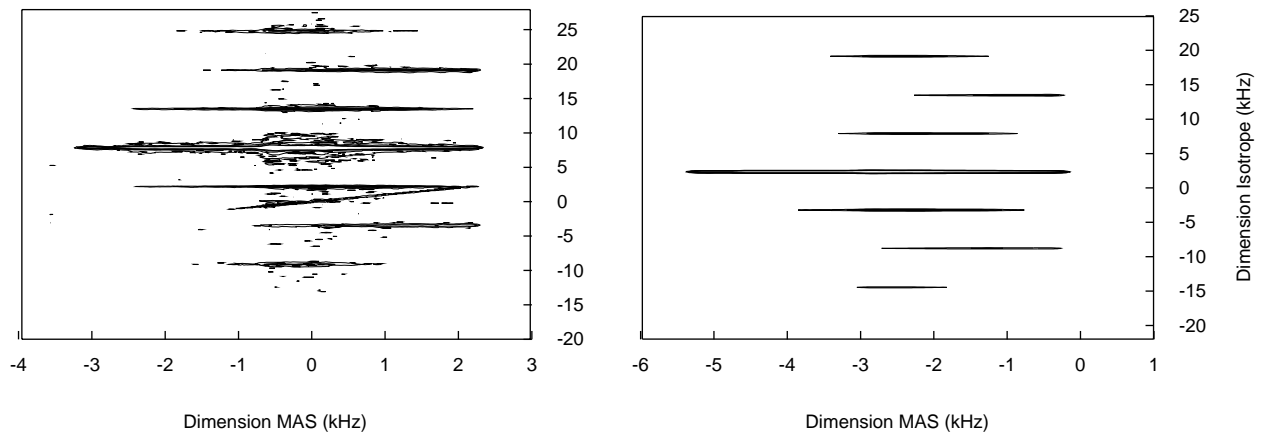


FIG. 8.9 – Spectre MQMAS expérimental (gauche) et simulé (droite) de ^{23}Na dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ acquis avec une séquence de déplacement d'écho représenté en puissance. Les références pour les deux spectres sont arbitraires car seule la forme de l'ensemble du spectre avec ses bandes de rotation nous intéresse ici.

chapitre (annexe E).

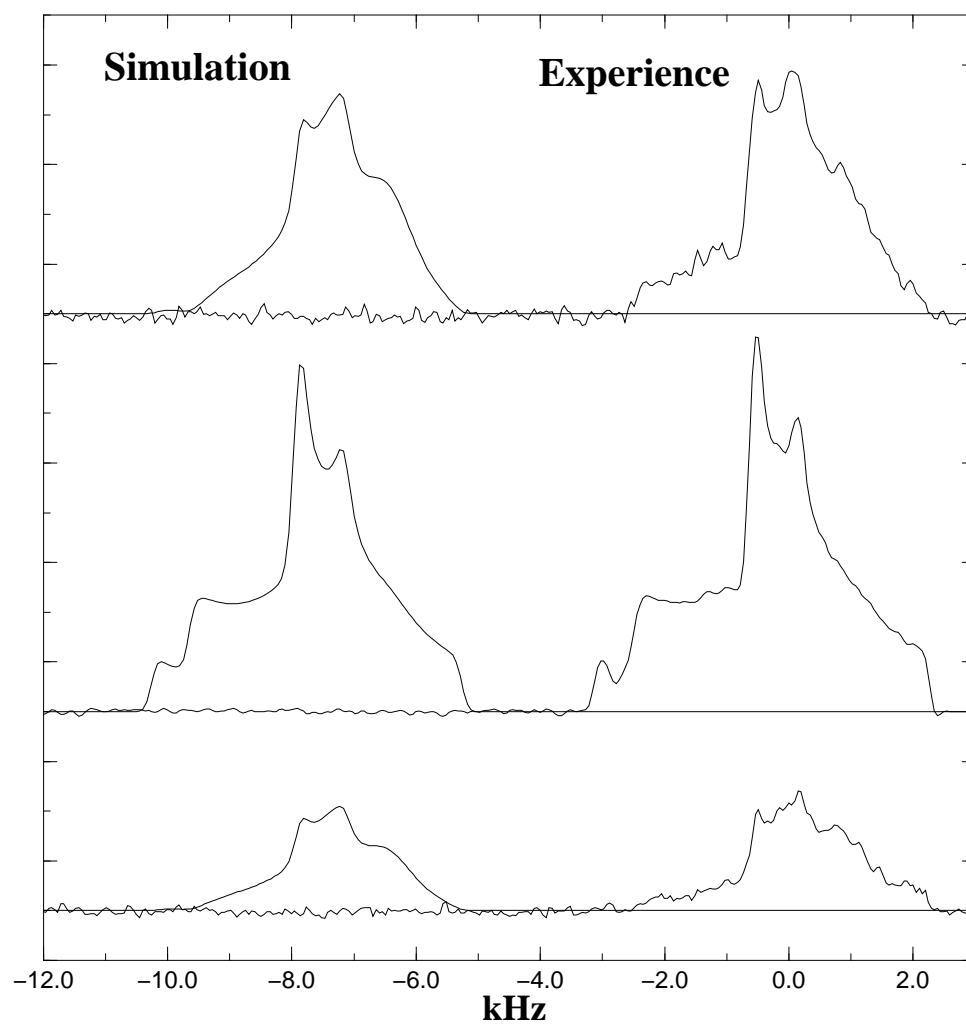


FIG. 8.10 – Formes de raie simulées (gauche) et expérimentales (droite) de la bande centrale et des deux premières bandes de rotation dans les spectres MQMAS de la figure 8.9. La bande centrale a été divisée par 10.

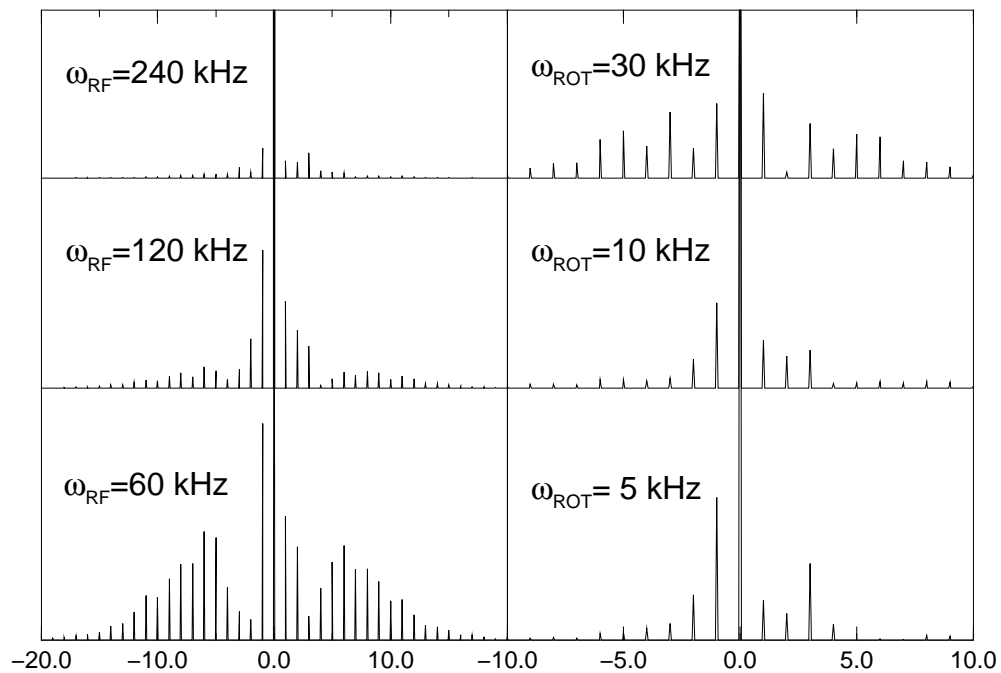


FIG. 8.11 – Variation du spectre de bandes de rotation isotrope triple quanta en fonction (gauche) du champ radiofréquence calculés avec les durées d'impulsions optimales pour une séquence filtre Z ($\omega_r = 10 \text{ kHz}$) et en fonction de la vitesse de rotation ω_r ($\omega_{rf} = 120 \text{ kHz}$). Les bandes centrales ont été mise à la même valeur.

8.7 Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre une approche théorique générale, basée sur le théorème de Floquet, pour décrire quantitativement et complètement les expériences de corrélation à deux dimensions.

Les calculs nous ont permis d'aboutir à une expression générale du spectre MQMAS permettant son évaluation directement dans le domaine fréquentiel et séparant les contributions de chacune des bandes de rotations. De plus, pour les calculs de moyenne de poudres cela permet d'utiliser les algorithmes d'interpolations de type Alderman [223] généralisés à deux dimensions (chapitre 6 sur les deux premiers angles d'Euler, et de réaliser *analytiquement* la moyenne sur le troisième angle. L'ensemble des données requises pour le calcul est obtenue à partir de la propagation sur une *seule* période. Notre approche constitue donc une méthode de simulation beaucoup plus puissante que les approches basées sur la propagation de la matrice densité. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre qu'elle constitue un outil fiable de simulation de spectres MQMAS.

D'un point de vue plus théorique, les différents mécanismes de formation des bandes de rotation par recouplage de la rotation avec la séquence d'impulsions apparaissent clairement et naturellement. Notamment, la moyenne de poudre sur le troisième angle d'Euler γ , en l'absence d'anisotropie des interactions durant les précessions libres, induit une recombinaison de la première impulsion avec la seconde (la séquence de reconversion). Les deux processus, génération et reconversion, participent donc à la formation des bandes de rotation.

Le spectre de bandes de rotation, à champ radiofréquence et vitesse de rotation fixés, code principalement l'interaction quadrupolaire au premier ordre. Cet effet a aussi été noté dans le cas d'expérience multiquanta sur les protons [231, 232] par un mécanisme identique permettant, à partir du spectre de bandes de rotation, d'obtenir les paramètres de l'interaction dipolaire.

Nous avons appliqué notre approche théorique à l'analyse quantitative de spectres MQMAS de ^{59}Co dans $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ obtenus à plusieurs vitesses de rotation. Nous avons pu en extraire la caractérisation complète des deux interactions présentes, interaction quadrupolaire et anisotropie de déplacement chimique et notamment leur orientation relative. Dans le cas d'interactions plus fortes, comme dans *trans*- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, les limitations imposées par les vitesses de rotation accessibles ($\omega_r \leq 14$ kHz) et les champs radiofréquences ($\omega_{rf} \leq 140$ kHz) de notre matériel, n'ont pas permis d'obtenir des spectres MQMAS exploitables. Les améliorations techniques des sondes devraient permettre d'étendre les applications de la spectroscopie MQMAS.

Chapitre 9

Spectroscopie MQMAS des matériaux amorphes.

9.1 Introduction.

La technique de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique a permis de résoudre le problème de l'obtention d'un spectre haute résolution en présence d'une interaction quadrupolaire raisonnablement forte. Les largeurs de raie induites par l'anisotropie des interactions ayant été éliminées, il est donc à présent possible d'étudier des cas plus complexes où ces interactions sont distribuées. Ici nous ne considérons que les distributions de l'interaction quadrupolaire et du déplacement chimique isotrope. L'objectif est de pouvoir reconstruire, à partir d'un spectre MQMAS, l'intégralité de la distribution des interactions, notée $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ ¹. La méthode utilisée ici est une adaptation de celle qui avait été proposée pour l'application de la spectroscopie DAS aux matériaux amorphes [233]. La principale différence vient de la prise en compte (plus ou moins partielle) des effets de la séquence d'impulsions, ce qui a nécessité la mise au point de programmes plus importants. Les résultats du chapitre 8 ont permis d'élaborer les algorithmes nécessaires. Les résultats montreront que seule une partie de cette distribution pourra être reconstruite, en fonction des conditions expérimentales, principalement le champ Zeeman ω_l , la vitesse de rotation ω_r et le champ radiofréquence ω_{rf} .

Tous les spectres présentés dans ce chapitre ont été traités avec une transformation de cisaillement présentée au chapitre 5. Nous considérons donc un spectre corrélant la dimension isotrope, où (pratiquement) seules les distributions des interactions induisent les largeurs de raies, à la dimension dite MAS, où les effets anisotropes et de distributions se mélangent. Expérimentalement, nous avons travaillé sur des poudres très fines afin de pouvoir faire l'hypothèse que pour chaque valeur de ω_q et de δ_{cs} , le spectre est un spectre de poudre homogène.

Ce chapitre est seulement une étude préliminaire et de nombreux développements restent encore à faire sur les traitements numériques et sur les algorithmes d'inversion ainsi que sur l'interprétation des spectres avec des modèles de distributions. L'alternative à la méthode présentée dans ce chapitre, où nous adoptons une approche purement numérique pour le calcul de la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$, serait de faire des ajustements du spectre MQMAS à partir de modèles de distribution.

¹La notation habituelle δ_{iso} n'est pas utilisée dans ce chapitre pour éviter les confusions avec la position dans la dimension isotrope que nous notons δ_{iso} .

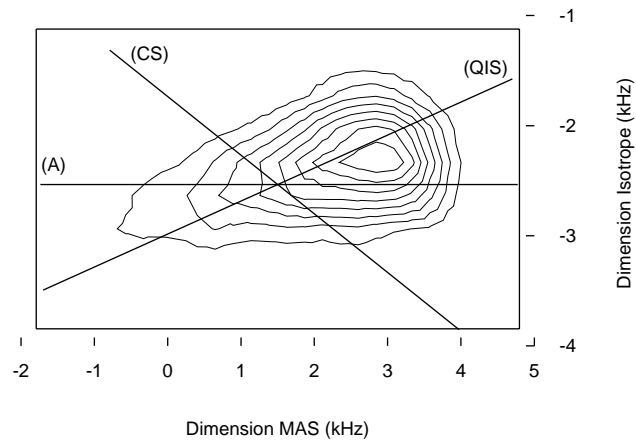


FIG. 9.1 – Spectre MQMAS triple quanta de ^{27}Al dans un verre (voir texte pour la composition) acquis avec la séquence filtre Z. Les contours sont dessinés de 20% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

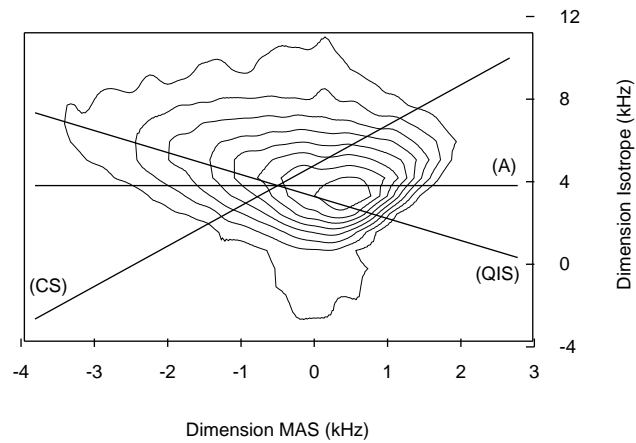


FIG. 9.2 – Spectre MQMAS triple quanta de ^{23}Na dans un verre (voir texte pour la composition) acquis avec la séquence filtre Z. Les contours sont dessinés de 20% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

9.2 Forme des spectres MQMAS.

Les figures 9.1 et 9.2 représentent respectivement les spectres MQMAS expérimentaux de ^{27}Al et de ^{23}Na dans un verre. Ces verres ont été synthétisés au laboratoire de physico-chimie des matériaux à partir de mélanges de différents oxydes qui sont, en % molaires, les suivants :

$$\begin{aligned} & \text{verre } ^{23}\text{Na} : \\ & \text{SiO}_2(57\%) \text{ NaO}_2(15\%) \text{ B}_2\text{O}_3(16\%) \text{ Al}_2\text{O}_3(3\%) \text{ CaO}(5\%) \text{ ZnO}(2\%), \\ & \text{verre } ^{27}\text{Al} : \\ & \text{SiO}_2(57\%) \text{ NaO}_2(7\%) \text{ Al}_2\text{O}_3(8\%) \text{ CaO}(14\%) \text{ MgO}(12\%) \text{ TiO}_2(2\%). \end{aligned}$$

Ces verres synthétiques servent de modèles pour les études relatives au stockage des déchets nucléaires dans des matrices vitreuses.

Les paramètres des séquences utilisées sont les suivants ($\omega_r = 11.5$ kHz) , ^{23}Na , ($\omega_{rf} = 140$ kHz) $p_1 = 3.2\mu s$, $p_2 = 1.0\mu s$, ($\omega_{rf} = 40$ kHz) $p_3 = 3.2\mu s$; ^{27}Al , ($\omega_{rf} = 155$ kHz) $p_1 = 3.2\mu s$, $p_2 = 0.8\mu s$, ($\omega_{rf} = 40$ kHz) $p_3 = 3.2\mu s$. Ces paramètres ont été repris dans tous les calculs qui suivent.

Ces spectres montrent l'étalement caractéristique des spectres MQMAS selon deux directions, celle des déplacements chimiques isotropes (CS) δ_{cs} et celle des déplacements induits par l'interaction quadrupolaire au second ordre (QIS) $\delta_Q^{(2)}$. Les formes de raies sont le long de la direction (A) $\omega_{ISO}=\text{constante}$. Aucune singularité n'est visible car elles sont en quelque sorte *moyennées* par les effets de distribution. Il ne sera donc pas possible de retrouver l'information relative au paramètre d'asymétrie η pour lequel nous devons postuler une valeur arbitraire. En fait, nous verrons plus tard que les spectres distribués ne changent pas significativement de forme en fonction de η (pour des distributions suffisamment larges ce qui est le cas le plus souvent rencontré expérimentalement). Nous fixerons dorénavant la valeur $\eta = 0.5$. Une éventuelle distribution de η est en fait "noyée" dans le spectre et ne peut pas être raisonnablement retrouvée sauf peut être en introduisant davantage d'information, comme une troisième dimension.

Supposons, dans un premier temps, que la séquence excite de manière uniforme toutes les composantes du spectre quelques soient les valeurs de l'interaction quadrupolaire ω_q et du déplacement chimique isotrope δ_{cs} . En notant la contribution de chacune des composantes

$$I(\omega_{mas}, \omega_{iso}; \delta_{cs}, \omega_q), \quad (9.1)$$

le spectre MQMAS observé avec une distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ est

$$S(\omega_{mas}, \omega_{iso}) = \int_0^\infty d\omega_q \int_{-\infty}^\infty d\delta_{cs} \pi(\omega_q, \delta_{cs}) I(\omega_{mas}, \omega_{iso}; \delta_{cs}, \omega_q). \quad (9.2)$$

Cependant, pour une valeur du couple (δ_{cs}, ω_q) , les positions (centres de gravité) du spectre $I(\omega_{mas}, \omega_{iso}; \delta_{cs}, \omega_q)$ dans la dimension MAS (δ_{mas}) et dans la dimension isotrope (δ_{iso}) définies par les formules du chapitre 5 (p est l'ordre de la cohérence multiquanta et ici vaut 3)

$$\delta_{mas} = \delta_{cs} - \frac{3}{10} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \frac{\omega_q^2}{\omega_l} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right), \quad (9.3)$$

$$\begin{aligned}\delta_{iso} &= x_1 \delta_{cs} - \frac{3}{10} \left(I(I+1)x_1 - \frac{3}{4}x_2 \right) \frac{\omega_q^2}{\omega_l} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right), \\ x_1 &= \left(\frac{-p + k_{mqmas}}{1 + k_{mqmas}} \right), \quad x_2 = \left(\frac{-p^3 + k_{mqmas}}{1 + k_{mqmas}} \right),\end{aligned}\tag{9.4}$$

sont liées par une relation linéaire que nous écrirons sous la forme

$$\delta_{iso} = \alpha \delta_{cs} + \beta \omega_q^2.\tag{9.5}$$

Pour chaque valeur de (ω_q, δ_{cs}) , le spectre peut être considéré comme infiniment fin dans la dimension isotrope. Ainsi, pour une fréquence ω_{iso} donnée, seuls les spectres tels que $\omega_{iso} = \delta_{iso}$ donnent une contribution. Cette contrainte (relation (9.5)) s'exprime mathématiquement dans l'expression (9.2) par l'ajout d'un terme $\delta(\delta_{iso} - \alpha \delta_{cs} - \beta \omega_q^2)$ ($\delta(x)$ est la distribution de Dirac) conduisant à

$$\begin{aligned}S(\omega_{mas}, \delta_{iso}) &= \int_0^\infty d\omega_q \int_{-\infty}^\infty d\delta_{cs} \pi(\omega_q, \delta_{cs}) I(\omega_{mas}, \delta_{iso}; \delta_{cs}, \omega_q) \\ &\times \delta(\delta_{iso} - \alpha \delta_{cs} - \beta \omega_q^2).\end{aligned}\tag{9.6}$$

Le paramètre δ_{iso} de $I(\omega_{mas}, \delta_{iso}; \delta_{cs}, \omega_q)$ devient alors inutile car fixé par δ_{cs} et ω_q . Le spectre $I(\omega_{mas}; \delta_{cs}, \omega_q)$ n'est alors rien d'autre qu'un spectre MAS placé à la position $\omega_{iso} = \delta_{iso}$ dans le spectre MQMAS $S(\omega_{mas}, \delta_{iso})$. Avec ces simplifications, l'expression (9.6) devient

$$S(\omega_{mas}, \delta_{iso}) = \int_0^\infty d\omega_q \pi(\omega_q, \frac{\delta_{iso} - \beta \omega_q^2}{\alpha}) I(\omega_{mas}; \frac{\delta_{iso} - \beta \omega_q^2}{\alpha}, \omega_q)\tag{9.7}$$

Le problème est maintenant grandement simplifié puisqu'il s'agit en fait de réaliser une inversion à une dimension pour chacun des spectres extrait à la fréquence isotrope δ_{iso} . Nous reconstruisons ainsi, pour chaque valeur de δ_{iso} , une distribution d'interactions quadrupolaires $\pi(\omega_q, \delta_{iso})$. Puis, à l'aide d'un algorithme d'interpolation à deux dimensions, la distribution recherchée $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ est calculée, en utilisant la relation (9.5). Le détail des algorithmes est décrit plus loin.

Visualisons l'effet de chacune des distributions de ω_q (figure 9.3) et de δ_{cs} (figure 9.4) sur un spectre MQMAS. Nous avons pris des gaussiennes comme modèle de distributions. Les effets de la séquence d'impulsion n'ont pas été pris en compte. Le second cas (δ_{cs}) est le plus simple puisqu'il s'agit simplement d'un déplacement du spectre MAS le long de la direction des déplacement chimique (CS). Dans le premier cas, plus l'interaction quadrupolaire est forte, plus le spectre s'étale en remontant le long de la direction des déplacement induits par l'interaction quadrupolaire au second ordre (QIS). Les composantes du spectre à forte interaction quadrupolaire ne seront pas facilement reconstruites à cause des problèmes de sensibilité liés à la largeur croissante du spectre. Sans considérer le problème des effets des impulsions, la montée en champ (ω_l) peut être un moyen pour permettre de chercher la contribution des interactions quadrupolaires plus fortes à la distribution.

En combinant les deux distributions (figure 9.5), on retrouve une allure proche du spectre expérimental présenté plus haut. La figure 9.6 montre que l'allure du spectre est relativement insensible à différentes valeurs du paramètre d'assymétrie η .

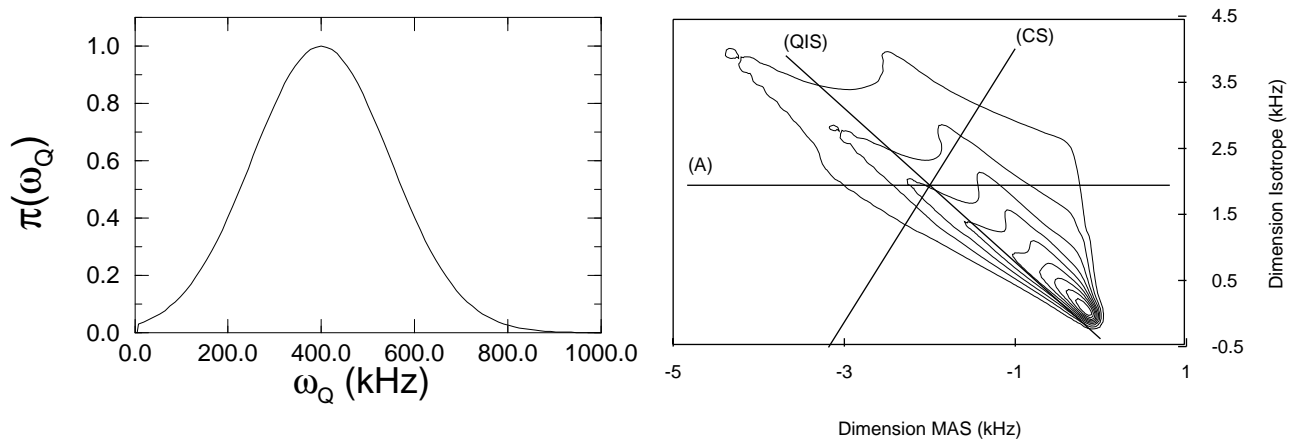


FIG. 9.3 – Spectre MQMAS triple quanta simulé de ^{23}Na avec la distribution d'interaction quadrupolaire $\pi(\omega_q)$ représentée à gauche ($\sigma_Q = 0.35 \text{ MHz}^2$, valeur centrale $\omega_q^0 = 0.4 \text{ MHz}$). La valeur de η est fixée à $\eta = 0.5$. Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

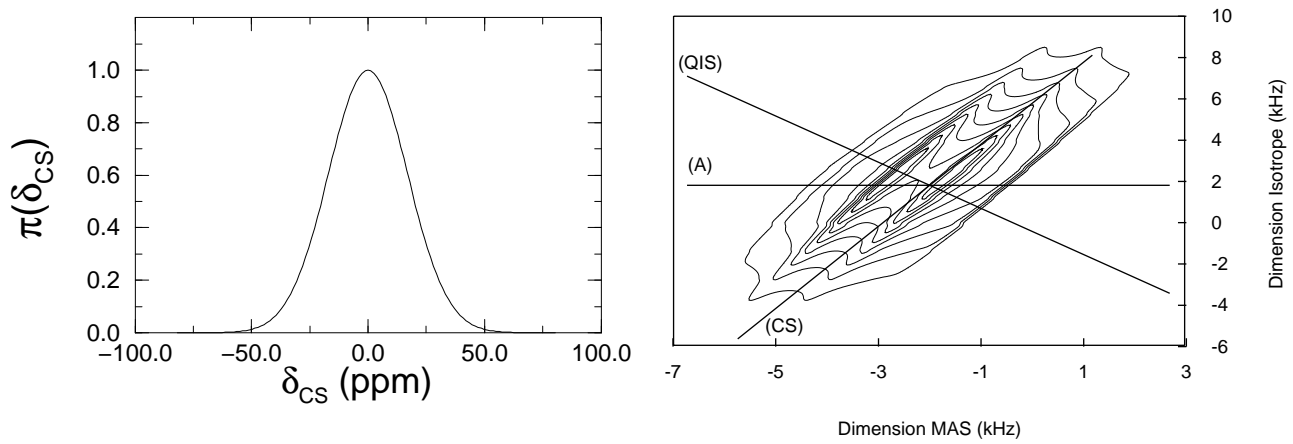


FIG. 9.4 – Spectre MQMAS triple quanta simulé de ^{23}Na avec la distribution de déplacement chimique isotrope $\pi(\delta_{cs})$ représentée à gauche ($\sigma_{CS} = 40 \text{ ppm}^2$, valeur centrale $\delta_{cs}^0 = 0.0 \text{ ppm}$). La valeur de η est fixée à $\eta = 0.5$. Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

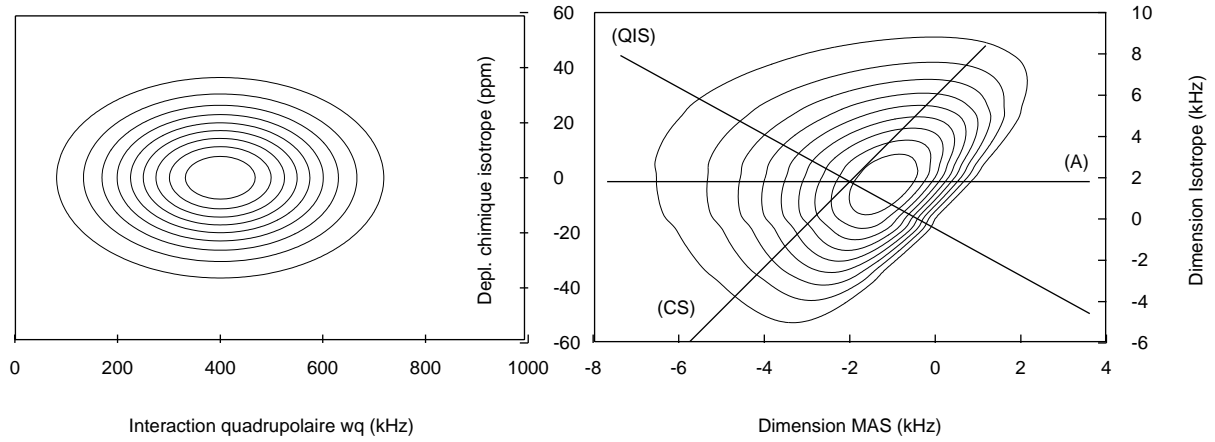


FIG. 9.5 – Spectre MQMAS triple quanta simulé de ^{23}Na avec la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ représentée à gauche ($\sigma_Q = 0.35 \text{ MHz}^2$, $\omega_q^0 = 0.4 \text{ MHz}$; $\sigma_{CS} = 40 \text{ ppm}^2$, $\delta_{cs}^0 = 0.0 \text{ ppm}$). La valeur de η est fixée à $\eta = 0.5$. Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

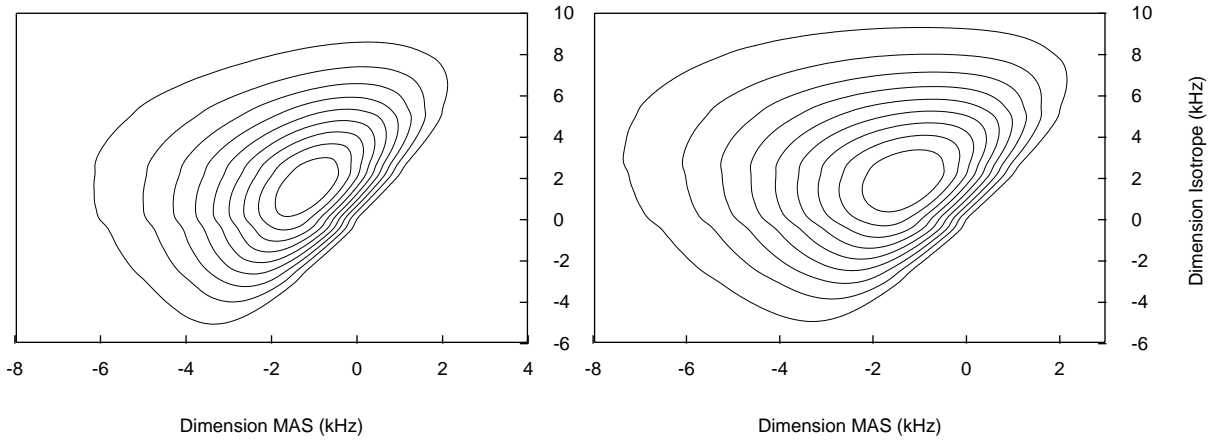


FIG. 9.6 – Spectres MQMAS triple quanta simulés de ^{23}Na avec la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ représentée à la figure 9.5. La valeur de η est fixée à $\eta = 0.0$ (gauche) et $\eta = 1.0$ (droite). Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

9.3 L'effets des impulsions.

Nous avons déjà vu à plusieurs reprises que l'efficacité des divers transferts de cohérence intervenant dans la séquence MQMAS était fortement dépendante de la valeur de l'interaction quadrupolaire ω_q , tous les autres paramètres étant fixés. En n'utilisant que des impulsions courtes (pas de transferts adiabatiques), on évite d'introduire une dépendance supplémentaire avec le déplacement chimique, ou de manière équivalente, avec l'écart à la résonance. Les largeurs de déplacement chimique observées expérimentalement (\approx largeur du spectre MQMAS selon la direction CS au point $\delta_Q^{(2)} = 0$) permettent de travailler sans problème avec cette hypothèse.

La figure 9.7 donne les profils $G(\omega_q)$ pour $I = 3/2$ et $I = 5/2$ calculés avec les conditions expérimentales (vitesse de rotation et séquence d'impulsion) que nous avons utilisées. Ces fonctions prennent en compte le fait que nous n'observons que la bande centrale comme nous l'avons discuté dans le chapitre 8. Une acquisition synchronisée sur la rotation n'est pas possible compte tenu de la courte durée du signal en t_1 ($\leq 400\mu s$) et des vitesses de rotation dont nous disposons ($\omega_r \leq 14$ kHz)². $G(\omega_q)$ détermine une fenêtre d'observation de l'interaction quadrupolaire ω_q , c'est à dire que l'on ne pourra détecter qu'une distribution tronquée des interaction quadrupolaires. En fonction de la sensibilité des spectres, c'est à dire principalement du nombre d'accumulations, cette fenêtre pourra être élargie en abaissant le seuil de détection des composantes à fort ω_q . La figure 9.7 permet aussi de montrer l'effet de l'interaction quadrupolaire au second ordre qui introduit une atténuation supplémentaire pour les fortes interactions quadrupolaires. Cet effet est remarquable sur le spin $I = 5/2$ où il paraît essentiel de prendre en compte $H_Q^{(2)}$. En variant la valeur du champ radiofréquence et en utilisant les durées optimales des durées d'impulsions, nous n'avons pas observé de variation significative de ces profils, ainsi que nous l'avons déjà observé au chapitre 4 (figure 4.6 et figure 4.10). Il ne semble pas possible d'élargir $G(\omega_q)$ en jouant sur la séquence, sauf si on utilise un autre type de transfert comme le transfert adiabatique (chapitre 7, figures 7.15 et 7.21).

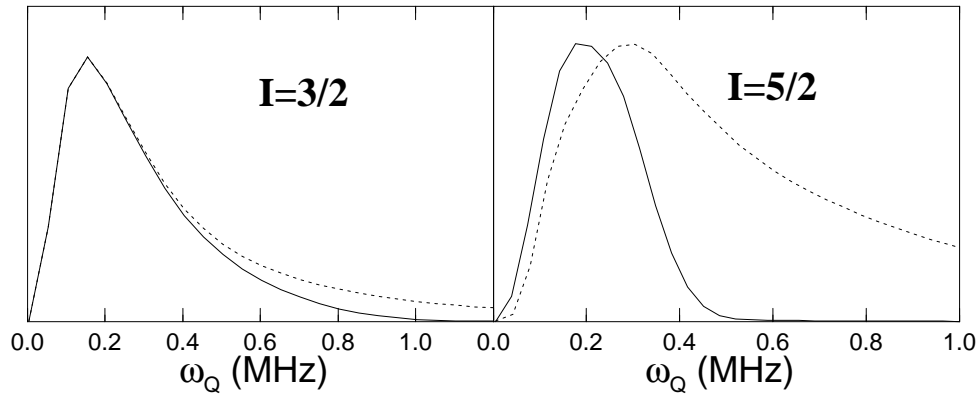


FIG. 9.7 – Exemple de profil d'excitation $G(\omega_q)$ calculés pour une séquence filtre Z à $\omega_r = 11.5$ kHz. Les autres paramètres sont ceux indiqués dans le texte pour ^{23}Na ($I = 3/2$) et ^{27}Al ($I = 5/2$). Les courbes obtenues sans prendre en compte l'interaction quadrupolaire au second ordre sont indiquées en pointillés.

Si l'on regarde de plus près les déformations du spectre en fonction de ω_q , dans le domaine où les intensités sont les plus grandes, la forme de raie reste quasi idéale (figure

²Nous n'avons pas étudié la solution, beaucoup plus complexe, consistant à utiliser aussi les bandes de rotations pour l'inversion.

9.8). Toute déformation n'est en fait pas significative compte tenu des erreurs introduites par les algorithmes d'inversion discutés plus loin. Il est donc tout à fait raisonnable de considérer que l'effet de la séquence d'impulsion se résume à introduire une fonction $G(\omega_q)$, indépendante de δ_{cs} et de ω_{mas} , dans (9.7) (la distribution est notée $\pi(\omega_q, \delta_{iso})$ pour simplifier les notations)

$$S(\omega_{mas}, \delta_{iso}) = \int_0^\infty d\omega_q \pi(\omega_q, \delta_{iso}) G(\omega_q) I(\omega_{mas}; \frac{\delta_{iso} - \beta\omega_q^2}{\alpha}, \omega_q) \quad (9.8)$$

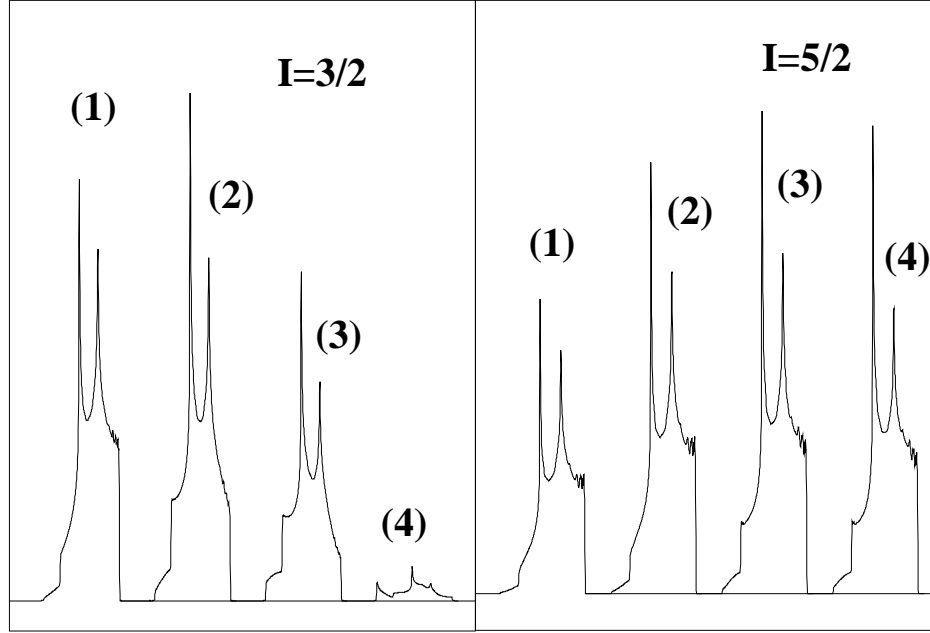


FIG. 9.8 – Exemple de formes de raie calculées pour différentes valeurs de ω_q ($I = 3/2$, (1) $\omega_q = 100$ kHz, (2) $\omega_q = 200$ kHz, (3) $\omega_q = 300$ kHz, (4) $\omega_q = 750$ kHz ; $I = 5/2$, (1) $\omega_q = 100$ kHz, (2) $\omega_q = 150$ kHz, (3) $\omega_q = 200$ kHz, (4) $\omega_q = 250$ kHz). Les autres paramètres étant identique à ceux de la figure 9.7. Pour faciliter la lecture, les spectres sont représentées dans une unité horizontale sans dimension en fréquence $\omega \times \omega_l / \omega_q^2$.

Le spectre de la figure 9.5 est représenté à la figure 9.9 en prenant en compte les effets de la séquence d'impulsion avec le modèle de l'équation (9.8). Les paramètres des impulsions sont ceux de ^{23}Na . On observe le tassement pour les petites valeurs des interactions quadrupolaires que l'on observe sur les spectres expérimentaux.

9.4 L'Inversion.

L'inversion est un problème très général [234, 235] et souvent relativement compliqué. Pour les problèmes qui nous concernent, l'inversion se formule de la manière suivante. Soit $I_0(\omega, \mathbf{R})$ le spectre obtenu avec un ensemble de paramètres $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)$. En introduisant la distribution $\pi(\mathbf{R})$ (dans le cas d'un cristal \mathbf{R}_0 on a bien évidemment $\pi(\mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$), le spectre observé $I(\omega)$ s'exprime comme la somme

$$I(\omega) = \int I_0(\omega, \mathbf{R}) \pi(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (9.9)$$

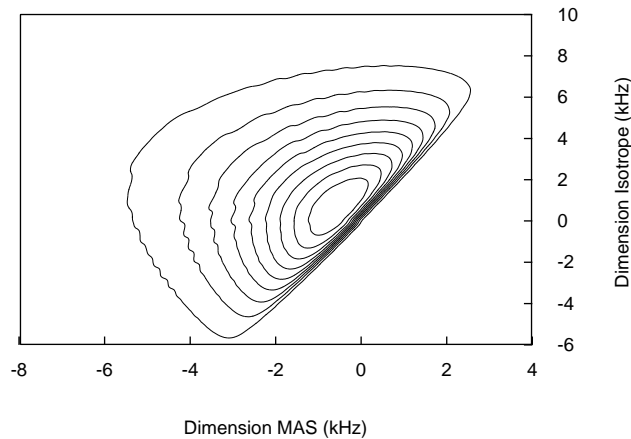


FIG. 9.9 – Spectre MQMAS triple quanta simulé de ^{23}Na avec la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ représentée à la figure 9.5. La valeur de η est fixée à $\eta = 0.5$. Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire.

$I_0(\omega, \mathbf{R})$, appelé mathématiquement le *noyau*, est la partie dans laquelle nous injectons nos modèles théoriques de calculs de spectres. D'après tous les résultats des chapitres précédents, nous sommes effectivement en mesure de calculer, connaissant \mathbf{R} , le spectre $I_0(\omega, \mathbf{R})$.

L'approche habituelle pour déterminer $\pi(\mathbf{R})$ est de partir d'une valeur initiale $\pi_0(\mathbf{R})$ et de l'ajuster par étape $\cdots \pi_k(\mathbf{R}) \rightarrow \pi_{k+1}(\mathbf{R}) \cdots$ en comparant le spectre calculé $\tilde{I}_k(\omega)$ et le spectre expérimental $I(\omega)$. L'approche par inversion consiste, à partir de $I_0(\omega, \mathbf{R})$ que l'on connaît complètement (on sait simuler un spectre pour toutes les valeurs de \mathbf{R}), à déterminer un *noyau inverse* qui, appliqué à $I(\omega)$, fournit la distribution $\pi(\mathbf{R})$. Par cette méthode on peut donc traiter rapidement n'importe quel spectre expérimental $I(\omega)$ puisque tout l'effort numérique porte sur le calcul l'*inverse* de $I_0(\omega, \mathbf{R})$, qui ne se fait qu'une seule fois. La principale difficulté est que l'inversion, formulée par l'équation (9.9) est *mal conditionnée*. En effet, si on ajoute à la fonction $\pi(\mathbf{R})$ une fonction *oscillante* $\Delta\pi(\mathbf{R})$ telle que

$$\int I_0(\omega, \mathbf{R}) \Delta\pi(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx 0 \quad (9.10)$$

on obtiendra un spectre $I(\omega)$ identique à celui généré par $\pi(\mathbf{R})$ seul. $I(\omega)$ **dépend de manière discontinue de $\pi(\mathbf{R})$** , l'*inversion* de $I_0(\omega, \mathbf{R})$ demande donc un traitement par des algorithmes numériques spéciaux. Toutes les composantes oscillantes, non physiques, doivent être éliminées dans le calcul de la solution. Pour le traitement numérique, le problème doit naturellement être discrétisé. Pour simplifier l'écriture des équations, et en relation avec notre problème (9.8), nous ne prenons qu'un seul paramètre R (ω_q pour notre étude). En utilisant une formule de quadrature, l'équation est numériquement évaluée à chaque fréquence ω_k ($k = 1, M$)

$$I(\omega_k) \approx \sum_{i=1}^N w_i I_0(\omega_k, R_i) \pi(R_i) \quad (9.11)$$

où les $\{w_i\}$ sont les poids de la quadrature. La fonction sera évaluée aux points R_i .

9.4.1 La décomposition en valeurs singulières.

L'équation (9.11) peut être représentée sous une forme matricielle explicite

$$\begin{pmatrix} I(\omega_1) \\ I(\omega_2) \\ \vdots \\ I(\omega_M) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_1 I_0(\omega_1, R_1) & w_2 I_0(\omega_1, R_2) & \cdots & w_N I_0(\omega_1, R_N) \\ w_1 I_0(\omega_2, R_1) & w_2 I_0(\omega_2, R_2) & \cdots & w_N I_0(\omega_2, R_N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ w_1 I_0(\omega_M, R_1) & w_2 I_0(\omega_M, R_2) & \cdots & w_N I_0(\omega_M, R_N) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \pi(R_1) \\ \pi(R_2) \\ \vdots \\ \pi(R_N) \end{pmatrix} \quad (9.12)$$

ou sous la forme plus compacte

$$I(\omega) = I_0(\omega, R) \times \pi(R). \quad (9.13)$$

Le nombre de lignes, M , de la matrice $I_0(\omega, R)$ est beaucoup plus grand que le nombre de colonnes, N . Le problème est donc hautement dégénéré car chaque ligne de la matrice ne diffère que peu de ses voisines. Une solution robuste consiste à décomposer la matrice I_0 en valeurs singulières [236], c'est à dire sous la forme d'un produit de trois matrices

$$I_0 = Q \Lambda P^t \quad (9.14)$$

où Q est une matrice orthogonale $M \times M$, P est une matrice orthogonale $N \times N$ et Λ est une matrice diagonale dont seuls, au plus, les N premiers éléments $(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ sont non nuls. Ces éléments sont ce qu'on appelle les valeurs singulières de $I_0(\omega, R)$. Comme Q et P sont orthogonales, elles sont inversibles $Q^{-1} = Q^t$. Pour Λ , on calcule la matrice diagonale $\tilde{\Lambda}$, (*pseudo-inverse* de Λ)

$$\tilde{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\lambda_1} & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & \frac{1}{\lambda_N} & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

La solution $\pi(R)$ est alors

$$\pi(R) = P \tilde{\Lambda} Q^t I(\omega) \quad (9.16)$$

Les petites valeurs singulières $\lambda_k \ll 1$ vont donc se manifester par de fortes oscillations ($1/\lambda_k \gg 1$) dans la distribution $\pi(R)$. Pour lisser le résultat afin que la solution soit plus "physique" (on attend $\pi(R) \geq 0$), on fixe un seuil ϵ tel que toutes les valeurs singulières $\lambda_k \leq \epsilon$ soient mise à zéro $1/\lambda_k = 0$. Le contrôle de ce seuil se fait *à la main* (ajustement interactif) au cours du traitement.

L'algorithme SVD permet de rejeter toute l'information redondante (donnant des valeurs singulières nulles ou très petites ainsi que tous les 0 de la diagonale) et de n'extraire que le contenu réellement essentiel de I_0 . Il peut être montré mathématiquement que la solution donnée par l'algorithme SVD est identique à celle obtenue par une minimisation par moindre carré de la quantité

$$\| I(\omega) - I_0(\omega, R) \pi(R) \|^2. \quad (9.17)$$

Il existe une autre technique, dite régularisation de Tikhonov [237] qui consiste à rajouter au problème de la minimisation (9.17), une condition pour contraindre la solution à être lisse. En général, on minimise le problème

$$\| I(\omega) - I_0(\omega, R)\pi(R) \|^2 + k \left\| \frac{d\pi(R)}{dR} \right\|^2 \quad (9.18)$$

où le paramètre k est ajusté *à la main*. Nous avons comparé les deux approches, et les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'approche SVD, mais en choisissant un seuil ϵ plus élevé que ce qui est suggéré dans la littérature [233]. En fait les deux algorithmes donnent souvent des solutions très proches si le seuil SVD est assez élevé. Nous avons préféré la méthode SVD qui permet de mieux contrôler ce qui est calculé.

9.4.2 Applications.

Validation de l'inversion.

Afin de valider notre approche, nous avons d'abord appliqué notre programme d'inversion à des spectre simulés. Ici nous présentons un exemple sur un spin $I = 5/2$ qui illustre les limites de la méthode. Le calcul de la matrice $I_0(\omega, R)$ prend quelques heures sur une machine actuelle (Ultrasparc II cadencée à 300 MHz et pour un calcul de 32 spectres MQMAS de référence de $\omega_q = 5$ kHz à $\omega_q = 1.2$ MHz sur 256 orientations γ et ≈ 5000 (α, β)). Les résultats sont ensuite stockés et le temps typique d'inversion pour un spectre de dimension $S(\omega_{mas}, \omega_{iso})$ 256×128 est de quelques minutes pour une distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ de dimension 128×128 . Les figures 9.10 et 9.11 illustrent l'inversion numérique d'un spectre théorique. La distribution est ici relativement bien reconstruite.

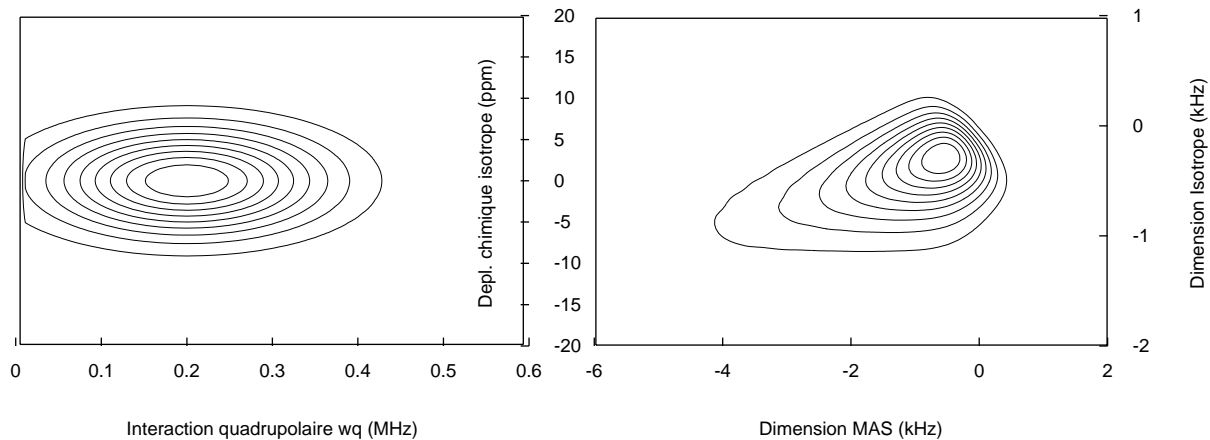


FIG. 9.10 – Spectre MQMAS triple quanta simulé de ^{27}Al avec la distribution d'interaction quadrupolaire $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ représentée à gauche ($\sigma_Q = 0.25 \text{ MHz}^2$, $\omega_q^0 = 0.2 \text{ MHz}$; $\sigma_{CS} = 10 \text{ ppm}^2$, $\delta_{cs}^0 = 0.0 \text{ ppm}$; la distribution est tronquée pour les valeurs négatives de ω_q). La valeur de η est fixée à $\eta = 0.5$. Les contours sont dessinés de 10% à 90% du maximum par pas de 10%. Le choix de la référence pour les graduations est arbitraire. La séquence d'impulsions est prise en compte.

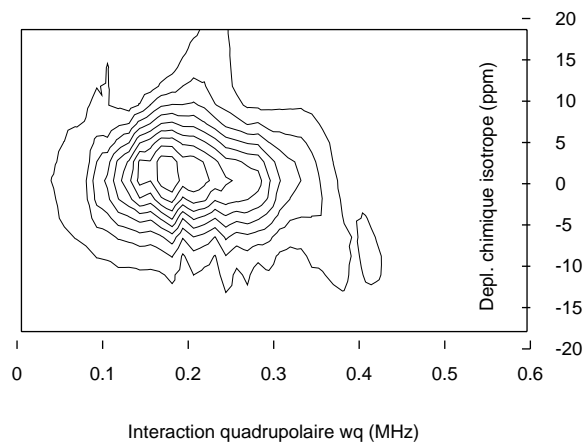


FIG. 9.11 – Distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ obtenue par inversion du spectre théorique de la figure 9.10.

Cet exemple illustre la limitation de l'algorithme d'inversion qui ne reconstruit que partiellement la distribution pour les petites valeurs des interactions quadrupolaires (effet de $G(\omega_q)$). En revanche, pour une distribution centrées sur de plus grandes valeurs, l'inversion est plus efficace comme le montre la 9.12 reprenant l'exemple des figures 9.5 et 9.9.

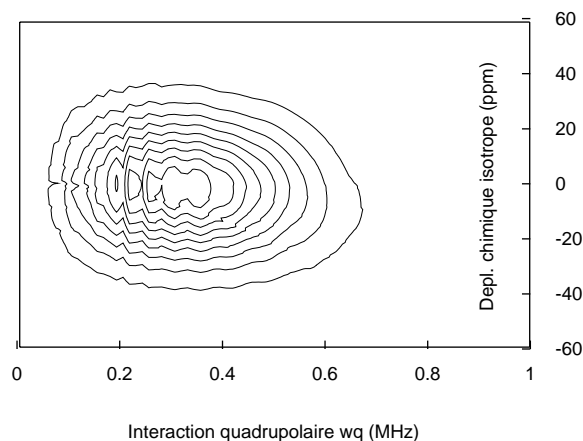


FIG. 9.12 – Distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ obtenue par inversion du spectre théorique de la figure 9.9.

Inversion des spectres expérimentaux.

Nous présentons dans cette partie les distributions obtenues à partir des spectres expérimentaux des figures 9.2 (^{23}Na) et 9.1 (^{27}Al). Aucune corrélation entre les deux variables, ω_q et δ_{cs} , n'est observée sur les distributions à deux dimensions représentées aux figures 9.13 et 9.14. Les largeurs de distribution obtenues sont compatibles avec les spectres MQMAS expérimentaux. Les distorsions résultant de l'inversion apparaissent aussi clairement sur les distributions sous forme d'oscillations. Ces oscillations ont principalement pour origine l'inversion des bandes de rotation, non représentées sur les spectres expérimentaux. L'algorithme les remplace correctement en déplacement chimique (voir

par exemple la contribution à +80ppm sur la figure 9.13) mais il ne peut reconstruire proprement l'interaction quadrupolaire³ et génère donc des oscillations. Pour extraire les distributions selon chacune des dimensions, l'utilisation de projection n'est pas adaptée à cause de ces oscillations. Nous avons alors utilisé des coupes prises au maximum d'intensité de la distribution et qui sont représentées aux figures 9.16(²³Na) et 9.15(²⁷Al).

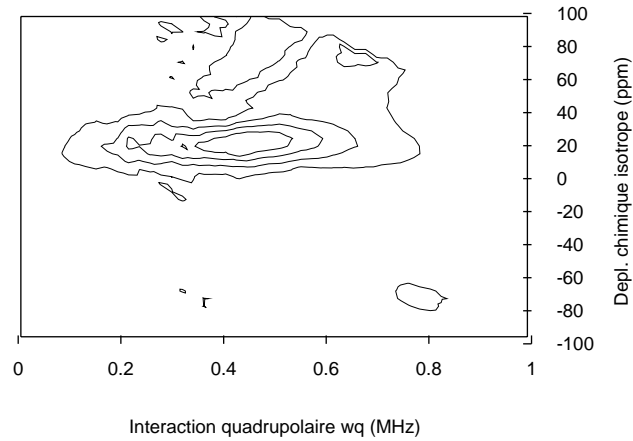


FIG. 9.13 – Distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ obtenue par inversion du spectre expérimental de la figure 9.2 (²³Na). Les lignes de contours sont dessinées de 15% à 85% par pas de 15%.

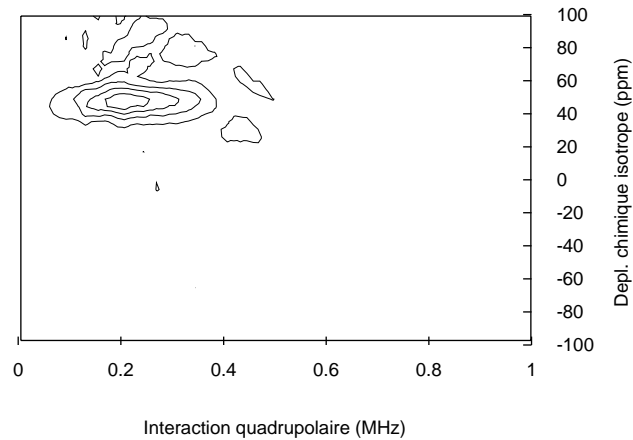


FIG. 9.14 – Distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ obtenue par inversion du spectre expérimental de la figure 9.1 (²⁷Al). Les lignes de contours sont dessinées de 15% à 85% par pas de 15%.

En comparant la distribution de l'interaction quadrupolaire avec le profil d'excitation, nous avons deux comportements différents. Dans le cas de l'aluminium (figure 9.15), la distribution *colle* au profil d'excitation. Nous pouvons en conclure que nous n'observons de la distribution que la partie excitée par la séquence d'impulsions. En revanche, dans le cas du sodium (figure 9.16), la distribution est largement en dehors de la zone de plus grande efficacité du profil. Nous pouvons considérer que la partie de la distribution inférieure à 0.2 sur la figure (unité arbitraire), est en fait principalement déterminée par la condition de lissage que nous avons imposé avec le seuil sur les valeurs

³Les bandes de rotation ne sont pas utilisées dans notre modèle.

singulières. La distribution sur le déplacement chimique isotrope, prise sur une projection pour éliminer les distorsions, apporte une information plus fiable car la séquence d'impulsion est beaucoup moins sensible à l'écart à la résonance.

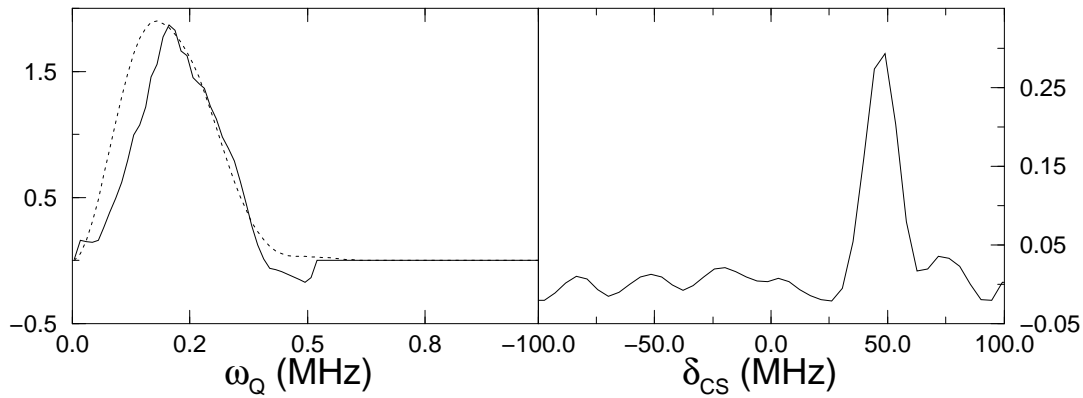


FIG. 9.15 – (gauche) Coupe selon ω_q de la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ extraite de la figure 9.14 (^{27}Al), (droite) projection sur δ_{cs} de la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$. La coupe est prise à la position δ_{cs} d'intensité maximale. Les graduations en ordonnées sont arbitraires et le profil d'excitation est représenté par un pointillé.

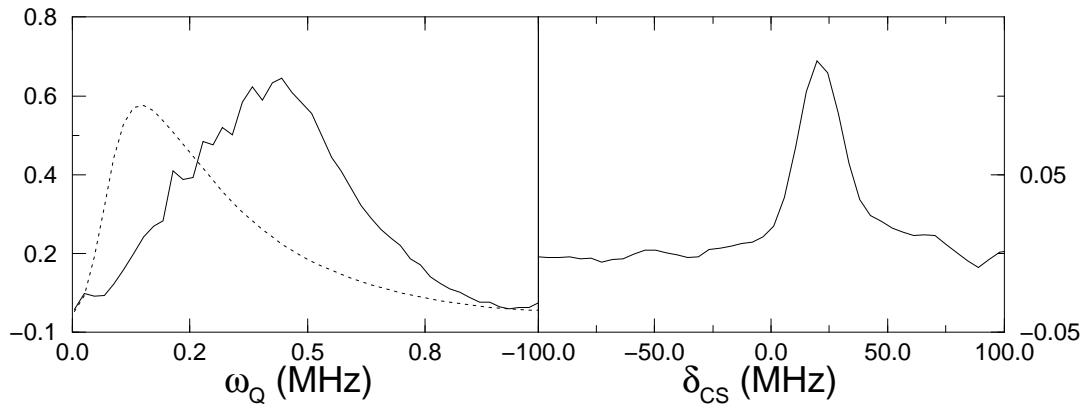


FIG. 9.16 – (gauche) Coupe selon ω_q de la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$ extraite de la figure 9.13 (^{23}Na), (droite) projection sur δ_{cs} de la distribution $\pi(\omega_q, \delta_{cs})$. La coupe est prise à la position δ_{cs} d'intensité maximale. Les graduations en ordonnées sont arbitraires et le profil d'excitation est représenté par un pointillé.

9.5 Conclusion.

La principale difficulté du point de vue numérique est donc l'algorithme d'inversion qui ne garantit pas l'obtention d'une distribution positive. C'est une contrainte qui n'est pas linéaire, au contraire de la minimisation de la dérivée, et qui demande donc des procédures de calculs relativement plus complexes. Elles sont actuellement en cours d'implantation avec une approche par Maximum Entropie.

La seconde difficulté, dont nous avons déjà discuté à plusieurs reprises, vient de la distribution de l'interaction quadrupolaire qui n'est que partiellement détectée. Pour valider les résultats, il paraît essentiel de réaliser une expérience à plusieurs champs (B_0 et champ radiofréquence) afin de donner aux distributions ω_q et δ_{cs} des poids différents. Le spectre quadrupolaire diminue comme l'inverse du carré avec le champ ω_l tandis que le déplacement chimique croît linéairement avec le champ. Les conditions expérimentales dépendent essentiellement de $G(\omega_q)$ (donc de ω_{rf} , $H_Q^{(1)}$ et ω_r) et sont identiques à tous les champs B_0 hormis la sensibilité ($\sim \omega_l/kT$) qui augmente. L'inversion prenant en compte la déformation des formes de raie par la séquence d'impulsions est possible avec notre programme. L'erreur introduite avec notre modèle simplifié ne nous semble plus importante que celle induite par le choix d'un paramètre η fixé.

Pour couvrir une plus grande gamme d'interaction quadrupolaire ω_q , il serait envisageable de combiner plusieurs expériences (plusieurs $G(\omega_q)$) en utilisant plusieurs mécanismes de transfert, comme le transfert adiabatique. En généralisant l'algorithme d'inversion pour inclure plusieurs sources d'informations, nous pourrions ainsi compléter au mieux la distribution.

Chapitre 10

Ordre dipolaire dans un échantillon en rotation.

10.1 Introduction.

La température de spin est un concept théorique très important de la RMN du solide [238] qui permet de décrire et d'expliquer simplement un grand nombre d'expériences. Nous nous intéressons ici au problème de l'ordre dipolaire qui a été très étudié dès les débuts de la RMN des solides [239] et plus récemment dans les expériences utilisant les séquences de trains d'impulsions moyennant les interaction dipolaires [99, 100, 240, 241, 242]. Sur ce problème particulier, de nombreux travaux théoriques ont été publiés (voir [11]) pour décrire et comprendre, à l'aide de la température de spin, la dynamique d'un système de spins soumis à une interaction forte et périodique. Ce chapitre traite un problème similaire mais pour une périodicité ici induite par la rotation de l'échantillon. Notamment, nous voulons étudier l'existence et la création d'ordre dipolaire en présence d'une rotation à grande vitesse de rotation, c'est à dire plus grande que les élargissements induits par les interactions dipolaires séculaires représentées par l'Hamiltonien \mathcal{H}'_D .

La différence fondamentale avec un échantillon statique est que, durant la rotation, l'Hamiltonien dipolaire \mathcal{H}'_D devient dépendant du temps et ne commute alors plus avec lui-même à différents temps ($[\mathcal{H}'_D(t), \mathcal{H}'_D(t')] \neq 0$). Initialement préparé dans un état dipolaire, la rotation de l'échantillon va donc fortement influencer l'évolution du système et notamment contribuer à une saturation avec une dynamique que nous étudions ici. Ce problème a déjà été étudié expérimentalement [243, 244] et théoriquement [245] dans le cas des faibles vitesses de rotation ($\omega_r \ll \omega_l$ où ω_l est le champ local) et lorsque l'axe de rotation est orthogonal au champ \vec{H}_0 .

Dans une première partie de ce chapitre consacrée au cas des vitesses lentes, nous présentons un nouveau formalisme que nous pensons plus général que celui déjà proposé [245]. Il est basé sur une extension de la technique des projecteurs [11]. Ce formalisme permet de traiter l'évolution adiabatique du système en prenant en compte une correction non adiabatique décrivant le phénomène de saturation observé. Dans une seconde partie traitant des hautes vitesses de rotation, nous montrerons que malgré le moyennage des interactions dipolaires ($\overline{\mathcal{H}'_D}(t) = 0$), il est possible de préparer le système dans un état que nous appellerons pseudo-dipolaire. L'évolution de cet état est étudié théoriquement, en utilisant la technique des transformations canoniques [246, 247, 248]. Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis de valider notre approche. La théorie présentée est en fait une adaptation de méthodes proposées pour l'étude de la dynamique de spin en présence de trains d'impulsions [42].

Du point de vue de la physique fondamentale, ce chapitre est aussi une illustration

de l'application de la théorie de la température de spin au cas d'un système dépendant du temps, et ici plus particulièrement périodique. A la différence de certaines approches pour les trains d'impulsions [99, 100], nous ne sommes pas restreints à une observation stroboscopique et la méthode proposée est donc applicable à d'autres problèmes plus généraux. Pour clarifier notre exposé, nous ferons des rappels sur les concepts utilisés dans la suite.

Le travail présenté ici, entrepris à partir d'une idée de J. Virlet, est le résultat d'une collaboration fructueuse avec le Professeur F. Dzheparov de l'ITEP de Moscou avec lequel a été élaborée la plus grande partie de l'approche théorique. Dans toute la discussion qui suit, nous nous plaçons dans les hypothèses de haute température $\omega_l \ll kT_L$ (T_L est la température du réseau) et nous utilisons le développement au premier ordre en température de l'état d'équilibre thermique

$$\rho = 1 - \frac{\omega_l}{kT_L} I_Z = 1 - \beta_L \omega_l I_Z. \quad (10.1)$$

β_L représente une température *inverse* mais, par abus de langage, nous l'appellerons simplement une température.

10.2 Rappels théoriques.

10.2.1 Température de spin et ordre dipolaire.

La température de spin permet de décrire de manière relativement simple le comportement d'un système constitué d'un très grand nombre spins ($N \approx 10^{23}$) fortement couplés les uns aux autres, ici par les interactions dipolaires. L'hypothèse fondamentale et indispensable à la validité de la description, est que le temps de relaxation longitudinal T_1 du système étudié soit très grand devant le temps T_2 de décroissance du signal de précession libre

$$T_1 \gg T_2. \quad (10.2)$$

Alors, lorsqu'on prépare notre système dans un état initial hors équilibre, après une durée de l'ordre de quelques T_2 , qui correspond au déphasage de toutes les cohérences, est atteint un état d'équilibre interne de quasi-équilibre décrit par la théorie de la température de spin. Le couplage avec le réseau ramène, sur des durées beaucoup plus longues ($\sim T_1$), cet équilibre interne vers l'état d'équilibre thermique. Les protons dans un composé comme l'adamantane (que nous avons choisi pour nos expériences) représentent un système typique pour ce genre d'étude avec des temps $T_2 \approx 20\mu s$ et $T_1 \geq 1s$ à température ambiante. Le quasi-équilibre évolue typiquement sur des durées de l'ordre de la dizaine à la centaine de millisecondes, il est possible de l'observer et de mesurer la température dipolaire.

Formellement, si H est l'Hamiltonien du système que nous observons et les $\{A_i\}$ sont un ensemble de constantes de mouvement, c'est à dire un ensemble d'opérateurs vérifiant la condition

$$[A_i, H] = 0, \quad [A_i, A_j] = 0, \quad (10.3)$$

l'état de ρ_{qe} est alors un état de la forme

$$\rho_{qe} = 1 - \sum_i \beta_i A_i. \quad (10.4)$$

Les β_i sont les températures de spins associées à chacun des bains d'énergie A_i et définies de manière générale par les relations

$$\beta_i = -\frac{\langle A_i \rho_{qe} \rangle}{\langle A_i^2 \rangle}, \quad \langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr} \{ \dots \}}{\text{Tr} \{ \text{Id} \}} \quad (10.5)$$

Pour des variations subites ou adiabatiques de l'Hamiltonien H , en utilisant respectivement la conservation de l'énergie ou de l'entropie, il est possible de connaître l'évolution des températures de spin [238]. Dans le cas où l'on applique une perturbation V qui ne commute avec aucun des opérateurs $\{A_i\}$, c'est à dire que l'on met en contact les bains d'énergie A_i , les températures de spin β_i s'équilibrent alors vers une température unique β ($\neq \beta_L$) et ρ_{qe} (10.4) évolue vers un état de la forme $\rho_{qe} = 1 - \beta(\sum_i A_i)$. La dynamique de cette évolution est décrite par la théorie de Protorov [11, 238].

Dans l'étude d'un problème, les hypothèses physiques interviennent dans le choix des opérateurs A_i et de la perturbation V ainsi que dans les simplifications des équations qui gouvernent leur évolution. Dans le cas qui nous intéresse ici, c'est à dire celui d'un système dipolaire à haut champ ($H = \omega_l I_Z + \mathcal{H}'_D$), les hypothèses de la température de spin s'appliquent en considérant les deux constantes du mouvement, l'aimantation longitudinale totale

$$I_Z = \sum_i I_Z^i, \quad (10.6)$$

et l'Hamiltonien dipolaire

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b^{ij} T_{2,0}^{i,j}. \quad (10.7)$$

Les sommations portent sur tous les spins du système. La figure 10.1 donne une représentation schématique du diagramme énergétique dans un état de quasi-équilibre représenté par deux températures de spin différentes

$$\rho_{qe} = 1 - \beta_Z \omega_l I_Z - \beta_D \mathcal{H}'_D. \quad (10.8)$$

β_Z est la température (de spin) Zeeman et β_D est la température dipolaire.

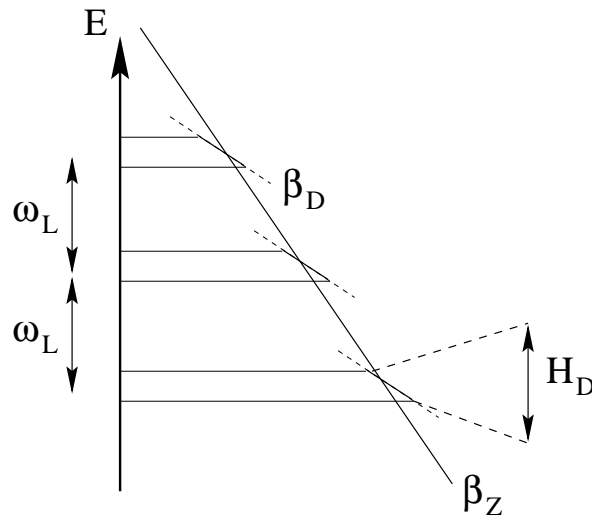


FIG. 10.1 – Représentation schématique d'un état de quasi-équilibre dans un système dipolaire à haut champ ($\omega_l \gg |\mathcal{H}'_D|$) avec deux températures de spin différentes (10.8) .

En manipulant le système par des irradiations radiofréquences , il est possible de le préparer dans un ordre dipolaire pur

$$\rho = 1 - \beta_D \mathcal{H}'_D, \quad \beta_Z = 0. \quad (10.9)$$

Les séquences utilisées sont principalement la désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant (*ADRF*) et la séquence de Jeener-Broekaert [239]. Nous avons utilisé cette dernière séquence dans nos expériences car nous montrerons qu'elle reste valide dans la cas des hautes vitesses. C'est pourquoi aussi, nous en rappelons les principes à présent.

10.2.2 Séquence de Jeener-Broekaert.

Cette séquence utilise les propriétés de transformation de l'Hamiltonien dipolaire par les rotations dans l'espace de spin. Considérons une rotation d'un angle θ autour de l'axe (Oy), alors \mathcal{H}'_D se transforme comme suit

$$R_y(\theta) \mathcal{H}'_D R_y^\dagger(\theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \mathcal{H}'_D + \sin^2 \theta P + \sin \theta \cos \theta Q, \quad (10.10)$$

où P est un opérateur à double quanta

$$P = \frac{3}{8} \sum_{i,j} b^{i,j} \left(I_+^i I_+^j + I_-^i I_-^j \right), \quad (10.11)$$

et Q est un opérateur à un quantum

$$Q = \frac{3}{4} \sum_{i,j} b^{i,j} \left(I_z^i (I_+^j + I_-^j) + I_z^j (I_+^i + I_-^i) \right). \quad (10.12)$$

Une autre propriété utile et importante de l'Hamiltonien dipolaire \mathcal{H}'_D est

$$\langle I_Y e^{-i \mathcal{H}'_D \tau} I_X e^{+i \mathcal{H}'_D \tau} \rangle = 0. \quad (10.13)$$

Elle s'obtient en utilisant l'invariance de \mathcal{H}'_D par une rotation d'angle π autour de l'axe de (Ox) (notée $R_X(\pi)$). En transformant tous les termes de la trace, ce qui ne change pas sa valeur¹, seul le terme I_Y change et devient $-I_Y$ ce qui montre donc que la trace est nulle. Donc à résonance et en présence seulement d'interactions dipolaires, le signal en quadrature de phase après une impulsions $(\pi/2)_Y$ est nul. Nous notons le signal dipolaire $G(t)$ défini par

$$G(t) = \frac{1}{\langle I_Y^2 \rangle} \langle I_Y e^{-i \mathcal{H}'_D t} I_Y e^{+i \mathcal{H}'_D t} \rangle. \quad (10.14)$$

En utilisant le développement au premier ordre de (10.10)

$$R_Y(\theta) \mathcal{H}'_D R_Y^\dagger(\theta) \approx \mathcal{H}'_D - i\theta [I_Y, \mathcal{H}'_D] \quad (10.15)$$

et par comparaison avec le développement de son second terme, on obtient une autre identité très utile pour la suite

$$Q = i [\mathcal{H}'_D, I_Y]. \quad (10.16)$$

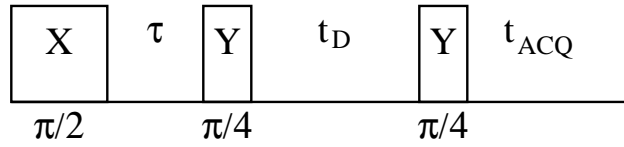


FIG. 10.2 – Séquence de Jeener-Broekaert. Pendant la durée $t_d \geq T_2$, le système est dans un ordre dipolaire $\rho = 1 - \beta_D \mathcal{H}'_D$ et l'intensité du signal acquis pendant t_{acq} est proportionnelle à $\beta_D(t_d)$ ce qui permet de suivre l'évolution de l'ordre dipolaire.

A l'aide de ces propriétés, analysons la séquence de Jeener-Broekaert qui est représentée à la figure 10.2 et détaillons son fonctionnement en suivant l'évolution de la matrice densité.

Après la première impulsion $(\pi/2)_X$, l'évolution τ et la seconde impulsion $(\pi/4)_Y$, la matrice densité est

$$\rho(\tau) = 1 - \beta_L \omega_l e^{-i\pi/4 I_Y} e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} e^{+i\pi/4 I_Y}. \quad (10.17)$$

Pour simplifier les notations et pour la généralité de la discussion, nous remplacerons dans la suite l'angle $\pi/4$ par un angle quelconque θ . Le choix $\theta = \pi/4$ deviendra plus clair à la fin du calcul. Après une durée de thermalisation $\tau \geq T_2$, les températures Zeeman et dipolaire sont

$$\beta_Z = -\frac{1}{\omega_l} \langle I_Z \rho(\tau) \rangle, \quad (10.18)$$

$$\beta_D = -\langle \mathcal{H}'_D \rho(\tau) \rangle. \quad (10.19)$$

A l'aide de la relation (10.13), le calcul de la température Zeeman qui suit montre qu'elle est nulle.

$$\begin{aligned} \langle I_Z \rho(\tau) \rangle &= -\beta_L \omega_l \langle I_Z e^{-i\theta I_Y} e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} e^{+i\theta I_Y} \rangle \\ &= -\beta_L \omega_l \cos \theta \langle I_Z e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle (= 0) \\ &+ -\beta_L \omega_l \sin \theta \langle I_X e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle (= 0) \end{aligned} \quad (10.20)$$

Le cas de la température dipolaire demande un développement un peu plus long.

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}'_D \rho(\tau) \rangle &= -\beta_L \omega_l \langle \mathcal{H}'_D e^{-i\theta I_Y} e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} e^{+i\theta I_Y} \rangle \\ &= -\beta_L \omega_l \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \mathcal{H}'_D e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle (= 0) \\ &+ -\beta_L \omega_l \sin^2 \theta \langle P e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle (= 0) \\ &+ -\beta_L \omega_l \sin \theta \cos \theta \langle Q e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle \end{aligned} \quad (10.21)$$

Le second terme de (10.21) est nul en utilisant, comme pour la relation (10.13), l'invariance de \mathcal{H}'_D et de P par une rotation $R_X(\pi)$. Le dernier terme, en utilisant la relation (10.16), devient

$$i \langle [\mathcal{H}'_D, I_Y] e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle = -\frac{d}{dt} \langle I_Y e^{-i\mathcal{H}'_D \tau} I_Y e^{+i\mathcal{H}'_D \tau} \rangle \quad (10.22)$$

¹la trace est invariante par transformation unitaire.

La température dipolaire initiale est alors

$$\beta_D = \beta_L \omega_l \sin \theta \cos \theta \langle I_Y^2 \rangle \left(\frac{dG(t)}{dt} \right)_{(t=\tau)} \quad (10.23)$$

En reprenant le même type de calcul, on montre que le signal observé après la troisième impulsion est

$$\begin{aligned} \langle I_X(t) \rangle &= 0 \\ \langle I_Y(t) \rangle &= -\beta_D \sin \theta \cos \theta \langle I_Y^2 \rangle \left(\frac{dG(t)}{dt} \right). \end{aligned} \quad (10.24)$$

Le signal dipolaire est donc proportionnel à la dérivée du signal de précession libre. La figure 10.3 montre les signaux et spectres Zeeman et dipolaire de l'adamantane dans un échantillon statique.

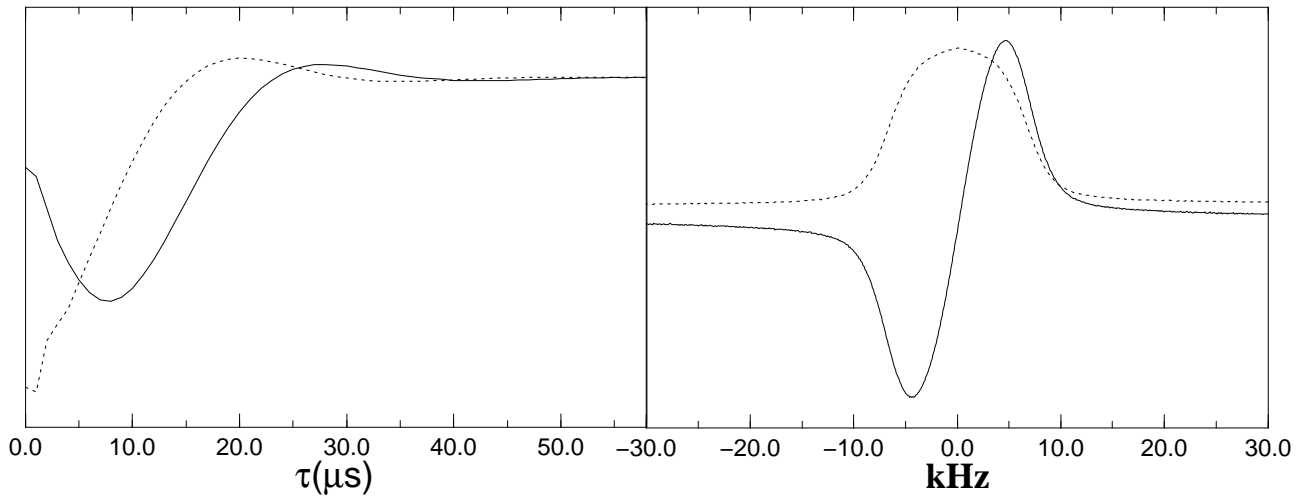


FIG. 10.3 – Signaux de précession libre (gauche) et spectres (droite) d'un état Zeeman (pointillé) et d'un état dipolaire (ligne continue) dans un échantillon d'adamantane en statique.

Expérimentalement, nous avons d'abord ajusté la phase de réception sur un signal de précession en annulant le signal en quadrature de phase. Puis les durées des impulsions de la séquence de Jeener-Broekaert, surtout celle de la première, ont été réglées minutieusement en annulant au mieux le signal en quadrature de phase selon les relations (10.24). La mesure de la température dipolaire a été faite en calculant l'aire du signal dipolaire détecté.

10.2.3 La technique des projecteurs.

La technique des projecteurs, ou formalisme des fonctions mémoires [11], est une approche générale qui permet de traiter formellement l'évolution d'un système couplé à un réservoir. Le fait de réduire les degrés de liberté aboutit à une description non conservative, ou non-hermitienne, et donc introduit des phénomènes de dissipations dans le système réduit. Son principe est de calculer formellement l'évolution de la matrice densité réduite $\pi\rho$ définie comme la projection de la matrice du système global ρ (système+réservoir) sur un nombre réduit d'observables. Les autres degrés de liberté

(ou observables) sont considérés de manière implicite par un projecteur complémentaire $\bar{\pi} = 1 - \pi$ et apparaissent dans les fonctions mémoires. Seules des simplifications sur la base d'hypothèses physiques permettent naturellement de transformer les équations obtenues en expressions réellement manipulables. Son attrait majeur est de n'avoir à faire ces simplifications qu'à la fin du calcul. Cependant, la définition du système réduit suppose de choisir, au départ, un ensemble d'observables que l'on considère comme pertinent. Nous considérons ici dans le cas d'un système dipolaire et par analogie avec le cas d'un échantillon statique, notre système réduit est constitué des deux opérateurs I_Z et \mathcal{H}'_D . Le réservoir est alors, dans l'espace de Liouville, constitué des autres opérateurs décrivant les autres états du système.

L'ensemble des détails des calculs est fourni dans l'annexe C.

10.3 Saturation de l'ordre dipolaire en rotation à vitesse lente.

10.3.1 Hypothèse adiabatique et température de spin.

Nous faisons l'hypothèse que la rotation est adiabatique. Ainsi le système préparé dans un ordre dipolaire suit à chaque instant τ l'évolution de $\mathcal{H}'_D(\tau)$ et peut donc être caractérisé par une température dipolaire β_D

$$\rho = 1 - \beta_D \mathcal{H}'_D(\tau). \quad (10.25)$$

A l'instant suivant $\tau + \Delta\tau$, $\mathcal{H}'_D(\tau + \Delta\tau)$ ne commute plus avec $\mathcal{H}'_D(\tau)$. Le développement de $\mathcal{H}'_D(\tau + \Delta\tau)$ au voisinage de τ

$$\mathcal{H}'_D(\tau + \Delta\tau) \approx \mathcal{H}'_D(\tau) + \Delta\tau \overbrace{\frac{d}{d\tau} \mathcal{H}'_D(\tau)}^{\dot{\mathcal{H}}'_D(\tau)}. \quad (10.26)$$

montre que c'est le terme $\dot{\mathcal{H}}'_D(\tau)$ qui va agir comme une perturbation instantanée. La rotation va donc induire une saturation de l'ordre dipolaire $\beta_D \rightarrow 0$. On attend donc à ce qu'apparaisse, dans le calcul du taux de saturation, la fonction de corrélation

$$\langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t + \tau) U_D \dot{\mathcal{H}}'_D(t) U_D^\dagger \rangle, \quad U_D = \hat{T} \exp \left(-i \int_t^{t+\tau} \mathcal{H}'_D(u) du \right). \quad (10.27)$$

décrivant la variation d'entropie induite par la rotation de l'échantillon. De même que pour le traitement d'un échantillon statique, nous choisissons les deux opérateurs I_Z et $\mathcal{H}'_D(\tau)$ comme notre ensemble réduit d'opérateurs. L'opérateur de projection est alors un opérateur dépendant du temps et qui agit sur un opérateur quelconque $A(t)$ suivant la relation

$$\pi(t)A(t) = \langle A(t) \rangle + I_Z \frac{\langle A(t) I_Z \rangle}{\langle I_Z^2 \rangle} + \mathcal{H}'_D(t) \frac{\langle A(t) \mathcal{H}'_D(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D^2(t) \rangle} \quad (10.28)$$

où

$$\langle XY \rangle = \frac{\text{Tr} \{X^\dagger Y\}}{\text{Tr} \{\text{Id}\}} \quad \text{et} \quad \langle X \rangle = \frac{\text{Tr} \{\text{Id} X\}}{\text{Tr} \{\text{Id}\}}. \quad (10.29)$$

Nous avons simplifié la notation usuelle du produit scalaire $\langle X | Y \rangle$ en $\langle XY \rangle^2$.

L'opérateur complémentaire est noté $\bar{\pi}(t) = 1 - \pi(t)$. A partir de la dérivation des propriétés générales par rapport au temps des opérateurs de projections

$$\pi(t) + \bar{\pi}(t) = 1 \text{ et } \pi(t) \bar{\pi}(t) = \bar{\pi}(t) \pi(t) = 0, \quad (10.30)$$

on obtient un ensemble de relations qui sont détaillées à l'appendice C.

Afin d'alléger les notations, la dépendance en temps (t) sera omise lorsqu'elle n'est pas nécessaire.

Les températures de spins sont définies par les relations

$$\beta_Z(t) = -\frac{1}{\omega_l} \frac{\langle I_Z \pi \rho \rangle}{\langle I_Z^2 \rangle} \quad (10.31)$$

$$\beta_D(t) = -\frac{\langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle}{\langle \mathcal{H}_D'^2 \rangle} \quad (10.32)$$

Il nous suffit donc de connaître l'évolution de la matrice densité $\pi \rho(t)$ pour connaître celle des températures de spin.

10.3.2 Évolution de la matrice densité réduite $\pi \rho$.

L'évolution de la matrice densité totale ρ est donnée par l'équation de Liouville

$$\frac{d\rho}{dt} = -i [\mathcal{H}'_D(t), \rho(t)] = -i \mathcal{L}_D(t) \rho(t) \quad (10.33)$$

Avec le choix que nous avons fait de l'opérateur $\pi(t)$ où chacune de ses composantes commute avec $\mathcal{H}'_D(t)$, nous avons les relations

$$\pi \mathcal{L}_D = \mathcal{L}_D \pi = 0 \text{ et } (1 - \pi) \mathcal{L}_D = \bar{\pi} \mathcal{L}_D = \mathcal{L}_D. \quad (10.34)$$

En multipliant (10.33) par π et $\bar{\pi}$, on obtient les deux équations

$$\pi \frac{d\rho}{dt} = -i \pi \mathcal{L}_D \rho = 0, \quad (10.35)$$

$$\bar{\pi} \frac{d\rho}{dt} = -i \bar{\pi} \mathcal{L}_D (\pi + \bar{\pi}) \rho = -i \mathcal{L}_D \bar{\pi} \rho, \quad (10.36)$$

Avec les propriétés (10.34) et notant $\dot{\pi} = \frac{d\pi}{dt}$ et de même pour $\bar{\pi}$, on a

$$\frac{d\pi \rho}{dt} = \dot{\pi} \rho \quad (10.37)$$

et

$$\frac{d\bar{\pi} \rho}{dt} = \dot{\bar{\pi}} \rho + \bar{\pi} \dot{\rho} = \dot{\bar{\pi}} (\pi + \bar{\pi}) \rho - i \mathcal{L}_D \bar{\pi} \rho = \dot{\bar{\pi}} \rho - i (\mathcal{L}_D + i \dot{\bar{\pi}}) \bar{\pi} \rho \quad (10.38)$$

L'équation (10.38) peut être résolue formellement (appendice C.2) en utilisant $\dot{\bar{\pi}} = -\dot{\pi}$ et en introduisant le propagateur

²De même, $\langle X | H | Y \rangle$ est notée $\langle XHY \rangle$. Cette simplification est possible car tous les opérateurs que nous manipulons sont hermitiques.

$$S(t, \tau) = \hat{T} \exp \left\{ -i \int_{\tau}^t [\mathcal{L}_D(u) - i\dot{\pi}(u)] du \right\}. \quad (10.39)$$

Le résultat est

$$\bar{\pi}\rho(t) = - \int_0^t S(t, \tau) \dot{\pi}(\tau) \pi(\tau) \rho(\tau) d\tau. \quad (10.40)$$

En insérant (10.40) dans (10.38), l'évolution de $\pi\rho$ est finalement donnée par l'équation

$$\frac{d\pi\rho}{dt} = \dot{\pi}\pi\rho - \pi\dot{\pi} \int_0^t S(t, \tau) \dot{\pi}(\tau) \pi(\tau) \rho(\tau) d\tau. \quad (10.41)$$

A partir de cette dernière équation, l'évolution des températures de spin peut être calculée, au moins formellement. La forme du propagateur (10.39) montre un premier effet de la rotation avec l'introduction du terme supplémentaire $\dot{\pi}$. On remarque de plus que si $\dot{\pi} = 0$ dans (10.41), on retrouve bien un second membre nul.

10.3.3 Évolution des températures de spin.

Comme I_Z commute avec la perturbation $\dot{\mathcal{H}}'_D(t)$, la température de spin de l'ordre Zeeman β_Z ne doit pas être influencée par la rotation de l'échantillon. Par le calcul, la dérivation par rapport de la définition de β_Z (10.32) donne deux termes $\langle I_Z \pi \dot{\rho} \rangle$ et $\langle I_Z \dot{\pi} \rho \rangle$. Le premier est nul en utilisant les relations (10.28) et (10.34) et le second parce que $\dot{\pi} I_Z = 0$. On a bien alors une température Zeeman β_Z constante

$$\frac{d}{dt} \beta_Z = 0. \quad (10.42)$$

Le traitement pour la température dipolaire β_D est plus long et les calculs sont détaillés dans l'appendice C.3. L'équation d'évolution de l'ordre dipolaire obtenue est

$$\frac{d\beta_D}{dt} = -\frac{\beta_D}{2} \frac{d}{dt} \left(\ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle \right) - \int_0^t M(t, \tau) \beta_D(\tau) d\tau. \quad (10.43)$$

où nous avons introduit la fonction mémoire $M(t, \tau)$ définie par

$$\begin{aligned} M(t, \tau) &= \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \bar{\pi}(\tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle \\ &= \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) S(t, \tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (10.44)$$

représentant la fonction de corrélation de la perturbation $\dot{\mathcal{H}}'_D(t)$. Il est intéressant de remarquer que les deux termes de l'équation (10.43) ont une interprétation physique relativement simple. Pour le premier, il suffit de remarquer que la condition d'adiabaticité

$$\beta_D(t) \text{Tr} \left\{ \mathcal{H}'_D{}^2(t) \right\} = \text{constante} \quad (10.45)$$

peut aussi s'écrire sous la forme (obtenue par dérivation)

$$\frac{d\beta_D}{dt} = -\frac{\beta_D}{2} \frac{d}{dt} \left(\ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle \right). \quad (10.46)$$

C'est à dire que le premier terme de (10.43) est la partie adiabatique de l'évolution de la température dipolaire $\beta_D(t)$. Le second terme est donc bien celui qui décrit les contributions non-adiabatiques induites par la variation de l'Hamiltonien dipolaire.

L'ordre de grandeur du premier terme de l'équation (10.43) est $\sim \omega_r \beta_D$ plus grand que celui du second terme $\sim (\omega_r^2/\omega_l) \beta_D$, c'est pourquoi nous introduisons la variable lente $\beta_S(t)$ définie par

$$\beta_D(t) = \left[\langle \mathcal{H}'_D(0) \rangle / \langle \mathcal{H}'_D(t) \rangle \right]^{1/2} \beta_S(t) \quad (10.47)$$

dont l'évolution est donnée par la relation

$$\frac{d\beta_S}{dt} = - \int_0^t M_S(t, t-\tau) \beta_S(t-\tau) d\tau. \quad (10.48)$$

La nouvelle fonction mémoire est définie par

$$M_S(t, \tau) = \left[\langle \mathcal{H}'_D(t) \rangle \langle \mathcal{H}'_D(\tau) \rangle \right]^{-1/2} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) S(t, \tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle. \quad (10.49)$$

La fonction de corrélation que nous attendions par une analyse qualitative est donc bien obtenue avec un terme de normalisation, ici dépendant du temps.

10.3.4 Approximations et simplifications.

Dans la relation (10.39), comme nous considérons le régime des vitesses de rotation lentes, la contribution de $\dot{\pi} \sim \omega_r$ peut être négligée devant \mathcal{L}_D . L'opérateur d'évolution $S(t, t-\tau)$ est alors avec une bonne approximation, en négligeant la variation de $\mathcal{L}_D(t)$ durant le temps $\tau \sim 1/\omega_l$ de durée de précession libre,

$$S(t, t-\tau) = \hat{T} \exp \left\{ -i \int_{t-\tau}^t \mathcal{L}_D(u) du \right\} \approx \exp \{ -i \mathcal{L}_D(t) \tau \}. \quad (10.50)$$

Cette égalité n'est naturellement valable que replacée dans la fonction mémoire (10.49). Comme fonction de τ , $M_S(t, t-\tau)$ décroît avec le même ordre de grandeur que T_2 qui est beaucoup plus petit que le temps d'évolution caractéristique de $\beta_S(t)$. La différence entre $\dot{\mathcal{H}}'_D(t-\tau)$ et $\dot{\mathcal{H}}'_D(t)$ et, $\mathcal{H}'_D(t-\tau)$ et $\mathcal{H}'_D(t)$ dans le facteur de normalisation, peut être négligée ce qui conduit à

$$M_S(t, t-\tau) \approx \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) e^{-i \mathcal{L}_D(t) \tau} \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \rangle \quad (10.51)$$

La limite supérieur d'intégration de (10.48) peut être étendue jusqu'à ∞ ce qui donne une équation d'évolution de la forme

$$\frac{d\beta_S}{dt} = -W_S(t) \beta_S(t) \quad (10.52)$$

où le taux de saturation instantané $W_S(t)$ est

$$W_S(t) = \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D^2(t) \rangle} \int_0^\infty \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) e^{-i \mathcal{L}_D(t) \tau} \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \rangle d\tau. \quad (10.53)$$

Avec les mêmes ordre de grandeurs, on peut utiliser un taux de saturation moyen \overline{W}_S

$$\beta_S(t) = \beta_S(0) \exp \left\{ - \int_0^t W_S(\tau) d\tau \right\} \approx \beta_S(0) e^{-\overline{W}_S t} \quad (10.54)$$

$$\overline{W}_S = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} W_S(t) dt \quad (10.55)$$

En accord avec les prévisions théoriques faites par d'autres méthodes [245], l'ordre de grandeur du taux de saturation obtenu à partir de (10.53) est

$$\overline{W}_S \propto \omega_r^2 / \omega_l. \quad (10.56)$$

A cette étape du calcul, il serait possible d'introduire des modèles pour la fonction de corrélation $f(t, \tau)$ définie par

$$\begin{aligned} f(t, \tau) &= \frac{1}{\langle \dot{\mathcal{H}}_D'^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}_D'(t) e^{-i\mathcal{L}_D(t)\tau} \dot{\mathcal{H}}_D'(t) \rangle \\ &= \frac{1}{\langle \dot{\mathcal{H}}_D'^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}_D'(t) e^{-i\mathcal{H}_D'(t)\tau} \dot{\mathcal{H}}_D'(t) e^{+i\mathcal{H}_D'(t)\tau} \rangle \end{aligned} \quad (10.57)$$

En considérant seulement un développement jusqu'au second moment et en prenant en compte l'hypothèse d'évolution adiabatique, $f(t, \tau)$ pourrait être approximée par une gaussienne avec un second moment instantané $m_s(t)$ défini par

$$m_s(t) = \frac{\langle [\dot{\mathcal{H}}_D'(t), \mathcal{H}_D'(t)] [\mathcal{H}_D'(t), \dot{\mathcal{H}}_D'(t)] \rangle}{\langle \dot{\mathcal{H}}_D'^2(t) \rangle} \sim \omega_l^2 \quad (10.58)$$

Nous n'avons pas encore poursuivi plus loin les développements théoriques en essayant plusieurs formes phénoménologiques.

10.3.5 Résultats expérimentaux.

L'hypothèse de température de spin dipolaire est confirmée expérimentalement par la forme du spectre observé (figure 10.4). L'évolution de la température de spin (figure 10.5) est bien celle attendue d'après les prédictions théoriques. En fonction de l'axe de rotation de l'échantillon, pratiquement aucune variation n'est observée sur le forme et l'intensité. C'est la confirmation d'un comportement quasi-statique.

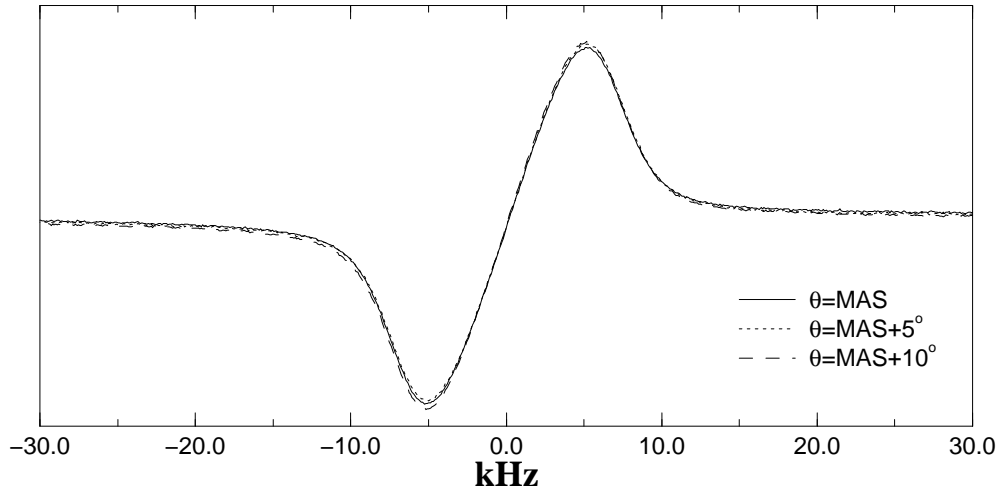


FIG. 10.4 – Comparaison des spectres dipolaires d'un échantillon en rotation $\omega_r = 200$ Hz pour différentes orientations θ de l'axe de rotation acquis dans les mêmes conditions.

La figure 10.6 présente la variation de la température dipolaire à plusieurs vitesses de rotation à l'angle magique. Le comportement prédit par l'équation est bien observé après

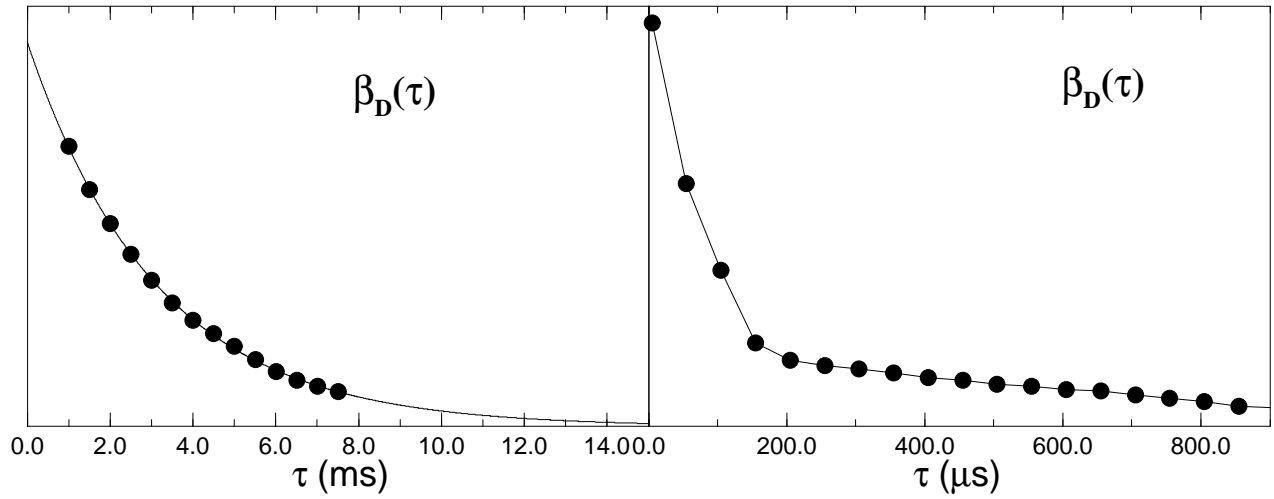


FIG. 10.5 – Variation de la température dipolaire dans un échantillon en rotation à l'angle magique à $\omega_r = 200$ Hz. La figure de gauche montre l'ajustement réalisé pour calculer le temps de saturation (ici $T_{sat} = 3$ ms). La figure de droite représente la décroissance initiale du signal dipolaire correspondant à la thermalisation du système ici de $T_{therm.} \approx 200 \mu s$.

un temps τ de l'ordre de $200 \mu s$. La variation du taux de saturation \overline{W}_S en fonction de la vitesse de rotation, et ce à plusieurs orientation de l'axe de rotation, suit relativement bien la relation (10.56). En pratique, à partir de $\omega_r = 1$ kHz, nous n'avons plus observé d'ordre dipolaire mesurable, bien que le spectre Zeeman soit pratiquement identique au spectre statique.

10.3.6 Conclusion.

Nous avons donc présenté une nouvelle approche théorique pour traiter, avec les concepts de la température de spin, l'évolution adiabatique d'un système. Ici, nous nous sommes limités, dans une première approche, à l'évolution d'une seule température de spin, la température dipolaire. Il serait intéressant, en appliquant un petit champ de radiofréquence, d'étudier un système plus complexe faisant intervenir plusieurs températures de spin. Une autre étude tout aussi intéressante pourrait être faite avec un mouvement plus complexe, notamment avec une sonde à double rotation pour introduire deux fréquences et ainsi tester la validité de notre approche pour des mouvements plus complexes. En effet, le traitement proposé reste applicable pour une dépendance en temps (lente) a priori quelconque car aucune hypothèse n'est faite sur la nature du mouvement.

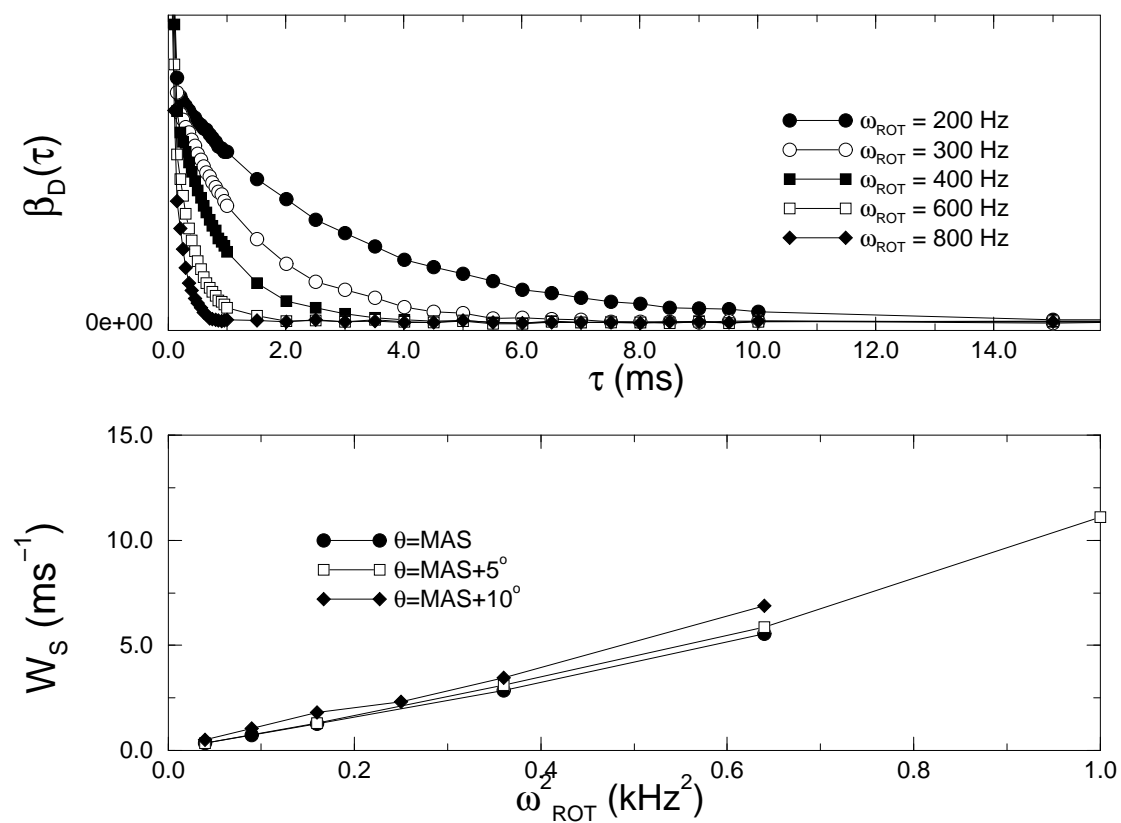


FIG. 10.6 – En haut : exemple de variation de la température dipolaire $\beta_D(\tau)$ en rotation, ici à l'angle magique. En bas : variation du taux de saturation W_s en fonction du carré de la vitesse de rotation.

10.4 Saturation de l'ordre dipolaire en rotation à vitesse rapide .

10.4.1 Théorie et principes généraux.

L'Hamiltonien étant périodique $\mathcal{H}'_D(t+T_R) = \mathcal{H}'_D(t)$, l'opérateur d'évolution $U(t, 0)$ satisfait le théorème de Floquet (chapitre 6)

$$U(t, 0) = \hat{T} e^{-i \int_0^t \mathcal{H}'_D(\tau) d\tau} = P(t) e^{-i \bar{H} t} P^+(0) = e^{-i S(t)} e^{-i \bar{H} t} e^{i S(0)} \quad (10.59)$$

où l'opérateur $S(t)$ est périodique et \bar{H} est l'Hamiltonien effectif. Le problème est donc celui de la construction des opérateurs $S(t)$ et \bar{H} . Le développement perturbatif conventionnel en $\epsilon = D/\omega_r$ (où D est une mesure de $\mathcal{H}'_D(t)$) est défini par les relations

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{n \geq 1} \epsilon^n \bar{H}^{(n)} \\ S(t) &= 1 + \sum_{n \geq 1} \epsilon^n S^{(n)}(t) \end{aligned} \quad (10.60)$$

Ce développement a été principalement développé pour des systèmes ayant un nombre fini de degrés de liberté. Cependant les systèmes physiques réels, comme celui que nous considérons, ont fréquemment un très grand nombre (en pratique infini) de degrés de liberté. La représentation (10.60) ne permet pas de mettre en évidence facilement les processus qui sont à la source de la relaxation ou de la saturation. Nous choisissons alors une autre représentation qui nous permet de traiter le problème plus aisément en faisant apparaître clairement l'origine du processus de saturation comme nous le verrons par la suite.

La représentation que nous choisissons est basée sur la décomposition de l'opérateur d'évolution en un produit de la forme

$$U(t, 0) = P_N(t) V_N(t), \quad (10.61)$$

et sur le développement défini par les relations

$$\begin{aligned} P_N(t) &= 1 + \sum_{n=1}^N \epsilon^n P^{(n)}(t) \\ i \frac{dV_N(t)}{dt} &= \left(H_s^{(N)} + H_f^{(N)}(t) \right) V_N(t) \\ H_s^{(N)} &= \sum_{n=0}^N \epsilon^n H_s^{(n)} \\ H_f^{(N)}(t) &\sim \epsilon^N \end{aligned} \quad (10.62)$$

Les opérateurs $P_N(t), V_N(t)$ et $H_f^{(N)}(t)$ sont périodiques tandis que l'opérateur $H_s^{(N)}$ est statique. Le développement est construit de telle sorte que les termes dépendant du temps soit annulés jusqu'à l'ordre ϵ^N . La limite formelle $N \rightarrow \infty$ reproduit le développement (10.60) avec $\bar{H} = \lim_{N \rightarrow +\infty} H_s^{(N)}$. En stoppant à un ordre N donné, la décomposition de l'Hamiltonien en une partie statique et une partie dépendant du temps

est le point crucial de la méthode. La partie dépendant du temps sera traitée comme une perturbation de la partie statique, donc comme le processus induisant la relaxation. En outre, cette représentation n'est pas limitée aux seuls Hamiltoniens périodiques [247, 249] et peut être appliquée à d'autres problèmes dépendant du temps.

10.4.2 Construction de l'Hamiltonien dépendant du temps.

En présence de rotation de l'échantillon, l'Hamiltonien dipolaire peut être séparé en deux parties, une partie statique $H_s^{(0)}$ (nulle en rotation à l'angle magique) et une partie dépendant du temps $H_f^{(0)}(t)$ (dont la valeur moyenne est nulle)

$$\mathcal{H}'_D(t) = H_s^{(0)} + H_f^{(0)}(t) = H_0 + \sum_{m \neq 0} H_m e^{im\omega_r t} \quad (10.63)$$

Pour la construction de notre développement, nous partons de l'équation de Liouville

$$i \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}'_D(t), \rho]. \quad (10.64)$$

En introduisant la transformation unitaire

$$\tilde{\rho}(t) = e^{+iS(t)} \rho(t) e^{-iS(t)}, \quad (10.65)$$

dans l'équation (10.64), nous obtenons l'évolution dans la nouvelle représentation

$$i \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [H_{eff}(t), \tilde{\rho}] \quad (10.66)$$

où le nouvel Hamiltonien effectif est

$$H_{eff}(t) = \tilde{H}(t) - ie^{+iS(t)} \frac{d}{dt} e^{-iS(t)}. \quad (10.67)$$

Nous utilisons l'approche de la transformation canonique que nous avons présentée en annexe B. Pour notre problème, il est suffisant de se limiter au premier ordre, c'est à dire de prendre comme opérateur $S(t)$

$$S(t) = -i \sum_{m \neq 0} \frac{H_m}{m\omega_r} e^{im\omega_r t}. \quad (10.68)$$

L'Hamiltonien effectif au premier ordre $H^{(1)}(t)$ est alors

$$\begin{aligned} H^{(1)}(t) &= \tilde{H}_s^{(0)} + \tilde{H}_f^{(0)}(t) - ie^{+iS(t)} \frac{d}{dt} e^{-iS(t)} \\ &= H_s^{(1)} + H_f^{(1)}(t) \end{aligned} \quad (10.69)$$

Sa partie statique $H_s^{(1)}$ est

$$H_s^{(1)} = H_0 + \sum_{m > 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-m}], \quad (10.70)$$

et sa partie dépendant du temps est

$$\begin{aligned}
H_f^{(1)}(t) &= \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_0] e^{im\omega_r t} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{0 \neq m \neq n \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-n}] e^{i(m-n)\omega_r t}.
\end{aligned} \tag{10.71}$$

Dans la nouvelle représentation, l'Hamiltonien dépendant du temps a été réduit d'un ordre de grandeur. Avec cette méthode de construction, on obtient un développement de la forme (10.62).

En rotation à l'angle magique, $H_0 = 0$ et le nouvel Hamiltonien statique représentant les interactions dipolaires résiduelles est un terme à trois spins. C'est ce terme qui définit le nouvel ordre dipolaire que nous nommerons, par différence avec le cas statique, **ordre pseudo-dipolaire**. Pour simplifier les notations dans la suite de l'exposé, nous noterons dorénavant $H_s \Leftarrow H_s^{(1)}$ et $H_f \Leftarrow H_f^{(1)}$.

10.4.3 Création de l'ordre pseudo-dipolaire.

Pour discuter de l'efficacité de la séquence de Jeener-Broekaert pour créer un état pseudo-dipolaire, il est important d'analyser la transformation de $H_s^{(1)}$ par des rotations dans l'espace des spins. A partir des expressions de H_m , $H_s^{(1)}$ est composé de commutateurs de la forme $[T_{20}^{ik}, T_{20}^{kj}]$. Soit $R_Y(\theta)$ une rotation d'angle θ autour de l'axe (Oy)

$$R_Y(\theta) [T_{20}^{ik}, T_{20}^{kj}] R_Y^+(\theta) = [R_Y(\theta) T_{20}^{ik} R_Y^+(\theta), R_Y(\theta) T_{20}^{kj} R_Y^+(\theta)] \tag{10.72}$$

En utilisant les matrices de Wigner réduites [12] $d_{mn}^2(\theta)$, on obtient

$$R_Y(\theta) [T_{20}^{ik}, T_{20}^{kj}] R_Y^+(\theta) = \sum_{m,n} d_{0m}^2(\theta) d_{0n}^2(\theta) [T_{2m}^{ik}, T_{2n}^{kj}] \tag{10.73}$$

En calculant les produits $d_{2m}^2(\theta) d_{2n}^2(\theta)$ grâce à la relation

$$d_{0m}^2(\theta) d_{0n}^2(\theta) = \sum_l (2\ 2\ 0\ 0 | l\ 0) (l\ m + n | 2\ 2\ m\ n) d_{0\ m+n}^l(\theta), \tag{10.74}$$

seules les composantes $l = 0, 2, 4$ sont non nulles ($(2\ 2\ 0\ 0 | l\ 0) = 0$ pour $l = 1, 3$). En poursuivant le calcul, ce qui peut se faire facilement à l'aide d'un logiciel de calcul formel, on montre que les termes de rang $l = 4$ disparaissent. L'Hamiltonien $H_s^{(1)}$ se comporte donc comme la somme d'un tenseur de rang 0 et de rang 2

$$H_s^{(1)} = T_{0,0} + T_{2,0} \tag{10.75}$$

Tous les arguments de la partie 10.2.2 sont donc valables et la séquence de Jeener-Broekaert est donc efficace pour préparer le système dans un ordre pseudo-dipolaire. La figure 10.7 montre les signaux Zeeman et pseudo-dipolaire de l'adamantane à plusieurs vitesses de rotation. L'enveloppe du signal correspond bien à un signal de type dipolaire.

10.5 Température de spin.

Dans la nouvelle représentation définie par (10.65), nous appliquons la théorie de la température de spin et considérons qu'un état de quasi-équilibre de la forme suivante est établi après une durée de quelques T_2

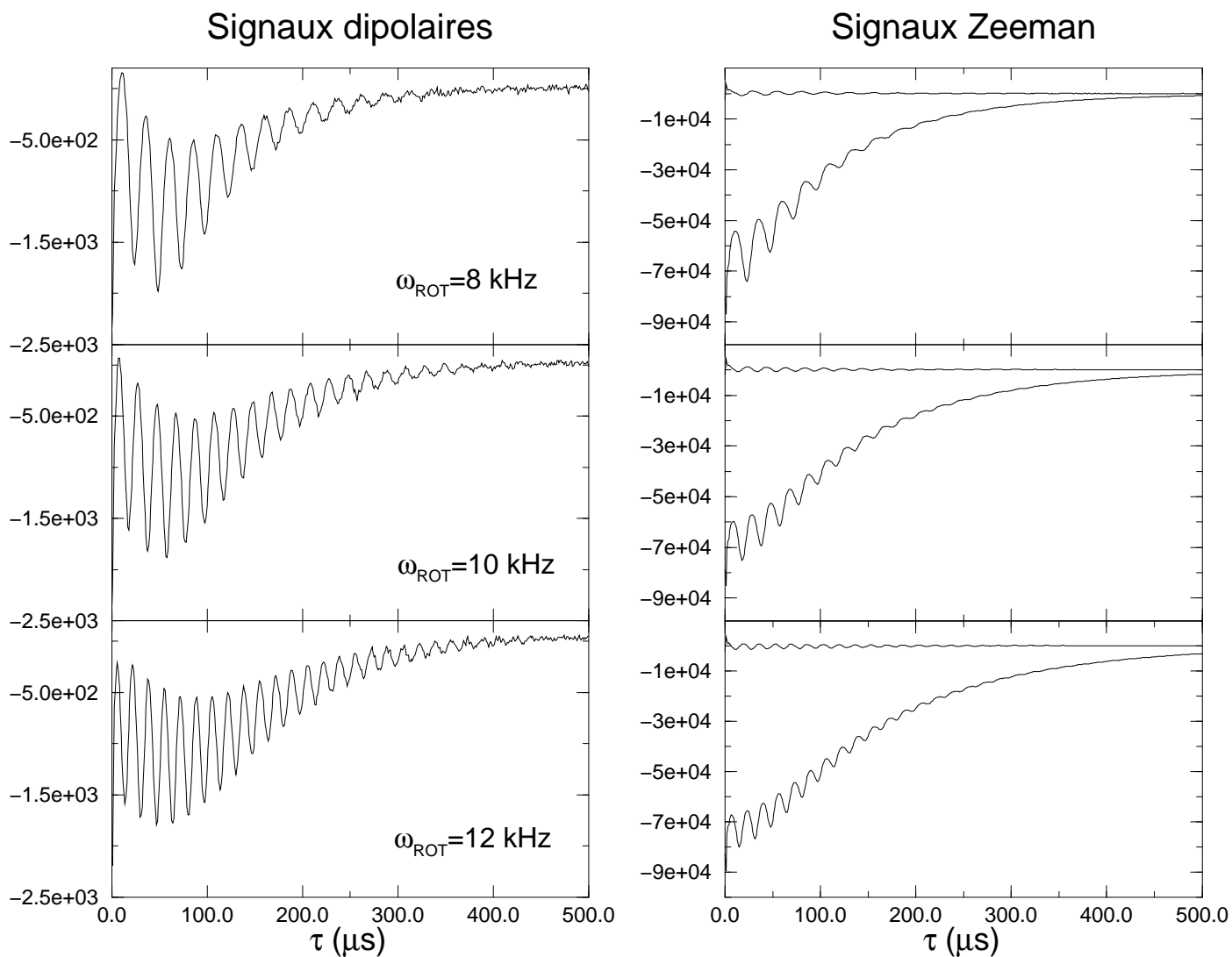


FIG. 10.7 – Comparaison des signaux dipolaires et signaux Zeeman en rotation à l'angle magique à plusieurs vitesses de rotation. La partie en quadrature de phase sur les signaux dipolaires n'a pas été montrée pour la clarté de la figure.

$$\tilde{\rho}_{qe} = 1 - \beta_Z \omega_l I_Z + \beta_S H_s. \quad (10.76)$$

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par l'observation des spectres dipolaires de la figure 10.7. Le temps T_2 , \sim temps de thermalisation, est ici beaucoup plus long que dans le cas statique car il correspond au temps de décroissance du signal en rotation à l'angle magique. Ceci est illustré par la figure 10.8, présentée plus loin, représentant l'évolution de la température pseudo-dipolaire à $\omega_r = 8$ kHz.

Compte tenu de (10.76), nous choisissons un opérateur de projection π de la forme

$$\pi A = \langle A \rangle + I_Z \frac{\langle I_Z A \rangle}{\langle I_Z^2 \rangle} + H_S \frac{\langle H_S A \rangle}{\langle H_S^2 \rangle} \quad (10.77)$$

Contrairement à la rotation lente, il ne dépend pas du temps. En partant de l'équation de Liouville

$$i \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [H_s + H_f(t), \tilde{\rho}] = (\mathcal{L}_s + \mathcal{L}_f(t)) \tilde{\rho} \quad (10.78)$$

et des relations

$$\pi \mathcal{L}_s = \mathcal{L}_s \pi = 0 \quad (10.79)$$

et à l'aide d'un calcul décrit à l'appendice C.5, nous obtenons l'équation d'évolution de la matrice densité $\pi \tilde{\rho}$

$$\frac{d\pi \tilde{\rho}}{dt} = - \int_0^t \pi \mathcal{L}_f(t) \bar{\pi} S(\tau, t) \bar{\pi} \mathcal{L}_f(\tau) \pi \tilde{\rho}(\tau) d\tau \quad (10.80)$$

où le propagateur $S(\tau, t)$ est

$$S(\tau, t) = \hat{T} \exp \left(-i \int_\tau^t \mathcal{L}_s + \bar{\pi} \mathcal{L}_f(u) du \right). \quad (10.81)$$

Par un calcul semblable à celui pour les vitesses lentes, on vérifie que la température de spin β_Z est constante.

En négligeant le terme $\bar{\pi} \mathcal{L}_f(t)$ dans le propagateur (10.80), l'équation d'évolution pour β_S est

$$\frac{d}{dt} \beta_S = - \sum_{0 \neq m \neq n \neq 0} e^{-i(m-n)\omega_r t} \int_0^t M_{m,n}(\tau) e^{in\omega_r \tau} \beta_S(t-\tau) d\tau \quad (10.82)$$

où les fonctions mémoires $M_{m,n}(\tau)$ sont de la forme

$$M_{mn}(\tau) = \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \langle [H_s, \widetilde{H_{f_m}}(\tau)] [H_{f_{-n}}(\tau), H_s] \rangle. \quad (10.83)$$

Nous avons utilisé le développement

$$H_f(t) = \sum_{m \neq 0} H_{f_m} e^{im\omega_r t}, \quad (10.84)$$

et la représentation d'interaction par rapport à l'Hamiltonien principal H_s

$$\widetilde{H_{f_m}}(\tau) = e^{iH_s \tau} H_{f_m} e^{-iH_s \tau}. \quad (10.85)$$

Pour des temps t plus grands que la période de rotation $t \gg T_R$ et plus grands que le temps de décroissance du signal de précession libre $t \gg 1/\omega_l$, nous pouvons considérer

seulement les termes indépendant du temps dans (10.82) ($m = n$). Ceci nous conduit à une équation d'évolution de la température de spin pseudo-dipolaire de la forme

$$\frac{d\beta_S}{dt} = -\overline{W}_f \beta_S \quad (10.86)$$

avec un taux de saturation défini par

$$\overline{W}_f = \sum_{m \neq 0} \int_0^\infty M_{m,m}(\tau) e^{im\omega_r \tau} d\tau. \quad (10.87)$$

La transformation de l'équation (10.82) en (10.86) est justifiée par le fait que le temps de décroissance des fonctions mémoires $M_{m,m}(\tau)$ est de l'ordre $1/\omega_l$ et que le taux de saturation vérifie la condition $\overline{W}_f \ll \omega_l$ (voir les détails dans l'annexe C.5.)

Les fonctions mémoires $M_{m,m}(\tau)$ vérifient l'équation différentielle du second ordre

$$M_{m,m}(\tau) = -\frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \frac{d^2}{d\tau^2} \langle \widetilde{H}_{f_m}(\tau) H_{f-m} \rangle \quad (10.88)$$

et le taux de saturation \overline{W}_f peut être alors exprimé comme

$$\overline{W}_f \approx \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \sum_{m \neq 0} (m\omega_r)^2 \int_0^\infty \langle \widetilde{H}_{f_m}(\tau) H_{f-m} \rangle e^{im\omega_r \tau} d\tau. \quad (10.89)$$

Cette transformation a permis de faire apparaître les fonctions de corrélation $g_m(t)$

$$g_m(t) = \frac{1}{\langle H_{f_m} H_{f-m} \rangle} \langle \widetilde{H}_{f_m}(\tau) H_{f-m} \rangle. \quad (10.90)$$

Le taux de saturation est alors

$$\overline{W}_f \approx \frac{\langle H_{f_m} H_{f-m} \rangle}{\langle H_s^2 \rangle} \sum_{m \neq 0} (m\omega_r)^2 g_m(m\omega_r) \quad (10.91)$$

Il n'y pas de moyen de calculer les fonctions de corrélation $g_m(t)$. Comme elles décrivent une fonction de corrélation liée à une évolution gouvernée par l'Hamiltonien H_s , il est légitime de penser que ces fonctions décroissent en un temps de l'ordre de grandeur de $T_2 \sim 1/\omega_l$ du signal de précession libre. La largeur du spectre $g_m(\omega)$ est alors $\sim \omega_l$. Comme $\omega_r \gg \omega_l$, ce que nous recherchons, c'est donc le comportement asymptotique des fonctions $g_m(\omega)$ pour les hautes fréquences. Ce problème a été en fait discuté de nombreuses fois dans différents types d'expériences de RMN (voir [250, 251, 252, 253, 254]). Il est établi expérimentalement et théoriquement, dans de nombreuses situations où le système contient un nombre de degré de liberté infini comme dans les systèmes dipolaires, que l'on a le développement asymptotique $\omega\tau \gg 1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \sim e^{-\alpha\omega} \quad (10.92)$$

où $g(t)$ est par exemple le signal de précession libre dipolaire. Nous pouvons donc faire l'approximation

$$g_m(m\omega_r) \sim \exp\left(-\frac{\alpha_m \omega_r}{\omega_l}\right) \quad (10.93)$$

C'est à dire que le taux de saturation décroît très vite en fonction de la vitesse de rotation.

$$\overline{W}_f \propto \omega_r^2 \exp\left(-\frac{\omega_r}{\omega_l}\right). \quad (10.94)$$

10.5.1 Résultats expérimentaux.

L'ordre dipolaire a été observé à partir d'une vitesse de rotation de $\omega_r = 5$ kHz, avec un temps de décroissance très court (≈ 10 ms). Nous avons réalisé plusieurs expériences à différents angles de rotation indiqués sur les figures 10.8 et 10.9 qui suivent. Le comportement du taux de saturation en fonction de la vitesse de rotation prédit par notre approche est donc bien observé expérimentalement. Pour des hautes vitesses de rotation, lorsque ce temps de saturation devient de l'ordre de grandeur des effets de relaxation induit par le réseau, nous observons à nouveau une décroissance de \overline{W}_f^{-1} . Ces aspects méritent une étude ultérieure ainsi que le comportement des bandes de rotation que nous n'avons pas pris en compte dans notre approche.

10.6 conclusion.

Le principal résultat de cette étude théorique et expérimentale est d'avoir montré que pour les hautes vitesses de rotation, il était possible de préparer un système de spins dans un état pseudo-dipolaire (relevant d'une interaction à trois spins). Le formalisme permettant de rendre compte de ce phénomène a été établi dans ce chapitre et permet de faire des prévisions en accord avec les premiers résultats expérimentaux observés. L'application à des mouvements plus complexes (double rotation) ou pour le traitement des effets combinés de plusieurs sources de saturation (en irradiant par un petit champ radiofréquence en même temps que la rotation) permettrait de confronter notre modèle à d'autres situations.

Les perspectives d'application concernent l'utilisation de cet ordre dipolaire résiduel pour faire la polarisation croisée à haute vitesse.

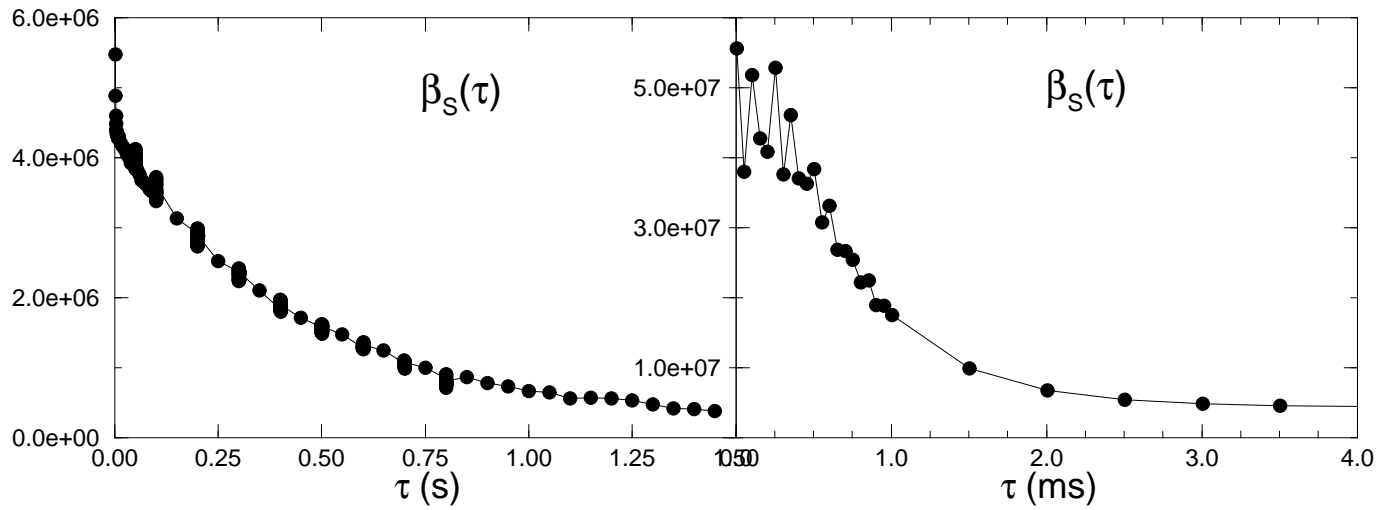


FIG. 10.8 – Variation de la température dipolaire dans un échantillon en rotation à l'angle magique à $\omega_r = 8$ kHz. La figure de gauche montre l'évolution au temps long et la figure de droite représente la décroissance initiale du signal dipolaire correspondant à la thermalisation du système ici de $T_{therm.} \approx 4$ ms.

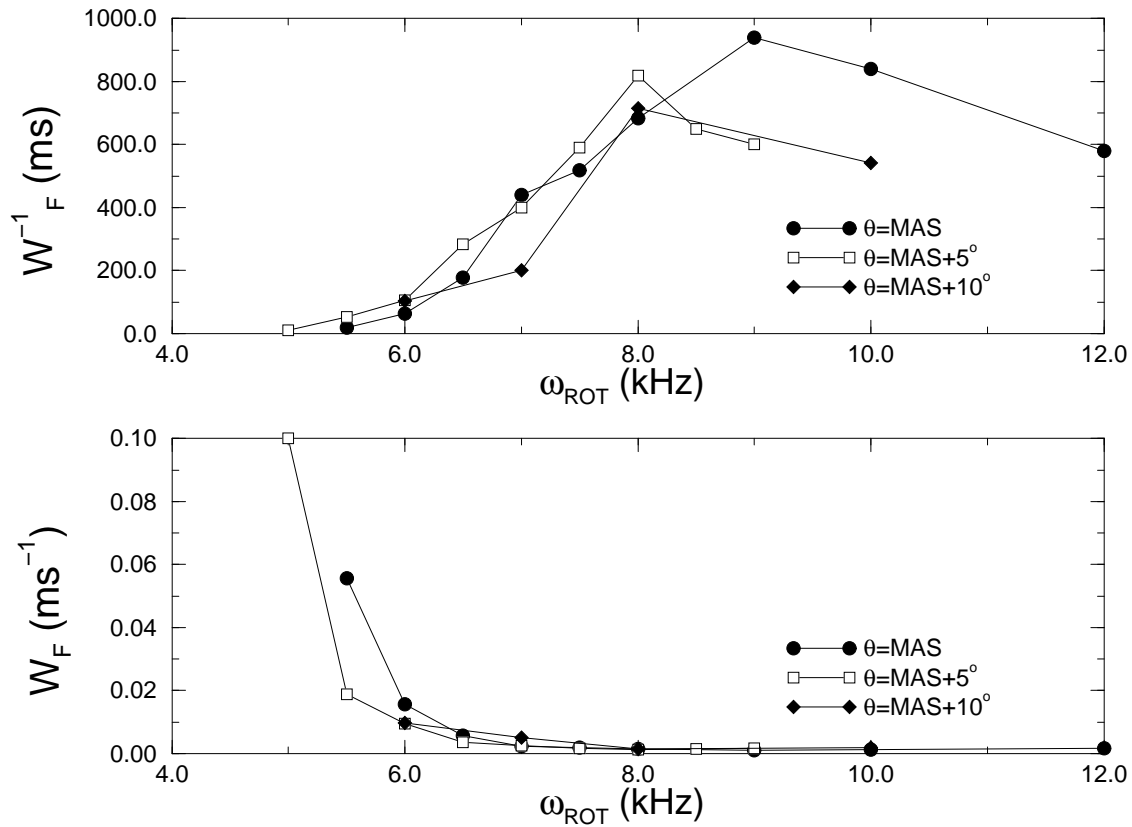


FIG. 10.9 – Variation du temps de saturation W_F^{-1} (haut) et du taux de saturation W_F (bas) en fonction de la vitesse de rotation ω_r pour plusieurs orientation θ de l'axe de rotation.

Chapitre 11

Conclusion et perspectives.

La spectroscopie MQMAS.

Ce mémoire a permis de présenter en détail la méthode de spectroscopie en rotation à l'angle magique que nous avons implantée dans notre laboratoire. Ses apports sur les méthodes existantes sont importants. Elle permet de résoudre de manière satisfaisante le problème de l'obtention de spectres haute-résolution en présence d'interaction quadrupolaire forte. L'utilisation d'une sonde en rotation à l'angle magique rend cette méthode beaucoup plus facile d'accès par rapport aux solutions jusqu'alors proposées. Cependant, cette méthode, par la manipulation des cohérences multiquanta, introduit quelques spécificités à prendre en compte dans le dépouillement des données.

La recherche des conditions optimales d'excitation et de transfert de cohérences ont permis de montrer que l'utilisation de champs radiofréquences intenses apporte un gain important au niveau de la sensibilité. Cela permet de réduire de manière significative le temps d'acquisition des signaux ainsi que la durée de l'expérience. En pratique, les durées optimales des impulsions fournissent plus un guide de réglage de la séquence et un ajustement sur chaque échantillon garantit l'obtention des conditions optimales.

La méthode MQMAS est non-quantitative compte tenu de la forte dépendance de l'efficacité globale de la séquence en fonction du rapport ω_q/ω_{rf} . Elle peut être en revanche corrigée pendant le dépouillement par recouplement avec les spectres MAS ou à l'aide de profils d'efficacité précalculés avec les conditions expérimentales utilisées. Le spectre MQMAS permet l'identification des différents sites que l'on peut ensuite quantifier à partir, soit du spectre MAS, soit du profil d'excitation ou finalement, soit par une simulation complète du spectre de chaque site, que l'on ajuste ensuite.

La refocalisation des différentes interactions telles que les couplages dipolaires hétéro-nucléaires, permet aussi d'obtenir par extraction des spectres mieux résolus que les projections ou observés en acquisition directe. C'est pourquoi nous avons aussi proposé une variante dans les procédures de traitements permettant de bénéficier de cet aspect aussi sur les spectres multiquanta.

Les exemples que nous avons présentés, dont certains sont joints en annexe, ont permis de mettre en évidence tous ces aspects. Globalement, la spectroscopie MQMAS a permis de répondre aux besoins de méthodes pour l'analyse structurale de matériaux en utilisant des noyaux quadrupolaires comme sonde. Toutefois sur les matériaux amorphes tels les verres, l'étude préliminaire que nous avons présenté a montré les difficultés liées à l'obtention d'informations quantitatives sur les distributions.

L'arrivée de sondes commerciales spécialement dédiées délivrant des champs radiofréquences approximativement deux fois plus intenses que les sondes standards devrait

étendre le champ d'application de la spectroscopie MQMAS. Notamment, l'analyse du transfert adiabatique que nous avons présentée a permis de montrer que la dépendance critique pouvait être fortement réduite par l'utilisation de telles sondes. Cela ouvre tout un champ d'application pour les séquences à base de transfert adiabatique.

Les développements de la spectroscopie MQMAS laissent présager l'apparition de nouvelles méthodes permettant, par combinaison, de réintroduire les interactions dipolaires. Après l'identification des différentes espèces chimiques, la détermination des connectivités est une source d'informations structurales essentielle.

Approches Théoriques.

Par une analyse détaillée du théorème de Floquet, nous avons pu obtenir un nouveau formalisme pour la réalisation de simulations en rotation à l'angle magique. Nous avons montré ses améliorations sur les méthodes existantes et notamment l'approche par l'espace de Floquet, mal adaptée au traitement des noyaux quadrupolaires.

C'est sur la base de ces méthodes que nous avons pu mener la plupart des études théoriques et numériques sur le transfert adiabatique.

L'extension de cette approche à la description de l'expérience MQMAS a permis de rendre compte de l'apparition de bandes de rotations dues aux effets de recouplages entre la séquence d'impulsion et la rotation de l'échantillon. Nous avons dégagé de nos calculs une méthode générale et efficace de simulation de spectres à deux dimensions permettant de reproduire les résultats expérimentaux avec un très bon accord.

Sur la base de ce programme, nous avons pu traiter un exemple d'interaction multiples et extraire des données, l'ensemble des paramètres des deux interactions, ainsi que l'orientation relative des deux tenseurs.

Ce programme de simulation nous a permis aussi de construire un algorithme d'inversion des spectres MQMAS de matériaux amorphes. Les premiers résultats théoriques et expérimentaux ont cependant mis en évidence les difficultés liées à l'extraction d'une information sur la distribution de l'interaction quadrupolaire.

Ordre dipolaire en rotation.

Sur les basses vitesses de rotation, nous avons proposé une nouvelle approche théorique généralisant la technique des projecteurs pour la considération d'observables dépendant du temps. Nous avons obtenu des résultats en accord avec d'autres théories mais de manière plus systématique. Notamment, la correction non-adiabatique, induisant la saturation, apparaît d'elle-même au cours des calculs.

Le principal résultat concerne l'étude à haute vitesse de rotation. Nous avons montré expérimentalement et théoriquement, qu'il était possible de créer et d'observer un ordre pseudo-dipolaire relevant d'une interaction dipolaire résiduelle à trois spins. La variation du taux de saturation en fonction de la vitesse de rotation a permis de valider nos résultats théoriques. Cette ordre pseudo-dipolaire peut être intéressant pour la réalisation d'expérience de polarisation croisée à grande vitesse de rotation.

L'utilisation de mouvements plus complexes (double rotation) ou la combinaison avec une deuxième source de saturation comme un petit champ radiofréquence devrait permettre de confronter cette approche théorique à des situations plus complexes et d'y confronter nos approches théoriques.

Bibliographie

- [1] A. Llor et J. Virlet, Chem. Phys. Lett **152**, 248 (1988).
- [2] K. T. Mueller *et al.*, J. Magn. Reson. **86**, 470 (1990).
- [3] A. Samoson, E. Lippmaa, et A. Pines, Mol. Phys. **165**, 1013 (1988).
- [4] A. Samoson et E. Lippmaa, J. Magn. Reson. **84**, 410 (1989).
- [5] L. Frydman et J. S. Harwood, J. Am. Chem. Soc. **117**, 5367 (1995).
- [6] J. H. Shirley, Pys. Rev. B **138**, 1979 (1965).
- [7] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Science Puclication, Clarendon Press Oxford, 1961).
- [8] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (3ème Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [9] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, et A. Wokaum, *Principles of Nuclear Magnetism Resonance in one and two dimensions* (Oxford Science Puclication, Clarendon Press Oxford, 1987).
- [10] M. Goldman, *Quantum Description of High Resolution NMR in Liquids* (Oxford Science Puclication, Clarendon Press Oxford, 1988).
- [11] A. Abragam et M. Goldman, *Nuclear Magnetism : Order and Disorder* (Oxford Science Puclication, Clarendon Press Oxford, 1982).
- [12] A. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, N.J., 1957).
- [13] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique : mécanique quantique, Tome 3* (3ème Ed., Editions MIR, Moscou, 1988), p. chapitre II.
- [14] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique : mécanique quantique, Tome 3* (3ème Ed., Editions MIR, Moscou, 1988).
- [15] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Science Puclication, Clarendon Press Oxford, chapitre II, pages 24-27, 1961).
- [16] S. Vega et A. Pines, J. Chem. Phys. **66**, 5624 (1977).
- [17] A. Wokaun et R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **67**, 1752 (1977).
- [18] S. Vega, J. Chem. Phys. **68**, 5518 (1977).
- [19] M. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York, 1957).
- [20] G. J. Bowden et W. D. Hutchison, J. Magn. Reson. **67**, 403 (1986).
- [21] G. J. Bowden, W. D. Hutchison, et J. Khachan, J. Magn. Reson. **67**, 415 (1986).
- [22] B. C. Sanctuary, T. K. Halstead, et P. A. Osment, Mol. Phys. **49**, 753 (1983).
- [23] H. A. Buckmaster, Can. J. **40**, 1670 (1962).
- [24] H. A. Buckmaster, R. Chatterjee, et Y. H. Shing, Phys. Status Solidi **13**, 9 (1972).

- [25] S. A. Smith, W. E. Palke, et J. T. Gerig, J. Magn. Reson. A **106**, 57 (1994).
- [26] R. S. Dumont, S. Jain, et A. Bain, J. Chem. Phys. **106**, 5928 (1997).
- [27] A. D. Buckingham et S. M. Malm, Mol. Phys. **22**, 1127 (1971).
- [28] J. B. Robert et L. Wiesenfeld, Phys. Rep. **86**, 363 (1982).
- [29] F. A. Anet, D. O'Leavy, C. G. Wade, et R. D. Johnson, Chem. Phys. Lett. **171**, 401 (1990).
- [30] M. T. Chenon, C. Coupry, et L. Werbelow, J. Phys. Chem. **96**, 561 (1992).
- [31] J. Kowalewski et L. Werbelow, J. Magn. Reson. **128**, 144 (1997).
- [32] J. H. Smith, E. M. Purcell, et N. F. Ramsey, Phys. Rev. **108**, 120 (1957).
- [33] H. W. Spiess, dans *NMR Basic Principles and Progress*, edited by P. Diehl, E. Fluck, et E. Kosfeld (Springer-Verlag, Berlin, 1978), Vol. 15.
- [34] W. Magnus, Commun. Pure Appl. Math. **7**, 649 (1954).
- [35] M. Goldman *et al.*, J. Chem. Phys. **97**, 8947 (1992).
- [36] R. K. Harris et A. C. Olivieri, Progr. NMR Spectrosc. **24**, 435 (1992).
- [37] N. A. Davies, R. K. Harris, et A. C. Olivieri, Mol. Phys. **87**, 669 (1996).
- [38] S. Ding et C. A. McDowell, J. Chem. Phys. **107**, 7762 (1997).
- [39] F. J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 486 (1949).
- [40] R. Feynman., *Quantum Electrodynamics* (Benjamin, New York, 1961).
- [41] F. Fer, Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg. **44**, 818 (1958).
- [42] B. N. Potorov et E. B. Fel'dman, Sov. Phys. JETP **52**, 1116 (1980).
- [43] L. L. Buishvili, E. B. Volzhan, et M. G. Menabde, Teor. Mat. Fiz. **46**, 251 (1981).
- [44] L. L. Buishvili, M. E. Gumberidze, M. G. Menabde, et O. V. Sumenko, Teor. Mat. Fiz. **64**, 473 (1985).
- [45] I. I. Rabi, Phys. Rev. **51**, 652 (1937).
- [46] F. Bloch et A. Siegert, Phys. Rev. **57**, 522 (1940).
- [47] K. Nakita, J. I. Umeda, et H. Kusumoto, J. Chem. Phys. **44**, 2719 (1966).
- [48] J. F. Baugher, P. C. Taylor, T. Oja, et P. J. Bray, J. Chem. Phys. **11**, 4914 (1969).
- [49] E. R. Andrew, R. G. Eades, et A. Bradbury, Nature **182**, 1802 (1959).
- [50] I. J. Lowe, Phys. Rev. Lett. **2**, 285 (1959).
- [51] M. Maricq et J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **70**, 3300 (1979).
- [52] J. Herzfeld et A. E. Berger, J. Chem. Phys. **73**, 6021 (1980).
- [53] A. Samoson, E. Kundla, et E. Lippmaa, Chem. Phys. Lett. **8**, 229 (1981).
- [54] S. Ganapathy, S. Schramm, et E. Oldfield, J. Chem. Phys. **77**, 4360 (1982).
- [55] F. Lefebvre, J. P. Amoureux, C. Fernandez, et E. G. Derouane, J. Chem. Phys. **86**, 6070 (1987).
- [56] S. Ganapathy, J. Shore, et E. Oldfield, Chem. Phys. Lett. **169**, 301 (1990).
- [57] L. Frydman *et al.*, J. Chem. Phys. **97**, 4800 (1992).
- [58] Y. K. Lee *et al.*, J. Chem. Phys. **101**, 1852 (1994).
- [59] M. H. Levitt, J. Magn. Reson. **82**, 427 (1989).
- [60] D. Massiot, C. Bessada, J. P. Coutures, et F. Taulelle, J. Magn. Reson. **90**, 231 (1990).

- [61] J. P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, et E. Cochon, *Phys. Status Solidi A* **132**, 461 (1992).
- [62] H. J. Jakobsen, J. Skibsted, H. Bildsoe, et N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **85**, 173 (1993).
- [63] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, et H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **95**, 88 (1991).
- [64] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, et H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 405 (1992).
- [65] C. Fernandez, P. Bodart, et J. P. Amoureux, *Solid State NMR* **3**, 79 (1994).
- [66] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, et H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7351 (1993).
- [67] J. Skibsted, TVosegaard, HBildsoe, et H. J. Jakobsen, *J. Phys. Chem* **100**, 14782 (1996).
- [68] W. T. Dixon, *J. Chem. Phys.* **77**, 1800 (1982).
- [69] A. C. Kolbert, D. P. Raleigh, M. H. Levitt, et R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **90**, 679 (1989).
- [70] O. N. Antzutkin, S. C. Shekar, et M. H. Levitt, *J. Magn. Reson. A* **115**, 7 (1995).
- [71] J. Hong et G. S. Harbison, *J. Magn. Reson. A* **105**, 128 (1993).
- [72] D. Massiot *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 295 (1997).
- [73] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 80 (1950).
- [74] I. Solomon, *Phys. Rev.* **110**, 61 (1958).
- [75] A. C. Kunwar, G. L. Turner, et E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **69**, 124 (1986).
- [76] E. Oldfield *et al.*, *Phys. Rev B* **40**, 6832 (1989).
- [77] D. Massiot *et al.*, *Solid State NMR* **4**, 241 (1995).
- [78] P. P. Man, *J. Chem. Phys.* **106**, 3908 (1997).
- [79] P. P. Man, *Phys. Rev. B* **52**, 9418 (1995).
- [80] Y. Dumazy, J. P. Amoureux, et C. Fernandez, *Mol. Phys.* **90**, 959 (1997).
- [81] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, et N. C. Nielsen, *J. Phys. Chem. A*, 8597 (1997).
- [82] P. J. Grandinetti *et al.*, *J. Magn. Reson. A* **103**, 72 (1993).
- [83] J. T. Cheng, J. C. Edwards, et P. D. Ellis, *J. Phys. Chem.* **94**, 553 (1990).
- [84] W. P. Power, R. E. Wasylshen, S. Mooibroek, et B. A. P. Danchur, *J. Phys. Chem.* **94**, 591 (1990).
- [85] D. R. Eaton, R. J. Buist, et B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **65**, 1332 (1987).
- [86] S. C. Chung, J. C. C. Chan, S. F. Au-Yeung, et X. Xu, *J. Phys. Chem.* **97**, 12685 (1993).
- [87] J. Hirschinger, P. Granger, et J. Rose, *J. Phys. Chem.* **96**, 4815 (1992).
- [88] A. Medek, V. Frydman, et L. Frydman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8959 (1997).
- [89] C. Marichal, J. Y. Kempf, et B. M. J. Hirschinger, *Solid State NMR* **8**, 33 (1997).
- [90] H. W. Spiess, H. Haas, et H. Hartmann, *J. Chem. Phys.* **50**, 3057 (1969).
- [91] J. A. J. Lourens et E. C. Reynhardt, *Phys. Stat. sol. A* **11**, 739 (1972).
- [92] J. A. J. Lourens et E. C. Reynhardt, *Phys. Stat. sol. A* **12**, 215 (1972).

- [93] E. C. Reynhardt, J. Phys. C : Solid State Phys. **7**, 4135 (1974).
- [94] T. Vosegard, I. P. Byriel, et H. J. Jakobsen, J. Phys. Chem. B **101**, 8955 (1997).
- [95] S. Kroeker, K. Eichele, R. E. Wasylshen, et J. F. Britten, J. Phys. Chem. B **101**, 3727 (1997).
- [96] P. P. Man *et al.*, Solid State NMR **5**, 181 (1996).
- [97] G. J. Bowden et W. D. Hutchison, J. Magn. Reson. **67**, 403 (1986).
- [98] G. J. Bowden, W. D. Hutchison, et J. Khachan, J. Magn. Reson. **67**, 415 (1986).
- [99] U. Haerbelen, *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging* (Academic Press, New York, 1976).
- [100] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids* (2ème Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [101] U. Haeberlen et J. S. Waugh, Phys. Rev. **175**, 453 (1968).
- [102] D. P. Burum et W. K. Rhim, J. Chem. Phys. **71**, 944 (1979).
- [103] D. P. Burum, M. Linder, et R. R. Ernst, J. Magn. Reson. **44**, 173 (1979).
- [104] S. Hediger, B. H. Meier, et R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **213**, 627 (1993).
- [105] S. H. B. H. Meier et R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **102**, 4000 (1995).
- [106] A. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, et K. V. Lakshmi, J. Chem. Phys. **103**, 6951 (1995).
- [107] Y. K. Lee *et al.*, Chem. Phys. Lett. **242**, 304 (1995).
- [108] C. A. Fyfe *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 5876 (1992).
- [109] M. Hohwy et N. C. Nielsen, J. Chem. Phys. **106**, 7571 (1997).
- [110] M. Hohwy *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 2686 (1998).
- [111] A. E. Bennett *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 9463 (1998).
- [112] S. Vega et Y. Naor, J. Chem. Phys. **75**, 75 (1981).
- [113] A. Samoson et E. Lippmaa, J. Magn. Reson. **79**, 255 (1988).
- [114] P. P. Man, Mol. Phys. **78**, 307 (1993).
- [115] P. P. Man et P. Tougne, Mol. Phys. **83**, 997 (1994).
- [116] S. Z. Ageev et B. C. Sanctuary, Mol. Phys. **84**, 835 (1995).
- [117] S. Z. Ageev et B. C. Sanctuary, Chem. Phys. Lett. **255**, 71 (1996).
- [118] A. Samoson et E. Lippmaa, Chem. Phys. Lett. **100**, 205 (1983).
- [119] A. Samoson et E. Lippmaa, Phys. Rev. B **28**, 6567 (1983).
- [120] F. M. M. Genrts, A. P. M. Kentgens, et V. S. Veeman, Chem. Phys. Lett. **120**, 206 (1985).
- [121] A. P. M. Kentgens, J. J. M. Lemmens, F. M. M. Genrts, et W. S. Veeman, J. Magn. Reson. **71**, 82 (1987).
- [122] N. C. Nielsen, H. Bildsoe, et H. J. Jakobsen, J. Magn. Reson. **97**, 149 (1992).
- [123] A. P. M. Kentgens, J. Magn. Reson. A **104**, 302 (1993).
- [124] S. Ding et C. A. McDowell, J. Magn. Reson. A **112**, 36 (1995).
- [125] N. C. Nielsen, H. Bildsoe, et H. J. Jakobsen, Chem. Phys. Lett. **191**, 205 (1992).
- [126] J. P. Amoureux, C. Fernandez, et L. Frydman, Chem. Phys. Lett. **259**, 347 (1996).
- [127] J. P. Amoureux et C. Fernandez, Solid State NMR **10**, 211 (1998).

- [128] A. J. Vega, J. Magn. Reson. **96**, 50 (1992).
- [129] A. J. Vega, Solid State NMR **1**, 17 (1992).
- [130] S. Hayash, Solid State NMR **3**, 93 (1994).
- [131] W. Sun, J. T. Stephen, L. D. Potter, et Y. Wu, J. Magn. Reson. A **116**, 181 (1995).
- [132] P. P. Man, Mol. Phys. **69**, 337 (1990).
- [133] P. P. Man, Chem. Phys. Lett. **168**, 227 (1990).
- [134] P. P. Man, Mol. Phys. **72**, 321 (1991).
- [135] P. P. Man, Solid State NMR, **2**, 165 (1993).
- [136] P. Kempgens, J. Hirschinger, P. Granger, et J. Rose, Solid State NMR **10**, 95 (1997).
- [137] P. P. Man, J. Magn. Reson. A **114**, 59 (1995).
- [138] P. P. Man, Mol. Phys. **78**, 200 (1993).
- [139] P. P. Man, J. Magn. Reson. **67**, 78 (1986).
- [140] P. P. Man, J. Magn. Reson. **77**, 148 (1988).
- [141] R. Tycko et S. J. Opella, J. Chem. Phys. **86**, 1761 (1987).
- [142] D. Massiot *et al.*, Solid State NMR **6**, 73 (1996).
- [143] S. Ding et C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett. **270**, 81 (1997).
- [144] L. Marinelli, A. Medek, et L. Frydman, J. Magn. Reson. **132**, 88 (1998).
- [145] Y. Wu, B. Q. Sun, et A. Pines, J. Magn. Reson. **89**, 297 (1990).
- [146] K. T. Mueller, E. W. Wooten, et A. Pines, J. Magn. Reson. **92**, 620 (1991).
- [147] P. Grandinetti, dans *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, edited by D. Grant et R. K. Harris (John Wiley & Sons, ADDRESS, 1996).
- [148] D. Kuwahara et T. Nakai, Chem. Phys. Lett. **260**, 249 (1996).
- [149] R. E. Youngman et J. W. Zwanziger, J. Non-Cryst. Solids **159**, 1 (1993).
- [150] R. E. Youngman et J. W. Zwanziger, J. Phys. Chem. **100**, 16720 (1996).
- [151] R. E. Youngman et J. W. Zwanziger, J. Non-Cryst. Solids **168**, 293 (1994).
- [152] K. T. Mueller, J. H. Baltisberger, E. W. Wooten, et A. Pines, J. Phys. Chem. **96**, 7001 (1992).
- [153] B. F. Chmelka *et al.*, Nature **339**, 42 (1989).
- [154] A. Medek, J. S. Harwood, et LucioFrydman, J. Am. Chem. Soc. **117**, 12779 (1995).
- [155] C. Fernandez et J. P. Amoureux, Chem. Phys. Lett. **242**, 449 (1995).
- [156] D. Massiot, J. Magn. Reson. A **122**, 240 (1996).
- [157] G. Wu, D. Rovnyak, B. Sun, et R. G. Griffin, Chem Phys. Lett. **249**, 210 (1995).
- [158] J. V. Hanna, M. E. Smith, et H. J. Whitfield, J. Am. Chem. Soc. **118**, 5772 (1996).
- [159] J. H. Baltisberger *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 7209 (1996).
- [160] G. Wu, D. Rovnyak, et R. G. Griffin, J. Am. Chem. Soc. **118**, 9326 (1996).
- [161] J. P. Amoureux, C. Fernandez, et S. Steuernagel, J. Magn. Reson. A **123**, 116 (1996).
- [162] R. E. Youngman, U. Werner-Zwanziger, et J. W. Zwanziger, Z. Naturforsch. A **51**, 321 (1996).
- [163] C. Fernandez et J. P. Amoureux, Solid State NMR **5**, 315 (1996).

- [164] J. Rocha, A. P. Esculcas, C. Fernandez, et J. P. Amoureux, *J. Phys. Chem.* **100**, 17889 (1996).
- [165] H. Kraus, R. Prins, et A. P. M. Kentgens, *J. Phys. Chem.* **100**, 16336 (1996).
- [166] S. P. Brown et S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* **128**, 42 (1997).
- [167] M. Hanaya, et R. K. Harris, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6903 (1997).
- [168] S. H. Wang *et al.*, *Solid State NMR* **8**, 1 (1997).
- [169] G. Wu, D. Rovnyak, P. C. Huang, et R. G. Griffin, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 79 (1997).
- [170] M. J. Duer, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 167 (1997).
- [171] G. Wu, S. Kroeker, R. E. Wasylshen, et R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* **124**, 237 (1997).
- [172] M. J. Duer et C. Stourton, *J. Magn. Reson.* **124**, 189 (1997).
- [173] L. Marinelli et L. Frydman, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 188 (1997).
- [174] S. P. Brown et S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* **124**, 279 (1997).
- [175] S. H. Wang, S. M. DePaul, et L. M. Bull, *J. Magn. Reson.* **125**, 364 (1997).
- [176] M. Hanaya et R. K. Harris, *Solid State NMR* **8**, 147 (1997).
- [177] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, et A. Wokaum, dans *Principles of Nuclear Magnetism Resonance in one and two dimensions* (Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, chapitre VI, 1987).
- [178] D. I. Hoult, *Prog. NMR Spectrosc.* **12**, 41 (1958).
- [179] G. Drobný *et al.*, *Symp. Faraday Soc.* **13**, 93 (1980).
- [180] D. J. States, R. A. Haberkorn, et D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **48**, 286 (1982).
- [181] M. Pruski, D. P. Lang, C. Fernandez, et J. P. Amoureux, *Solid State NMR* **7**, 327 (1997).
- [182] C. Fernandez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6858 (1997).
- [183] S. E. Ashbrook, S. P. Brown, et S. Wimperis, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 509 (1998).
- [184] C. Fernandez, D. P. Lang, J. P. Amoureux, et M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2672 (1998).
- [185] S. Ding et C. A. McDowell, *J. Magn. Reson. A* **144**, 80 (1995).
- [186] G. Floquet, *Ann. Ec. Norm. Sup.* **12**, 47 (1883).
- [187] H. Sambe, *Phys. Rev. A* **7**, 2203 (1973).
- [188] D. Moore, *J. Phys. A* **23**, L665 (1990).
- [189] Y. Zur et S. Vega, *J. Chem. Phys.* **79**, 79 (1983).
- [190] W. Zhu et X. Zhao, *J. Chem. Phys.* **105**, 9536 (1996).
- [191] A. Schmidt et S. Vega, *J. Chem. Phys.* **87**, 6895 (1987).
- [192] A. Kubo et C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **93**, 5462 (1990).
- [193] A. Schmidt et S. Vega, *J. Chem. Phys.* **96**, 2652 (1992).
- [194] T. Nakai et C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **96**, 3452 (1992).
- [195] A. Llor, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 38 (1992).
- [196] Weintraub et S. Vega, *J. Magn. Reson. A* **105**, 245 (1993).
- [197] Z. Luz, R. Poupko, et S. Alexander, *J. Chem. Phys.* **99**, 7544 (1993).

- [198] Weintraub, S. Vega, C. Hoelger, et H. H. Limbach, J. Magn. Reson. A **109**, 14 (1994).
- [199] D. Marks et S. Vega, J. Magn. Reson. A **118**, 157 (1995).
- [200] S. Hediger, P. Signer, M. Tomaselli, et R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **125**, 181 (1995).
- [201] D. Abramovich, S. Vega, J. Quant, et J. J. Glaser, J. Magn. Reson. A **115**, 222 (1995).
- [202] T. O. Levante, M. Baldus, B. H. Meier, et R. R. Ernst, Mol. Phys. **86**, 1195 (1995).
- [203] E. Kundla et E. Lippmaa, J. Chem. Phys. **102**, 1568 (1995).
- [204] T. Nakai et C. A. McDowell, Mol. Phys. **88**, 1263 (1996).
- [205] D. M. Gregory, M. A. Mehta, J. C. Shiel, et G. P. Grobny, J. Chem. Phys. **107**, 28 (1997).
- [206] C. Filip, X. Filip, D. E. Demco, et S. Hafner, Mol. Phys. **92**, 757 (1997).
- [207] S. Hediger, B. H. Meier, et R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **102**, 4000 (1997).
- [208] T. S. Ho, S. I. CHU, et J. V. Tietz, Chem. Phys. Lett. **96**, 464 (1983).
- [209] T. S. Ho et S. I. CHU, Chem. Phys. Lett. **122**, 327 (1985).
- [210] T. S. Ho, K. Wang, et S. I. Chu, Phys. Rev. A **33**, 1798 (1986).
- [211] K. Wang et S. I. Chu, J. Chem. Phys. **86**, 3225 (1987).
- [212] S. I. Chu, Adv. Chem. Phys. **73**, 739 (1989).
- [213] S. I. Chu, Radiat. Effects Defects Solids **122-123**, 57 (1991).
- [214] M. Eden, Y. K. Lee, et M. H. Levitt, J. Magn. Reson. A **120**, 56 (1996).
- [215] L. L. Buishvili, G. V. Kobakhidze, et M. G. Menabde, Sov. Phys. JETP **57**, 80 (1983).
- [216] D. Marks, N. Zumbulyadis, et S. Vega, J. Magn. Reson. A **122**, 16 (1996).
- [217] M. Goldman, J. Magn. Reson. A **102**, 173 (1993).
- [218] J. H. VanVleck, Phys. Rev. **33**, 467 (1929).
- [219] P. K. Aravind et J. O. Hirschfelder, J. Phys. Chem. **88**, 4788 (1984).
- [220] T. S. Ho et S. I. Chu, Phys. Rev. A **31**, 659 (1985).
- [221] P. Hängi, dans *Quantum Transport and Dissipation*, edited by D. Grant et R. K. Harris (John Wiley & Sons, New York, 1998).
- [222] M. Bak et N. C. Nielsen, J. Magn. Reson. **125**, 132 (1997).
- [223] D. W. Alderman, M. S. Solum, et D. M. Grant, Methods for analyzing spectroscopic line shapes. NMR *sol*i, patterns (owde).
- [224] C. A. Fyfe, K. T. Mueller, H. Grondy, et K. C. Wong-Moon, J. Phys. Chem. **97**, 13484 (1993).
- [225] C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, H. Grondy, et K. T. Mueller, J. Phys. Chem. **98**, 2139 (1994).
- [226] C. A. Fyfe *et al.*, J. Phys. Chem. **99**, 8707 (1995).
- [227] S. M. DePaul *et al.*, J. Phys. Chem. B **101**, 3240 (1997).
- [228] T. Gullion, J. Magn. Reson. **117**, 326 (1995).
- [229] T. Gullion, Chem. Phys. Lett. **246**, 325 (1995).

- [230] J. P. Amoureux, M. Pruski, D. P. Lang, et C. Fernandez, J. Magn. Reson. **131**, 170 (1998).
- [231] J. Gottwald, D. E. Demco, R. Graf, et H. W. Spiess, Chem. Phys. Lett. **243**, 314 (1995).
- [232] R. Graf *et al.*, J. Chem. Phys. **106**, 885 (1997).
- [233] J. W. Zwanziger, Solid State NMR **3**, 219 (1994).
- [234] D. Porter et D. G. Stirling, *Integral Equations* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [235] J. Kondo, *Integral Equations* (Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, 1991).
- [236] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, et W. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [237] G. Miller, dans *Numerical Solutions of Integral Equations*, edited by L.M.Delves et J. Walsch (Oxford University Press, Oxford, 1974).
- [238] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (Oxford Science Publication, Clarendon Press Oxford, 1971).
- [239] J. Jeener et P. Broekaert, Phys. Rev. **157**, 232 (1967).
- [240] L. Quiroga et J. Virlet, J. Chem. Phys. **81**, 4774 (1984).
- [241] L. Quiroga, J. Virlet, et M. Goldman, J. Magn. Reson. **54**, 161 (1983).
- [242] L. Quiroga, J. Virlet, et M. Goldman, J. Magn. Reson. **51**, 540 (1983).
- [243] J. F. J. M. Pourquie et R. A. Wind, Phys. Lett. **55A**, 347 (1976).
- [244] A. N. Garroway, J. Magn. Reson. **34**, 283 (1979).
- [245] J. Jeener, J. Bell, et P. Broekaert, Adv. Magn. Reson. **14**, 95 (1990).
- [246] B. Provotrov et E. Fel'dman, Sov. Phys. JETP **92**, 1376 (1987).
- [247] Y. Abov, M. Bulgarov, et A. Gul'ko, Pis'ma ZhETF **35**, 34 (1984).
- [248] F. Dzheparov et S. Stepanov, Sov. Phys. JETP, submitted.
- [249] Y. Abov, M. Bulgarov, et A. Gul'ko, Tzv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. **47**, 2299 (1983).
- [250] D. A. McArthur, E. L. Hahn, et R. E. Walstedt, Phys. Rev. B **188**, 609 (1969).
- [251] V. E. Zobov et A. A. Lundin, JETP Lett. **43**, 536 (1986).
- [252] A. A. Lundin, A. V. Makarenko, et V. E. Zobov, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 10131 (1990).
- [253] A. A. Lundin et V. A. Zobov, Sov. Phys. JETP **76**, 526 (1993).
- [254] Y. A. A. Gul'ko et F. Dsheparov, Part. Nucl. **26**, 692 (1995).

Annexe A

Développement perturbatif par transformation de Van Vleck.

Nous présentons dans cet annexe la méthode de calcul général du développement perturbatif, basé sur la transformation de Van Vleck, d'un Hamiltonien de la forme

$$H = \omega_l I_Z + \omega \sum_m H_m = \omega_l I_Z + H_0 + \omega \overbrace{\sum_{m \neq 0} H_m}^{H''} \quad (\text{A.1})$$

$$[I_Z, H_m] = m H_m \quad (\text{A.2})$$

avec le paramètre de développement $\epsilon = \omega/\omega_l \ll 1$. Ce calcul est présenté car il présente beaucoup de similarités avec les transformations canoniques pour les problèmes périodiques que nous présentons dans le chapitre 10.

Le principe de la méthode est de rechercher une transformation unitaire $U = \exp(iS)$ qui diagonalise l'Hamiltonien H jusqu'à un ordre ϵ^n désiré. Nous nous limitons ici aux termes du second ordre, les calculs devenant assez rapidement complexes. En considérant le développement perturbatif de l'opérateur S

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} + \dots, \quad (\text{A.3})$$

l'opérateur unitaire U est alors

$$\exp(iS) = 1 + iS^{(1)} + iS^{(2)} - \frac{1}{2}(S^{(1)})^2 + \dots \quad (\text{A.4})$$

On applique ensuite l'identité

$$\exp(ixA)B\exp(-ixA) = B + ix[B, A] - \frac{x^2}{2}[B, [B, A]] + \dots \quad (\text{A.5})$$

qui, dans le cas que nous considérons, fournit

$$\exp(iS)H\exp(-iS) = H + i[S, H] - \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \dots \quad (\text{A.6})$$

En ne conservant alors que les termes jusqu'au second ordre, on a

$$\begin{aligned} \exp(iS)H\exp(-iS) &= \omega_l I_Z + H_0 + H'' + i\omega_l [S^{(1)}, I_Z] + i[S^{(1)}, H_0] \\ &+ i[S^{(1)}, H''] + i\omega_l [S^{(2)}, I_Z] - \frac{\omega_l}{2}[S^{(1)}, [S^{(1)}, I_Z]] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

En choisissant l'opérateur $S^{(1)}$ tel que

$$H'' + i\omega_l [S^{(1)}, I_Z] = 0, \quad (\text{A.8})$$

on élimine le terme non séculaire de premier ordre H'' . En utilisant la propriété (A.2), une solution de l'équation opératorielle (A.8) est

$$S^{(1)} = -i \sum_{m \neq 0} \frac{H_m}{m\omega_l}. \quad (\text{A.9})$$

Le terme du second ordre devient alors, en séparant les parties séculaires et non séculaires,

$$\begin{aligned} & \sum_{m>0} \frac{1}{m\omega_l} [H_m, H_{-m}] + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0, m \neq n} \frac{1}{m\omega_l} [H_m, H_n] \\ & + \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_l} [H_m, H_0] + i\omega_l [S^{(2)}, I_Z] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

L'opérateur $S^{(2)}$ est donc défini par la relation

$$\begin{aligned} i\omega_l [S^{(2)}, I_Z] &= -\frac{1}{2} \sum_{m \neq 0, m \neq n} \frac{1}{\omega_l} [H_m, H_n] \\ &- \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_l} [H_m, H_0] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

A l'aide de la propriété générale de la relation de commutation

$$[A, [B, C]] = [A, [B, C]] + [B, [C, A]] \quad (\text{A.12})$$

on montre la relation

$$[I_Z, [H_m, H_n]] = (m+n) [H_m, H_n]. \quad (\text{A.13})$$

On peut identifier l'opérateur $S^{(2)}$

$$iS^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq 0, m \neq n} \frac{1}{m(m-n)\omega_l^2} [H_m, H_{-n}] - \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m^2\omega_l^2} [H_m, H_0] \quad (\text{A.14})$$

C'est un terme du troisième ordre que l'on négligera par la suite. En outre, en RMN, la sensibilité est beaucoup plus grande sur les fréquences des signaux mesurés que sur leur amplitude. Il est justifié de considérer un développement jusqu'au second ordre sur les valeurs de H , c'est à dire les fréquences des signaux de précession libre, mais de ne prendre que le terme d'ordre 0 sur les observables. C'est à dire que l'on ne prend pas en compte les effets de la transformation des observables par $\exp(S^{(1)})$ [35]. En pratique, pour les signaux de précession libre, l'aimantation est toujours associée à l'opérateur I_+ . Les termes d'ordre supérieur conduisent à la spectroscopie *overtone* [141].

Nous avons donc l'expression de l'Hamiltonien tronqué au second ordre

$$H = \omega_l I_Z + H_0 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_l} [H_m, H_{-m}] \quad (\text{A.15})$$

Annexe B

Méthode des transformations canoniques.

On considère un Hamiltonien $H(t)$ périodique défini par

$$H(t) = H_0 + \underbrace{\sum_{m \neq 0} H_m e^{im\omega_r t}}_{H''} \quad (\text{B.1})$$

où la modulation ω_r est plus grande que la grandeur typique des interactions H_m ($\omega_r \gg \langle H_m \rangle$). On utilise les résultats du chapitre 2 sur le changement de représentation par une transformation unitaire définie par l'opérateur $U = \exp(iS(t))$. L'Hamiltonien effectif $H_{eff}(t)$ dans la nouvelle représentation est

$$H_{eff}(t) = \tilde{H}(t) - iU \left(\frac{d}{dt} U^+ \right) \quad (\text{B.2})$$

où $\tilde{H}(t) = U(t) H(t) U^+(t)$. Pour des raisons qui seront plus claires à la suite et par souci de symétrie, nous allons modifier la relation (B.2). En dérivant par rapport au temps la relation $U U^+ = \text{Id}$, on obtient

$$U \left(\frac{d}{dt} U^+ \right) = - \left(\frac{d}{dt} U \right) U^+. \quad (\text{B.3})$$

L'Hamiltonien effectif peut alors s'écrire sous la forme que nous utilisons dorénavant

$$H_{eff}(t) = \tilde{H}(t) - \frac{i}{2} U \left(\frac{d}{dt} U^+ \right) + \frac{i}{2} \left(\frac{d}{dt} U \right) U^+. \quad (\text{B.4})$$

Pour poursuivre le calcul, la stratégie est similaire à celle de la méthode de Van Vleck, c'est à dire chercher à éliminer ordre par ordre les termes dépendant du temps pour construire l'Hamiltonien effectif statique \bar{H} .

On considère le développement perturbatif au premier ordre de $U(t)$

$$U(t) \approx 1 + iS(t) \quad U^+(t) \approx 1 - iS(t) \quad (\text{B.5})$$

qui, inséré dans l'expression (B.4), conduit à l'approximation

$$\begin{aligned} H_{eff}(t) &\approx H_0 + H'' + i[S(t), H_0] + i[S(t), H''] \\ &- \frac{1}{2} (1 + iS(t)) \left(\frac{d}{dt} S(t) \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dt} S(t) \right) (1 - iS(t)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\approx H_0 + H'' + i [S(t), H_0] + i [S(t), H''] \\
&- \left(\frac{d}{dt} S(t) \right) - \frac{i}{2} \left[S(t), \frac{d}{dt} S(t) \right].
\end{aligned} \tag{B.6}$$

Le terme du premier ordre à éliminer est H'' , ce qui donne la condition

$$H'' = \frac{d}{dt} S(t) \tag{B.7}$$

dont la solution est

$$S(t) = -i \sum_{m \neq 0} \frac{H_m}{m\omega_r} e^{im\omega_r t}. \tag{B.8}$$

Les termes résiduels peuvent être alors calculés

$$\begin{aligned}
&i [S(t), H_0] + i [S(t), H''] - \frac{i}{2} \left[S(t), \frac{d}{dt} S(t) \right] \\
&= i [S(t), H_0] + i [S(t), H''] - \frac{i}{2} [S(t), H''] \\
&= i [S(t), H_0] + \frac{i}{2} [S(t), H''] \\
&= \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_0] e^{im\omega_r t} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0, n \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_n] e^{i(m+n)\omega_r t}.
\end{aligned} \tag{B.9}$$

La partie indépendante du temps donne la correction au second ordre à l'Hamiltonien effectif

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-m}]. \tag{B.10}$$

et les autres termes peuvent être rassemblés sous la forme

$$\sum_{m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_0] e^{im\omega_r t} + \frac{1}{2} \sum_{0 \neq n \neq m \neq 0} \frac{1}{m\omega_r} [H_m, H_{-n}] e^{i(m-n)\omega_r t}. \tag{B.11}$$

Les termes d'ordre supérieurs peuvent être trouvés dans la référence [43].

Annexe C

Ordre dipolaire en rotation : Détail des calculs

Pour la clarté des calculs dans cette annexe, nous avons choisi de noter l'opérateur densité ρ sous la forme $|\rho\rangle$. Ce choix n'a pas été fait dans le chapitre 10 pour ne pas alourdir les formules.

C.1 Propriétés des opérateurs de projection dépendant du temps.

Les propriétés des opérateurs dépendant du temps sont résumés dans cet appendice.

$$\pi(t) + \bar{\pi}(t) = \text{Id} \iff \dot{\pi}(t) + \dot{\bar{\pi}}(t) = 0 \quad (\text{C.1})$$

$$\pi(t)\bar{\pi}(t) = 0 \iff \dot{\pi}(t)\bar{\pi}(t) + \pi(t)\dot{\bar{\pi}}(t) = 0 \quad (\text{C.2})$$

$$\bar{\pi}(t)\pi(t) = 0 \iff \dot{\bar{\pi}}(t)\pi(t) + \bar{\pi}(t)\dot{\pi}(t) = 0 \quad (\text{C.3})$$

A partir de relation précédentes, on obtient les produits à deux termes

$$\dot{\bar{\pi}}(t)\bar{\pi}(t) = -\pi(t)\dot{\bar{\pi}}(t), \quad (\text{C.4})$$

$$\dot{\bar{\pi}}(t)\pi(t) = \pi(t)\dot{\pi}(t), \quad (\text{C.5})$$

$$\dot{\pi}(t)\bar{\pi}(t) = \pi(t)\dot{\pi}(t), \quad (\text{C.6})$$

$$\dot{\pi}(t)\pi(t) = \bar{\pi}(t)\dot{\pi}(t), \quad (\text{C.7})$$

$$\dot{\pi}(t)\pi(t) = -\bar{\pi}(t)\dot{\bar{\pi}}(t), \quad (\text{C.8})$$

$$\dot{\bar{\pi}}(t)\pi(t) = \bar{\pi}(t)\dot{\bar{\pi}}(t), \quad (\text{C.9})$$

et les produits à trois termes

$$\bar{\pi}(t)\dot{\bar{\pi}}(t)\bar{\pi}(t) = 0, \quad (\text{C.10})$$

$$\bar{\pi}(t)\dot{\pi}(t)\bar{\pi}(t) = 0, \quad (\text{C.11})$$

$$\pi(t)\dot{\pi}(t)\pi(t) = 0, \quad (\text{C.12})$$

$$\pi(t)\dot{\bar{\pi}}(t)\pi(t) = 0. \quad (\text{C.13})$$

C.2 Equation d'évolution de $\pi|\rho\rangle$.

Cet appendice donne la résolution formelle de l'équation

$$\frac{d}{dt}\pi|\rho\rangle = -\dot{\pi}\pi|\rho\rangle - i(\mathcal{L}_D + i\dot{\pi})\pi|\rho\rangle. \quad (\text{C.14})$$

Dans la représentation d'interaction définie par rapport à l'opérateur $\mathcal{A}(t) = \mathcal{L}_D(t) - i\dot{\pi}(t)$

$$\pi|\rho\rangle = \widehat{T} \exp\left(-i \int_0^t \mathcal{A}(u) du\right) \widetilde{\pi|\rho\rangle} = S(t, 0) \widetilde{\pi|\rho\rangle}, \quad (\text{C.15})$$

l'équation d'évolution de $\widetilde{\pi|\rho\rangle}$ est

$$\frac{d}{dt}\widetilde{\pi|\rho\rangle} = -S(0, t)\dot{\pi}\pi|\rho\rangle. \quad (\text{C.16})$$

Elle peut être intégrée formellement ce qui donne

$$\widetilde{\pi|\rho(t)\rangle} = \widetilde{\pi|\rho(0)\rangle} - \int_0^t S(0, \tau)\dot{\pi}(\tau)\pi(\tau)|\rho(\tau)\rangle d\tau. \quad (\text{C.17})$$

Avec la relation (C.15) et le produit $S(t, \tau) = S(t, 0)S(0, \tau)$, en retournant dans le représentation originale, $\pi|\rho\rangle$ évolue selon la relation

$$\pi|\rho(t)\rangle = S(t, 0)\pi|\rho(0)\rangle - \int_0^t S(t, \tau)\pi(\tau)\pi(\tau)|\rho(\tau)\rangle d\tau. \quad (\text{C.18})$$

Avec le choix généralement fait de l'opérateur de projection tel que $\pi|\rho(0)\rangle = 0$, l'expression (10.40) est obtenue

$$\pi|\rho(t)\rangle = - \int_0^t S(t, \tau)\dot{\pi}(\tau)\pi(\tau)|\rho(\tau)\rangle d\tau. \quad (\text{C.19})$$

C.3 Equation d'évolution de la température dipolaire β_D .

Nous utiliserons dans la suite les relations suivantes

$$\langle \mathcal{H}'_D | \pi = \langle \mathcal{H}'_D |, \quad (\text{C.20})$$

$$\langle \mathcal{H}'_D | \dot{\pi} = \langle \dot{\mathcal{H}}'_D | \pi, \quad (\text{C.21})$$

$$\dot{\pi}|\mathcal{H}'_D\rangle = \pi|\dot{\mathcal{H}}'_D\rangle. \quad (\text{C.22})$$

En utilisant la définition de β_D

$$\beta_D = -\frac{1}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle} \langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle, \quad (\text{C.23})$$

sa dérivation par rapport au temps donne

$$\frac{d\beta_D}{dt} = -\frac{1}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D \pi \rho \rangle - \frac{1}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle} \langle \mathcal{H}'_D \frac{d}{dt}(\pi \rho) \rangle - \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle} \right) \langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle \quad (\text{C.24})$$

Le troisième terme de (C.24) est calculé simplement comme suit

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle} \right) \langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle = -\frac{\langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle}{\langle \mathcal{H}'^2_D \rangle^2} \frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}'^2_D \rangle = +\beta_D \frac{d}{dt} \ln \langle \mathcal{H}'^2_D \rangle. \quad (\text{C.25})$$

Le premier terme de (C.24) donne une contribution similaire en développant l'opérateur π et en se servant de $\langle \mathcal{H}'_D | \pi = \langle \mathcal{H}'_D |$ comme le montre le calcul qui suit

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D \pi \rho \rangle &= \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D \mathcal{H}'_D \rangle \frac{\langle \mathcal{H}'_D \rho \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \\
&= \frac{\langle \dot{\mathcal{H}}'_D \mathcal{H}'_D \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \frac{\langle \mathcal{H}'_D \pi \rho \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \\
&= -\beta_D \frac{\langle \dot{\mathcal{H}}'_D \mathcal{H}'_D \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \\
&= -\frac{\beta_D}{2} \frac{d}{dt} \ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle.
\end{aligned} \tag{C.26}$$

Le calcul du second terme de (C.24) demande des manipulations plus longues. L'insertion de l'équation (C.19) donne

$$\langle \mathcal{H}'_D \frac{d}{dt} (\pi \rho) \rangle = \langle \mathcal{H}'_D \dot{\pi} \pi \rho \rangle - \langle \mathcal{H}'_D \dot{\pi} \int_0^t S(t, \tau) \dot{\pi}(\tau) \pi(\tau) \rho(\tau) d\tau \rangle. \tag{C.27}$$

Avec $\langle \mathcal{H}'_D | \dot{\pi} = \langle \dot{\mathcal{H}}'_D | \bar{\pi}$, le produit $\bar{\pi} \pi = 0$ apparait dans le premier terme qui est donc nul. Le second, quant à lui, devient

$$\langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \dot{\pi}(\tau) \pi(\tau) \rho(\tau) \rangle. \tag{C.28}$$

On utilise ensuite $\pi \dot{\pi} \pi = 0$ pour obtenir la relation

$$\dot{\pi} \pi | \rho \rangle = (\bar{\pi} + \pi) \dot{\pi} \pi | \rho \rangle = \bar{\pi} \dot{\pi} \pi | \rho \rangle. \tag{C.29}$$

Alors, à partir de l'expression de $\dot{\pi}$

$$\dot{\pi} = \frac{|\dot{\mathcal{H}}'_D \rangle \langle \mathcal{H}'_D|}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} + \frac{|\mathcal{H}'_D \rangle \langle \dot{\mathcal{H}}'_D|}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} + |\mathcal{H}'_D \rangle \langle \mathcal{H}'_D| \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} \right) \tag{C.30}$$

et de $\bar{\pi} | \mathcal{H}'_D \rangle = 0$ dans la relation (C.29)

$$\dot{\pi} \pi | \rho \rangle = \bar{\pi} \dot{\pi} \pi | \rho \rangle = \bar{\pi} \frac{|\dot{\mathcal{H}}'_D \rangle \langle \mathcal{H}'_D|}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle} | \rho \rangle \tag{C.31}$$

conduisent à l'expression finale

$$\langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \dot{\pi}(\tau) \pi(\tau) \rho(\tau) \rangle = -\langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \bar{\pi}(\tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle \beta_D(\tau) \tag{C.32}$$

Alors l'équation d'évolution pour β_D est

$$\frac{d}{dt} \beta_D = -\frac{\beta_D}{2} \frac{d}{dt} \ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2 \rangle - \int_0^t M(t, \tau) \beta_D(\tau) d\tau \tag{C.33}$$

où

$$M(t, \tau) = \frac{1}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \bar{\pi}(\tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle \tag{C.34}$$

C.4 Equation pilote de β_S .

Le partie lente de la température de spin $\beta_S(t)$ est définie par

$$\begin{aligned}\beta_S(t) &= \exp \left[\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \frac{d}{d\tau} \ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2(\tau) \rangle \right] \beta_D(t) \\ &= \left[\frac{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(0) \rangle} \right]^{1/2} \beta_D(t)\end{aligned}\quad (\text{C.35})$$

Cette transformation permet de supprimer le terme $d/dt \ln \langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle$ dans l'équation pilote de β_S qui est

$$\frac{d}{dt} \beta_S = - \int_0^t M(t, \tau) \left[\frac{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(0) \rangle} \right]^{1/2} \beta_D(\tau) d\tau \quad (\text{C.36})$$

En factorisant $\beta_S(\tau)$ et introduisant la fonction mémoire

$$\begin{aligned}M_S(t, \tau) &= \left[\frac{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}'_D{}^2(\tau) \rangle} \right]^{1/2} M(t, \tau) \\ &= \left[\langle \mathcal{H}'_D{}^2(t) \rangle \langle \mathcal{H}'_D{}^2(\tau) \rangle \right]^{-1/2} \langle \dot{\mathcal{H}}'_D(t) \bar{\pi}(t) S(t, \tau) \bar{\pi}(\tau) \dot{\mathcal{H}}'_D(\tau) \rangle\end{aligned}\quad (\text{C.37})$$

C.5 Etablissement de l'équation pilote pour le régime des vitesses rapides.

C.5.1 Equation d'évolution de $\pi | \tilde{\rho} \rangle$.

Pour simplifier les notations et éviter les confusions, nous noterons $|\rho\rangle$ à la place de $|\tilde{\rho}\rangle$. Nous partons de l'équation de Liouville

$$i \frac{d}{dt} |\rho\rangle = (\mathcal{L}_s + \mathcal{L}_f) |\rho\rangle \quad (\text{C.38})$$

En introduisant les opérateurs de projections nous obtenons

$$i \frac{d}{dt} |\rho\rangle = (\mathcal{L}_s + \bar{\pi} \mathcal{L}_f) \bar{\pi} |\rho\rangle + \bar{\pi} \mathcal{L}_f |\rho\rangle. \quad (\text{C.39})$$

A l'aide de la représentation

$$\bar{\pi} |\rho\rangle = S(t, 0) \widetilde{\bar{\pi} |\rho\rangle} = \hat{T} \exp \left(-i \int_0^t \mathcal{L}_s + \bar{\pi} \mathcal{L}_f(u) du \right) \widetilde{\bar{\pi} |\rho\rangle}, \quad (\text{C.40})$$

on obtient l'équation simplifiée suivante

$$i \frac{d}{dt} \widetilde{\bar{\pi} |\rho\rangle} = S(0, t) \bar{\pi} \mathcal{L}_f \pi |\rho\rangle. \quad (\text{C.41})$$

Après intégration

$$\widetilde{\bar{\pi} |\rho(t)\rangle} = \widetilde{\bar{\pi} |\rho(0)\rangle} - i \int_0^t S(0, \tau) \bar{\pi} \mathcal{L}_f \pi |\rho(\tau)\rangle d\tau, \quad (\text{C.42})$$

nous aboutissons à l'équation d'évolution de $\bar{\pi} |\rho\rangle$.

$$\bar{\pi}|\rho(t)\rangle = -i \int_0^t S(t, \tau) \bar{\pi} \mathcal{L}_f \pi |\rho(\tau)\rangle d\tau \quad (\text{C.43})$$

En partant de l'équation

$$i \frac{d}{dt} \pi |\rho\rangle = \pi \mathcal{L}_f |\rho\rangle = \pi \mathcal{L}_f \pi |\rho\rangle + \pi \mathcal{L}_f \bar{\pi} |\rho\rangle \quad (\text{C.44})$$

l'insertion de (C.43) conduit à la relation recherchée

$$\frac{d}{dt} \pi |\rho\rangle = -i \pi \mathcal{L}_f \pi |\rho\rangle - \int_0^t \pi \mathcal{L}_f(t) \bar{\pi} S(t, \tau) \bar{\pi} \mathcal{L}_f(\tau) \pi |\rho(\tau)\rangle d\tau \quad (\text{C.45})$$

C.5.2 Equation d'évolution de la température pseudo-dipolaire.

Nous partons de la définition de la température pseudodipolaire

$$\beta_S = - \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \langle H_s \frac{d\pi\rho}{dt} \rangle. \quad (\text{C.46})$$

En dérivant par rapport au temps,

$$\frac{d}{dt} \beta_S = +i \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \langle H_s \pi \mathcal{L}_f \pi \rho \rangle - \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \int_0^t \langle H_s \pi \mathcal{L}_f(t) \bar{\pi} S(t, \tau) \bar{\pi} \mathcal{L}_f(\tau) \pi \rho(\tau) \rangle d\tau \quad (\text{C.47})$$

avec la relation $\mathcal{L}_f I_Z = 0$ (pour montrer que le premier terme est nul) et la propriétés de la trace

$$\text{Tr} \{ A [B, C] \} = \text{Tr} \{ [A, B] C \} \quad (\text{C.48})$$

nous aboutissons à l'équation

$$\frac{d}{dt} \beta_S = - \int_0^t \text{Tr} \{ [H_s, H_f(t)] \bar{\pi} S(t, \tau) \bar{\pi} [H_f(\tau), H_s] \} \beta_S(\tau) d\tau \quad (\text{C.49})$$

En négligeant le terme $\bar{\pi} \mathcal{L}_f$ dans le propagateur $S(t, \tau)$, on obtient

$$\bar{\pi} S(t, \tau) \bar{\pi} \approx \exp(-i \mathcal{L}_s(t - \tau)) \quad (\text{C.50})$$

qui insérée dans (C.49) donne

$$\frac{d}{dt} \beta_S = - \int_0^t \text{Tr} \left\{ [H_s, H_f(t)] \left[e^{-i H_s(t-\tau)} H_f(\tau) e^{+i H_s(t-\tau)}, H_s \right] \right\} \beta_S(\tau) d\tau. \quad (\text{C.51})$$

En utilisant le développement

$$H_f(t) = \sum_m H_{f,m} e^{im\omega_r t} \quad (\text{C.52})$$

(C.51) devient

$$\frac{d}{dt} \beta_S = - \sum_{m,n \neq 0} e^{+i(m-n)\omega_r t} \int_0^t \text{Tr} \{ [H_s, H_{f,m}] [H_{f,-n}(u), H_s] \} \beta_S(t-u) e^{+in\omega_r u} du \quad (\text{C.53})$$

Nous définissons alors la fonction mémoire

$$M_{m,-n}(\tau) = \frac{1}{\langle H_s^2 \rangle} \langle [H_s, H_{f,m}] [H_{f,-n}(\tau), H_s] \rangle \quad (\text{C.54})$$

$$\frac{d}{dt}\beta_S = - \sum_{m,n \neq 0} e^{+i(m-n)\omega_r t} \int_0^t M_{m,-n}(\tau) \beta_S(t-\tau) e^{+im\omega_r \tau} d\tau \quad (\text{C.55})$$

La fonction mémoire est une fonction qui décroît en un temps $\sim 1/\omega_l$ beaucoup plus court que le temps de variation de la température pseudodipolaire β_S . On peut alors faire l'approximation $\beta_S(t-\tau) \approx \beta_S(t)$ dans (C.55). Ensuite, la borne supérieur de l'intégrale peut être étendue à $+\infty$. Nous obtenons alors l'équation pilote

$$\frac{d}{dt}\beta_S = - \sum_{m,n \neq 0} e^{+i(m-n)\omega_r t} \underbrace{\int_0^{+\infty} \text{Tr} \{ [H_s, H_{f,m}] [H_{f,-m}(u), H_s] \} e^{+im\omega_r u} du}_{W_f} \beta_S(t) \quad (\text{C.56})$$

Annexe D

Etude des hydrates alumineux par spectroscopie MQMAS de ^{27}Al .

Publication

Annexe E

**Spectroscopie MQMAS triple
quanta de ^{59}Co ($I = 7/2$) dans
 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ et *trans*
- $\text{Co}[(\text{En}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$**

Publication

Annexe F

Analyse théorique et numérique de l'expérience MQMAS.

Publication

Annexe G

**Techniques efficaces de simulation
en rotation à l'angle magique.
Application aux noyaux
quadrupolaires.**

Publication

Annexe H

Publications.

H.1 Congrès

1. T. CHARPENTIER, *Investigation of the Effect of rotating Excitation in Pure NQR Spectroscopy of Spin 3/2 Nuclei*, Poster, 28th Congress Ampere, 1996, Canterbury, UK.
2. T. CHARPENTIER, *Spectres MQMAS du ^{59}Co ($I=7/2$) dans $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ et $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$* , Communication orale, XV^e Congrès du GERM, 1997, Saint-Pierre d'Oléron, France.
3. T. CHARPENTIER, J. VIRLET, C. FERMON, *Efficient Time Propagation Technique for MAS NMR Simulations*, Poster, 39th Experimental NMR Conference, 1998, Pacific Grove, Californie, USA.

H.2 Articles

1. **T. Charpentier**, G. ZÉRAH AND N. VAST, *Pseudopotentials including semicore states with an application to barium, α -cerium and thorium*, Physical Review B 54, (1996) 1427.
2. **T. Charpentier**, C. FERMON, J. VIRLET, *Efficient Time Propagation Technique for MAS NMR Simulations, Application to Quadrupolar Nuclei*, Journal of Magnetic Resonance 132, (1998) 181.
3. **T. Charpentier**, C. FERMON, J. VIRLET, *Numerical and theoretical analysis of multiple-quantum magic-angle spinning experiments*, Journal of Chemical Physics 109, (1998) 3116.
4. **T. Charpentier**, J. VIRLET, *Triple Quantum MQMAS Spectroscopy of ^{59}Co ($I=7/2$) in $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ and $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en}_2)(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$. Interplay between the quadrupole coupling and anisotropic shielding tensor*, Solid State NMR 12, (1998) 227.
5. P. FAUCON, **T. Charpentier**, D. BERTRANDIE, A. NONAT, J. VIRLET, J.C. PETIT, *Characterization of Aluminates Hydrates of Cement Pastes by ^{27}Al MQMAS NMR*, Inorganic Chemistry 37, (1998) 3726.
6. P. FAUCON, **T. Charpentier**, P. HENOCQ, J.C. PETIT, J. VIRLET, *Interaction of Alkalies (CS^+) with Calcium Silicates Hydrates*, Materials Research Society Proceedings of the 21st International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 1997, Davos.

7. P. FAUCON, J. VIRLET, J.C. PETIT, **T. Charpentier**, J.F. JACQUINOT, F. ADENOT, *Aluminium Incorporation in the Calcium Silicate Hydrates (CSH)*, Journal of the American Chemistry Society, en cours de publication.
8. P. FAUCON, **T. Charpentier**, A. NONAT, J. VIRLET, J.C. PETIT, *Triple Quantum Two Dimensional ^{27}Al Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminium Incorporation in Calcium Silicate Hydrates*, Journal of the American Ceramic Society, en cours de publication.
9. F. ANGELI, P. FAUCON, **T. Charpentier**, J.C. PETIT, J. VIRLET, *Comparative Structural Study and Dissolution of Simplified Glasses : a Radioactive Waste Glass (R7T7) and Basaltic Glass*, Materials Research Society Proceedings of the 21st International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 1997, Davos.
10. F. ANGELI, **T. Charpentier**, P. FAUCON, J.-C. PETIT, *Quantitative Approach of Topological Disorder in Complex Glasses*, soumis à Journal of the American Chemistry Society.