



HAL
open science

Dynamique RMN non linéaire et renversement temporel dans les mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température

Emmanuel Baudin

► **To cite this version:**

Emmanuel Baudin. Dynamique RMN non linéaire et renversement temporel dans les mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . tel-00623612v1

HAL Id: tel-00623612

<https://theses.hal.science/tel-00623612v1>

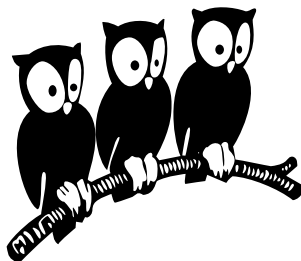
Submitted on 22 Sep 2011 (v1), last revised 7 Feb 2012 (v2)

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.

Département de Physique
École Normale Supérieure

Laboratoire Kastler Brossel



THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité : Physique Quantique

présentée par

Emmanuel BAUDIN

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

**Dynamique RMN non linéaire et renversement temporel
dans les mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température**

Soutenue le 22 09 2010

devant le jury composé de :

| | | |
|------|---------------------------------|--------------------|
| M. | Pierre-Jean NACHER | Directeur de thèse |
| M. | Jean JEENER | Rapporteur |
| M. | Hervé DESVAUX | Rapporteur |
| M. | Daniel ABERGEL | Examineur |
| M. | Antoine GÉDÉON | Examineur |
| Mme. | Geneviève TASTEVIN | Membre invité |
| M. | Michael E. HAYDEN | Membre invité |

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique de l'École Normale Supérieure dans le groupe de recherche "Hélium polarisé, fluides et solides quantiques" au cours des années 2006-2010. Je tiens à remercier mon directeur de thèse Pierre-Jean Nacher pour le temps et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ces quatre années. Ses compétences expérimentales et son enthousiasme ont été une grande source de stimulation. Geneviève Tastevin a probablement eu un rôle tout aussi important dans ce travail apportant un savoir faire et un regard critique très bénéfiques. Je les remercie tout deux vivement pour les nombreux conseils et la formation solide qu'ils m'ont apporté mais aussi pour avoir su apporter une atmosphère chaleureuse à ce groupe de recherche faisant du laboratoire un environnement de travail agréable. Ce travail a été initié en 2005-2006 par Michael Hayden avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant mon stage long de Master 2 et sans qui une bonne partie des résultats présentés ici n'auraient pu voir le jour. Travailler avec lui fut une expérience agréable, enthousiasmante et extrêmement enrichissante. Je remercie enfin Steven Morgan, postdoctorant arrivé dans l'équipe en Septembre 2010 et qui a su prendre la suite de ce travail et y apporter un éclairage différent.

Je remercie tous les membres des services techniques du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour résoudre les problèmes de cryogénie, d'électronique, de verrerie ou de mécanique qui se sont posés.

Je voudrais aussi marquer ici ma reconnaissance à l'égard des autres membres de l'équipe "Hélium polarisé, fluides et solides quantiques" : Philippe Jacquier, Jacques Dupont-Roc et Franck Laloë qui cumulent les qualités de scientifiques remarquables et de compagnons agréables ouverts aux discussions de tout type.

Enfin, je remercie les membres exceptionnels du jury de thèse qui m'ont fait l'honneur d'apporter leurs commentaires, doutes et questions à ce travail et en particulier mes rapporteurs Jean Jeener et Hervé Desvaux qui ont apporté leur sage éclairage à la correction de cette thèse.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Liste des figures | xv |
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 - Résonance magnétique nucléaire non linéaire | 5 |
| 1.1 Introduction à la résonance magnétique nucléaire | 7 |
| 1.1.1 Préambule | 7 |
| 1.1.2 Bref historique | 8 |
| 1.1.3 Modèle classique | 9 |
| 1.1.3.1 Excitation | 10 |
| 1.1.3.2 Relaxation | 12 |
| 1.1.3.3 Détection | 13 |
| 1.1.4 Modèle semi-classique | 13 |
| 1.1.4.1 Excitation | 15 |
| 1.1.4.2 Relaxation | 15 |
| 1.1.4.3 Détection | 15 |
| 1.1.4.4 Equivalence entre les modèles classique et semi-classique | 16 |
| 1.2 Interactions non-linéaires en résonance magnétique nucléaire | 16 |
| 1.2.1 Couplage de l'échantillon au circuit de détection (amortissement cohérent) | 17 |
| 1.2.1.1 Origine physique | 17 |
| 1.2.1.2 Les équations d'évolution de l'aimantation | 17 |
| 1.2.1.3 Résolution pour un petit angle de basculement | 18 |
| 1.2.1.4 Résolution pour un angle quelconque | 19 |
| 1.2.1.5 Chaos déterministe | 20 |
| 1.2.2 Couplage dipolaire | 21 |
| 1.2.2.1 Origine physique | 21 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 1.2.2.2 | Différences entre le champ dipolaire distant dans un liquide et l'interaction dipôle-dipôle dans un solide | 22 |
| 1.2.2.3 | Pourquoi le champ dipolaire distant est habituellement négligé en RMN des liquides | 23 |
| 1.2.2.4 | Systèmes expérimentaux possédant des effets dipolaires à longue distance notables | 24 |
| 1.2.3 | Les effets du champ dipolaire | 24 |
| 1.2.3.1 | Le champ démagnétisant | 24 |
| 1.2.3.2 | Le regroupement spectral | 25 |
| 1.2.3.3 | L'instabilité dipolaire de la précession | 25 |
| 1.2.3.4 | La turbulence de spin | 26 |
| Chapitre 2 - Dispositif et protocole expérimental | | 29 |
| 2.1 | Préparation de mélanges liquides d' ³ He hyperpolarisé dissous dans l' ⁴ He | 31 |
| 2.1.1 | Pompage optique par échange de métastabilité | 31 |
| 2.1.1.1 | Principe du pompage optique par échange de métastabilité | 31 |
| 2.1.1.2 | Efficacité du pompage optique | 31 |
| 2.1.1.3 | Mesures optiques sur la cellule de pompage optique | 36 |
| 2.1.1.4 | Procédure de nettoyage du volume de pompage optique | 37 |
| 2.1.2 | Panneau d'injection des gaz | 38 |
| 2.1.2.1 | Description générale | 38 |
| 2.1.2.2 | Pompage à vide | 39 |
| 2.1.2.3 | Contrôleurs de débit | 40 |
| 2.1.2.4 | Réservoirs d'hélium 3 et 4 | 42 |
| 2.1.2.5 | Manomètre | 42 |
| 2.1.2.6 | Vannes | 42 |
| 2.1.2.7 | Tubes et connecteurs | 43 |
| 2.1.3 | Double cellule | 43 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1.3.1 | Intérêt de la double cellule pour la préparation des mélanges d ³ He- ⁴ He liquides hyperpolarisés | 43 |
| 2.1.3.2 | La tête chaude : injection et pompage optique | 44 |
| 2.1.3.3 | Réparation de la cellule cassée | 45 |
| 2.1.3.4 | Connexion entre la tête et le pied de la double cellule - capillaire | 46 |
| 2.1.3.5 | Le pied : accumulation du mélange liquide d ³ He- ⁴ He à basse température | 47 |
| 2.1.4 | Cryogénie | 47 |
| 2.1.4.1 | Le vase cryogénique | 48 |
| 2.1.4.2 | La boîte à vide | 49 |
| 2.1.4.3 | Le pot à ⁴ He | 50 |
| 2.1.4.4 | Thermomètres pour les basses températures (Allen Bradley) | 51 |
| 2.1.4.5 | Thermalisation du pied froid | 52 |
| 2.1.4.6 | Evaporation par effet Joule lors des impulsions de radiofréquence | 53 |
| 2.1.5 | Protocole expérimental | 57 |
| 2.1.5.1 | ³ He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K | 58 |
| 2.1.5.2 | ³ He hyperpolarisé gazeux à 1,1 K | 58 |
| 2.1.5.3 | Mélanges d ³ He- ⁴ He liquides hyperpolarisés à 1,1 K | 58 |
| 2.2 | Dispositif RMN | 61 |
| 2.2.1 | Le champ magnétique statique | 62 |
| 2.2.1.1 | Le champ magnétique principal \mathbf{B}_{ext} | 62 |
| 2.2.1.2 | Compensation des inhomogénéités du champ principal sur le volume expérimental | 63 |
| 2.2.1.3 | Compensation des fluctuations de champ | 65 |
| 2.2.1.4 | Commutation d'un gradient de champ magnétique | 67 |
| 2.2.2 | Génération des impulsions de radiofréquence et détection du signal | 69 |
| 2.2.2.1 | Séquenceur et déphaseur rf | 69 |
| 2.2.2.2 | La console TecMag Apollo | 70 |
| 2.2.2.3 | Amplificateur rf - génération du champ magnétique \mathbf{B}_1 | 72 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.2.2.4 | Détection RMN avec une détection synchrone | 74 |
| 2.2.2.5 | Détection RMN avec la TecMag Apollo | 74 |
| 2.2.3 | Antennes émettrices et réceptrices | 75 |
| 2.2.3.1 | Principe de la calibration des antennes émettrices et réceptrices . . | 75 |
| 2.2.3.2 | Validité de l'approximation de l'onde tournante en RMN basse fré- quence | 76 |
| 2.2.3.3 | Antenne émettrice | 76 |
| 2.2.3.4 | Antenne réceptrice | 81 |
| 2.2.3.5 | Mesure du couplage échantillon/antenne | 83 |
| 2.2.3.6 | Orthogonalité des antennes émettrices et réceptrices | 85 |
| 2.2.3.7 | Réglage des impulsions RMN | 86 |
| 2.2.3.8 | Mesure de la polarisation de l'échantillon | 88 |
| 2.2.4 | Bruit électronique de détection | 90 |
| 2.2.4.1 | Généralités | 90 |
| 2.2.4.2 | Bruit Johnson : limite du bruit du circuit de détection | 90 |
| 2.2.4.3 | Bruit d'amplification : choix d'un préamplificateur | 91 |
| 2.2.4.4 | Bruit capté : connexion des masses électriques | 92 |
| 2.3 | Code de simulation numérique sur réseau | 92 |
| 2.3.1 | Principe | 92 |
| 2.3.2 | Contributions personnelles au programme Champdip | 94 |
| Chapitre 3 - Contrôle de l'amortissement cohérent | | 97 |
| 3.1 | Mise en œuvre d'un dispositif de rétro-action pour réduire l'amortissement cohérent | 99 |
| 3.1.1 | Les équations du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection . . | 99 |
| 3.1.2 | Le dispositif de rétro-action | 101 |
| 3.1.2.1 | Principe général du dispositif de rétro-action | 101 |
| 3.1.2.2 | Modification du couplage échantillon/circuit de détection | 102 |
| 3.1.2.3 | Impact sur l'amortissement cohérent | 103 |
| 3.1.2.4 | Rapport signal à bruit | 104 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.1.3 | Stabilité | 105 |
| 3.1.3.1 | Définition de la stabilité électronique | 105 |
| 3.1.3.2 | Les causes d'instabilité | 106 |
| 3.1.3.3 | Analyse linéaire de la stabilité : diagramme de Nyquist | 106 |
| 3.1.4 | Implémentation | 107 |
| 3.1.4.1 | Transformateur | 107 |
| 3.1.4.2 | Réponse du circuit de détection | 109 |
| 3.1.4.3 | Préamplificateur | 109 |
| 3.1.4.4 | Boîte de déphasage | 109 |
| 3.1.4.5 | Régime de fonctionnement | 111 |
| 3.2 | Amortissement cohérent | 113 |
| 3.2.1 | Mesures sans aimantation pour la caractérisation de la rétro-action | 114 |
| 3.2.2 | Mesures d'amortissement cohérent de la précession | 116 |
| 3.2.2.1 | Réglage du régime de fonctionnement | 118 |
| 3.3 | Déplacement de cavité | 118 |
| 3.3.1 | Procédure expérimentale de mise en évidence du déplacement de cavité | 119 |
| 3.3.2 | Analyse des résultats expérimentaux | 119 |

Chapitre 4 - Précession à grand angle : Instabilité, renversement temporel et stabilisation dynamique **123**

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1 | Précession libre de l'aimantation transversale | 125 |
| 4.1.1 | Effet de l'inhomogénéité du champ statique sur la précession libre de l'aimantation | 125 |
| 4.1.2 | Effet du couplage échantillon/circuit de détection sur la précession de l'aimantation | 125 |
| 4.1.3 | Effets du champ dipolaire distant sur la précession de l'aimantation | 126 |
| 4.1.4 | Dynamique instable de l'évolution dipolaire | 127 |
| 4.1.5 | L'analyse des signaux expérimentaux | 128 |
| 4.1.5.1 | De la théorie à la méthode d'analyse | 128 |

| | | |
|--|---|------------|
| 4.1.5.2 | Limites de la méthode d'analyse du taux d'instabilité | 129 |
| 4.1.6 | Réduction des effets du couplage échantillon/circuit de détection et de l'inhomogénéité du champ statique | 130 |
| 4.1.7 | Influence de la carte d'aimantation initiale sur le taux de croissance du défaut de signal | 132 |
| 4.2 | Sandwich magique | 134 |
| 4.2.1 | Intérêt d'une séquence d'écho dipolaire pour l'étude de la dynamique dipolaire | 134 |
| 4.2.2 | Présentation du sandwich magique | 134 |
| 4.2.3 | Un sandwich magique robuste vis à vis d'un désaccord de la rf | 137 |
| 4.2.4 | Observation du renversement temporel | 139 |
| 4.2.5 | L'écho dipolaire en fonction de l'intensité de l'interaction dipolaire | 139 |
| 4.2.6 | Les limites du sandwich magique | 141 |
| 4.3 | Sandwich magique répété | 142 |
| 4.3.1 | Symétrie du sandwich magique répété | 143 |
| 4.3.2 | La dynamique de l'aimantation pendant un RMS | 144 |
| 4.3.3 | Simulations numériques du RMS : stabilité numérique et plateau | 146 |
| 4.3.4 | Etude de la chute lente du plateau RMS | 149 |
| 4.3.5 | Une autre séquence multi-écho dipolaire : l'écho solide répété | 152 |
| 4.3.6 | Mesure du coefficient de diffusion de spin en présence d'instabilité dipolaire | 153 |
| 4.3.6.1 | Taux d'atténuation par diffusion, formule de Stejskal-Tanner | 154 |
| 4.3.6.2 | Mesures d'atténuation des échos de spin à très faible aimantation | 156 |
| Chapitre 5 - Impulsions composites magiques | | 161 |
| 5.1 | Présentation de la méthode du Hamiltonien moyen | 163 |
| 5.1.1 | Contexte | 163 |
| 5.1.2 | Description des interactions dipolaires | 163 |
| 5.1.3 | Le double référentiel tournant | 164 |
| 5.1.3.1 | L'effet de la séquence radiofréquence seule | 165 |
| 5.1.3.2 | Évolution en présence de l'interaction dipolaire | 166 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.1.4 | La méthode du Hamiltonien moyen | 166 |
| 5.2 | Impulsions composites magiques | 171 |
| 5.2.1 | Parenté des impulsions composites magiques | 171 |
| 5.2.2 | Conditions d'ordre zéro | 172 |
| 5.2.2.1 | Valeurs possibles de k | 173 |
| 5.2.2.2 | La matrice dipolaire $\mathbf{A}'(t)$ | 173 |
| 5.2.2.3 | Signification du vecteur $\hat{u}(t)$ | 174 |
| 5.2.3 | Exemples de séquences magiques d'ordre zéro | 174 |
| 5.2.3.1 | Le sandwich magique standard | 174 |
| 5.2.3.2 | Effet de l'amplitude finie des rotations $\pi/2$ dans le sandwich magique | 174 |
| 5.2.3.3 | Le $\pi/2$ composite magique simple d'ordre 0 | 175 |
| 5.2.3.4 | Autres séquences $\pi/2$ composites magiques d'ordre 0 | 177 |
| 5.2.3.5 | Séquences robustes pour une radiofréquence non résonnante | 179 |
| 5.2.3.6 | Le sandwich magique avec impulsions $\pi/2$ composites magiques | 181 |
| 5.2.4 | Exemples de séquences magiques d'ordre un | 181 |
| 5.2.4.1 | Séquences du premier ordre et parité | 181 |
| 5.2.4.2 | Critère pour les séquences de premier ordre pour l'interaction di- polaire effective | 182 |
| 5.2.4.3 | Un $\pi/2$ composite magique du premier ordre | 183 |
| 5.2.5 | Synthèse des différentes impulsions composites magiques présentées dans ce mémoire | 190 |
| 5.3 | Efficacité des séquences - Simulations numériques et tests expérimentaux | 191 |
| 5.3.1 | Introduction | 191 |
| 5.3.2 | Lien entre l'imperfection de l'écho du sandwich magique et l'impulsion composite $\pi/2$ utilisée | 191 |
| 5.3.2.1 | Constatations expérimentales et numériques | 191 |
| 5.3.2.2 | Simulations numériques dédiées à l'étude de l'effet des impulsions composites sur l'évolution dipolaire | 193 |
| 5.3.2.3 | Interprétation qualitative des simulations numériques | 194 |

| | | |
|---|---|------------|
| 5.3.3 | Méthode d'analyse quantitative des simulations numériques | 194 |
| 5.3.3.1 | Mesure de l'instant de la chute de l'écho | 195 |
| 5.3.3.2 | Evolution de l'aimantation locale pendant l'écho | 196 |
| 5.3.3.3 | Evolution d'une petite perturbation de la carte d'aimantation | 197 |
| 5.3.3.4 | Taille de la perturbation introduite par une impulsion composite | 200 |
| 5.3.3.5 | Mesure de l'ordre d'une impulsion composite | 200 |
| 5.3.4 | Vérification numérique de l'ordre de différentes impulsions composites | 201 |
| 5.3.4.1 | Simulations témoins | 201 |
| 5.3.4.2 | Mesure de l'ordre de différentes impulsions composites | 202 |
| 5.3.5 | Choix d'une impulsion composite magique | 204 |
| 5.3.6 | Le sandwich magique amélioré | 206 |
| 5.4 | Mise en oeuvre expérimentale des impulsions composites magiques | 206 |
| 5.4.1 | Essai du sandwich magique amélioré sur un échantillon d' ^3He - ^4He liquide | 206 |
| 5.4.2 | Simulations numériques de l'effet relatif des différentes imperfections expérimentales sur l'écho de sandwich magique | 208 |
| Chapitre 6 - L'inhomogénéité du champ B_1 | | 213 |
| 6.1 | Cause de l'inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.1 | Observations expérimentales indiquant une importante inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.2 | Expériences de RMN caractérisant l'inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.2.1 | Pertes relatives lors de séquences $(2\pi)_N$ | 216 |
| 6.1.2.2 | Pertes relatives lors de séquences $(2\pi)_N$ robustes par rapport à une inhomogénéité du champ B_1 | 218 |
| 6.1.2.3 | Pertes relatives lors de séquences $(2\pi, -2\pi)_N$ | 219 |
| 6.1.3 | Modèle simple pour expliquer les pertes relatives d'aimantation observées lors d'une séquence $(2\pi)_N$ | 219 |
| 6.1.3.1 | Expression de la perte d'aimantation pour une distribution donnée $B_{1,x}(\vec{r})$ | 220 |
| 6.1.3.2 | Modèle unidimensionnel en $1/x$ | 220 |

| | | |
|---------|--|------------|
| 6.1.4 | Effet de la distance entre la source de l'inhomogénéité du champ B_1 et l'échantillon sur la perte d'aimantation pour les séquences de réglages $(2\pi)_N$ | 221 |
| 6.1.5 | Inhomogénéité du champ B_1 induite par le fil de thermalisation. | 222 |
| 6.1.5.1 | Mise en équations du problème | 222 |
| 6.1.5.2 | Analogie avec l'écoulement d'un fluide visqueux incompressible et l'équation de la chaleur | 223 |
| 6.1.5.3 | Simulation numérique par la méthode des éléments finis | 223 |
| 6.1.5.4 | Interprétation des observations expérimentales selon l'hypothèse faite pour le défaut d'homogénéité du champ B_1 | 228 |
| 6.1.5.5 | Carte de champ B_1 utilisée dans les simulations | 229 |
| 6.2 | Solutions pour réduire l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 | 230 |
| 6.2.1 | Modification de la thermalisation pour réduire l'inhomogénéité du champ B_1 | 231 |
| 6.2.1.1 | Décalage de la thermalisation au dessus de l'échantillon | 231 |
| 6.2.1.2 | Utilisation d'un ancrage thermique suivant les lignes de champ B_1 | 231 |
| 6.2.2 | Utilisation d'impulsions robustes vis-à-vis de l'inhomogénéité de B_1 | 231 |
| 6.2.2.1 | Les séquences proposées dans la littérature | 231 |
| 6.2.2.2 | Algorithme de recherche systématique de séquences simples | 233 |
| 6.2.2.3 | Rendre la séquence robuste vis-à-vis d'un décalage à Larmor | 235 |
| 6.2.2.4 | Algorithme de recherche de séquence complexe | 236 |
| | Conclusion | 241 |
| | Annexes | 245 |
| | Annexe A - Le théorème de réciprocité et le facteur de remplissage en RMN | 245 |
| | Annexe B - L'équation de Bloch dans le référentiel tournant | 247 |
| | Annexe C - L'équation de Bloch dans l'espace réciproque | 251 |
| | Annexe D - Modèle de l'instabilité de la précession de l'aimantation en milieu infini | 255 |

| | |
|---|------------|
| Annexe E - Un équivalent classique de la méthode du Hamiltonien moyen : l'interaction dipolaire moyenne classique. | 259 |
| Annexe F - Une remarque utile pour la construction des impulsions magiques | 265 |
| Annexe G - Étude théorique de l'effet des répliques dans une simulation sur réseau | 267 |
| Annexe H - Algorithme de recherche simple des séquences robustes vis à vis d'un défaut d'amplitude de B_1 | 281 |
| Bibliographie | 287 |

Liste des figures

| | |
|--|-----------|
| Résonance magnétique nucléaire non linéaire | 5 |
| 1.1 Schéma de la précession de Larmor libre | 10 |
| 1.2 Schéma de l'excitation rf hors résonance | 12 |
| 1.3 Evolution calculée sous l'effet de l'amortissement cohérent | 20 |
| 1.4 Exemples de signaux RMN caractéristiques de l'instabilité dpolaire de précession | 26 |
| 1.5 Turbulence de spin | 27 |
| | |
| Dispositif et protocole expérimental | 29 |
| 2.1 Niveaux de ^3He intervenant dans le POEM | 32 |
| 2.2 Vue schématique du dispositif de pompage optique | 33 |
| 2.3 Couleurs du plasma d'hélium en fonction de la pression | 34 |
| 2.4 Panneau d'injection des gaz | 39 |
| 2.5 Schéma de l'intégrateur numérique de débit d' ^3He | 41 |
| 2.6 Géométrie de la double cellule | 44 |
| 2.7 Réparation du col de la cellule cassée | 45 |
| 2.8 Schéma de la partie cryogénique de l'expérience | 48 |
| 2.9 Schéma de la boîte à vide | 49 |
| 2.10 Contenu de la boîte à vide | 50 |
| 2.11 Schéma du contenu du pied de la cellule | 56 |
| 2.12 Résolution graphique des relations thermodynamiques décrivant la variation de la fraction molaire d' ^3He dans ^4He liquide pour deux températures du pied de la cellule. | 57 |
| 2.13 Implantation du dispositif RMN | 62 |
| 2.14 Exemple de taux de relaxation de signaux obtenus pour différents gradients appliqués | 65 |
| 2.15 Dispositif de réduction des fluctuations du champ extérieur | 66 |
| 2.16 Efficacité de la stabilisation de champ extérieur | 67 |
| 2.17 Effet des courants de Foucault lors de la commutation d'un gradient | 68 |
| 2.18 Electronique de génération des impulsions rf | 69 |
| 2.19 Electronique du déphaseur rf | 71 |
| 2.20 Réponse en courant de la bobine B_1 | 73 |

| | | |
|---|---|------------|
| 2.21 | Plan de la paire de bobines B_1 écrantée | 77 |
| 2.22 | Photographie de la bobine B_1 extérieure en construction | 78 |
| 2.23 | Carte de l'amplitude du champ $B_{1,x}$ pour la bobine B_1 en selle de cheval et pour la bobine B_1 écrantée. | 78 |
| 2.24 | Taux de relaxation effectif du signal dû à l'inhomogénéité du champ B_1 | 80 |
| 2.25 | Géométrie d'une paire de bobines en selle de cheval | 81 |
| 2.26 | Résonance de l'antenne de détection | 82 |
| 2.27 | Schéma électronique pour l'émission et la réception RMN par l'antenne de détection | 83 |
| 2.28 | Calibration de l'antenne de détection | 84 |
| 2.29 | Schéma du modèle employé pour calculer la dynamique complète des effets dipolaires par FFT | 93 |
| Contrôle de l'amortissement cohérent | | 97 |
| 3.1 | Schéma électronique du circuit de détection passif | 100 |
| 3.2 | Schéma du dispositif de rétro-action. | 102 |
| 3.3 | Comparaison du bruit sur des signaux RMN enregistrés pour différentes configurations du circuit de détection | 105 |
| 3.4 | Transformateur utilisé dans la boucle de rétro-action | 108 |
| 3.5 | Mesure du déphasage introduit par le préamplificateur SR 560 | 109 |
| 3.6 | Schéma électronique de la boîte de déphasage | 110 |
| 3.7 | Diagramme de Nyquist du circuit de détection. | 111 |
| 3.8 | Diagramme de stabilité de la boucle de rétro-action. | 112 |
| 3.9 | Schéma du dispositif de caractérisation de la rétro-action | 114 |
| 3.10 | Calibration de la rétro-action | 115 |
| 3.11 | Taux de relaxation transverse en fonction de l'amplitude initiale du signal FID pour différents taux de couplage entre l'échantillon et le circuit de détection . . . | 117 |
| 3.12 | Méthode d'analyse de l'expérience de mise en évidence du déplacement de cavité | 120 |
| 3.13 | Déplacement de la fréquence de précession dû au réglage du circuit de détection . | 121 |
| Précession à grand angle : Instabilité, renversement temporel et stabilisation dynamique | | 123 |
| 4.1 | Mise en évidence d'une instabilité dipolaire | 126 |
| 4.2 | Comportement universel de l'instabilité dipolaire | 128 |
| 4.3 | | 131 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.4 | Simulation : Mesure de la croissance de différentes inhomogénéités dans un échantillon de taille finie | 133 |
| 4.5 | | 135 |
| 4.6 | | 136 |
| 4.7 | | 136 |
| 4.8 | Schéma : Erreur angulaire induite par un MS_{Rhim} simple associée à un désaccord de la rf | 137 |
| 4.9 | Série de signaux obtenus avec une séquence $90^\circ - \tau - MS_{\text{Rhim}}$ | 138 |
| 4.10 | Formation d'un écho dipolaire par application d'un MS | 140 |
| 4.11 | Amplitude de l'écho de spin après un MS pour différents F_{dip} | 141 |
| 4.12 | Train d'échos obtenu avec un RMS asymétrique. | 144 |
| 4.13 | Trains d'échos obtenus avec des séquences RMS | 145 |
| 4.14 | Simulation de l'évolution de l'aimantation sans diffusion pour un RMS | 147 |
| 4.15 | Simulation de RMS en fonction pour différents échantillonnages du réseau | 148 |
| 4.16 | Cartes d'aimantation simulée au sommet de l'un des échos dipolaires du RMS | 149 |
| 4.17 | Comparaison des taux d'atténuation obtenus avec la séquence RMS pour une forte (noir) et une faible (rouge) densité d'aimantation. | 150 |
| 4.18 | Comparaison du taux d'atténuation de signaux obtenus par RMS pour différentes périodes | 151 |
| 4.19 | Trains d'échos obtenus par l'application de la séquence d'écho solide répété | 152 |
| 4.20 | Tentative de mesure du coefficient de diffusion de spin dans une solution fortement aimantée grâce à une séquence CPMG | 154 |
| 4.21 | Mesure du coefficient de diffusion de spin dans une solution fortement aimantée grâce à un RMS | 155 |
| 4.22 | Comparaison des taux de relaxation obtenus avec le RMS et le CPMG | 157 |

Impulsions composites magiques **161**

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.1 | Schéma de la construction de la séquence magique du premier ordre. | 188 |
| 5.2 | Six mains de trois physiciens discutant de RMN | 190 |
| 5.3 | | 192 |
| 5.4 | Chronogramme des simulations d'impulsions composites magiques | 193 |
| 5.5 | Simulations tests d'impulsions composites | 194 |
| 5.6 | Instant de la chute de l'écho en fonction du seuil choisi et de la durée de l'impulsion composite. | 195 |
| 5.7 | Cartes d'aimantation au sommet de l'écho dipolaire pour la simulation test. | 196 |

| | | |
|--|--|------------|
| 5.8 | Ecart des cartes d'aimantation entre une simulation test après une impulsion $\pi/2$ et une simulation témoin | 198 |
| 5.9 | Evolutions comparées de l'aimantation transversale pour deux simulations tests avec une impulsion de durée différente | 199 |
| 5.10 | Instant de la chute de l'écho pour différentes séquences composites magiques de référence | 202 |
| 5.11 | Coefficient B en fonction de l'ordre des séquences composites magiques de référence | 203 |
| 5.12 | Mesure des coefficients A et B des différentes séquences témoins par simulation numérique | 203 |
| 5.13 | Mesure de l'ordre des différentes impulsions composites magiques par simulation numérique. | 204 |
| 5.14 | Comparaison des instants des chutes des échos de l'IC $\frac{\pi}{2}$ Ma d'ordre 0 et de l'IC $\frac{\pi}{2}$ M d'ordre 1 | 205 |
| 5.15 | Essai expérimental du sandwich magique amélioré | 207 |
| 5.16 | Influence expérimentale des impulsions $\pi/2$ du sandwich magique. | 208 |
| 5.17 | Influence des impulsions composites du MS sur l'écho dipolaire dans des conditions idéales | 209 |
| 5.18 | Influence du remplissage du MS sur l'écho dipolaire | 210 |
| 5.19 | Influence des impulsions $\pi/2$ initiales et finales du MS en condition d'homogénéité des champs B_1 et B_0 réalistes | 211 |
| L'inhomogénéité du champ B_1 | | 213 |
| 6.1 | Perte d'aimantation engendrée par les séquences de réglage $(2\pi)_N$ | 217 |
| 6.2 | Pertes relatives d'aimantation obtenues pour une amplitude du champ B_1 variant en $1/x$ | 221 |
| 6.3 | Structure génératrice du maillage d'éléments finis | 225 |
| 6.4 | Distribution de l'amplitude du champ $B_{1,x}$ calculée pour un fil annulaire. | 226 |
| 6.5 | Densité calculée du champ $B_{1,x}$ obtenu par la méthode des éléments finis. | 227 |
| 6.6 | Perte d'aimantation induite par la distribution de champ $B_{1,x}$ | 228 |
| 6.7 | Solutions pour la thermalisation du pied de la cellule | 232 |
| 6.8 | Robustesse d'impulsions composites π par rapport à un mauvais réglage de l'amplitude de B_1 | 235 |
| 6.9 | Calcul des paramètres des impulsions composites $\theta_{1\phi_1}, (n\pi)_x, \theta_{1\phi_1}$ robustes par rapport à B_1 | 238 |
| 6.10 | Schéma de la trajectoire de l'aimantation dans l'espace des phases pour une séquence $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ | 239 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.11 | Robustesse de l'impulsion composite $\pi/2$ par rapport à un mauvais réglage de l'amplitude de B_1 | 240 |
| G.1 | Contribution du mode nul en fonction du facteur de forme pour un échantillon parallélépipède rectangle de base carrée. | 275 |
| G.2 | Contribution due au mode nul | 276 |
| G.3 | Contribution due au mode $3z$ | 277 |
| G.4 | Contribution due au mode $3y$ | 278 |
| G.5 | Contribution due au mode $3y3z$ | 279 |
| G.6 | Contribution due au mode $3y10z$ | 279 |
| H.1 | Réseau des directions accessibles | 282 |
| H.2 | Evolution des composantes initiales x , y et z de l'aimantation sous l'effet d'une impulsion composite. | 284 |

Introduction

Les progrès récents en résonance magnétique nucléaire (RMN) à haut champ en phase liquide et les efforts continus pour en accroître la sensibilité ont été ponctués par l'observation d'une série de nouveaux phénomènes physiques provoqués par une évolution non linéaire de l'aimantation nucléaire. Dans la plupart des cas, ces comportements découlent de la combinaison des effets non linéaires induits

1. par le couplage entre l'aimantation transversale moyenne et la bobine de détection (amortissement cohérent)
2. par les interactions dipolaires à longue distance, c'est-à-dire les interactions spin-spin au sein de l'échantillon hormis celles localement moyennées à zéro par le mouvement brownien.

L'amortissement cohérent est devenu omniprésent en spectroscopie RMN du fait de l'amélioration et de la miniaturisation des sondes qui augmentent le couplage entre l'échantillon et la bobine de détection. Les effets induits par le champ dipolaire distant (CDD) sur la précession de l'aimantation locale, difficiles à observer en utilisant la polarisation du spin nucléaire à l'équilibre thermique, ont récemment trouvé un écho important dans la communauté de la RMN à haute résolution du fait de leur complexité et de leurs applications potentielles (augmentation du signal RMN, imagerie par RMN utilisant les cohérences multi-quanta intermoléculaires). L'interaction dipolaire est connue depuis longtemps en RMN du solide pour produire des comportements complexes de l'aimantation locale (se manifestant par l'apparition d'échos multiples). La situation y est néanmoins différente car, les atomes étant fixes, l'interaction dipolaire est dominée par la contribution des plus proches voisins.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le prolongement des travaux de l'équipe "Hélium polarisé et fluides quantiques" du laboratoire Kastler Brossel sur les mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température. Historiquement, l'équipe s'intéressait à l'étude de ces mélanges à cause des propriétés thermodynamiques et des propriétés de transport originales qui sont observées pour ce fluide quantique non-dégénéré. Pour l'étude de ces mélanges, la RMN impulsionnelle à bas champ était un outil indispensable utilisé pour mesurer la polarisation, la relaxation longitudinale et transversale de la polarisation nucléaire, ou le coefficient de diffusion de spin et également pour manipuler l'aimantation. Les expériences RMN sur ces mélanges ont révélé une dynamique riche et complexe de l'aimantation locale résultant de l'interaction dipolaire. La compréhension des comportements de la dynamique de l'aimantation locale dus aux effets dipolaires est alors devenue un sujet d'étude en soi. En particulier, la compréhension de la cause de l'instabilité de précession libre après un grand angle de basculement a été recherchée grâce aux expériences dans l'Hélium par N. Piégay et aux théories et simulations de Jean Jeener et F. Marion, mais aussi l'étude des signaux de précession libre anormalement longs pour les petits angles de basculement dans les tubes en U d'Hélium [1] puis de Xenon [2] hyperpolarisé (effet nommé regroupement spectral). Malgré ces succès, la dynamique de l'aimantation sous l'effet de l'interaction dipolaire est encore imparfaitement comprise et mal maîtrisée. À titre d'illustration, une étude numérique due à l'équipe de Warren à l'université de Princeton suggère que l'évolution de l'aimantation sous l'effet de l'interaction dipolaire et du couplage échantillon/circuit de détection posséderait des caractéristiques semblables à la turbulence hydrodynamique. Une signature de ce régime fascinant, appelé turbulence de spin, n'a pas encore été observée expérimentalement.

Les liquides hyperpolarisés, où la polarisation du spin nucléaire est bien supérieure à la polarisation à l'équilibre thermique, sont des systèmes favorables à l'étude des effets du couplage dipolaire. Dans ces liquides, le champ dipolaire à longue distance et le couplage échantillon/bobines peuvent devenir les termes d'interaction dominants de l'équation d'évolution au-delà de la précession dans le champ magnétique principal. Ils permettent donc l'étude de la contribution des effets non linéaires à l'évolution RMN.

Le but central de ce travail de thèse est la démonstration du contrôle de l'interaction dipolaire distante et du couplage entre l'échantillon et la bobine de détection. Le développement d'outils RMN adaptés et de simulations numériques dédiées permet la compréhension et l'étude de la dynamique complexe de l'aimantation nucléaire au sein des liquides fortement polarisés. En ce qui concerne les effets dipolaires, l'idée de départ de ce travail consiste à recourir à une séquence de sandwich magique, utilisée en RMN du solide, qui permet de renverser l'interaction dipolaire effective pendant que le champ radiofréquence est appliqué. Pour le contrôle du couplage entre l'échantillon et la bobine de détection, le choix s'est porté sur une technique éprouvée qui s'adapte bien à l'opération à basse fréquence : l'ajout d'une rétroaction sur le circuit de détection RMN.

Ces expériences ont été rendues possibles grâce à l'expertise accumulée dans l'équipe Hélium hyperpolarisé et fluides quantiques autour de la préparation des mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés, notamment sur

- le pompage optique par échange de métastabilité de l' ^3He ,
- la maîtrise de la relaxation de spin de l' ^3He à basse température, et
- les techniques de cryogénie et de RMN à basse fréquence.

De surcroît, la conception d'une paire de bobines d'excitation rf à basse fréquence destinée aux expériences RMN à basse température par M. Hayden a permis de mettre en oeuvre les séquences RMN complexes nécessaires à cette étude et jusque là impossible à utiliser sans chauffer l'échantillon.

Dans le chapitre 1, nous donnons une introduction générale à la RMN impulsionnelle non linéaire qui présente le contexte dans lequel s'inscrit ce travail. Les différents effets connus du couplage dipolaire et du couplage échantillon/bobines sont décrits.

Dans le chapitre 2, nous décrivons le dispositif et le protocole expérimental, ainsi que l'algorithme de simulation numérique qui constituent l'ensemble des outils à notre disposition pour l'étude de la RMN impulsionnelle non linéaire dans les solutions d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température.

Dans le chapitre 3, nous présentons la réalisation ainsi que la caractérisation d'un dispositif de rétroaction, ajouté au circuit de détection RMN, par des mesures de l'amortissement supplémentaire et du déplacement de fréquence par lesquels ce manifeste ce couplage. Nous montrons que le couplage peut être réduit à la discrétion de l'expérimentateur, dans la limite de stabilité du circuit électronique.

Dans le chapitre 4, nous introduisons le sandwich magique, séquence RMN qui permet de forcer une évolution à rebours lorsque l'évolution libre est dominée par l'interaction dipolaire. Nous y faisons la démonstration de son efficacité dans un fluide dipolaire et nous y étudions les limites de la refocalisation dipolaire sous l'effet de l'évolution à rebours forcée. Nous introduisons ensuite une séquence d'écho multiple dipolaire : le sandwich magique répété, qui permet de geler l'effet de l'interaction dipolaire et ainsi d'augmenter le temps de vie du signal de précession transversale jusqu'à trois ordres de grandeurs. Ce résultat ouvre la voie à une mesure du coefficient de diffusion bénéficiant du gain important en rapport signal à bruit fourni par l'hyperpolarisation et non

perturbée par l'interaction dipolaire.

En utilisant la méthode du Hamiltonien moyen, nous avons développé un ensemble d'impulsions composites au cours desquelles l'interaction dipolaire est bien contrôlé. Au chapitre 5, nous présentons la construction et la caractérisation numérique de ces impulsions composites permettant d'améliorer le sandwich magique.

Tout au long de ce mémoire, nous verrons que des comportements inattendus sont observés dans plusieurs expériences. Dans le chapitre 6, nous montrons que ces comportements peuvent être attribués, dans une large mesure, à l'effet de l'inhomogénéité du champ exciteur sur l'évolution de l'aimantation. Nous présentons deux solutions envisageables pour résoudre ce problème.

Les efforts déployés pour améliorer l'efficacité et la précision du basculement de l'aimantation en présence de champ dipolaire intense a débouché sur la mise au point d'impulsions composites nouvelles susceptibles de trouver des applications en RMN du solide, en IRM, et pour le traitement de l'information quantique reposant sur un contrôle précis de systèmes à deux niveaux couplés.

Quelques remarques sur la version pdf du manuscrit susceptibles d'en rendre la lecture plus aisée.

Dans la table des matières, la liste des figures et la liste des annexes, les titres sont des liens hypertexte qui pointent vers l'item décrit. Dans la bibliographie, ce sont les numéros de page qui sont des liens hypertexte.

Chapitre 1

Résonance magnétique nucléaire non linéaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Introduction à la résonance magnétique nucléaire | 7 |
| 1.1.1 | Préambule | 7 |
| 1.1.2 | Bref historique | 8 |
| 1.1.3 | Modèle classique | 9 |
| 1.1.4 | Modèle semi-classique | 13 |
| 1.2 | Interactions non-linéaires en résonance magnétique nucléaire | 16 |
| 1.2.1 | Couplage de l'échantillon au circuit de détection (amortissement cohérent) | 17 |
| 1.2.2 | Couplage dipolaire | 21 |
| 1.2.3 | Les effets du champ dipolaire | 24 |

Introduction du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous présentons dans ses grandes lignes la résonance magnétique nucléaire (RMN¹) impulsionnelle.

Dans un premier temps (1.1), nous exposons les bases de la RMN impulsionnelle ; le minimum nécessaire à la compréhension de l'exposé est donné concernant cette importante technique. En particulier, nous donnons deux présentations de l'équation de Bloch : dans la première les spins sont traités comme des moments magnétiques classiques ; dans la seconde comme des objets quantiques. Dans ces deux présentations, le champ électromagnétique est traité dans le formalisme classique. Les deux formalismes possèdent des avantages spécifiques et nous aurons l'occasion de les utiliser tous les deux dans ce mémoire.

Dans un deuxième temps (1.2) nous décrivons le couplage entre l'échantillon et la bobine de détection ainsi que le couplage dipolaire longue distance entre spins. Ces deux couplages sont des sources de non linéarités dans l'équation d'évolution et conduisent à l'observation d'effets non linéaires que nous présentons brèvement (§1.2).

1. Abréviation française ; l'abréviation anglaise est NMR pour *Nuclear Magnetic Resonance*

1.1 Introduction à la résonance magnétique nucléaire

Dans cette partie, nous faisons une brève description de la résonance magnétique nucléaire en ne développant que les notions adaptées au propos de notre exposé. Après avoir retracé brièvement l'histoire des développements de la RMN (1.1.2), nous présentons un modèle physique classique de celle-ci² (1.1.3). Ce modèle, qui a le mérite d'être facilement abordable, sera utilisé dans la majeure partie de l'exposé. Nous présentons ensuite un modèle semi-classique (1.1.4) dans lequel les noyaux atomiques sont traités dans le formalisme quantique et le champ radiofréquence est traité dans le formalisme classique. Le formalisme développé dans ce modèle sera épisodiquement utilisé au cours de l'exposé (en particulier dans le chapitre 4). Enfin, nous expliquons pourquoi, dans les cas simples, ces deux modèles de la RMN ("classique" et "semi-classique"³) prédisent rigoureusement les mêmes observations physiques (1.1.4.4).

1.1.1 Préambule

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie découverte simultanément par Bloch et Purcell en 1946. Les noyaux des atomes de spin S non nul possèdent plusieurs sous-niveaux identifiés par le nombre quantique magnétique de spin m_S ($-S \leq m_S \leq S$) qui sont non dégénérés en présence d'un champ magnétique (c'est l'effet Zeeman). La quantité manipulée et observée par résonance magnétique nucléaire est le moment magnétique de spin nucléaire associé à ces sous-niveaux.

Remarque

Pour les spins $1/2$, il est fréquent d'utiliser le terme 'spin' pour désigner le moment magnétique de spin. Dans l'approximation semi-classique, on peut aussi parler de l'aimantation ou de la densité d'aimantation qui sont des quantités macroscopiques associées aux moments magnétiques de spin présents au sein de l'échantillon étudié.

Le signal capté dans une expérience de RMN est proportionnel à l'aimantation transversale moyenne. Or l'aimantation transversale moyenne d'un ensemble de moments magnétiques de spin est nulle à l'équilibre thermodynamique⁴, il est donc nécessaire de le mettre hors de cet état d'équilibre; ceci est réalisable en appliquant un champ magnétique (naturellement bien couplé aux moments magnétiques) oscillant à la fréquence de transition entre les sous-niveaux Zeeman (ou fréquence de résonance/ fréquence de Larmor). C'est la méthode d'excitation du moment magnétique de spin qui donne son nom à la résonance magnétique nucléaire.

Remarque

Le champ magnétique oscillant est communément appelé onde de radiofréquence ou radiofréquence (rf) en référence à la gamme de fréquences (kHz-GHz) qui lui sont associées. Il est aussi parfois appelé champ B_1 , ou champ exciteur.

2. En cela, nous suivrons la philosophie de l'exposé de Daniel Canet [3]

3. Souvent appelé quantique dans la communauté RMN.

4. Cependant il a été démontré que le bruit produit par ces moments magnétiques (appelé bruit de spin) est un signal incohérent qui permet aussi de faire de la spectroscopie [4, 5]

1.1.2 Bref historique

En 1938, Rabi montrait qu'il était possible d'induire des transitions entre différents sous-niveaux Zeeman d'atomes dans un champ magnétique statique soumis à un champ magnétique oscillant [6, 7]. L'expérience de Rabi, réalisée sur un jet moléculaire d'atomes de Lithium fut délicate à reproduire dans un liquide ou un solide et les tentatives pour y parvenir se soldèrent par plusieurs échecs durant la seconde guerre mondiale. C'est en 1946 que Bloch [8, 9] et Purcell [10] observèrent simultanément et indépendamment la résonance magnétique nucléaire⁵. Bloch et Purcell furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1952 pour leurs travaux.

Les premiers appareils de spectroscopie réalisaient une détection de la résonance magnétique nucléaire par balayage continu du champ magnétique statique.

La RMN impulsionnelle fut introduite par Torrey [12] et Hahn [13] en 1949. Elle consiste à envoyer une impulsion rf excitatrice et à observer la rf émise par le système ainsi excité lors de la précession dans le champ moyen appliqué. Dans un grand nombre d'applications, la RMN impulsionnelle a aujourd'hui remplacé la RMN continue car l'acquisition de spectres de résonance est beaucoup plus rapide avec cette dernière méthode et parce qu'elle permet un panel d'applications plus vaste (expériences multi-écho, imagerie, spectroscopie 2D,...).

L'imagerie par résonance magnétique (IRM⁶) est une technique d'imagerie médicale non invasive dérivée de la RMN impulsionnelle. Cette technique, découverte par Lauterbur [14] et développée par Mansfield [15] en 1973 (tous deux prix Nobel de médecine 2003), consiste à coder les coordonnées de l'espace en appliquant des champs statiques variant linéairement le long d'une direction, la distribution en fréquence ou en phase du signal détecté contient alors une information sur la distribution spatiale de l'aimantation dans le système étudié.

L'invention de la transformée de Fourier rapide (FFT) par Cooley et Tukey en 1965 a aussi nettement contribué au développement des algorithmes de traitement du signal nécessaires à l'analyse des données de la RMN impulsionnelle. Les techniques d'analyse par FFT des signaux de RMN impulsionnelle [16] ainsi que les techniques de spectroscopie de corrélation [17] ont été développées sous l'impulsion de Ernst. La FFT a permis la généralisation des spectromètres impulsionnels pour la spectrochimie et des imageurs IRM dans les hôpitaux.

La sensibilité de la détection RMN est intrinsèquement limitée par le faible moment magnétique de spin nucléaire (environ 660 fois plus petit que celui de l'électron pour l'hydrogène) et la polarisation nucléaire disponible, qui est proportionnelle au champ magnétique statique appliqué (la polarisation est à l'équilibre de Boltzmann et l'aimantation est donnée par la loi de Curie). Les aimants permanents créent un champ statique de 2T au maximum, ils sont la plupart du temps remplacés par des électroaimants. Les électroaimants résistifs peuvent produire un champ arbitraire, mais sont, en pratique, limités par l'effet Joule qui provoque un échauffement qui peut conduire à la destruction de l'aimant. Par ailleurs, ils ont le désavantage de consommer énormément d'énergie pour fonctionner.

Les aimants supraconducteurs peuvent produire des champs importants (limités cependant par le champ coercitif, qui dépend du matériau et de la technologie de l'aimant) et stables, pour un apport énergétique faible (il suffit de maintenir l'aimant à sa température de fonctionnement cryogénique après avoir amorcé la circulation de courant électrique souhaitée). Ils se sont largement généralisés et il n'existe aujourd'hui quasiment plus de spectromètre RMN ou d'imageur commercial qui n'en utilise pas. Un désavantage des aimants supraconducteurs est leur prix élevé et la nécessité de posséder une installation cryogénique.

5. Le terme résonance magnétique nucléaire apparaît dans un article de Gorter en 1942 [11]

6. Abréviation française; MRI, en anglais, pour *Magnetic Resonance Imaging*

Il est possible dans certains systèmes expérimentaux d'amener la polarisation nucléaire bien au-delà de l'équilibre Boltzmann : c'est la technique d'hyperpolarisation. L'aimantation longitudinale créée retourne à l'équilibre par relaxation en un temps caractéristique T_1 . L'intérêt de l'hyperpolarisation, lorsque T_1 est assez long pour les mesures envisagées, consiste en une augmentation du signal émis par l'échantillon par plusieurs ordres de grandeur sans avoir recours à un champ magnétique statique important. Le pompage optique, proposé par KASTLER en 1950 [18], est une technique permettant l'hyperpolarisation. Le pompage optique a été appliqué à l'hélium 3 dans les années 60. Deux techniques ont été découvertes pour l'hélium 3 :

- Le pompage optique par échange de spin (POES) qui consiste à réaliser le pompage sur un alcalin, habituellement le rubidium, et à obtenir grâce à l'échange de spin par collision la polarisation nucléaire du gaz noble étudié dans notre cas, l'hélium 3 [19]. Cette technique fonctionne également avec le xénon 129 ;
- Le pompage optique par échange de métastabilité (POEM) (technique utilisée au laboratoire) qui consiste à polariser les atomes d'hélium 3 métastables, l'état du spin nucléaire étant transféré aux atomes d'hélium 3 dans l'état fondamental lors de collisions d'échange de métastabilité [20].

Ces techniques d'hyperpolarisation par pompage optique, et le POEM en particulier, sont efficaces pour l' ^3He . Dans le cas où l'on souhaite réaliser la RMN d'un atome différent⁷, il existe d'autres techniques. Citons en particulier la polarisation nucléaire dynamique (PND) qui permet d'hyperpolariser le spin nucléaire (le plus souvent du carbone 13) en transférant la polarisation du spin électronique par saturation de la résonance électronique paramagnétique en phase solide [21]. Enfin, il est possible de transférer la polarisation d'une espèce vers une autre sous certaines conditions. C'est, par exemple le cas dans les expériences menées par Hervé Desvaux au CEA de Saclay avec qui nous collaborons dans l'étude des effets dipolaires⁸. Le Xénon 129 est hyperpolarisé par POES et dissout dans un solvant organique. Pour certaines expériences, on transfère la polarisation nucléaire du Xénon vers les protons du solvant en utilisant une séquence RMN (SPIDER ou SPINOE) [22, 23].

1.1.3 Modèle classique

Les atomes de spin nucléaire non nul possèdent un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$. La valeur du moment magnétique du noyau atomique est relié à son moment cinétique par le rapport gyromagnétique γ dont le signe et l'amplitude ne dépendent que de l'espèce atomique considérée ($\gamma/2\pi = 42,58$ kHz/mT pour le proton (^1H), $\gamma/2\pi = -32,4$ kHz/mT pour l' ^3He) :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (1.1)$$

$$\|\mu\| = \frac{\hbar \|\gamma\|}{2} \quad (1.2)$$

Dans le cadre d'une description macroscopique de l'échantillon, nous introduisons le vecteur densité d'aimantation⁹ $\vec{M}(\vec{r}) = N(\vec{r})\langle\vec{\mu}\rangle$ où $N(\vec{r})$ est la densité atomique locale. Dans cette première partie, nous omettons l'écriture de la dépendance en \vec{r} dans les équations. Pour des moments magnétiques indépendants, l'évolution de \vec{M} soumise à un champ magnétique statique

7. les éléments les plus étudiés en RMN des liquides sont l'Hydrogène, le Phosphore 31, l'Azote 15, le Carbone 13 et le Fluor 19

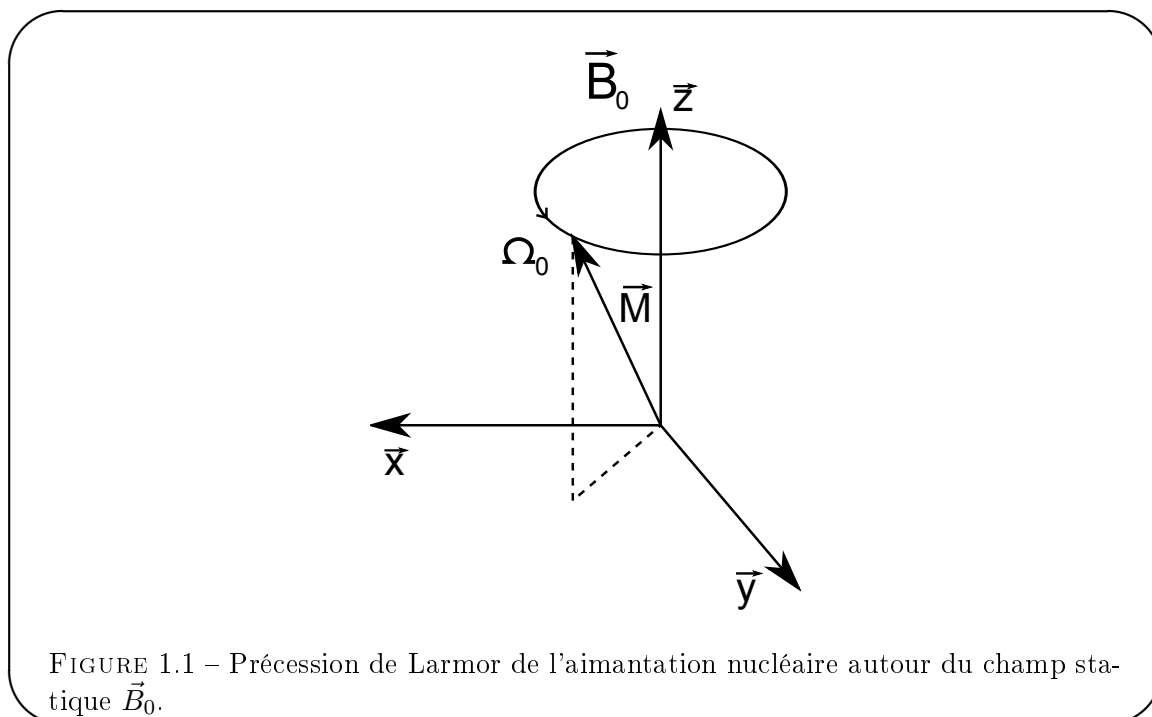
8. Collaboration ANR DIPOL débutée fin 2007

9. dans ce mémoire, nous utiliserons parfois le terme d'aimantation pour désigner la densité d'aimantation

et uniforme \vec{B}_0 (la direction de ce champ définit la direction Oz du repère dans l'ensemble de ce mémoire) est régie par l'équation de Larmor :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (1.3)$$

Si l'aimantation \vec{M} n'est pas parallèle à \vec{B}_0 , \vec{M} est animée d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 à la vitesse angulaire $\Omega_0 = \gamma B_0$, il s'agit de la précession de Larmor (voir schéma 1.1). On définit le référentiel de LARMOR comme le référentiel tournant autour de \vec{B}_0 à la vitesse angulaire Ω_0 et dont les axes coïncident avec ceux du référentiel fixe à l'instant initial. Dans ce référentiel, l'aimantation \vec{M} est statique lorsqu'elle est soumise à la seule influence de \vec{B}_0 .



Remarque

Dans la suite de ce mémoire, nous introduisons des notations différentes pour l'aimantation nucléaire macroscopique dans les différents référentiels (\vec{M} dans le référentiel du laboratoire et \vec{M} dans le référentiel tournant). L'aimantation nucléaire macroscopique est une quantité physique indépendante du référentiel, ces différentes notations désignent les listes des coordonnées de l'aimantation dans les différents référentiels. Cette notation est utile dans le cadre restreint de ce mémoire, au delà il est judicieux d'employer des notations plus précises décrites en détail dans [24].

1.1.3.1 Excitation

Dans la plupart des expériences de RMN, l'aimantation \vec{M} est initialement dirigée selon le champ \vec{B}_0 . On applique un champ magnétique oscillant à une fréquence $f = \omega/2\pi$ proche¹⁰ de la fré-

10. Habituellement, on choisit $f - f_0 \ll \gamma/2\pi B_1$.

quence de Larmor $f_0 = \Omega_0/2\pi$ et d'amplitude B_1 . Ce champ radiofréquence \vec{B}_1 est habituellement orthogonal au champ statique principal \vec{B}_0 . La direction de ce champ dans le référentiel fixe définit la direction $0x_0$ ($\vec{B}_1 = B_1\hat{x}_0$). En présence du champ \vec{B}_1 , l'équation de Larmor est modifiée comme suit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \Omega_0(\vec{M} \times \hat{z}) + \gamma(\vec{M} \times \hat{x}_0)B_1 \cos \omega t \quad (1.4)$$

On définit le passage du référentiel fixe au référentiel tournant dans le même sens que l'aimantation à la pulsation ω de la radiofréquence :

$$\vec{M} = \mathbf{R}\vec{M} \quad (1.5)$$

où \vec{M} désigne le vecteur représentant les trois composantes de l'aimantation dans le référentiel tournant $(0, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ et \mathbf{R} la matrice de rotation autour de \vec{B}_0 à la fréquence $\omega/2\pi$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t & 0 \\ \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Après approximation de l'onde tournante (également appelée approximation séculaire) [21] on obtient :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = (\Omega_0 - \omega)\vec{M} \times \hat{z} + \Omega_1\vec{M} \times \hat{x} \quad (1.7)$$

où $\Omega_1 = \gamma B_1/2$ et \hat{x} est l'axe tournant correspondant à l'axe \hat{x}_0 dans le référentiel fixe à l'instant initial. Le champ magnétique exciteur B_1 dans le référentiel du laboratoire peut être décomposé en une composante fixe et une composante à 2ω dans le référentiel tournant. L'approximation de l'onde tournante consiste à négliger la composante anti-résonante du champ (à 2ω), l'amplitude du champ B_1 exciteur dans le référentiel tournant est donc moitié moindre que l'amplitude du champ exciteur physique B_1 appliqué dans le référentiel du laboratoire.

Dans le référentiel tournant à la fréquence $\omega/2\pi$ on observe alors une précession de l'aimantation autour d'un champ magnétique effectif dont la direction fait un angle $\theta = \arctan(\frac{\Omega_0 - \omega}{\Omega_1})$ avec celle du champ principal et qui a pour pulsation $\Omega^* = \sqrt{(\Omega_0 - \omega)^2 + \Omega_1^2}$ (voir le schéma sur la figure 1.2) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \Omega^*\vec{M} \times (\sin \theta \hat{z} + \cos \theta \hat{x}) \quad (1.8)$$

Pour un champ exciteur résonnant ($\omega = \Omega_0$) cette équation se réduit à

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \Omega_1\vec{M} \times \hat{x} \quad (1.9)$$

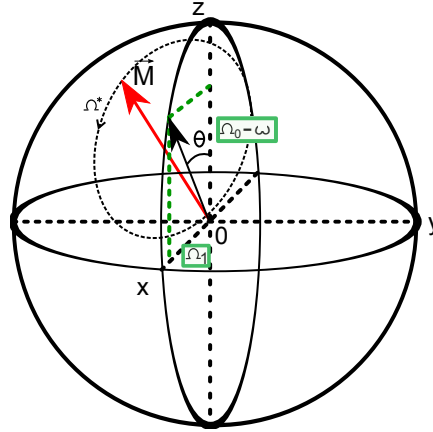


FIGURE 1.2 – Schéma de l'excitation radiofréquence de l'aimantation dans le référentiel tournant pour une rf hors résonance appliquée selon \hat{x} dans le référentiel tournant. L'aimantation précesse à une vitesse angulaire Ω^* autour d'un champ effectif appartenant au plan xOz et faisant un angle θ avec l'axe \hat{z} .

Pour une fréquence d'excitation égale à la fréquence de Larmor, on obtient une oscillation de Rabi : en appliquant une radiofréquence pendant un temps τ_{B_1} , l'aimantation \vec{M} tourne alors dans le plan yOz d'un angle $\alpha = \Omega_1 \tau_{B_1} = \gamma B_1 \tau_{B_1} / 2$. Une telle impulsion est appelée impulsion α_x (où α est un angle exprimé en radians et x rappelle l'axe autour duquel est effectuée la rotation). Elle fait apparaître dans le référentiel du laboratoire une composante d'aimantation transversale non nulle pour tout angle différent d'un multiple de π . Expérimentalement, on recherche la plupart du temps à réaliser ce type d'excitation résonante.

Au contraire, pour un champ oscillant \vec{B}_1 dont la fréquence d'excitation est très éloignée de la fréquence de Larmor $|\Omega_0 - \omega| / 2\pi \gg \Omega_1 / 2\pi$, la précession a lieu autour d'un axe proche de \hat{z} et l'aimantation transversale reste indétectable.

1.1.3.2 Relaxation

En phase liquide, les interactions locales fluctuantes entre spins au sein d'un ensemble d'atomes provoquent une relaxation de l'aimantation vers son état d'équilibre thermodynamique. À l'équilibre thermodynamique $\vec{M} = M_z^{\text{eq}} \hat{z}$. M_z^{eq} est donné par la loi de Curie qui donne l'aimantation d'un système paramagnétique en fonction du champ statique dans lequel il est plongé dans la limite où l'énergie magnétique des particules μB reste très inférieure à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann (cette approximation est habituellement très bien vérifiée en RMN). Pour un champ statique appliqué \vec{B}_0 , l'aimantation à l'équilibre vaut :

$$M_z^{\text{eq}} = N \mu \mathcal{P} \simeq N \frac{\mu^2 B_0}{k_B T} = N \frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0}{4 k_B T} \quad (1.10)$$

où N est le nombre de spins nucléaires par unité de volume et \mathcal{P} est la polarisation nucléaire. Le retour à l'équilibre de l'aimantation est caractérisé par deux constantes de temps :

- T_1 , le temps de relaxation pour l'aimantation longitudinale M_z . La relaxation longitudinale met en jeu des processus qui provoquent un changement d'énergie du système (l'énergie du système isolé est $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0$);

– T_2 , le temps de relaxation pour l'aimantation transversale \vec{M}_\perp . La relaxation transversale correspond à la décohérence de l'aimantation transversale sous l'effet des fluctuations aléatoires du champ magnétique local.

Les origines physiques de la relaxation de spin sont complexes, on se reportera par exemple aux références [25, 26]. Dans le cadre de cette brève présentation de la RMN avec les outils de la physique classique, nous considérerons que les temps de relaxation sont des caractéristiques phénoménologiques de l'échantillon étudié. Pour tous les systèmes, on a $T_2 \leq 2T_1$ (sinon on pourrait légèrement hyperpolariser un échantillon en appliquant une séquence RMN intelligente [27]). L'équation de Larmor modifiée pour inclure la relaxation intrinsèque conduit aux équations de Bloch pour l'évolution libre :

$$\begin{cases} \frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_z^{\text{eq}} - M_z)}{T_1} \\ \frac{d\vec{M}_\perp}{dt} = \Omega_0 \vec{M}_\perp \times \hat{z} - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2} \end{cases} \quad (1.11)$$

Dans notre expérience, nous utilisons de l'hélium hyperpolarisé qui est très loin de l'équilibre de Boltzmann, on peut donc négliger M_z^{eq} par rapport à l'aimantation initiale M_z^0 .

Remarque

Précisons que pour les échantillons d'hélium hyperpolarisé considérés dans cette thèse, les temps T_1 et T_2 sont extrêmement grands devant la durée des mesures RMN. Les termes de relaxation intrinsèque de l'aimantation seront donc négligés dans l'équation d'évolution de l'aimantation dans tout l'exposé.

1.1.3.3 Détection

Une expérience de RMN consiste à observer le signal radioélectrique induit par la précession de l'aimantation transversale dans le champ \vec{B}_0 . La précession de la composante transversale de l'aimantation produit par induction magnétique une force électromotrice au sein des bobines de détection placées à proximité de l'échantillon proportionnelle à l'amplitude de l'aimantation transversale moyenne.

1.1.4 Modèle semi-classique

Dans cette présentation nous considérons un spin isolé fixe dans le champ magnétique extérieur \vec{B}_0 . Le cas généralement présenté est celui de N spins identiques dans un champ magnétique extérieur homogène, il est très bien décrit dans [28]. Nous nous sommes restreint au cas à un spin qui est relativement léger à présenter, bien qu'il ne soit pas réaliste expérimentalement. Le Hamiltonien du spin placé dans ce champ magnétique s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2} \hbar \gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{\sigma} \quad (1.12)$$

où les σ_i sont les trois matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Ces matrices possèdent la propriété importante suivante :

$$\sigma_i \sigma_j = i \epsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \cdot \text{Id} \quad (1.16)$$

où ϵ_{ijk} est le symbole de Levi-Civita et Id est la matrice identité. De l'équation précédente, on déduit la relation :

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (1.17)$$

En introduisant $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les vecteurs de la base de l'espace de Hilbert du système dans laquelle σ_z est diagonale :

$$\sigma_z |+\rangle = |+\rangle, \quad (1.18)$$

$$\sigma_z |-\rangle = -|-\rangle, \quad (1.19)$$

le Hamiltonien (1.12) peut être réécrit pour $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$

$$H_0 = \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \sigma_z = \frac{\hbar \Omega_0}{2} (|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|). \quad (1.20)$$

Si l'état initial du spin considéré est

$$|\Psi(0)\rangle = \underline{a}|+\rangle + \underline{b}|-\rangle \quad (1.21)$$

où \underline{a} et \underline{b} sont deux nombres complexes tels que $|\underline{a}|^2 + |\underline{b}|^2 = 1$, l'évolution temporelle de l'état est simplement décrite par

$$|\Psi(t)\rangle = \underline{a} e^{i\Omega_0 t/2} |+\rangle + \underline{b} e^{-i\Omega_0 t/2} |-\rangle \quad (1.22)$$

On définit l'opérateur d'évolution $U(t)$ correspondant à la précession autour de \vec{B}_0 à la fréquence $\omega/2\pi$:

$$U(t) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\omega t}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\omega t}{2}} \end{pmatrix} = \cos \frac{\omega t}{2} \text{Id} + i \sin \frac{\omega t}{2} \sigma_z \quad (1.23)$$

L'état du système à l'instant t peut alors s'écrire :

$$|\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi(0)\rangle. \quad (1.24)$$

1.1.4.1 Excitation

En présence d'un champ magnétique oscillant $\vec{B}_1 = B_1 \hat{x}_0$ à une fréquence $\omega/2\pi$ proche de la fréquence de Larmor $\Omega_0/2\pi$ et d'amplitude B_1 , le Hamiltonien devient

$$H = \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \sigma_z + \frac{1}{2} \hbar \gamma B_1 \cos \omega t \sigma_x \quad (1.25)$$

On définit le passage du référentiel fixe au référentiel tournant grâce à l'opérateur $U(t)$ (cf. eq. (1.23)). Dans le référentiel tournant, le Hamiltonien agissant sur les spins devient après l'approximation de l'onde tournante¹¹ :

$$H^{RWA} = \frac{\hbar(\Omega_0 - \omega)}{2} \sigma_z + \frac{\hbar \Omega_1}{2} \sigma_x \quad (1.26)$$

où Ω_0 et Ω_1 sont les pulsations déjà introduites dans le modèle classique.

Les états propres du Hamiltonien sont modifiés en conséquence, ce qui permet d'obtenir facilement l'évolution d'un état quelconque en présence de la radiofréquence.

1.1.4.2 Relaxation

La mécanique quantique des états purs ne permet pas de décrire les processus de relaxation qui sont des processus temporellement irréversibles. Pour les décrire, il faut introduire le couplage à un réservoir thermodynamique ainsi que la notion d'état mixte et une description de l'évolution adaptée fait intervenir le formalisme de la matrice densité. Les processus de relaxation font intervenir plusieurs spins, il n'est donc pas possible de se restreindre à un modèle à un spin comme nous l'avons fait jusqu'à présent. Nous ne considérerons pas la relaxation dans ce mémoire, nous renvoyons le lecteur à [28] où la relaxation est clairement expliquée dans le cadre de la description semi-classique.

1.1.4.3 Détection

Le modèle présenté ici n'est pas suffisant pour décrire correctement la détection du signal RMN. Les spectromètres RMN actuels les plus performants travaillent jusqu'à des fréquences¹² d'environ 1 GHz. Les longueurs d'onde correspondantes sont de l'ordre de 30 cm. La taille typique des antennes RMN dans un tel dispositif étant de l'ordre du centimètre, l'antenne est dans le champ proche de l'échantillon (et l'échantillon est dans le régime de champ proche de l'antenne). J. Jeener et F. Hénin ont proposé un modèle dans lequel les spins et le champ électromagnétique (ainsi que l'état électrique de l'antenne) sont traités comme des objets quantiques [29]. L'état du champ électromagnétique pendant l'émission et la réception RMN est bien décrit par un état quasi-classique de Glauber et les prédictions de ce modèles sont semblables à celles prédites en traitant le champ électromagnétique dans le formalisme classique. Ce modèle quantique n'étant pas utile au sujet qui nous intéresse, nous ne le décrivons pas ici. dans le modèle semi-classique le champ électromagnétique est classique et le signal détecté est produit par l'induction dans la bobine de détection d'une force électromotrice du fait de la variation du champ magnétique produit par les spins.

11. RWA : *Rotating Wave Approximation*, la même approximation que dans le formalisme classique (§1.1.3.1)

12. fréquence de LARMOR pour la résonance magnétique et fréquence d'excitation

1.1.4.4 Equivalence entre les modèles classique et semi-classique

Le passage de la description semi-classique de la RMN à la description classique est parfaitement naturel lorsque l'on part de l'équation de Fokker-Planck exprimée dans le formalisme de la matrice densité. L'aimantation moyenne locale \vec{M} est obtenue à partir de la matrice densité :

$$\vec{M} = \text{Tr}(\vec{\sigma}\rho) \quad (1.27)$$

La matrice densité ρ est Hermitienne de dimension 2^N où N est le nombre de spins dans le volume de liquide considéré. Pour un volume uniformément aimanté, on peut réduire cette matrice densité à une matrice densité à 1 spin en tronquant les termes de cohérence quantique supérieure, la nouvelle matrice densité a alors une dimension effective de 2 et une trace égale à 1, elle ne possède donc que 3 composantes indépendantes. Il faut cependant garder en tête que l'on ne traite plus l'évolution d'un spin individuel mais bien celle d'un ensemble de spins. Toute matrice densité ρ d'un système à deux niveaux peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho = \text{Id} + \frac{1}{2}\vec{M} \cdot \vec{\sigma} \quad (1.28)$$

En introduisant cette expression de ρ dans l'équation de Fokker-Planck (??) on retrouve facilement l'équation de Bloch classique (1.11) [30].

Il est donc possible pour des spins indépendants (le cas que nous avons décrit jusqu'à présent) de décrire l'évolution dans le formalisme semi-classique ou classique indifféremment. En revanche, dans le cas où le Hamiltonien contient des termes de couplage entre spins distincts, ce passage n'est plus possible dans le cas général et le calcul des évolutions classiques et semi-classiques peut donner des résultats différents. C'est pour cette raison que la spectrochimie RMN, qui étudie essentiellement les couplages spin-spin intra-moléculaires, est enseignée intégralement dans le formalisme semi-classique [25].

1.2 Interactions non-linéaires en résonance magnétique nucléaire

Dans cette partie, nous présentons deux interactions non-linéaires dont les effets ont été étudiés au cours de cette thèse. Toutes deux sont associées à des termes de couplage quadratique supplémentaires dans l'aimantation qui doivent être pris en compte dans l'équation de Bloch. Dans un premier temps nous décrivons le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection dont l'effet le plus couramment observé est l'amortissement cohérent (RD : Radiation Damping en Anglais) que nous étudions particulièrement au chapitre 3. Dans un deuxième temps nous présentons l'interaction dipolaire à longue distance. Elle est à l'origine d'un terme de couplage non-linéaire et non local dont les effets sont beaucoup plus complexes.

Les interactions non-linéaires en RMN ont introduit beaucoup de confusion et la question du modèle les décrivant correctement a été âprement discutée [31]. Dans cet exposé, nous utilisons principalement les équations classiques d'évolution adaptées à la description de la richesse des phénomènes observés.

1.2.1 Couplage de l'échantillon au circuit de détection (amortissement cohérent)

L'amortissement cohérent¹³ est un effet qui perturbe l'évolution de l'aimantation et qui résulte du couplage inductif entre l'échantillon étudié et le circuit de détection [32, 21]. Ce couplage, nécessaire à la mesure du signal, introduit un terme non-linéaire dans les équations d'évolution de Bloch. Dans cette partie, nous supposons que l'aimantation de l'échantillon est uniforme.

1.2.1.1 Origine physique

L'aimantation d'un échantillon en précession dans le champ statique \vec{B}_0 produit un champ magnétique tournant. La bobine de détection est placée dans le champ proche de l'échantillon et une force électromotrice (f.é.m.) alternative est induite au sein de la bobine. Afin d'amplifier ce signal, dans notre dispositif la bobine est connectée en parallèle avec un condensateur adapté de manière à former un circuit résonnant dont on accorde la fréquence de résonance électronique sur la fréquence de Larmor. La f.é.m. est alors accrue d'un facteur égal au facteur de surtension Q du résonateur ainsi constitué. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur électronique, puis enregistré. L'impédance finie Z du circuit de l'antenne impose que, pour la f.é.m. créée lors de la détection, un courant électrique oscillant à la fréquence de Larmor circule dans la bobine de détection. Celui-ci crée un champ magnétique transversal oscillant à la même fréquence. Ce champ agit sur l'évolution de l'aimantation dont il modifie l'évolution temporelle, produisant à la fois l'amortissement cohérent (en anglais *radiation damping*) et le déplacement de fréquence associé lorsque le résonateur est légèrement désaccordé (en anglais *cavity pulling*).

Une modélisation du couplage entre l'échantillon et l'antenne va donc faire intervenir les équations de Bloch pour l'évolution de l'aimantation et une équation d'électrocinétique de la réponse de l'antenne.

1.2.1.2 Les équations d'évolution de l'aimantation

Nous allons établir l'équation d'évolution de l'aimantation dans le cas d'une aimantation uniforme en présence du couplage échantillon/circuit de détection. Nous partons de l'équation de Bloch dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{\text{PU}}, \quad (1.29)$$

où \vec{B}_{PU} est le champ magnétique émis par l'antenne réceptrice dans le référentiel tournant après l'approximation de l'onde tournante (cf §1.1.3.1), soit

$$\begin{pmatrix} \dot{M}_x \\ \dot{M}_y \\ \dot{M}_z \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} -M_z B_{\text{PU}y} \\ M_z B_{\text{PU}x} \\ M_x B_{\text{PU}y} - M_y B_{\text{PU}x} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

On représente l'aimantation transversale par un nombre complexe dans le référentiel tournant : $\underline{M}_+ = M_x + iM_y$. On définit le champ transversal complexe dans le référentiel tournant : $\underline{B}_{\text{PU}} = B_{\text{PU}x} + iB_{\text{PU}y}$. On peut réécrire l'équation de Bloch dans ces nouvelles variables complexes :

13. Le terme d'amortissement cohérent est celui généralement utilisé pour décrire un des effets de ce couplage. Le choix de ce terme motivé par l'observation est discutable, puisque le couplage ne produit pas toujours un amortissement effectif. Dans certaines conditions, il peut même produire une amplification. Nous l'utiliserons néanmoins dans ce mémoire.

$$\begin{cases} \dot{\underline{M}}_+ = i\gamma M_z \underline{B}_{\text{PU}} \\ \dot{M}_z = i\frac{\gamma}{2}(\underline{M}_+ \underline{B}_{\text{PU}}^* - \underline{M}_+^* \underline{B}_{\text{PU}}) \end{cases} \quad (1.31)$$

Comme nous allons le voir dans le paragraphe 3.1.1, la réponse du circuit de détection à la précession de l'aimantation, proportionnelle à l'aimantation transversale, est dans le cas le plus général décrite par¹⁴ :

$$\gamma \underline{B}_d = \underline{\kappa} \underline{M}_+ \quad (1.32)$$

où le coefficient de couplage $\underline{\kappa}$ fait intervenir à la fois les caractéristiques géométriques de la bobine et les caractéristiques électriques du circuit de détection. On aboutit au système d'équations non-linéaires couplées

$$\begin{cases} \dot{\underline{M}}_+ = i\underline{\kappa} M_z \underline{M}_+ \\ \dot{M}_z = \frac{i}{2}(\underline{\kappa}^* - \underline{\kappa}) \underline{M}_+ \underline{M}_+^* \end{cases} \quad (1.33)$$

1.2.1.3 Résolution pour un petit angle de basculement

Pour un petit angle de basculement ($\|\underline{M}_+\| \ll M_z$), on peut considérer que M_z est constant et le système (1.33) se réduit à une unique équation d'évolution pour \underline{M}_+ :

$$\dot{\underline{M}}_+ = i\underline{\kappa} M_z \underline{M}_+ \quad (1.34)$$

qui est linéaire, et que l'on peut mettre sous la forme :

$$\dot{\underline{M}}_+ = \left(-\frac{1}{T_r} + i\Omega_{CP}\right) \underline{M}_+ \quad (1.35)$$

avec

$$\frac{1}{T_r} = \text{Im}(\underline{\kappa}) M_z \quad (1.36)$$

et

$$\Omega_{CP} = \text{Re}(\underline{\kappa}) M_z \quad (1.37)$$

Si $\text{Im}(\underline{\kappa}) M_z > 0$, la partie imaginaire de $\underline{\kappa}$ produit un amortissement de l'aimantation transversale dont la constante de temps vaut T_r , c'est l'amortissement cohérent.
 Si $\text{Im}(\underline{\kappa}) M_z < 0$, la partie imaginaire de $\underline{\kappa}$ produit une amplification de l'aimantation transversale dont la constante de temps vaut T_r , c'est le phénomène à la base du fonctionnement du MASER et par extension, en RMN, on parle d'"effet" maser.
 La partie réelle de $\underline{\kappa}$ produit une précession supplémentaire de l'aimantation transversale dont la pulsation vaut Ω_{CP} , c'est le déplacement de cavité.

14. Pour un système spatialement inhomogène (en couplage ou en densité d'aimantation), on a $\gamma \underline{B}_{\text{PU}} = \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} \underline{\kappa}(\vec{r}) \underline{M}_+(\vec{r})$ où $\underline{M}_+(\vec{r})$ n'est plus l'aimantation transversale moyenne mais la densité spatiale d'aimantation. Nous ne considérons pas un tel cas dans ce chapitre.

Nous verrons au chapitre 3 que pour notre circuit de détection utilisé à résonance, le terme $\underline{\kappa}$ est imaginaire pur et que la manifestation usuelle du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection dans notre expérience est l'amortissement cohérent ou l'effet maser selon que l'aimantation longitudinale est orientée selon la direction d'équilibre stable ($M_z > 0$) ou instable ($M_z < 0$).

1.2.1.4 Résolution pour un angle quelconque

L'étude de la solution de l'équation d'évolution en présence d'amortissement cohérent a été réalisée par Bloom [33]. Nous résumons ici les principaux résultats avec les notations employées dans cette thèse. On s'intéresse à la composante selon z et on pose $\underline{\kappa} = i\kappa$ avec $\kappa > 0$. On remarque que l'évolution de M_z est régie par une équation différentielle non linéaire du premier ordre qui peut s'écrire :

$$\frac{dM_z}{dt} = \kappa(M_0^2 - M_z^2) \quad (1.38)$$

où M_0 est la norme constante de l'aimantation.

On reformule cette équation :

$$\frac{\dot{M}_z}{M_0 - M_z} - \frac{\dot{M}_z}{M_0 + M_z} = \kappa M_0 \quad (1.39)$$

afin de l'intégrer et on trouve :

$$M_z(t) = M_0 \tanh[\kappa M_0(t - t_0)] \quad (1.40)$$

avec, comme condition initiale,

$$M_z(0) = -M_0 \tanh[\kappa M_0 t_0] \quad (1.41)$$

On trouve facilement $|M_\perp|$ grâce à la relation $M_z^2(t) + M_\perp^2(t) = M_0^2$:

$$M_\perp(t) = M_0 \sqrt{1 - \tanh^2 \kappa M_0(t - t_0)} = \frac{M_0}{\cosh \kappa M_0(t - t_0)} \quad (1.42)$$

Pour les petits angles de basculement à partir d'une aimantation purement longitudinale on retrouve que l'évolution est soit amortie soit explosivement croissante.

Pour un angle de basculement de 90° , on observe une croissance initialement quadratique du signal correspondant à une rotation régulière autour de l'axe \hat{x} .

La figure 1.3 représente l'évolution des composantes longitudinale et transversale de l'aimantation sous l'effet du couplage avec le circuit de détection (accordé, B_d en quadrature avec M_+) pour une aimantation initiale proche de la position instable $-\hat{z}$. On retrouve sur cette figure les différents régimes décrits ci-dessus : instabilité pour $M_z \simeq -M_0$, amortissement cohérent pour $M_z \simeq M_0$, rotation régulière pour $M_z \simeq 0$.

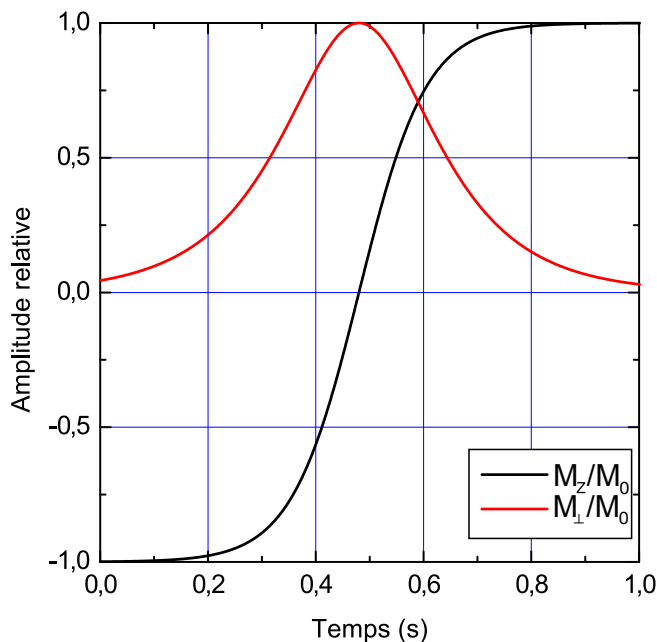


FIGURE 1.3 – Evolution calculée des aimantations longitudinale M_z et transversale M_\perp pour un angle de basculement de 177° à partir d'une aimantation initiale alignée le long de l'axe \hat{z} et un taux d'amortissement cohérent $\kappa M_0 = 8s^{-1}$.

1.2.1.5 Chaos déterministe

L'équation de Bloch en présence du couplage échantillon/circuit de détection¹⁵, de relaxation longitudinale et transversale et d'une radiofréquence appliquée continue peut mener à une évolution chaotique de l'aimantation comme l'a montré numériquement D. Abergel [34]. Dans ce cas en effet, l'équation d'évolution possède tous les ingrédients nécessaires à l'apparition de comportements chaotiques [35] :

- au moins 3 degrés de liberté (les trois composantes de l'aimantation)
- une non-linéarité (le couplage échantillon/antenne)
- une source excitatrice (le champ excitateur continu B_1)
- une source de dissipation (les relaxations longitudinale et transversale caractérisées par les taux $1/T_1$ et $1/T_2$ respectivement).

À ce jour, une évolution chaotique de l'aimantation en présence d'amortissement cohérent a été observée [36] mais celle-ci n'est pas décrite par le modèle simple exposé dans [34].

Dans ce mémoire, nous avons essentiellement étudié la dynamique complexe de l'évolution de l'aimantation sous l'effet des champs magnétiques dipolaires à longue distance (que nous introduisons dans le paragraphe suivant). Le régime d'évolution chaotique de l'aimantation sous l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection qui ne sera pas discuté plus avant dans ce mémoire est intéressant car il illustre le fait qu'une dynamique complexe de l'évolution de l'aimantation peut aussi être obtenue avec un terme de couplage non-linéaire différent de celui introduit par le couplage dipolaire.

¹⁵. Pour lequel le champ réémis par la bobine de détection n'est pas nécessairement en quadrature de phase avec l'aimantation (cf. chapitre 3)

1.2.2 Couplage dipolaire

1.2.2.1 Origine physique

Un champ magnétique dipolaire microscopique est associé à chaque moment magnétique de spin nucléaire. Le couplage dipolaire est le couplage des moments magnétiques de spins entre eux par le biais de leurs champs magnétiques dipolaires. Nous allons présenter deux approches pour décrire ce terme de couplage. L'approche classique consiste à considérer qu'il existe un *champ dipolaire magnétique macroscopique* créé par l'ensemble des moments magnétiques de spins. La contribution du couplage dipolaire aux équations d'évolution consiste donc à ajouter un terme de champ magnétique dipolaire calculé à partir de la distribution d'aimantation. L'approche semi-classique consiste à ajouter au Hamiltonien Zeeman les termes de couplage dipôle-dipôle pour chaque paire de spins en tenant compte du mouvement des atomes ou molécules portant les spins nucléaires.

Approche classique : le champ dipolaire

On parle de *champ dipolaire* (ou champ démagnétisant, pour une raison qui sera expliquée plus loin) pour désigner le champ magnétique créé par l'ensemble des moments magnétiques de spin. Le champ magnétique local agissant sur un spin, en l'absence de champ exciteur, est la somme du champ statique extérieur et du champ dipolaire créé par tous les autres spins nucléaires de l'échantillon.

Dans le référentiel du laboratoire, le champ dipolaire créé par la distribution d'aimantation \vec{M} est

$$\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \{3(\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k})\hat{k} - \vec{M}(\vec{r}')\} \quad (1.43)$$

avec

$$\hat{k} = \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Son expression dans le référentiel tournant après l'approximation séculaire homonucléaire est

$$\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} (3k_z^2 - 1)(\vec{M}_z(\vec{r}') - \frac{\vec{M}_\perp(\vec{r}')}{2}) \quad (1.44)$$

où l'intégration est réalisée sur tout le volume V de l'échantillon à l'exception d'un petit volume centré sur \vec{r} [31] pour éviter la divergence de l'expression (justifiée par le fait que l'on ne prend pas en compte le couplage d'un spin individuel avec son propre champ dipolaire). L'équation d'évolution dans le référentiel tournant s'écrit

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r})}{dt} = \gamma \vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}) \quad (1.45)$$

L'annexe B décrit les détails du passage du référentiel fixe au référentiel tournant. L'annexe C décrit le passage des équations d'évolution dans l'espace de Fourier dans lequel le calcul du champ dipolaire se trouve simplifié (cf. §2.3).

Approche semi-classique : le couplage dipolaire spin-spin

Pour décrire le couplage dipolaire spin-spin, on ajoute au Hamiltonien du système le couplage dipôle-dipôle de chaque paire de spins (I_i, I_j) qui est dans le référentiel fixe :

$$\mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \gamma^2}{4\pi \hbar} \frac{\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3(\vec{I}_i \hat{k}_{ij})(\vec{I}_j \hat{k}_{ij})}{r_{ij}^3} \quad (1.46)$$

où \hat{k}_{ij} est le vecteur unitaire parallèle à $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ qui vaut $\frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}$ et $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$.

Le Hamiltonien dipolaire total à ajouter au Hamiltonien Zeeman est donc la somme des couplages dipôle-dipôle sur l'ensemble des paires de spin de l'échantillon :

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}} \quad (1.47)$$

1.2.2.2 Différences entre le champ dipolaire distant dans un liquide et l'interaction dipôle-dipôle dans un solide

Dans un solide, les atomes (ou les molécules) sont localisés sur un réseau rigide (le réseau cristallin), l'interaction dipolaire qui décroît en $1/r^3$ est donc dominée par les termes de couplage dipôle-dipôle entre plus proches voisins.

Dans un liquide à l'inverse, les atomes se déplacent librement sous l'effet de l'agitation thermique. Le terme de couplage dipôle-dipôle pour les atomes proches fluctue rapidement, ce qui produit la relaxation de l'aimantation [25, 26] et induit les taux de relaxation longitudinale et transversale $1/T_1$ et $1/T_2$. Mais comme il se moyenne essentiellement à zéro, il ne produit pas d'évolution cohérente de l'aimantation dans un liquide. En revanche, pour des atomes situés à longue distance, le terme de couplage dipole-dipole est peu sensible au mouvement atomique et domine l'évolution. Dans l'approche classique, l'interaction dipolaire est prise en compte en associant à la densité d'aimantation le champ dipolaire macroscopique de l'échantillon appelé "champ dipolaire distant"¹⁶ qui contribue au champ magnétique local dans l'équation de Bloch, les distances mises en jeu sont supérieures à celles évoquées ci-dessus, et surtout, c'est la densité d'aimantation qui intervient. En dépit du nombre important d'atomes présents dans le liquide, à l'équilibre, la polarisation est généralement faible et le champ dipolaire distant négligeable comme cela est discuté dans la section suivante.

L'interaction dipolaire se manifeste donc très différemment dans un liquide et dans un solide.

L'approche semi-classique décrite au paragraphe précédent est parfaitement adaptée à RMN du solide dans laquelle les atomes sont fixes les uns par rapport aux autres. L'approche classique est une approche phénoménologique adaptée à la RMN des liquides dans laquelle la quantité étudiée est la densité d'aimantation. Il s'agit là en effet d'une quantité de nature hydrodynamique, appropriée à la description d'un fluide désordonné soumis à l'agitation thermique. L'approche

16. *Distant Dipolar Fields, DDF* en anglais

classique est donc a priori l'approche de choix pour décrire l'évolution RMN en présence du champ dipolaire distant. Cependant, elle ne permet pas de décrire les termes de cohérence quantique qui pourraient se développer lors de l'évolution.

J. Jeener et al. ont montré comment, en partant de l'approche semi-classique, il est possible d'établir une équation de Bloch modifiée dans laquelle apparaissent naturellement à la fois les termes de relaxation longitudinale et transversale et le champ dipolaire distant [37].

Dans cet exposé, nous utilisons l'approche classique pour modéliser l'évolution de l'aimantation dans nos expériences. Nous utiliserons cependant l'approche semi-classique au chapitre 5 pour le développement de nouvelles séquences RMN car la majorité des travaux sur lesquels sont basés les résultats de ce chapitre sont habituellement exprimés dans ce formalisme.

1.2.2.3 Pourquoi le champ dipolaire distant est habituellement négligé en RMN des liquides

Le couplage dipolaire peut être quantifié par une fréquence dipolaire F_{dip} qui est une quantité intensive indépendante de la distribution d'aimantation dans l'échantillon mais proportionnelle à sa valeur moyenne, donnée par la formule :

$$F_{\text{dip}} = (\gamma/2\pi)\mu_0\mu_n N\mathcal{P}, \quad (1.48)$$

où $\mu_n = \gamma\hbar/2$ est le moment magnétique de ^3He , γ est le rapport gyromagnétique de spin nucléaire (exprimé en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$), N la densité atomique du liquide, \mathcal{P} la polarisation nucléaire et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. La fréquence dipolaire F_{dip} est directement proportionnelle à la densité atomique et à la polarisation nucléaire. Ce paramètre correspond par exemple à la fréquence à laquelle précesserait un moment magnétique nucléaire sous la seule influence du champ dipolaire créé par ses voisins dans un film infini aimanté orienté perpendiculairement à la direction de l'aimantation [38].

À cette fréquence dipolaire est naturellement associé un temps caractéristique d'évolution sous l'effet de l'interaction dipolaire $T_{\text{dip}} = 1/F_{\text{dip}}$. Ces quantités nous donnent une indication des échelles de temps et de fréquence caractéristiques de l'évolution dipolaire.

Dans le cas de la RMN du proton, le temps caractéristique dipolaire T_{dip} est proportionnel au champ statique appliqué. Pour le proton de l'eau à 2T (environ 110 MHz), le temps caractéristique associé est long (de l'ordre de la dizaine de secondes) devant les temps de relaxation T_1 et T_2 (de l'ordre de la seconde). Aussi une expérience de RMN (dont la durée est de l'ordre de quelques T_1) s'arrête habituellement avant que le champ dipolaire distant ait pu perturber significativement l'évolution. Par ailleurs, en spectrochimie, on s'intéresse l'eau à le rôle de solvant et l'on ne s'intéresse qu'au soluté qui ne possède qu'un très faible champ dipolaire à cause de sa forte dilution. C'est pour ces raisons que le champ dipolaire distant est habituellement négligé dans les expériences de RMN conventionnelles.

En revanche, pour les expériences de RMN haute résolution, le champ statique est plus élevé, et le temps caractéristique dipolaire T_{dip} est réduit d'autant. Ainsi à 12T, T_{dip} ne vaut plus que quelques secondes et des effets dipolaires viennent compliquer l'analyse des spectres RMN.

1.2.2.4 Systèmes expérimentaux possédant des effets dipolaires à longue distance notables

Le champ dipolaire distant est susceptible de jouer un rôle important dans l'évolution de l'aimantation dès lors que la densité d'aimantation est suffisamment importante. Cependant cette condition est rarement satisfaite expérimentalement (en dehors du cas des solvants) en spectroscopie RMN conventionnelle car la polarisation nucléaire des espèces étudiées à l'équilibre thermique est faible. Pour observer distinctement les effets du champ dipolaire¹⁷, il est préférable de se tourner vers les systèmes hyperpolarisés pour lesquels la polarisation du spin nucléaire et la concentration sont importantes. L'³He et le ¹²⁹Xe sont deux atomes de spin nucléaire 1/2 pour lesquels il existe des techniques d'hyperpolarisation. En phase liquide ils constituent des systèmes modèles pour l'étude de l'effet du champ dipolaire distant car il est possible de faire en sorte que le Hamiltonien de spin soit dominé par l'interaction dipolaire. Dans cette thèse nous avons exclusivement travaillé sur les mélanges d'³He-⁴He hyperpolarisés.

Le tableau ci-dessous présente les systèmes expérimentaux utilisés dans notre équipe pour lesquels des effets dipolaires sont susceptibles d'apparaître.

| | | | |
|--|---|-----------------------------------|--|
| Système physique | ³ He- ⁴ He | ¹²⁹ Xe | ¹²⁹ Xe |
| Etat thermodynamique | liquide binaire | gaz | liquide |
| Pression (bars) | 10 ⁻³ | 0,6 | |
| Température (K) | 1,1 | 165 | 165 |
| Rapport gyromagnétique γ (10 ⁸ rad.s ⁻¹ .T ⁻¹) | 2,04 | 0,740 | 0,740 |
| Moment magnétique μ_n (10 ⁻²⁷ J.T ⁻¹) | 10,8 | 3,90 | 3,90 |
| F_{dip} (Hz) | 9400 $x_{3,l}\mathcal{P}$ | 1,53 \mathcal{P} | 790 \mathcal{P} |
| F_{dip} typique (Hz) Conditions | 10-40 $x_{3,l} = 1 - 3\%$, $\mathcal{P} \simeq 10\%$ | 0,092 $\mathcal{P} \simeq 6\%$ | 1-45 $\mathcal{P} \simeq 0,1 - 6\%$ |

1.2.3 Les effets du champ dipolaire

1.2.3.1 Le champ démagnétisant

La modification du champ magnétique local par le champ dipolaire peut être interprété dans le cadre de la théorie du magnétisme de Weiss. En effet, si on considère un échantillon ellipsoïdal dont l'aimantation est uniforme, on peut calculer que, au sein de l'échantillon, le champ dipolaire associé à l'aimantation uniforme est

$$B_{\text{dip}} = 2\pi \frac{F_{\text{dip}}}{\gamma} \xi \quad (1.49)$$

où ξ est un paramètre qui dépend de la géométrie de l'ellipsoïde et dont la valeur est comprise entre -0,5 et 1.¹⁸ Le champ démagnétisant est colinéaire à l'aimantation qui lui a donné naissance. Pour une plaque infinie $\xi = 1$. Le terme de champ démagnétisant est directement issu de

17. Le champ dipolaire se manifeste aussi en RMN des liquides haute résolution notamment dans l'eau, mais les relaxations longitudinales et transversales entre alors en compétition avec lui dans la dynamique de spin

18. Les valeurs de ξ sont tabulées dans [39]

la théorie du magnétisme de Weiss dans laquelle le champ des dipôles magnétiques s'oppose au champ qui leur a donné naissance et 'démagnétise' donc l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon ellipsoïdal d'aimantation uniforme, le champ dipolaire peut être vu comme un champ démagnétisant (appellation qu'il porte parfois) qui modifie la fréquence de précession de l'aimantation d'une quantité proportionnelle à F_{dip} (dépendante de la géométrie). Dans le cas où l'échantillon n'est pas ellipsoïdal et où la distribution d'aimantation est uniforme, le champ dipolaire n'est pas uniforme sur l'échantillon. L'évolution de l'aimantation sous l'effet du champ dipolaire peut alors être très complexe, comme nous allons le voir.

1.2.3.2 Le regroupement spectral

Des expériences RMN dans un tube en U avec un mélange d' ^3He - ^4He liquide hyperpolarisé à 0,2 K d'abord [1] puis avec du ^{129}Xe liquide à 165 K [2] ont montré qu'à petit angle de basculement (moins de 40°), le signal RMN présente des caractéristiques particulières lorsque l'interaction dipolaire longue distance domine l'évolution. En présence d'un gradient G de champ statique appliqué, on s'attend à ce que le signal disparaisse en un temps caractéristique $T_{1/2} \approx 1/Ga$ où a est la longueur de l'échantillon selon l'axe du gradient appliqué. Au lieu de cela, on observe une amplitude de signal sur une durée longue devant $T_{1/2}$. Dans l'espace des fréquences, ceci se traduit par le passage d'une raie spectroscopique large (représentant la dispersion de fréquence associée au gradient appliqué) à un ensemble de pics fins (qui correspondent aux modes de longue durée de vie dont les battements sont observés dans l'espace temporel), raison pour laquelle ce phénomène a été baptisé 'regroupement spectral'¹⁹. L'effet du couplage dipolaire dans ce phénomène est le verrouillage de la phase de certains modes qui deviennent robustes vis à vis des inhomogénéités de champ magnétique statique appliqué. Ce phénomène a été étudié intensivement dans notre groupe et les résultats sont détaillés dans les thèses d'Eric Stoltz et de François Marion [1, 2]. Dans les tubes en U, les fréquences des pics peuvent être prédites par un modèle théorique simplifié.

Dans nos expériences (échantillons sphéroïdaux d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K), on peut aussi observer un regroupement spectral modéré lorsque l'interaction dipolaire domine l'évolution pour les expériences à petit angle de basculement. Dans cette thèse nous n'avons pas étudié le regroupement spectral, il n'en sera donc plus fait mention dans la suite de cet exposé.

1.2.3.3 L'instabilité dipolaire de la précession

Pour un fort angle de basculement (supérieur à 40°), on observe une évolution particulière du signal. Comme on peut le voir sur la figure 1.4, le signal apparaît tout d'abord constant, puis décroît soudainement. Le temps de demi-vie $T_{1/2}$ du signal mesuré est inversement proportionnel à F_{dip} lorsque l'interaction dipolaire domine l'évolution. Il a été montré théoriquement pour un échantillon infini [40] puis vérifié pour des échantillons de taille finie par simulation numérique [41] qu'une aimantation transversale uniforme est instable en présence du couplage dipolaire. Dans les premiers instants qui suivent le basculement de l'aimantation initialement uniforme, une structure d'aimantation instable se développe exponentiellement à partir des inhomogénéités initiales de l'aimantation sous l'effet du champ dipolaire distant. Ce comportement persiste (dans les simulations comme dans les expériences) en présence d'un gradient appliqué.

19. *spectral clustering* en anglais

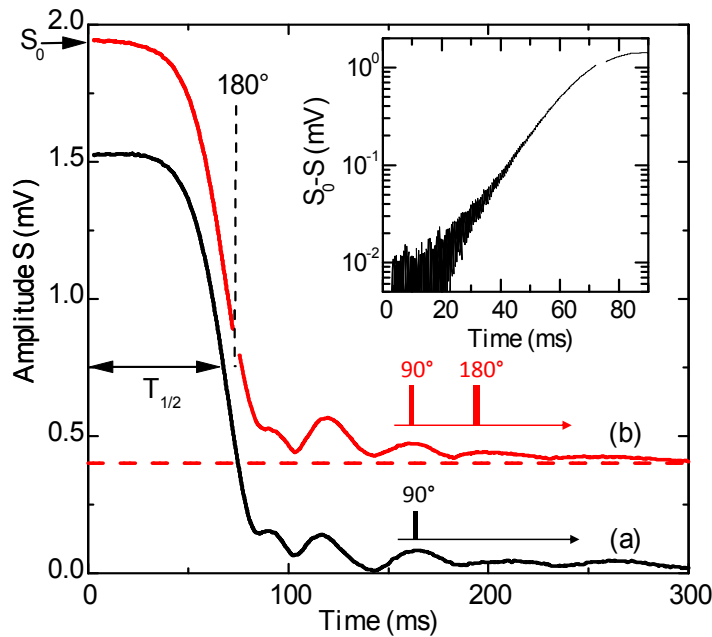


FIGURE 1.4 – Exemples de signaux RMN caractéristiques de l’instabilité dipolaire de précession. À l’instant $t = 0$, l’aimantation est entièrement basculée dans le plan transverse par l’impulsion de 90°_x (0,5 ms @ 74 kHz)

(a) Le signal capté est approximativement constant, puis il chute brutalement.

-La perte de signal croît exponentiellement (insert) avec un taux de croissance proportionnel à B_{dip} ;

-Le temps de demi-vie $T_{1/2}$ est ici de 70 ms pour $B_{\text{dip}} \simeq 0,7 \mu\text{T}$. (Dans les mêmes conditions $T_{1/2} = 0,5 \text{ s}$ pour $B_{\text{dip}} = 0$)

(b) La séquence d’écho de Hahn (90°_x - t - 180°_y) n’induit aucun écho dans les mêmes conditions expérimentales. Par conséquent, l’évolution n’est pas gouvernée par l’inhomogénéité du champ statique.

1.2.3.4 La turbulence de spin

À la suite du développement d’une structure d’aimantation instable lors de la précession, la carte d’aimantation locale devient de plus en plus complexe sous l’effet du couplage dipolaire. Une expérience conventionnelle de RMN ne permet pas d’avoir un accès direct à la distribution d’aimantation dans l’échantillon car le signal RMN mesuré est proportionnel à l’aimantation transversale moyenne et ne contient pas d’information locale. Les techniques habituelles d’imagerie quant à elles, offrent une résolution limitée et apparaissent inefficaces dans un système à la fois peu sensible à la diffusion de spin et partiellement indifférent aux basculements globaux de l’aimantation locale. En revanche, des simulations numériques (décrites au chapitre 2) permettent d’accéder aux cartes instantanées d’aimantation. On peut alors étudier le développement de structures de plus en plus complexes (figure 1.5). L’observation de cette dynamique complexe a amené l’équipe de W.S. Warren à Princeton à désigner celle-ci comme une forme de turbulence

de spin.

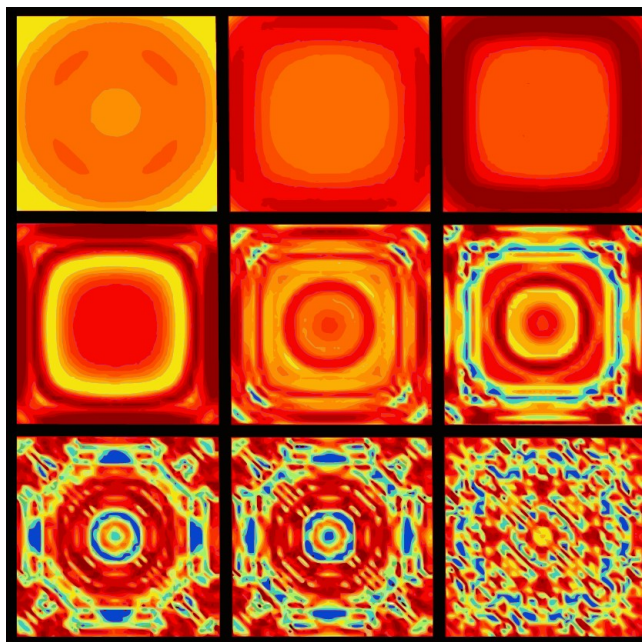


FIGURE 1.5 – [De gauche à droite et de haut en bas] Illustration par simulation numérique du développement de la turbulence de spin au sein d'un système fortement aimanté. Les images représentent la distribution de densité d'aimantation transversale dans le plan de coupe transverse d'un échantillon cubique à bords de 40 spins de coté et isolé de ses répliques par 24 sites (cf. Ch. 2). La simulation (décrite au chapitre 2) représente l'état après l'évolution libre sous l'effet uniquement des couplages dipolaires. Les images permettent d'observer la répartition de la norme de l'aimantation transversale dans le plan de coupe considéré à des instants successifs. On constate le développement de structures de plus en plus complexes, jusqu'à atteindre l'échelle de la discrétisation du modèle.

Le choix de cette terminologie mériterait d'être revisité [42]. En effet, la turbulence est une notion habituellement réservée à l'hydrodynamique des fluides or nous nous intéressons à l'évolution de l'aimantation d'un échantillon sans écoulement macroscopique. Il nous faut cependant préciser que la notion de turbulence est invoquée depuis longtemps dans des systèmes physiques qui ne relèvent pas de l'hydrodynamique mais dont le comportement s'apparente à de la turbulence hydrodynamique, on parle alors de turbulence faible [43, 44].

Le tableau ci-dessous synthétise les différentes caractéristiques d'un système nécessaires pour pouvoir y observer un comportement turbulent.

| Caractéristiques | Turbulence hydrodynamique | Turbulence de Spin |
|--|---|---|
| Une quantité étudiée | le champ de vitesse | la distribution d'aimantation |
| Un terme source à grande échelle | le courant hydrodynamique injecté | le basculement initial de l'aimantation |
| Un terme de dissipation à petite échelle | la diffusion | la diffusion de spin |
| Une non-linéarité | le terme convectif de l'équation de Navier-Stokes | le couplage dipolaire distant |

Les ingrédients nécessaires à l'observation d'un comportement turbulent sont donc bien rassemblés pour les systèmes en couplage dipolaire distant. Il faut ajouter que la turbulence habituellement présentée est la turbulence continue dans laquelle l'énergie cinétique est injectée continûment à grande échelle. Il existe un autre type de turbulence nommée turbulence en déclin dans laquelle l'énergie est injectée à l'instant initial et sa dissipation ensuite observée. La turbulence de spin, relevant de ce dernier type, devrait être nommée "turbulence faible de spin en déclin".

À ma connaissance il n'existe pas encore d'étude expérimentale de la turbulence de spin. Durant cette thèse, nous avons mis au point un ensemble d'outils qui devraient permettre l'étude de l'évolution complexe de l'aimantation sous l'effet de l'interaction dipolaire distante. Le développement de ces outils est motivé par la recherche de signatures expérimentales de ce régime exotique.

Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux sources d'évolution non-linéaire apparaissant en RMN : le couplage inductif entre l'échantillon et le circuit de détection, et le couplage dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de l'échantillon.

Nous avons montré que le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection peut avoir une grande influence sur l'évolution de l'aimantation et, en particulier, que l'on peut observer l'amortissement cohérent ou l'effet maser (à petit angle, suivant les cas) ou une évolution non-linéaire complexe (à grand angle). Nous reviendrons sur le contrôle du couplage échantillon/circuit de détection et l'observation des différents effets auxquels il donne lieu dans le chapitre 3.

Nous avons décrit l'origine et quelques effets du couplage dipolaire entre spins, et en particulier l'instabilité de la précession à grand angle de basculement et la turbulence de spin. Dans cette thèse nous avons étudié comment contrôler le couplage dipolaire, qui fait en particulier l'objet des chapitres 4 et 5.

Dans le chapitre qui suit (chapitre 2) nous donnons une description du dispositif expérimental et des outils numériques utilisés pour l'étude de l'évolution de l'aimantation sous l'effet des interactions non-linéaires.

Chapitre 2

Dispositif et protocole expérimental

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Préparation de mélanges liquides d'^3He hyperpolarisé dissous dans ^4He . . . | 31 |
| 2.1.1 | Pompage optique par échange de métastabilité | 31 |
| 2.1.2 | Panneau d'injection des gaz | 38 |
| 2.1.3 | Double cellule | 43 |
| 2.1.4 | Cryogénie | 47 |
| 2.1.5 | Protocole expérimental | 57 |
| 2.2 | Dispositif RMN | 61 |
| 2.2.1 | Le champ magnétique statique | 62 |
| 2.2.2 | Génération des impulsions de radiofréquence et détection du signal | 69 |
| 2.2.3 | Antennes émettrices et réceptrices | 75 |
| 2.2.4 | Bruit électronique de détection | 90 |
| 2.3 | Code de simulation numérique sur réseau | 92 |
| 2.3.1 | Principe | 92 |
| 2.3.2 | Contributions personnelles au programme Champdip | 94 |

Introduction du chapitre 2

Dans cette partie, nous décrivons le dispositif expérimental, le protocole expérimental que nous avons utilisé pour préparer des échantillons liquides d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température, le dispositif RMN ainsi que l'algorithme de simulation numérique calculant l'évolution RMN non linéaire. Les parties critiques du montage sont décrites en détail et les caractérisations nécessaires sont données.

La première partie de ce chapitre (sections 2.1.2 à 2.1.4.6) décrit le dispositif utilisé pour préparer les mélanges d' ^3He - ^4He liquides hyperpolarisés. Après une présentation du pompage optique par échange de métastabilité et de sa mise en oeuvre pour hyperpolariser l' ^3He , notre description suit l'ordre du protocole expérimental : nous partons des éléments les plus chauds pour aller vers les éléments les plus froids. Les échantillons d' ^3He - ^4He hyperpolarisés sont réalisés par l'injection d' ^3He et d' ^4He ultra purs grâce à un panneau d'injection des gaz (section 2.1.2), l' ^3He est envoyé dans la double cellule en verre (section 2.1.3) où il est hyperpolarisé par pompage optique dans la tête chaude puis dilué dans l' ^4He liquide accumulé à basse température dans le pied froid. Le dispositif cryogénique (section 2.1.4) permet la thermalisation du pied froid et l'accumulation de liquide. La section 2.1.5 décrit le protocole expérimental de préparation d'un mélange hyperpolarisé.

La deuxième partie de ce chapitre décrit le dispositif RMN, sa conception, ses performances et ses limites. Nous commençons par décrire l'implantation générale du dispositif RMN. Nous décrivons ensuite les bobines de champ statique et l'homogénéité du champ magnétique produit (section 2.2.1), le système de génération des impulsions de rf et de détection du signal (section 2.2.2), les antennes émettrices et réceptrices (section 2.2.3). Nous terminons par une brève étude du bruit électronique de détection (section 2.2.4).

La troisième et dernière partie de ce chapitre décrit le code de simulation numérique sur réseau employé pour calculer l'évolution RMN non linéaire. Les simulations numériques ont en effet été largement employées en complément des observations expérimentales.

Il nous faut préciser que :

- Le dispositif expérimental utilisé au LKB a été initialement développé durant la thèse de Nathalie Piégay et une description peut être trouvée dans son mémoire de thèse [45]. Les premières parties de ce chapitre consistent donc en une description du matériel existant à mon arrivée dans le laboratoire (2.1.2 à 2.1.4)
- Le nouveau dispositif de thermalisation, l'étude de l'évaporation et le dispositif actuel de RMN ont été réalisés au cours de ma thèse. (Sections 2.1.4.5 sqq.)
- Le code de simulation numérique est une modification du code employé par F. Marion [2]. Le principe de l'algorithme n'est pas nouveau, mais plusieurs améliorations majeures ont été apportées au cours de ce travail.

2.1 Préparation de mélanges liquides d' ^3He hyperpolarisé dissous dans l' ^4He

2.1.1 Pompage optique par échange de métastabilité

Dans cette partie, nous décrivons le principe du pompage optique par échange de métastabilité (POEM) utilisé dans notre expérience pour polariser le spin nucléaire de ^3He et obtenir une forte densité d'aimantation dans le champ appliqué (quelques mT) autour d'1 K dans les solutions d' ^3He - ^4He diluées (quelques pourcents). Nous discutons ensuite l'efficacité du processus à température ambiante en fonction des différentes conditions expérimentales. Nous présentons enfin le dispositif de détection optique de la polarisation nucléaire et la procédure expérimentale de nettoyage du volume de pompage optique.

2.1.1.1 Principe du pompage optique par échange de métastabilité

La méthode du pompage optique par échange de métastabilité (POEM) a été découverte par Colegrove, Scheerer et Walters [20]. Cette méthode (voir le schéma sur la figure 2.1) combine le pompage optique des atomes d' ^3He dans un état excité métastable et un transfert de polarisation vers l'état fondamental par un processus collisionnel. Une décharge radiofréquence permet d'exciter les atomes d' ^3He et une fraction d'entre eux vient peupler l'état métastable 2^3S_1 après la désexcitation électronique des états les plus excités par cascade radiative. L'état métastable est alors polarisé²⁰ par pompage optique sur la raie intense $2^3S_1 - 2^3P$ à 1083 nm (9232 cm^{-1}). L'orientation nucléaire des atomes métastables est transmise aux atomes dans l'état fondamental 1^1S_0 par les collisions d'échange de métastabilité.

Le dispositif utilisé pour le pompage optique de ^3He est représenté sur la figure 2.2.

2.1.1.2 Efficacité du pompage optique

Le pompage optique de ^3He pur est habituellement effectué à température ambiante (pour laquelle la section efficace des collisions d'échange de métastabilité est suffisante pour le transfert de la polarisation de l'état métastable à l'état fondamental) sur la raie C_8 ($2^3S_1, F = 1/2 \rightarrow 2^3P_0$) ou C_9 ($2^3S_1, F = 3/2 \rightarrow 2^3P_0$) de ^3He [46]. L'efficacité du pompage optique est alors limitée par différents paramètres discutés successivement dans cette section.

Pureté du gaz

Le pompage optique de ^3He est réalisé sur l'état métastable 2^3S_1 ; toutes choses égales par ailleurs, plus la densité d'atomes dans cet état métastable est importante plus la polarisation nucléaire obtenue peut être élevée et le rythme de pompage important. La densité d'atomes métastables peut être réduite par la présence d'impuretés auxquelles l'atome d' ^3He métastable cède facilement ses 19,6 eV d'excitation. Ces impuretés sont essentiellement des traces d'air et de di-hydrogène, provenant par exemple des fuites du panneau d'injection des gaz et du dégazage des parties métalliques (tubes, vannes,...).

20. Le pompage optique s'effectue sur les niveaux hyperfins de l'état 2^3S_1 , à ce stade la polarisation est une combinaison de polarisation nucléaire et électronique.

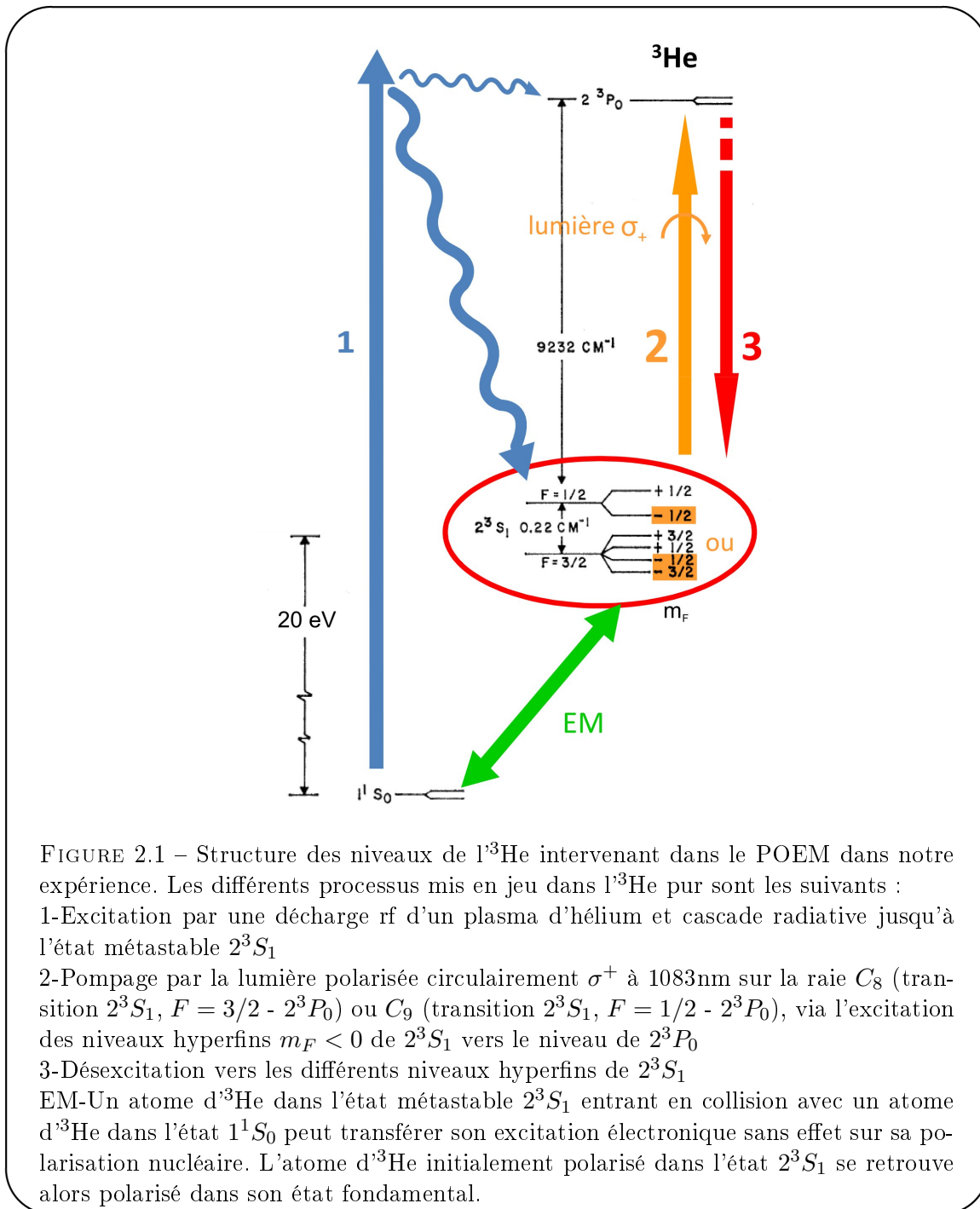


FIGURE 2.1 – Structure des niveaux de l' ^3He intervenant dans le POEM dans notre expérience. Les différents processus mis en jeu dans l' ^3He pur sont les suivants :

- 1-Excitation par une décharge rf d'un plasma d'hélium et cascade radiative jusqu'à l'état métastable 2^3S_1
- 2-Pompage par la lumière polarisée circulairement σ^+ à 1083nm sur la raie C_8 (transition $2^3S_1, F = 3/2 - 2^3P_0$) ou C_9 (transition $2^3S_1, F = 1/2 - 2^3P_0$), via l'excitation des niveaux hyperfins $m_F < 0$ de 2^3S_1 vers le niveau de 2^3P_0
- 3-Déexcitation vers les différents niveaux hyperfins de 2^3S_1

EM-Un atome d' ^3He dans l'état métastable 2^3S_1 entrant en collision avec un atome d' ^3He dans l'état 1^1S_0 peut transférer son excitation électronique sans effet sur sa polarisation nucléaire. L'atome d' ^3He initialement polarisé dans l'état 2^3S_1 se retrouve alors polarisé dans son état fondamental.

Afin d'éviter le quenching de l'état métastable, le taux d'impuretés du gaz doit typiquement être inférieur à 1 ppm.

La figure 2.3 illustre la variation de la couleur²¹ du plasma d'hélium en fonction de la pression pour un gaz dont le taux d'impuretés est inférieur à 1 ppm. C'est un moyen de contrôle visuel

21. La version PDF du document est en couleurs

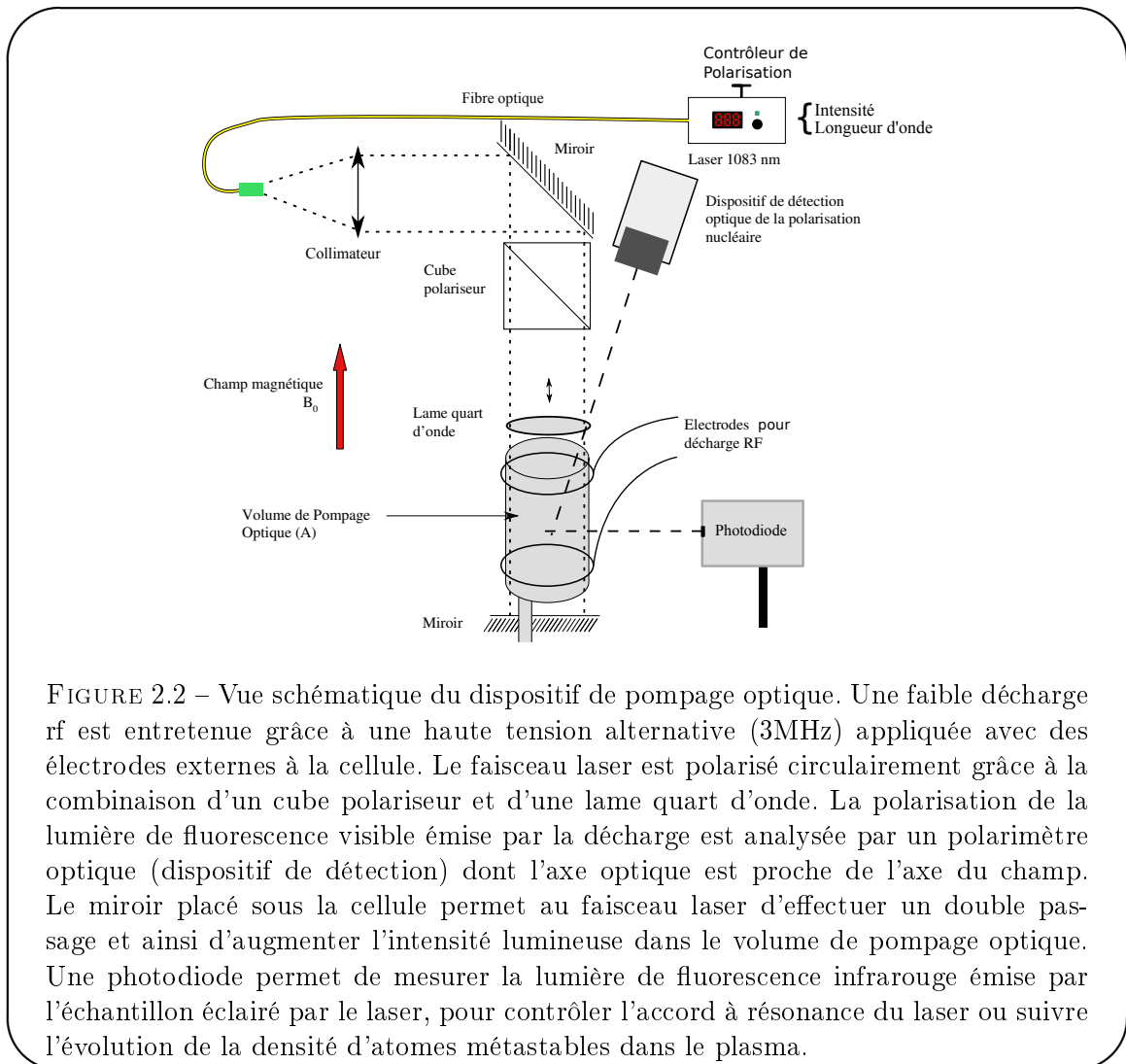


FIGURE 2.2 – Vue schématique du dispositif de pompage optique. Une faible décharge rf est entretenue grâce à une haute tension alternative (3MHz) appliquée avec des électrodes externes à la cellule. Le faisceau laser est polarisé circulairement grâce à la combinaison d'un cube polariseur et d'une lame quart d'onde. La polarisation de la lumière de fluorescence visible émise par la décharge est analysée par un polarimètre optique (dispositif de détection) dont l'axe optique est proche de l'axe du champ. Le miroir placé sous la cellule permet au faisceau laser d'effectuer un double passage et ainsi d'augmenter l'intensité lumineuse dans le volume de pompage optique. Une photodiode permet de mesurer la lumière de fluorescence infrarouge émise par l'échantillon éclairé par le laser, pour contrôler l'accord à résonance du laser ou suivre l'évolution de la densité d'atomes métastables dans le plasma.

commode du bon fonctionnement du pompage optique au cours de la préparation de l'échantillon, par exemple.

Pression

Pour obtenir des taux de polarisation élevés, il faut une forte densité d'atomes métastables qui ne peut être obtenue que si le temps de désexcitation de l'état métastable vers l'état fondamental est assez long²². Si la pression du gaz d' ^3He à 300 K est basse (< 1 mbar), la diffusion des atomes métastables vers la paroi est rapide, et par conséquent le taux de destruction des atomes métastables sur les bords de la cellule est important. Si la pression du gaz est forte, la décharge radiofréquence doit être intense pour obtenir une proportion suffisante de métastables. Un nombre important d'états excités sont alors présentes dans le plasma de décharge. Par collision, ces

22. Ce temps dépend de plusieurs paramètres dont la pureté du gaz, sa pression, la géométrie du volume de pompage optique, l'intensité de la décharge plasma. Dans notre cellule, ce temps est de l'ordre de 1 ms à 1 mbar avec un gaz propre (taux d'impuretés < 1 ppm)

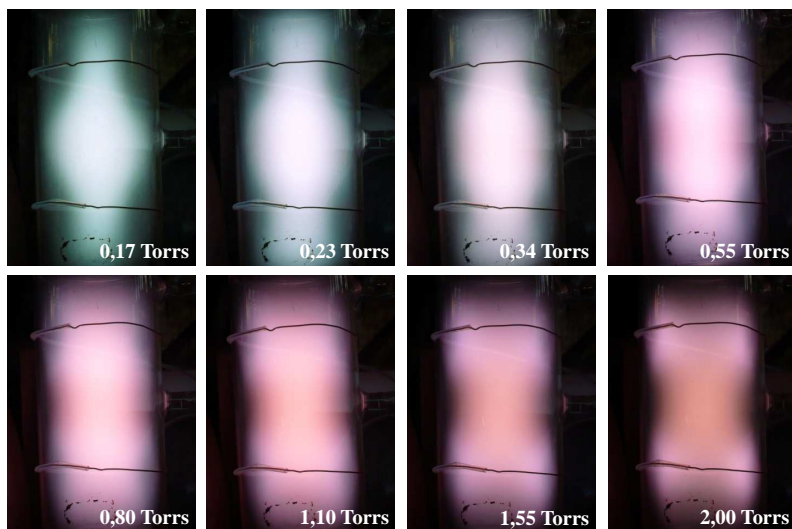


FIGURE 2.3 – Couleurs du plasma d' ^3He pour des pressions croissantes comprises entre 0,17 et 2,0 Torr. Aux pressions usuelles de pompage optique, le plasma est rose vif si le gaz est propre (taux d'impuretés inférieur à 1 ppm), violet si le gaz est contaminé par l'air (non représenté ici).

espèces limitent alors la densité absolue des atomes métastables et peuvent entraîner la perte de la polarisation nucléaire des atomes dans l'état fondamental. L'optimum d'efficacité pour un gaz dans une cellule scellée a été trouvé pour des décharges faibles à la limite d'extinction de la décharge et pour des pressions de l'ordre de la fraction de mbar [47]. En particulier, il a été observé [48] que le taux de polarisation maximal obtenu perd un facteur 2 quand la pression du gaz augmente de 1 à 3 mbars.

Homogénéité du champ magnétique

Les inhomogénéités de champ magnétique (et en particulier les gradients résiduels de champ statique) peuvent contribuer à la relaxation de la polarisation car elles se traduisent, pour les atomes qui sont en mouvement, par des fluctuations temporelles du champ magnétique extérieur perçu susceptibles de désorienter les moments magnétiques orientés par pompage optique. Dans la limite du rétrécissement par le mouvement [49, 50], le temps de relaxation longitudinale caractéristique associé T_{1m} peut s'écrire

$$T_{1m} = \frac{1 + (\gamma B_0 \tau_D)^2}{\gamma^2 (\delta B_0)^2 \tau_D} \quad (2.1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique nucléaire de l' ^3He , B_0 l'intensité du champ magnétique principal, τ_D le temps de diffusion d'un atome et δB_0 l'amplitude caractéristique de la variation

de la composante transversale du champ principal sur le volume de l'échantillon. Il faut donc placer la cellule dans un champ aussi homogène que possible. Dans notre expérience, on a toujours $(\gamma B_0 \tau_D)^2 \gg 1$, on peut donc utiliser une version simplifiée de (2.1) :

$$T_{1m} = \left(\frac{B_0}{\delta B_0}\right)^2 \tau_D \quad (2.2)$$

Application numérique

Pour le volume de pompage, le taux de relaxation nucléaire longitudinale sur la paroi en pyrex est de l'ordre de l'heure. Il est donc souhaitable que le taux de relaxation longitudinale dû à l'inhomogénéité du champ magnétique statique dans le volume de pompage optique soit au moins du même ordre de grandeur. À 1 mbar le temps de diffusion des atomes dans le volume de pompage est de l'ordre de 1 ms. Par conséquent, pour pouvoir négliger le processus de relaxation longitudinale dans l'inhomogénéité du champ magnétique statique face à la relaxation longitudinale due à la paroi de la cellule, l'homogénéité relative du champ statique doit respecter la contrainte $\frac{\delta B_0}{B_0} < 5 \cdot 10^{-4}$.

L'homogénéité relative du champ principal calculé avec la carte de champ nominale des bobines au niveau du volume de pompage optique est de 10^{-5} cm^{-1} [45] soit $1,1 \cdot 10^{-4}$ sur le volume complet. Le champ est donc suffisamment homogène au niveau du volume de pompage pour que la relaxation de l'aimantation dans l'inhomogénéité de champ magnétique soit faible par rapport à la relaxation paroi.

Source laser

Le taux de polarisation nucléaire obtenu dépend de la puissance laser incidente, mais aussi de la structure de modes de la source [51]. En cellule scellée et dans les conditions optimales de pression, pureté et homogénéité du champ, des polarisations de 50% sont obtenues avec des puissances laser de 50 mW [1] et peuvent atteindre 80% avec des puissances laser de 1 W [48].

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une source laser entièrement fibrée développée par Keopsys délivrant une puissance de 2W et dont le laser maître est un oscillateur à fibre dopée à l'Ytterbium et qui comporte un amplificateur à deux étages basé sur le même type de fibre.

Pompage optique d'un flux continu d'hélium 3 gazeux

L'efficacité du pompage optique a été discutée ci-dessus en terme d'optimisation de la polarisation d'équilibre pour des atomes excités et pompés de manière stationnaire. Cependant, dans nos expériences, le pompage optique de ^3He est effectué sur un flux d'atomes traversant le volume de pompage. Dans ce cas, il faut aussi considérer la cinétique du pompage optique (c'est-à-dire le temps de construction de la polarisation, qui est à comparer au débit d'atomes introduits à polarisation nulle). Le paramètre pertinent pour nos expériences n'est donc pas le taux de polarisation à l'équilibre \mathcal{P} , mais plutôt le taux de production de densité d'aimantation par le laser pompe, qui est proportionnel à \mathcal{P}/τ_{build} (où τ_{build} est le temps de construction de la polarisation vers \mathcal{P} ; on suppose ici que la pression reste constante dans la cellule).

Des études [52] ont montré que le taux de production est toujours meilleur pour des décharges fortes : augmenter le niveau de décharge permet d'avoir des densités d'atomes métastables plus importantes et donc d'absorber plus de lumière, et même si les polarisations d'équilibre sont plus faibles. Les temps de pompage étant plus courts, le bilan net de taux de production est plus important. Nous faisons donc ce compromis nécessaire pour la production rapide d'une grande quantité d' ^3He hyperpolarisé à dissoudre avant qu'il ne se dépolarise.

Un autre paramètre important est la puissance laser absorbée (qui détermine τ_{build} à densité d'atomes métastables donnée), plus critique que pour le pompage en cellule scellée. Il faut en effet que le flux de photons absorbés soit au moins comparable au flux d'atomes d' ^3He transitant par la cellule. Pour préciser les ordres de grandeur correspondants, on note qu'une puissance laser de 50 mW correspond à un flux de photons à 1083 nm de $2,8 \times 10^{17}$ photons/s. Par ailleurs, un flux typique d' ^3He de 1 cc_n/min correspond à $4,5 \times 10^{17}$ atomes/s. Dans toute la suite, les débits gazeux sont exprimés en cc_n/min (débit volumique de gaz à 0°C et 1 atm.).

Au cours de nos expériences, nous essayons de travailler toujours dans les conditions optimales d'efficacité du pompage optique : les débits gazeux sont adaptés à la source laser utilisée ; leur ajustement permet aussi de contrôler, pendant l'injection, la température du volume froid de la cellule pour que la pression dans la cellule, qui est égale à la tension de vapeur saturante du liquide, reste faible. Le choix de l'intensité de la décharge plasma est déterminé par l'optimisation de la polarisation nucléaire dans le volume de pompage optique mesurée par une méthode optique décrite ci-dessous.

2.1.1.3 Mesures optiques sur la cellule de pompage optique

Polarimétrie à 667,8 nm

La mesure de la polarisation nucléaire obtenue en cours de pompage optique dans un gaz d'hélium 3 peut être réalisée en utilisant des méthodes optiques. Une méthode consiste à mesurer le taux de polarisation circulaire de la lumière de fluorescence spontanée émise par les atomes de la décharge [53].

La direction de la lumière de fluorescence reçue par le polariseur fait un faible angle α avec l'axe du champ magnétique ($\alpha < 10^\circ$). Le taux de polarisation circulaire de la lumière émise par la décharge est analysé au moyen d'un dispositif décrit dans [54] consistant en une lame quart d'onde suivie d'un cube séparateur. Les axes de la lame quart d'onde sont tournés d'un angle de 45° par rapport aux axes du cube polariseur, de sorte que toute la lumière incidente polarisée circulairement est transmise directement ou réfléchi à angle droit de la direction du faisceau incident par le cube selon son sens de polarisation circulaire.

La lumière provenant de la région centrale du volume de pompage optique et transmise (respectivement réfléchi) par le cube est focalisée sur une photodiode D_t (resp. D_r). Un filtre interférentiel, disposé avant la lentille de focalisation, sélectionne la raie de l'hélium 3 à 667,8 nm (la raie rouge : $3^1\text{D} \rightarrow 2^1\text{P}$). Les deux photodiodes détectent les composantes de polarisation σ_+ et σ_- de fluorescence sur la raie sélectionnée.

Le taux de polarisation lumineuse \mathcal{P}_l que nous mesurons est

$$\mathcal{P}_l = \frac{I(\sigma_+) - I(\sigma_-)}{I(\sigma_+) + I(\sigma_-)} \quad (2.3)$$

où $I(\sigma_+)$ (respectivement $I(\sigma_-)$) est l'intensité de la lumière polarisée σ_+ (respectivement σ_-)

émise par la décharge. Un circuit électronique simple permet de mesurer directement des signaux proportionnels à la somme (Σ) et à la différence (Δ) des courants des 2 photodiodes. Dans le cas idéal de composants électroniques et optiques parfaits, le taux de polarisation \mathcal{P}_l serait simplement donné par : $\mathcal{P}_l = \frac{\Delta}{\Sigma}$.

En pratique, divers défauts étudiés dans la thèse d'Eric Stoltz [1], sont à prendre en compte en appliquant le facteur de correction nécessaire ε indépendant du temps (typiquement compris entre 0,93 et 0,96) tel que : $\varepsilon(P) \times \mathcal{P}_l = \frac{\Delta}{\Sigma}$. Nous déduisons de la mesure de \mathcal{P}_l le taux de polarisation nucléaire \mathcal{P} de l'état fondamental par la formule suivante : $\mathcal{P}_l = a(P) \times \mathcal{P}$, où $a(P)$ est un facteur de calibration dépendant de la pression d'hélium 3 [55] et, plus faiblement, du champ magnétique appliqué. À 1 Torr dans un champ magnétique principal de 20 Gauss, $a = 0,112 \pm 0,002$.

Mesure de l'intensité de fluorescence à 1083 nm

Nous disposons d'un dispositif de détection de la lumière de fluorescence émise par le plasma qui permet à la fois de contrôler l'accord à résonance du laser de pompe et de déterminer la durée de vie des atomes métastables d' ^3He [56]. En pratique, nous mesurons l'intensité de fluorescence émise à 90° du faisceau de pompe lors de l'excitation à 1083 nm par le laser de pompe accordé sur la raie C_8 ou C_9 au moyen d'une photodiode munie d'un filtre infrarouge.

Caractérisation de la pureté du gaz En modulant l'intensité de la décharge radiofréquence qui sert à peupler le niveau métastable 2^3S par un signal carré dont la fréquence est de l'ordre de la centaine de Hertz, nous pouvons caractériser la décroissance de la population de l'état 2^3S à l'extinction de la décharge grâce à la variation de l'intensité de fluorescence détectée. On constate que le signal de fluorescence décroît exponentiellement en un temps caractéristique τ qui correspond à la durée de vie des atomes métastables est ultimement limitée par leur diffusion vers la paroi, où il se désexcite. La constante de temps τ mesurée est liée à la géométrie et aux dimensions du volume de pompage, la température, la pression et la composition du gaz dans la tête de la cellule. En effet pour un gaz pur, τ est dominé par le mode de diffusion le plus lent dans la cellule et est typiquement de l'ordre du temps de diffusion du gaz entre le centre du volume et la paroi. Ainsi, pour notre cellule²³ à 300 K et 1 Torr pour de l' ^3He pur²⁴, le temps de diffusion τ des atomes métastables vaut 1,6 ms [56]. La durée de vie des atomes métastables peut aussi être limitée par d'autres processus, et en particulier par la désexcitation des atomes métastables par collision avec des impuretés. Ainsi, plus le taux d'impuretés dans le volume de pompage est important, plus le temps d'amortissement de l'intensité de fluorescence τ est court. La mesure du temps d'amortissement de l'intensité de fluorescence donne une indication quantitative liée à la présence d'impuretés (ie., toute autre espèce que l' ^3He et l' ^4He)

2.1.1.4 Procédure de nettoyage du volume de pompage optique

Nous nettoyons le volume de pompage optique in situ selon une technique similaire à celle utilisée au laboratoire habituellement pour la préparation des cellules scellées destinées au POEM [57, 58] lors de la phase de nettoyage qui précède leur remplissage. Lorsque la cellule est en place dans le cryostat, la tête de la cellule est isolée à chaque opération de nettoyage (afin de ne pas contaminer l'enduit de Césium, voir §2.1.3.4). Le pompage initial de la cellule se fait à chaud pour accélérer

23. Cylindrique de 5 cm de diamètre et 11 cm de longueur.

24. Dont le coefficient de diffusion de l'état métastable vaut dans ces conditions $554 \pm 30 \text{ cm}^2/\text{s}$

la désorption des impuretés présentes dans la paroi en verre. Les cellules sont normalement entièrement étuvées et dégazées sous vide dynamique poussé ($\sim 10^{-7}$ mbar) pendant 3-4 jours à 200°C . À cause de la présence des robinets à graisse attachés à notre volume de pompage optique, nous avons construit un four "local" en enroulant des fils chauffants autour du corps cylindrique de la cellule et en entourant le tout de papier aluminium. Les robinets sont épargnés par les fils chauffants et sont maintenus à température ambiante par un courant d'air comprimé pour lutter contre leur chauffage par la conduction le long des tubes en verre (une graisse trop chaude flue facilement, l'épaisseur du film de graisse déposé sur le corps du robinet diminue ce qui rend plus difficile la manœuvre ultérieure de la clef et plus probable l'apparition de fuites). Après l'étuvage (typiquement à 350°C , mesuré à l'aide de thermocouples placés au contact du verre en différents points du four), le volume de pompage optique est rempli d' ^3He pur ($\sim\text{mbar}$), soumis pendant quelques minutes à des décharges rf intenses (10W, $f=27\text{MHz}$) appliquées avec des électrodes de décharge rf. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les bandes spectrales caractéristiques des impuretés ne soient plus visibles dans la lumière émise par la décharge observée à l'aide d'un petit spectroscopie à main.

Contrairement à N. Piégay, nous avons périodiquement observé une dégradation des performances du pompage optique caractérisée par une dégradation de la polarisation nucléaire détectée par polarimétrie, par la couleur violette de la décharge et par la diminution du temps de vie des atomes métastables²⁵. On soupçonne des fuites au niveau de la réparation de la tête de la cellule (cf. §2.1.3.3) mais aussi au niveau des connexions du panneau d'injection des gaz. Nous procédons alors au nettoyage de la tête de la cellule en la remplissant d' ^3He pur et en la soumettant à des décharges rf comme nous venons de le décrire. Cependant nous n'isolons plus la tête de la cellule du pied, car la manœuvre du robinet d'isolation Rc présente un risque de casse trop grand aujourd'hui (cf §2.1.3.2).

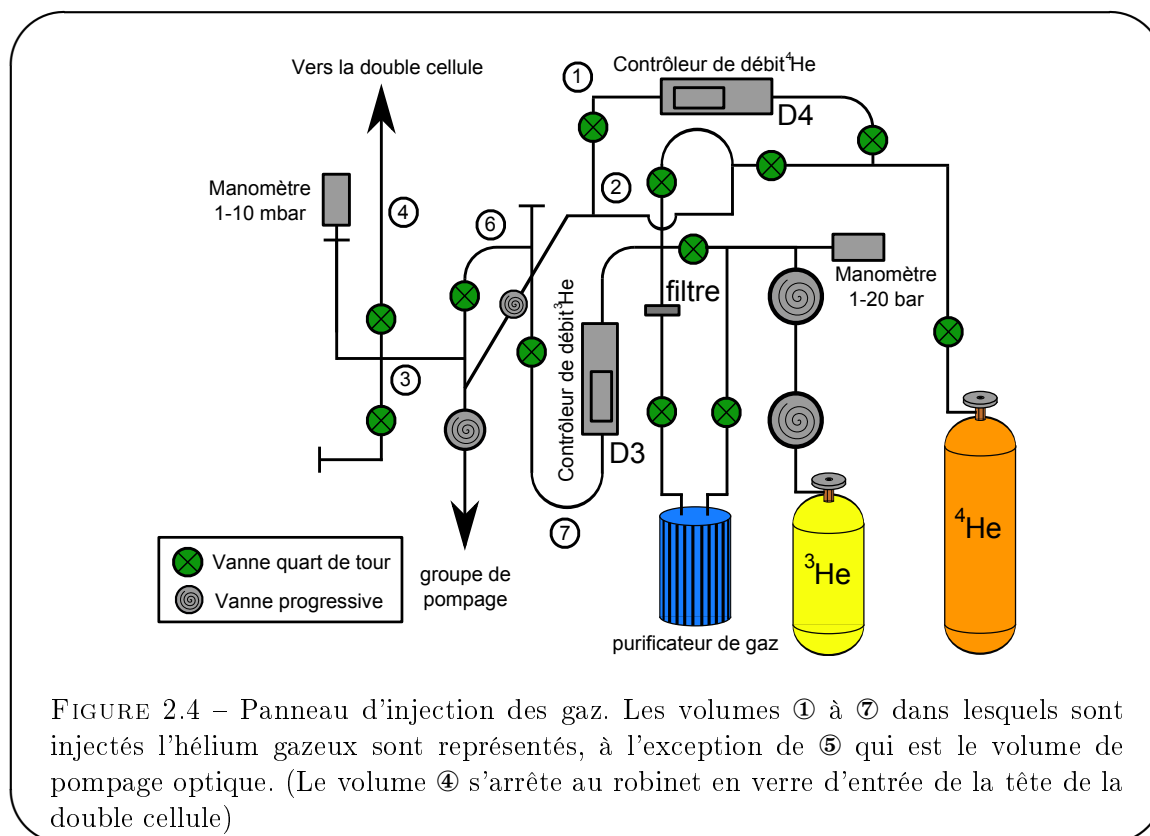
2.1.2 Panneau d'injection des gaz

2.1.2.1 Description générale

Le panneau d'injection des gaz (figure 2.4) permet d'envoyer successivement l' ^4He et l' ^3He de grande pureté en quantités contrôlées dans la double cellule où l'expérience aura lieu. Il comporte un contrôleur et mesureur de débit molaires de gaz pour chacun des deux isotopes, permettant de connaître la quantité totale de gaz injecté pendant un temps donné. Cette quantité se répartit dans tous les volumes rendus accessibles par l'ouverture des vannes manoeuvrées, au pro rata de leurs volumes respectifs lorsque la pression est uniforme.

Les rapports des différents volumes sont déduits des mesures de la pression avant et après des détentes entre les différentes parties du panneau d'injection des gaz. Le volume total est déterminé par la même méthode en réalisant une détente dans un élément dont le volume est connu (un cylindre connecté au volume ③ dont le volume calculé est de 640 cc (1%)) Le tableau suivant donne les différents volumes mesurés.

25. Pour de l' ^3He pur à 1 Torr, le temps d'amortissement de l'intensité de fluorescence qui est d'environ 1 ms pour un gaz propre tombe à 50 μs et en deçà en présence d'impuretés.



| Identifiant | Volume (cc) | Incertitude de la mesure (%) |
|---------------|-------------|------------------------------|
| ① | <5. | |
| ② | 11,15 | 6,5 |
| ③ | 21,85 | 6 |
| ② + ③ | 32,79 | 3 |
| ④ | 29. | 5 |
| ⑤ | 162. | 4 |
| ④ + ⑤ | 190,25 | 4 |
| ② + ③ + ④ + ⑤ | 223,04 | 4 |
| ⑥ + ⑦ | 12,04 | 6,5 |

La validité de ces mesures peut être contrôlée car le volume ⑤ est principalement constitué par le volume de pompage optique qui est un cylindre de $5 \pm 0,05$ cm de diamètre et $11 \pm 0,05$ cm de hauteur extérieurs. En tenant compte de l'épaisseur du verre (2,5 mm) et en négligeant le volume des tubes et vannes connectées au cylindre principal (dont le volume est de l'ordre de 2cc), nous obtenons un volume calculé de 164 ± 8 cc compatible avec notre mesure de 162 cc (± 4 %).

2.1.2.2 Pompage à vide

Le panneau d'injection des gaz est connecté à une pompe turbo-moléculaire (TMH/TMU 071 "Pfeiffer" ; débit nominal 38 l/s pour ^4He) dont la sortie est connectée à l'entrée d'une pompe primaire à membrane (MZ2 "Pfeiffer" ; débit nominal 28 l/s). Le vide limite atteint par ce groupe de pompage connecté au banc de pompage est de l'ordre de $2 - 3 \cdot 10^{-7}$ mbar (mesuré par un

manomètre PKR 260 (Pfeiffer) installé sur l'entrée de la pompe turbo-moléculaire). Le groupe de pompage est alimenté électriquement par un onduleur (APC modèle Back-UPS ES 700) qui garantit une autonomie de 13 minutes pour le groupe de pompage (200 W de puissance totale) en cas de coupure de l'alimentation électrique. Cet onduleur a été installé en 2008 pour prévenir les petites coupures d'alimentation électrique²⁶.

2.1.2.3 Contrôleurs de débit

L'injection d'³He est assurée par un régulateur-débitmètre volumique "Brooks Instruments" 5964 C3-HA (Ultra-Clean Metal Seal Mass Flow Controller) dont le débit peut être réglé entre 0 et 5,0 cc_n/min. L'injection d'⁴He est assurée par un débitmètre "Brooks Instruments" 5964 C4-MA (Ultra-Clean Metal Seal Mass Flow Controller) dont le débit peut être réglé entre 0 et 100 cc_n/min. Le débit de gaz dans ces contrôleurs est asservi grâce à une vanne d'injection commandée par un régulateur PID. Les deux contrôleurs de débit sont alimentés électriquement et commandés par deux boîtiers de commande (SI 5874) fournis par le constructeur qui affichent le débit instantané mesuré par le débitmètre et permettent de fixer le débit de consigne du contrôleur de débit. La calibration des débitmètres, effectuée par le fournisseur, a été réalisée pour l'⁴He dans des conditions de pression en amont et en aval proches de celles de nos expériences. Pour l'⁴He, l'incertitude absolue sur le débit donnée par le fournisseur est de 0,2 cc_n/min et pour l'³He de 0,01 cc_n/min.

Amorçage

Compte tenu des faibles niveaux d'injection d'³He souhaités, il a paru préférable au moment de l'achat de l'appareil, d'opter pour la gamme de fonctionnement adaptée (0-5 cc_n/min) qui garantissait la meilleure précision en dépit des difficultés d'amorçage annoncées par le constructeur. En dessous de 1 cc_n/min et pour les grandes différences de pression entre l'amont et l'aval du contrôleur de débit (quelques bars), la régulation PID du contrôleur de débit est instable et provoque une oscillation de l'état de la vanne interne régulant le débit entre l'ouverture complète et la fermeture complète avec une période de l'ordre de la seconde.

Ceci complique la procédure d'injection de l'³He qui, dans nos expériences, doit être injecté à un débit de l'ordre de 0,10 cc_n/min (qui correspond à la limite de la plage de fonctionnement normal de l'appareil).

Injection d'³He, première méthode

Les techniques de remplissage de la double cellule dans cette thèse diffèrent de celles employées par N. Piégay. Afin de contrôler la quantité d'³He injectée, la méthode utilisée dans un premier temps était la suivante :

- Isoler et évacuer les volumes ③, ⑥ et ⑦ situés en aval du débitmètre d'³He.
- Ouvrir le contrôleur de débit d'³He jusqu'à la valeur consigne maximale ; le débit affiché oscille. Une fois que le débit lu est stabilisé (le débitmètre est amorcé) et correspond à la valeur de consigne, réduire la valeur de consigne jusqu'au débit souhaité effectivement dans l'expérience.
- Arrêter le pompage des volumes ③, ⑥ et ⑦ (Vanne progressive ③-groupe de pompage) et attendre que la pression de cette zone dépasse la valeur de la pression dans la double cellule

²⁶. Un arrêt accidentel du groupe de pompage pourrait avoir des conséquences irréversibles pour la double cellule (dégradation de l'enduit de césium).

pour mettre en communication les deux volumes en ouvrant la vanne ③-④. Le but de cette dernière opération est d'éviter une variation brutale de la pression en aval qui déstabiliserait le contrôleur de débit d' ^3He .

Lorsque la pression en amont du contrôleur de débit d' ^3He est trop forte (environ 3 bars et plus), le contrôleur de débit se stabilise très lentement ce qui conduit à un gachis d' ^3He aspiré par la pompe à vide pendant tout le temps d'amorçage.

Injection d' ^3He , deuxième méthode

Au cours de ma thèse j'ai modifié la procédure d'injection de ^3He en mettant en place un intégrateur sur la sortie analogique du débitmètre du régulateur de débit. La mesure instantanée de débit permet de connaître la quantité totale d' ^3He injectée, quelles que soient ses variations ou oscillations.

Le schéma 2.5 représente l'interfaçage informatique du contrôleur de débit grâce à un boîtier d'acquisition DATA Translation (référence ECON series DT 9816) ainsi que le schéma de principe du programme informatique utilisé pour calculer la quantité totale d' ^3He injectée par le débitmètre.

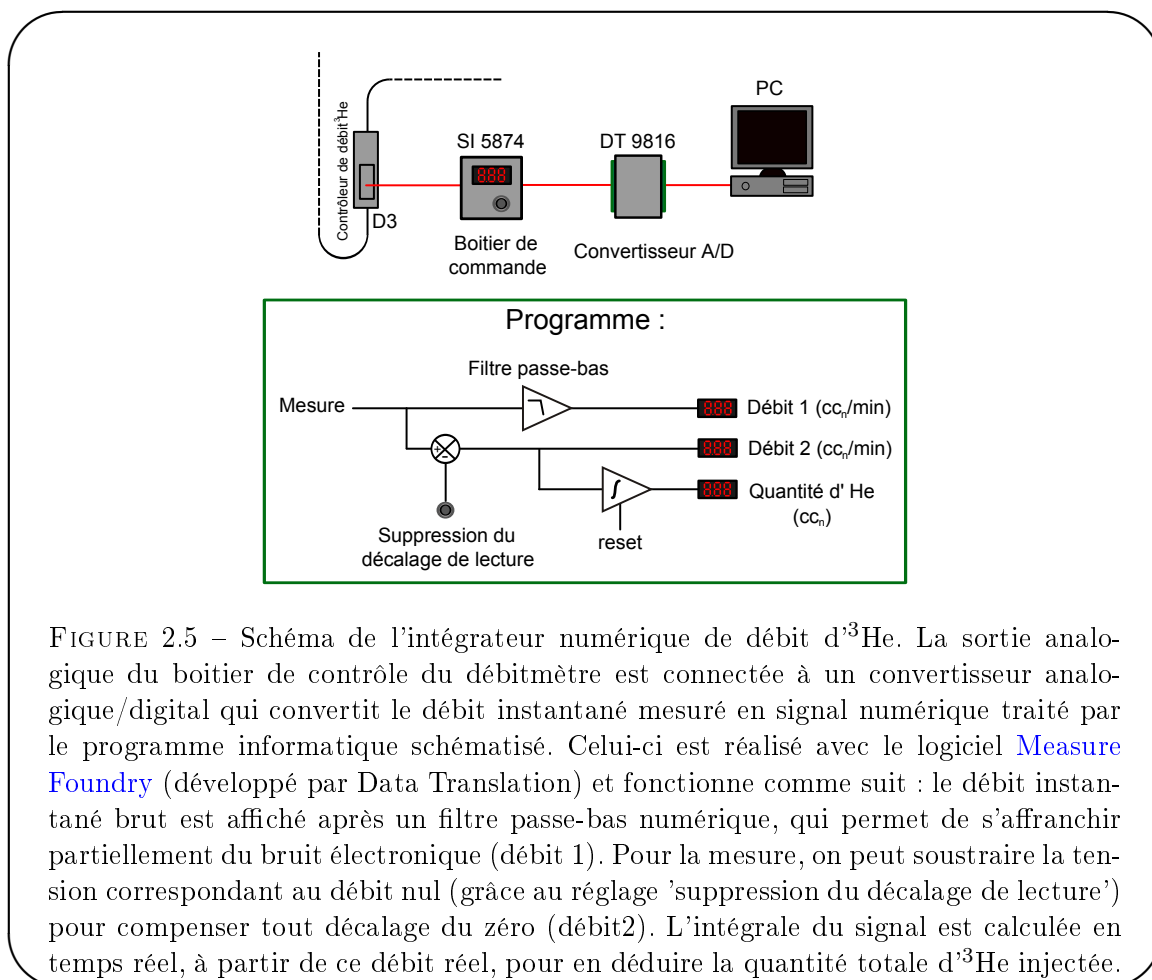


FIGURE 2.5 – Schéma de l'intégrateur numérique de débit d' ^3He . La sortie analogique du boîtier de contrôle du débitmètre est connectée à un convertisseur analogique/digital qui convertit le débit instantané mesuré en signal numérique traité par le programme informatique schématisé. Celui-ci est réalisé avec le logiciel [Measure Foundry](#) (développé par Data Translation) et fonctionne comme suit : le débit instantané brut est affiché après un filtre passe-bas numérique, qui permet de s'affranchir partiellement du bruit électronique (débit 1). Pour la mesure, on peut soustraire la tension correspondant au débit nul (grâce au réglage 'suppression du décalage de lecture') pour compenser tout décalage du zéro (débit2). L'intégrale du signal est calculée en temps réel, à partir de ce débit réel, pour en déduire la quantité totale d' ^3He injectée.

La nouvelle procédure d'injection d' ^3He est la suivante :

- réinitialisation de l'intégrateur
- réglage du zéro du débitmètre (si nécessaire)
- réglage de la consigne de débit au niveau souhaité.
- suivi par le programme informatique de la quantité d' ^3He injectée et calcul du débit moyen pendant l'injection. Nous avons vérifié que pour des débits de consigne de 0,10 et 0,20 cc_n/min le débit moyen est effectivement proche du débit de consigne, à 30 % près, ce qui ne pose pas de problème pour notre expérience.
- arrêt du contrôleur de débit d' ^3He lorsque le volume d' ^3He injecté atteint la quantité souhaitée.

La quantité d' ^3He injectée est correctement calculée à condition que la mesure instantanée du débitmètre ne soit jamais à saturation. Les différents volumes morts et impédances d'écoulement font office de filtre passe bas sur le débit instantané et les oscillations de débit n'ont que peu d'impact sur la pression dans la tête de la cellule et donc sur l'efficacité du pompage optique. Cette deuxième méthode ne permet en aucun cas d'améliorer la précision de la mesure de la quantité d' ^3He injectée qui est limitée par la précision nominale du débitmètre (0,01 cc_n/min). En revanche elle permet d'injecter une quantité d' ^3He définie sans avoir à attendre la stabilisation du contrôleur de débit et donc d'éviter un gaspillage d' ^3He .

2.1.2.4 Réservoirs d'hélium 3 et 4

L' ^4He utilisé provient d'une bouteille de 20L (gamme Alphagaz d'Air Liquide) de pureté N60, au taux d'impuretés nominal inférieur à 0,1 ppm.

L' ^3He utilisé provient d'une bouteille de 1L (commercialisée par Chemgas) remplie à 25 atmosphères dont le taux d'impuretés est inférieur à 1ppm. L'hélium 3 est un isotope rare de l'hélium 4 et son coût est important. Nous évitons de le gaspiller inutilement en évitant les fuites du panneau d'injection des gaz ainsi qu'en ayant le minimum de volume mort possible dans le montage de manière à éviter que l'hélium soit inutilisé. Par ailleurs, ne récupérant pas l' ^3He utilisé lors de l'expérience, nous utilisons des stratégies d'économie telles que l'utilisation de l'intégrateur de débit décrit ci-dessus.

Sur la ligne d' ^3He , un purificateur de gaz (GC50 Purifier de "SAES getters") permet de purifier le gaz avant son utilisation (et notamment d'ôter le dihydrogène dégazé par les parties métalliques du dispositif d'injection). Un filtre en inox (Swagelok porosité $50\mu\text{m}$) est connecté en aval du purificateur afin d'éviter la migration de poussières émanant de celui-ci et susceptibles d'être entraînées par les flux les plus importants. En sortie du purificateur, le taux d'impuretés résiduel des différentes espèces (H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 et N_2) est inférieur à 10 ppb pour chaque espèce d'après le fournisseur.

2.1.2.5 Manomètre

Nous utilisons un manomètre absolu commercial de type capacitif à membrane déformable, baratron 722A de la marque "MKS", capable de mesurer des pressions entre 0 et 10 Torr avec une précision de 0,3%. Son zéro est resté stable à $\pm 10 \text{ mV} \equiv \pm 10 \text{ mTorr}$ pendant 4 ans.

2.1.2.6 Vannes

Le contrôle des gaz s'effectue par l'actionnement de vannes de deux types : les vannes pointeaux à réglage progressif (SS-6BK-mm) et les vannes d'arrêt quart de tour à membrane (6LV-DA6M de la gamme Nupro chez Swagelok). L'intérêt des vannes quart de tour est leur étanchéité une fois fermées, en revanche leur utilisation ne permet pas une ouverture progressive. Les vannes progressives permettent une ouverture graduelle mais perdent leur étanchéité à l'usure. La pré-

sence des deux types de vannes est donc nécessaire sur le panneau d'injection des gaz pour permettre d'isoler une partie du panneau (à l'aide des vannes quart de tour) ou de vider progressivement le gaz présent dans le panneau (à l'aide des vannes progressives) sans provoquer l'arrêt du groupe de pompage à cause d'une trop forte montée de la pression dans le corps de la pompe turbomoléculaire.

2.1.2.7 Tubes et connecteurs

Les différents éléments sont reliés par des tubes en inox électropoli ($\phi_{\text{int}} = 4$ mm et $\phi_{\text{ext}} = 6$ mm) assemblés entre eux par des connecteurs double bague (Swagelok). Les différents éléments sont raccordés aux tubes à l'aide de connecteurs double bague conique (Swagelok) ou des raccords à étanchéité de surface par joint plat métallique (Cajon).

2.1.3 Double cellule

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une double cellule en pyrex fabriquée par l'ancien verrier du laboratoire Guy Flory, préparée et utilisée en 2001 durant la thèse de N. Piégay (figure 2.6) [45].

Le volume de pompage optique (A) est doté de deux petits robinets en verre (robinet à vide, clef pompée, voie oblique 1mm repercée à 2mm). Il est connecté au panneau d'injection des gaz via un tube connecté au robinet du haut (Rh). Le robinet du bas (Rb) n'est pas utilisé²⁷. Un troisième robinet placé en dessous du volume A permet d'isoler ce volume du pied de la cellule (volume B).

Le tube qui relie le volume A au volume B est de très petit diamètre intérieur sur la partie de sa longueur où il est le plus froid ($\Phi_{\text{intr}} = 1$ mm sur 590 mm) afin de réduire le nombre d'atomes dans la vapeur au-dessus du mélange d'hélium liquide dans le pied de la cellule. L'appendice connecté au tube qui relie A à B est le reliquat du tube qui connectait la cellule à l'ampoule contenant le Césium métallique avant sa distillation. Il contient du Césium (figé) qui reste après enduit de toute la partie froide.

Nous allons maintenant décrire les grandes lignes la structure de la double cellule. En hiver 2005, avant le début de cette thèse, la cellule fut décapitée lors d'un accident de manipulation. Nous allons décrire comment nous l'avons .

2.1.3.1 Intérêt de la double cellule pour la préparation des mélanges d' ^3He - ^4He liquides hyperpolarisés

L'hyperpolarisation de ^3He par POEM est une activité traditionnelle de l'équipe "fluides quantiques et hélium hyperpolarisé" du LKB. La recherche d'un dispositif adapté à la réalisation d'expériences sur les mélanges liquides d' ^3He - ^4He hyperpolarisés a donné lieu à de nombreuses tentatives et études. Le principe du dispositif actuel, introduit dans [56], est de polariser ^3He à température ambiante et de l'accumuler dans le pied maintenu à la température d'équilibre liquide/vapeur. La cellule étant connectée à un dispositif d'injection d'hélium, il est possible d'accumuler une forte quantité d' ^4He liquide dans le pied. De plus, il est possible d'adapter le

27. Le schéma de connexion employé par N. Piégay pendant sa thèse était différent : ^3He était injecté à travers un capillaire via Rh et était évacué après l'expérience via Rb. Le capillaire n'étant plus utilisé aujourd'hui nous n'utilisons plus qu'un robinet, en l'occurrence Rh pour optimiser la circulation de ^3He lors de la phase de pompage optique et condensation.

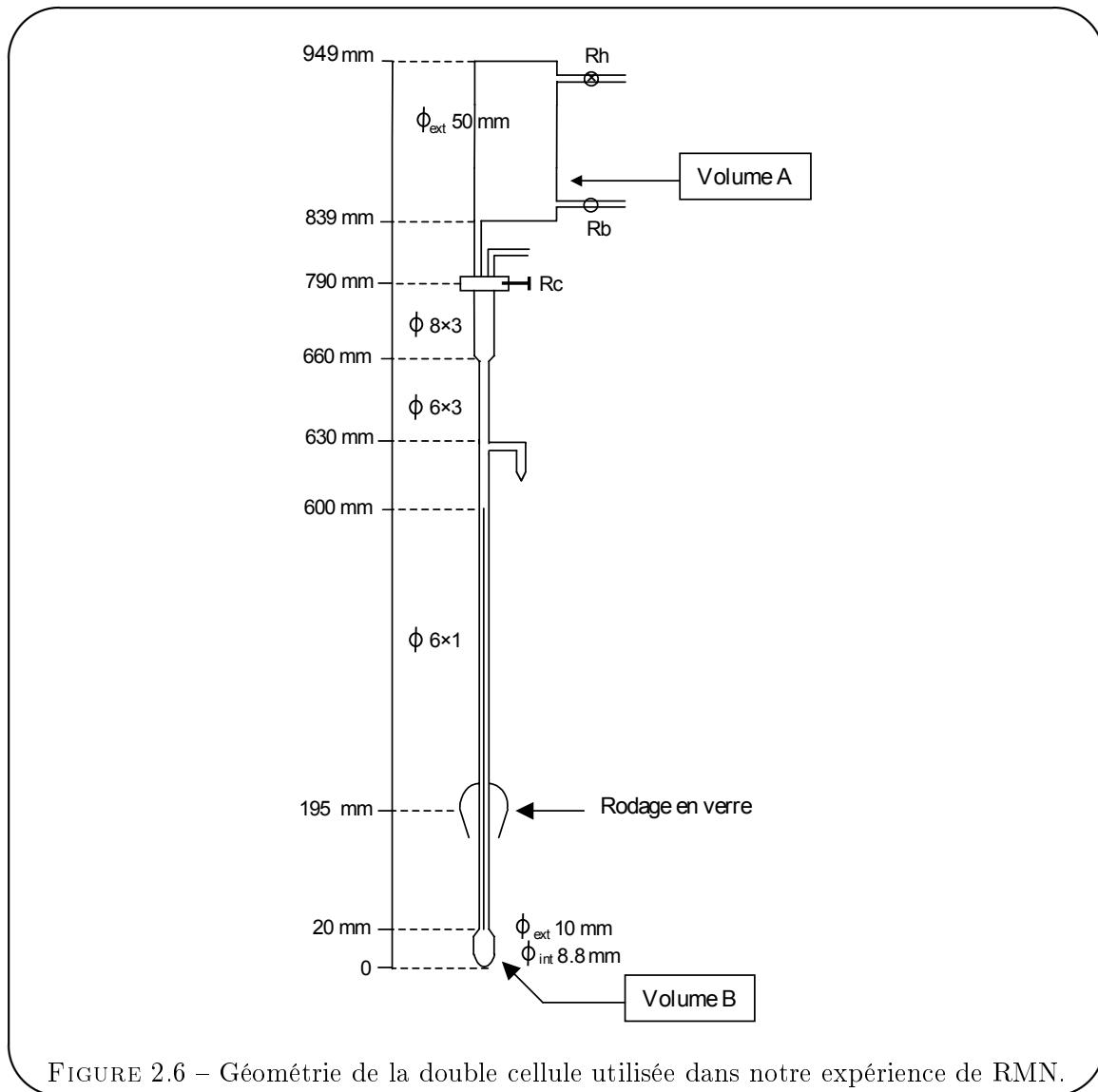


FIGURE 2.6 – Géométrie de la double cellule utilisée dans notre expérience de RMN.

débit pour que la pression dans la tête de la cellule soit optimale pour le pompage optique lors de l'accumulation de ^3He .

2.1.3.2 La tête chaude : injection et pompage optique

La tête chaude a déjà été présentée dans la section précédente ; il s'agit d'un volume cylindrique (de 5 cm de diamètre extérieur) où ^3He est excité par une décharge rf et polarisé par POEM. Les deux faces opposées de ce cylindre sont des fenêtres planes permettant un accès optique sans altération majeur des fronts d'onde et de la polarisation lumineuse. L'accès au panneau d'injection des gaz se fait via le robinet en verre Rh (robinet à vide, clef pompée, voie oblique) et une jonction par rodage 10x19 graissé à l'Apiézon T. Le rodage est connecté par une soudure verre-inox à un tube flexible en inox qui mène au panneau d'injection des gaz.

Le volume de pompage peut être isolé du tube en pyrex menant au pied de la double cellule par un gros robinet en verre R_c (robinet à vide, clef pompée, voie oblique 3 mm). Au début de cette thèse, le pied de la double cellule était isolé chaque fois que l'expérience n'était pas utilisée (les

nuits et les week-ends notamment). La graisse de ce robinet étant ancienne²⁸, il est très difficile de manoeuvrer ce robinet en verre aujourd'hui. Il n'est plus utilisé que pour isoler le pied de la double cellule lorsque l'expérience est réchauffée à température ambiante. Lors des périodes d'inactivité, la double cellule est placée sous vide dynamique²⁹. Ce robinet était également fermé lors des nettoyages de la tête de la cellule, mais ne l'est plus aujourd'hui pour éviter de casser la tête de la cellule.

Les robinets sont graissés avec de l'Apiézon H dont la faible tension de vapeur ne gêne pas le pompage optique. La viscosité de la graisse permet une manoeuvre aisée et un fluage suffisamment lent pour ne pas nécessiter un regraissage trop fréquent³⁰.

2.1.3.3 Réparation de la cellule cassée

Le col de la tête de la double cellule a été coupé par accident le 6 Octobre 2005 au dessus de la vanne R_c fermée. La coupure étant nette³¹ et trop proche du robinet pour une soudure, nous avons décidé de reconnecter le volume de pompage optique au reste de la cellule par un collage. Les deux faces du tube cassé ont été recouvertes d'une petite quantité de colle Epoxy-Patch de la marque Huntington. Cette colle a l'intérêt de ne pas provoquer de relaxation de la polarisation de $l^3\text{He}$ en contact direct avec elle d'après des expériences réalisées à Mayence, elle polymérise par ailleurs à température ambiante. Les surfaces ont été préalablement préparées par un nettoyage/dégraissage au solvant SGV 33. La tête de la cellule a été amenée en contact avec le tube en pyrex grâce à un système de suspension permettant la mise en contact des deux surfaces à coller et aussi d'éviter un couple de forces susceptible d'introduire des contraintes sur le tube de verre lors du collage. Au niveau de la coupure recollée, un tube de verre d'environ 2,5 cm a été placé et rempli d'époxy Eccobond 104 (préalablement dégazée sous vide) afin de garantir la protection mécanique de la réparation réalisée. La réparation (figure 2.7) a été testée au détecteur de fuite et aucune fuite n'est détectée sur l'échelle 10^{-10} Atm.cm³/s.



FIGURE 2.7 – Réparation du col de la cellule cassée au dessus du robinet R_c .

28. Il est en effet impossible de regraisser ce robinet sans remettre le bas de la cellule en communication avec l'atmosphère.

29. L'onduleur décrit précédemment permet d'éviter l'arrêt du groupe de pompage qui pourrait survenir à la suite d'une micro-coupure de courant.

30. Précisons que, du fait de son rôle, le robinet R_c ne peut pas être regraissé une fois l'enduit de Césium déposé.

31. Et la difficulté de préparer une nouvelle cellule et son enduit de césium étant considérable et sans garantie de résultat.

En 2008, lors de vérifications, nous avons constaté la présence d'une microfuite au niveau de la réparation en époxy. Une nouvelle couche d'époxy Eccobond 104 a été appliquée à la surface de la couche d'époxy polymérisée ce qui a permis de supprimer cette fuite.

2.1.3.4 Connexion entre la tête et le pied de la double cellule - capillaire

La tête et le pied de la double cellule sont connectés par un tube en pyrex (23 cm partant de la tête) puis un capillaire en pyrex de 1 mm de diamètre intérieur (60 cm partant du pied, cf figure 2.6).

Le capillaire - impédance à l'écoulement/volume mort

La jonction entre la tête et le pied doit être de faible diamètre afin de limiter la diffusion de l'aimantation dans la partie froide du tube sur la durée d'une expérience RMN. (Le volume de l'expérience doit pouvoir être considéré comme clos lors de l'expérience.) Un capillaire relie donc la tête au pied de la double cellule. Ce capillaire permet aussi de mieux déterminer la composition du mélange liquide binaire d' ^3He - ^4He en limitant le volume accessible à la vapeur d'hélium (cf §2.1.5). Enfin, il réduit la surface froide en contact avec la vapeur pendant et après condensation de l'échantillon.

L'enduit de Césium anti-relaxation

À basse température, la paroi en verre de la cellule provoque la relaxation de la polarisation nucléaire. La méthode utilisée depuis quelques années au laboratoire pour réduire cette relaxation (appelée relaxation paroi) est de recouvrir la paroi interne de la cellule en verre avec un enduit de Césium, peu attractif pour l'hélium, permettant de réduire les temps de séjour des atomes en phase adsorbée au niveau de la paroi [59]. Cet enduit contribue aussi probablement à éloigner les atomes d' ^3He adsorbés du substrat du verre, susceptible de contenir des impuretés relaxantes.

Remarque : les enduits de césium

Le Césium est d'un emploi particulièrement délicat, il est facilement dégradé (oxydé au contact de l'air, il devient alors blanchâtre) et perd ses propriétés anti-relaxantes. C'est pourquoi l'environnement de l'enduit doit être surveillé attentivement, notamment en maintenant un bon vide dynamique et en s'assurant que l'hélium pénétrant dans le dispositif expérimental est bien pur et ne contient ni eau ni oxygène.

À la fin de cette thèse, l'enduit de césium protège de moins en moins efficacement la polarisation nucléaire de la relaxation paroi. La dégradation du Césium est due aux traces d'impuretés qui entrent en contact avec le Césium. Les fuites du panneau d'injection et du col de la cellule ainsi que le lent dégazage des impuretés piégées dans le pyrex de la double cellule sont autant de causes de la dégradation irréversibles de la relaxation paroi. À partir de 2009, juste après le premier transfert d'hélium, la polarisation dans le pied de la cellule pour de l' ^3He gazeux à 4,2 K ou 1,1 K n'est pas suffisante pour détecter un signal. Cette situation s'améliore peu à peu quelques temps après le premier transfert d'hélium (3 ou 4 jours). La même situation est constatée durant les quelques heures (entre 3 et 5) suivant un retransfert bi-hebdomadaire d'hélium liquide. Nous attribuons ce comportement à la présence de zones où l'enduit est de mauvaise qualité dans la

partie supérieure du tube de jonction entre la tête et le pied : très relaxantes lorsqu'elles sont refroidies par l' ^4He transféré dans le bain, elles le deviennent de moins en moins à mesure que les gaz froids stratifient et que leur température remonte.

La thermalisation

L'hélium circulant dans la connexion entre la tête chaude et le pied froid doit être refroidi par contact avec le verre. Dans le dewar d' ^4He , l'environnement thermique du tube de jonction est l'hélium gazeux dont la température s'échelonne entre 300 K (en haut du cryostat) et 4,2 K (au dessus du bain d'hélium liquide). Dans la boîte à vide, des faisceaux de fils de cuivre³² permettent le refroidissement progressif du pyrex. La figure 2.9 représente les différentes connexions thermiques dans la boîte à vide. Le tube en pyrex est d'abord relié à la paroi supérieure de la boîte à vide à 4,2 K par un premier ensemble de fils de cuivre (2 faisceaux de 5 fils de 0,4 mm de diamètre). 10 cm en dessous, le tube en pyrex est relié au pot à ^4He à 1,1 K par un deuxième ensemble de fils de cuivre (2 faisceaux de 10 fils de 0,4 mm de diamètre). Enfin, un dernier fil de cuivre relie l'équateur du pied froid au pot à ^4He . La thermalisation de l'échantillon est détaillée dans la section 2.1.4.5.

2.1.3.5 Le pied : accumulation du mélange liquide d' ^3He - ^4He à basse température

Le capillaire débouche sur le pied qui est maintenu à basse température (entre 1 et 4,2 K suivant le point de fonctionnement atteint par le pot à ^4He) grâce au contact thermique entre le pot à ^4He et ce dernier. Il s'agit d'un volume quasi sphérique réalisé par soufflage par le verrier. Les mesures sont réalisées sur son contenu. La paroi interne du pied est elle aussi recouverte d'un enduit de césium.

2.1.4 Cryogénie

Afin d'observer les effets des couplages dipolaires à longue distance, nous travaillons à basse température. En effet, à pression donnée³³, la densité d'aimantation est proportionnelle à la densité atomique qui augmente fortement à basse température. À 4,2 K l' ^3He est déjà 70 fois plus dense qu'à 300 K, et vers 1,1 K le mélange binaire d' ^3He et d' ^4He possède une phase liquide dans laquelle la densité atomique de l' ^3He peut encore être augmentée en variant la concentration en ^3He (dans une proportion qui dépend de la température du mélange et peut atteindre un facteur 20 pour une température de 1,1 K).

L'étude des échantillons d'hélium effectuée dans cette thèse est réalisée

- pour de l' ^3He pur en phase gazeuse à 4,2 K ou 1,1 K.
- en phase liquide à 1,1 K pour les mélanges d' ^3He hyperpolarisés et d' ^4He superfluide.

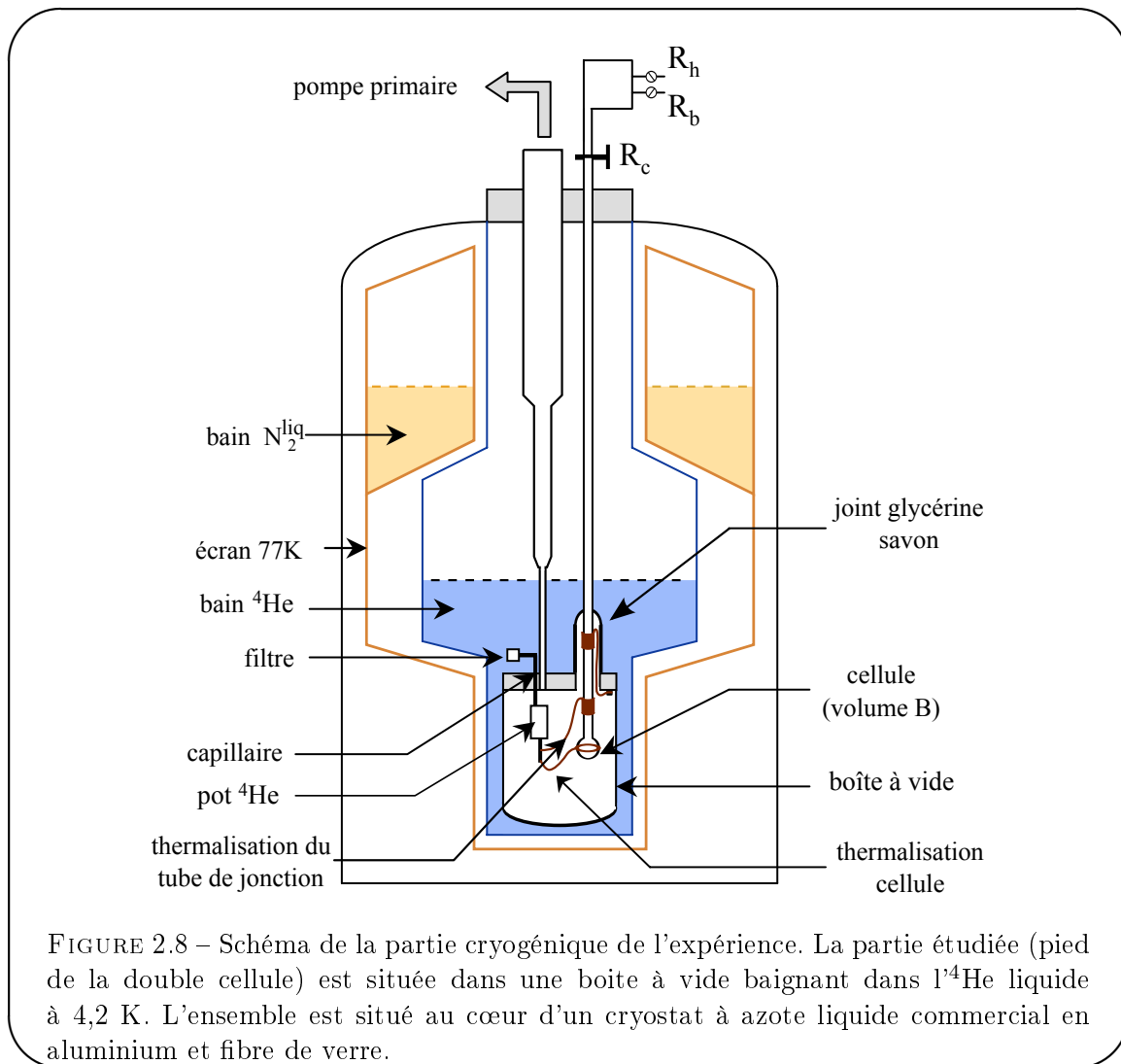
Dans cette partie, nous allons voir comment atteindre ces températures cryogéniques.

Le cryostat utilisé pour toutes les expériences est un cryostat à hélium 4 réalisé au laboratoire adapté à la géométrie des doubles cellules en verre et peu magnétique pour ne pas déformer la carte de champ B_0 sur l'ensemble de la cellule (ce qui produirait la relaxation de la polarisation nucléaire, cf §2.1.1.2).

32. Le cuivre est bon conducteur thermique à basse température car c'est un métal fortement conducteur (loi de Wiedemann et Franz)

33. Dans notre expérience, la pression dans la double cellule est de l'ordre du mbar afin que le POEM soit efficace.

Le système de refroidissement est essentiellement constitué d'un bain d' ^4He à 4,2 K qui alimente, via un capillaire et une impédance de détente, un pot de petit volume isolé thermiquement du bain. Une pompe permet d'abaisser la pression dans ce petit volume et de provoquer le refroidissement du liquide. Le pot à ^4He atteint alors une température limite de 1,1 K (fixée par le débit d' ^4He et les pertes thermiques subies). Un plan schématisé du cryostat et de la cellule est donné sur la figure 2.8.



Nous allons décrire les différentes parties de ce cryostat.

2.1.4.1 Le vase cryogénique

Il est composé de deux compartiments isolés par du vide : un d'azote et un d' ^4He . Le vase à hélium a une contenance de 19 L. Avec un remplissage du compartiment d'azote tous les deux jours, l'autonomie entre deux transferts d'hélium atteint 4 jours (soit une consommation de l'ordre de 4L d'hélium liquide par jour).

2.1.4.2 La boîte à vide

Elle permet d'isoler thermiquement le pot à ^4He et le bas de la cellule en pyrex du bain à 4,2 K. Elle consiste en un cylindre d'inox à fond bombé (hauteur : 11 cm et diamètre : 11,5 cm) soudé sur un large anneau de cuivre. Un joint d'indium inséré entre la partie supérieure de cet anneau et un couvercle également en cuivre assure l'étanchéité entre l'intérieur de la boîte à vide et le bain d' ^4He . Le passage de la cellule en verre dans la boîte à vide métallique requiert un raccord verre-métal (Cu). Le rodage de la cellule s'emboîte dans celui qui est soudé sur la partie en verre du raccord³⁴. L'étanchéité du double rodage est assurée grâce à un gel glycérine-savon (figure 2.9). Cette double technique (joint d'indium pour le contact Cu/Cu et glycérine-savon pour le contact verre/verre) permet l'ouverture de la boîte à vide et un changement facile de la cellule en verre. La figure 2.10 représente le contenu de la boîte à vide avant fermeture.

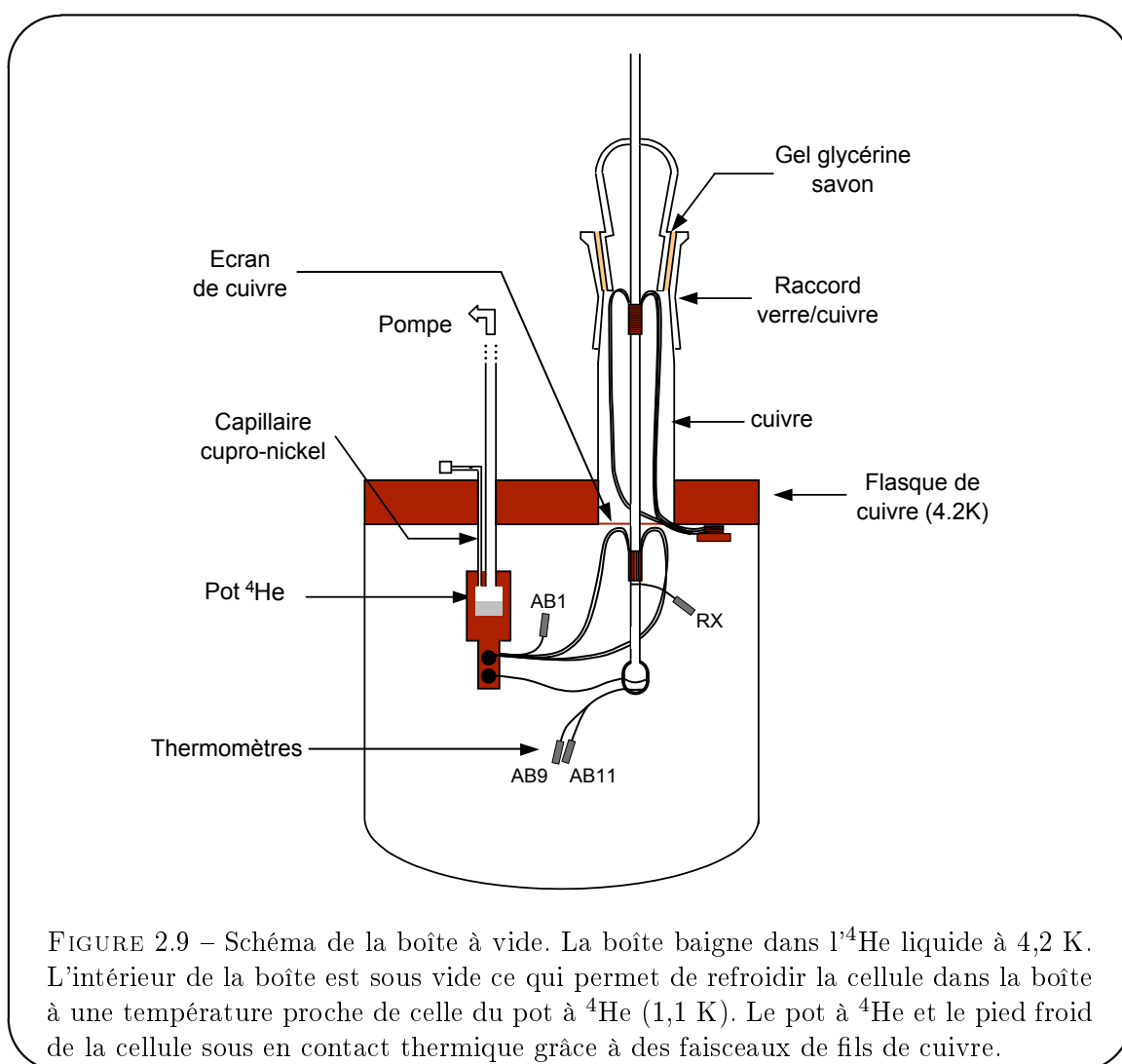


FIGURE 2.9 – Schéma de la boîte à vide. La boîte baigne dans ^4He liquide à 4,2 K. L'intérieur de la boîte est sous vide ce qui permet de refroidir la cellule dans la boîte à une température proche de celle du pot à ^4He (1,1 K). Le pot à ^4He et le pied froid de la cellule sous en contact thermique grâce à des faisceaux de fils de cuivre.

34. La double cellule est donc tenue en deux points fixes distants d'environ 65 cm : le rodage (en bas pour l'entrée dans la boîte à vide) et la pièce avec joint et gorge (en haut, pour la traversée du chapeau du cryostat). Ce qui rend sa réalisation délicate, un parfait alignement étant requis pour éviter les contraintes et la rupture du verre aux changements de température (l'effort exercé par les thermalisations dans la boîte à vide, est minimisée par l'emploi de fils de cuivre recuits).

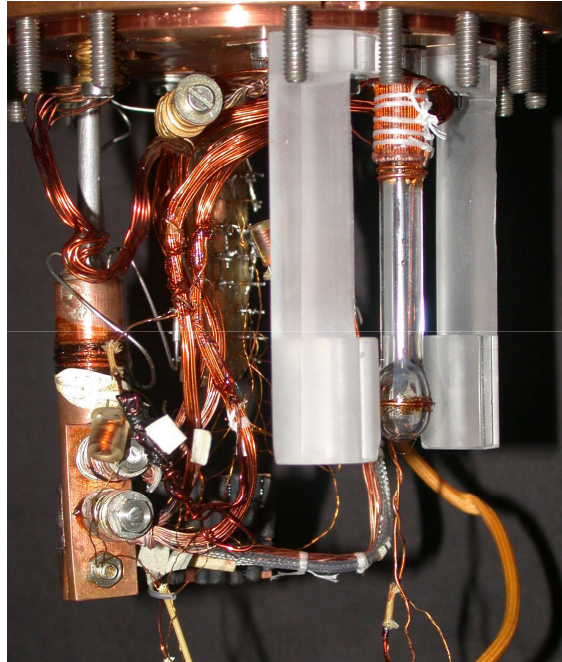


FIGURE 2.10 – Contenu de la boîte à vide. On distingue le pied de la cellule ainsi que les faisceaux de cuivre permettant sa thermalisation à droite. Le pot à ^4He à gauche. Les supports plastiques des bobines RMN sont en places mais celles-ci ont été retirées.

2.1.4.3 Le pot à ^4He

Il consiste en un réservoir usiné dans un bloc de cuivre situé dans la boîte à vide. Un capillaire en cupro-nickel relie ce pot au bain à 4,2 K via le couvercle de la boîte à vide et permet l'introduction d' ^4He liquide dans le pot. Une pompe primaire étanche (type 2021, série Pascal, "Alcatel") connectée au pot permet de refroidir le volume introduit. Le capillaire est écrasé pour obtenir une impédance de détente adaptée au débit de la pompe ($21 \text{ m}^3/\text{h}$). Un compromis doit être choisi : un fort débit donne une grande puissance frigorifique, mais aussi une pression limite élevée, et donc une température limite élevée. Avec un capillaire écrasé dont le débit d'air à température ambiante vaut $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour une différence de pression de 500 mbar, nous obtenons une température limite de 1,1 K et une puissance frigorifique de 3,0 mW. Pour éviter que des impuretés provenant du bain bouchent le capillaire, un filtre fritté de cuivre est placé en amont du capillaire à l'extrémité du siphon plongeant dans le bain. Enfin, pour éviter que le capillaire soit aussi bouché lors du refroidissement du cryostat (de la température ambiante à la température de l'azote liquide) par la condensation de vapeurs résiduelles (eau, huile...), nous maintenons un flux d' ^4He pur (provenant d'une bouteille d' ^4He annexe de 20 L de la gamme Alphagaz d'Air

Liquide et de pureté N55) à travers le capillaire, du pot vers le bain. $L^4\text{He}$ gazeux présent dans le système de récupération d'hélium du laboratoire ne convient pas à cause de sa forte teneur en huile et traces d'air. Nous avons constaté que la puissance frigorifique limite du pot à ^4He pouvait varier après un cycle thermique (l'expérience est réchauffée à 300 K puis remise à la température de l'hélium liquide). La puissance limite habituellement mesurée est de 3-3,5 mW (comparable à la puissance limite obtenue par Nathalie Piégay pendant sa thèse [45].), mais nous avons vu la puissance frigorifique descendre jusqu'à 2 mW (probablement à cause d'un bouchage partiel du capillaire).

2.1.4.4 Thermomètres pour les basses températures (Allen Bradley)

Principe

A basse température, la mesure de la température s'effectue de manière très conventionnelle à l'aide de thermomètres adaptés à la plage de température 1-20 K. Entre 1 K et 100 K, les thermomètres utilisés sont des thermomètres à résistance au carbone de type Allen-Bradley. Il s'agit de petites résistances dont la conductivité varie fortement avec la température (la résistance est d'autant plus grande que sa température est faible). Pour mesurer la température d'un élément du cryostat, l'élément est connecté thermiquement à la résistance de mesure par un fil de cuivre (bon conducteur thermique à basse température) fixé grâce à un vernis GE. Ce fil de cuivre est entouré sur le corps de la résistance (dont le revêtement a été limé) et l'ensemble est noyé dans l'époxy. Nous mesurons ensuite la résistance de la résistance de carbone en utilisant un pont AVS-47 et une méthode de mesure à 4 fils³⁵ qui permet de réaliser une mesure de la résistance en apportant une puissance calorifique aussi faible que possible (de l'ordre de 10nW) par effet Joule (une puissance trop importante fausserait la mesure de la température). Pour limiter les erreurs liées à la conduction des fils de mesure, la résistance est munie de 2 fils de 10 cm en laiton (mauvais conducteur) dont l'impédance est incluse dans les calibrations du thermomètre.

Calibration

La mesure des résistances au carbone varie selon la loi phénoménologique suivante en fonction de la température [45] :

$$R = R_0 \times 10^{\left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha} \quad (2.4)$$

qui donne pour la conversion de la résistance mesurée en température :

$$T = T_0 \times \left[\log_{10}\left(\frac{R}{R_0}\right)\right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.5)$$

Les paramètres R_0 , T_0 et α sont caractéristiques de chaque résistance au carbone, ils sont déterminés par une calibration contre un thermocouple réalisée par N. Piégay durant sa thèse. Le tableau qui suit résume les caractéristiques des différentes résistances au carbone utilisées dans l'expérience durant cette thèse. Pendant cette thèse la calibration de AB11 a été utilisée (par erreur) pour AB1 et AB9 à la place de la calibration correcte. Nous avons vérifié que sur la plage 1,1-1,5 K pour laquelle les mesures sont réalisées l'erreur de température mesurée entre

35. La connexion électrique à basse température des résistances de carbone est assurée par des fils en laiton.

AB11 et AB9 est de 20mK et l'erreur de mesure entre AB11 et AB1 est de 80mK, dans les deux cas AB11 donne une valeur sous-estimée de la température. Seules AB9 et AB11 sont utilisées pour la mesure de la température de l'échantillon. Cette erreur n'a donc eu d'incidence que sur la température mesurée du pot à ^4He et n'a pas eu d'influence sur la mesure des paramètres expérimentaux (cf §2.1.5).

| connecteur | nom | type | position | R_0 (Ω) | T_0 (K) | α |
|------------|------|--------------|---------------------------|--------------------|------------|-------------|
| 2 | AB1 | 22 Ω | pot à ^4He | 11,505 | 4,0803 | -0,6345 |
| 3 | RX | 100 Ω | thermalisation supérieure | 102,08 | 4,74162875 | -0,76318742 |
| 6 | AB9 | 22 Ω | cellule | 24,120 | 2,5828 | -0,74547 |
| 7 | AB11 | 22 Ω | cellule | 26,2725 | 2,61532552 | -0,73124943 |

La connexion thermique des résistances aux différents éléments de la boîte à vide est indiquée sur la figure 2.9.

2.1.4.5 Thermalisation du pied froid

Dans cette section nous décrivons le système de thermalisation du pied froid qui contient le mélange ^3He - ^4He liquide hyperpolarisé sur lequel est réalisée l'expérience. Une bonne conception de la thermalisation est primordiale à la réussite de l'expérience. En effet, son efficacité permet à la fois une condensation rapide de l'hélium³⁶ et la robustesse de l'expérience contre l'échauffement dû aux impulsions RMN (le chauffage par les courants de Foucault induits dans les fils de thermalisation perturbe le mélange ^3He - ^4He liquide).

Description de la thermalisation

Le dispositif de thermalisation est constitué de plusieurs éléments connectant thermiquement la double cellule et le pot à ^4He . La position de ces faisceaux de fils de cuivre est importante, car les courants de Foucault lors des expériences RMN provoquent une dissipation par effet Joule dans les conducteurs et chauffent l'échantillon (ce qui peut évaporer une partie du mélange, cf §2.1.4.6). En contrôlant leur disposition dans la zone irradiée par la rf (en évitant notamment les grandes boucles conductrices susceptibles de capter la rf et de chauffer) il est possible de limiter l'impact du chauffage par rf. L'organisation de la thermalisation décrite ci-dessous et représentée sur la figure 2.9 a été mise au point au début de cette thèse pour permettre au pied froid de supporter le chauffage induit par le champ B_1 oscillant de longues séquences RMN. Par ailleurs, la carte de température de la zone étudiée par RMN doit être homogène afin que l'on puisse considérer que l'on a une aimantation uniforme, une absence d'écoulement de l' ^3He (dû à la convection ou à l'effet HEVAC³⁷ [60]) lors de l'expérience et un coefficient de diffusion uniforme.

La cellule est tout d'abord reliée dès son entrée dans la boîte à vide (soit à 15 cm au dessus du volume B sous la cloche de verre) au flasque de la boîte à vide ($T = 4,2$ K) par deux faisceaux composés de 5 fils de cuivre chacun de 0,4 mm de diamètre. Chaque fil de cuivre fait une boucle autour du tube en pyrex pour assurer le contact thermique. Ce dispositif de thermalisation permet d'évacuer une partie de la chaleur amenée par le pyrex au pied de la cellule.

36. Ce qui est commode, car la durée totale de l'expérience en est réduite : Cela a aussi l'avantage d'augmenter la polarisation du liquide obtenu, en diminuant le temps écoulé entre la polarisation des atomes par laser et l'expérience RMN.

37. L'effet HEVAC est un effet de compression de l' ^3He par l' ^4He dû au cycle d'évaporation de l' ^4He superfluide et de liquéfaction de l' ^4He gazeux [60] : l' ^3He est piégé dans le volume froid par le reflux d' ^4He .

La cellule expérimentale est ensuite reliée au pot à ^4He sous le chapeau de la boîte à vide (environ 5 cm au dessus du pied de la cellule) par deux faisceaux composés de 10 fils de cuivre chacun de 0,4 mm de diamètre. Chaque fil de cuivre est en contact avec le tube en pyrex sur une longueur de l'ordre de 13 mm et est disposé parallèlement au tube sur cette longueur pour éviter les boucles conductrices. Cette connexion thermique permet un prérefroidissement du tube de pyrex afin d'éviter de trop forts gradients thermiques au niveau de l'échantillon. Elle limite aussi le flux de chaleur conduit par le capillaire entre le bain d'hélium liquide et la cellule.

Enfin, la cellule est reliée au pot à ^4He au niveau de l'échantillon par un fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre.

Durant la thèse de N. Piégay, la thermalisation de l'échantillon à 1,1 K était réalisée par le contact d'une dizaine de fils de cuivre de 0,4 mm de diamètre réalisant chacun une boucle autour du volume expérimental. Cette configuration a été modifiée pour une thermalisation en deux étapes (un contact thermique 5 cm au dessus du pied de la cellule et un contact thermique sur le pied) pour atténuer la chaleur dissipée par les courants de Foucault pendant la rf.

Les contacts thermiques sont réalisés entre les fils de cuivre et la cellule grâce à une couche de vernis GE 7031. L'autre extrémité des fils de cuivre est brasée sur un petit cylindre de cuivre vissé sur l'élément froid de référence (le flasque ou le pot).

Durant ma thèse, ces collages au vernis se sont avérés sensibles aux cyclages thermiques. Si l'efficacité de la thermalisation est fortement diminuée après une série de cycles thermiques³⁸, il peut être nécessaire d'ouvrir le cryostat pour refaire le collage au vernis.

2.1.4.6 Evaporation par effet Joule lors des impulsions de radiofréquence

Lorsqu'une séquence RMN est envoyée, la bobine B_1 émet un champ rf dans la boîte à vide. Ce champ rf induit des courants de Foucault dans les conducteurs de la boîte à vide, à savoir : le pot à ^4He , le métal de la boîte à vide et les fils de thermalisation. Ces courants de Foucault sont dissipés par effet Joule dans les conducteurs et produisent ainsi de la chaleur. Une partie de la chaleur dissipée est évacuée par le pot, dont la température de fonctionnement s'élève. Mais le pot à ^4He et la thermalisation métallique sont connectés thermiquement à l'échantillon, l'échantillon reçoit donc indirectement une partie de la chaleur apportée par la rf. Sa température s'élève légèrement augmentant la pression de vapeur saturante de l' ^3He . Une partie des atomes d' ^3He dissous dans l' ^4He superfluide passe alors en phase vapeur. Ces atomes sont susceptibles de sortir du volume expérimental et de ne plus être détectés par l'antenne RMN.

Expérience de chauffage de l'échantillon par rf

Afin d'estimer l'impact de l'évaporation sur nos mesures expérimentales, nous avons réalisé deux mesures. La première est une mesure de la quantité d' ^3He polarisé sortant du volume de détection de l'antenne lorsqu'une série d'impulsions rf intenses est appliquée. La deuxième est une mesure de l'élévation de température de l'échantillon lorsqu'une série d'impulsions rf intenses est appliquée. Cette deuxième mesure permet, grâce au modèle thermodynamique présenté au paragraphe 2.1.4.6, de déterminer la quantité d' ^3He évaporée par l'échauffement dû à la rf lors d'une expérience RMN avec une séquence complexe (telle que le sandwich magique répété introduit au

38. Le temps nécessaire pour liquéfier 80 cc_n d' ^4He passe alors de 13 minutes à plus de 20 minutes environ et la pression de vapeur dans la tête de la cellule n'est plus de 1 Torr lors de l'accumulation de l' ^3He , mais de 2 Torr ou plus ce qui dégrade les performances du POEM.

chapitre 4).

Mesure de la perte d'aimantation dûe à l'évaporation Nous avons réalisé une mesure directe de l'effet de l'évaporation sur la perte de signal RMN de la manière suivante : Un échantillon d' ^3He - ^4He de concentration $x_{3,l} \simeq 2,3\%$ hyperpolarisé est préparé à 1,15 K (^4He liquide accumulé 80 cc_n). Nous effectuons un petit angle de basculement ($8,8^\circ$) à résonance (74,1 kHz) et mesurons l'amplitude initiale du signal qui suit le basculement. Puis, nous abaissons le courant circulant dans les bobines de champ principal de 3,61 A à 2,00 A. Le champ statique appliqué est alors de 1,284 mT (en prenant en compte la contribution du champ terrestre) ce qui porte la fréquence de Larmor à 41,6 kHz. La fréquence de la rf envoyée (74,1 kHz) est donc très loin de la fréquence de Larmor. Durant cette période hors résonance nous envoyons une rf continue pendant 10 s de même amplitude que celle des impulsions rf utilisées pendant cette thèse (l'amplitude de la tension oscillante aux bornes de la bobine B_1 est de 2,6 V) de sorte que la rf produise un effet Joule sans agir directement sur l'aimantation. Cette rf continue correspond à une puissance rf similaire à celle envoyée par un sandwich magique répété (cf ch. 4)³⁹. Nous augmentons ensuite le champ statique afin qu'il retrouve sa valeur initiale (corrigée de la perte due à l'échauffement bien entendu) et nous mesurons le signal après un nouvel angle de basculement de $8,8^\circ$. La perte de signal mesurée est de $3 \pm 2\%$, l'incertitude est due à la faible polarisation de l'échantillon étudié. (Il faut noter que chaque basculement de $8,8^\circ$ produit une perte relative d'aimantation de 1,2%) Cette expérience nous donne un ordre de grandeur de la perte relative de signal due à l'évaporation sous l'effet du chauffage par la rf qui est détectable mais faible. Nous la négligerons par la suite.

Élévation de température de l'échantillon dûe à la rf Nous avons réalisé l'expérience consistant à mesurer l'élévation de température de l'échantillon lorsqu'une séquence d'impulsion rf complexe (un sandwich magique répété cf 4.3) est appliquée sur un échantillon d' ^3He - ^4He liquide à 1,15 K (^4He liquide accumulé 80 cc_n). La température de l'échantillon est mesurée grâce aux thermorésistances décrites précédemment. Nous constatons expérimentalement que l'élévation de température pour une rf appliquée pendant 10 s avec un rapport cyclique de 66% est de 10 mK environ (ici encore, conditions expérimentales usuelles pour le RMS, cf ch. 4). La tension oscillante appliquée aux bornes de la bobine B_1 est de 2,6 V. Nous avons vérifié que l'élévation de température ne varie pas pour une durée d'exposition à la rf supérieure à 10 s. Ce résultat est en grande partie dû à la technologie de la bobine excitatrice écranée utilisée, pour laquelle la fuite du champ magnétique hors du volume utile est très fortement réduite [61] (cf. §2.2.3.3).

Le modèle thermodynamique décrit dans le paragraphe suivant permet de déduire de cette mesure la fraction d'atomes d' ^3He du liquide qui passe en phase vapeur lors de l'échauffement et de la comparer à la mesure qui précède.

Modèle thermodynamique

Nous allons maintenant présenter un modèle thermodynamique que nous utilisons pour déduire la composition en ^3He et en ^4He du mélange liquide à partir des quantités d' ^3He et d' ^4He injectées

39. Pour un champ statique B_0 très désaccordé, des pertes importantes d'aimantation ont été observées lorsque le MS était utilisé. Ces pertes sont dues à l'effet cumulatif des petits basculements d'aimantation provoqués par les paires ($2\pi, -2\pi$) hors résonance. Pour s'affranchir de la perte d'aimantation par basculement et n'observer que la perte due à l'évaporation, nous avons remplacé le MS par une rf continue de même amplitude.

et de la température du pied (cf §2.1.4.4). Nous allons montrer avec ce modèle que la fraction d'atomes d'³He passant en phase vapeur en réponse à une élévation de température de l'ordre de 10mK est négligeable.

Définition du système L'objet de cette partie est le calcul de la concentration d'³He dans le liquide à une température donnée. Le mélange ³He-⁴He est un mélange binaire dont le diagramme de phase dans l'intervalle de température 0,5-1,5 K est bien connu. Autour de 1 K la phase gazeuse et la phase liquide coexistent, la pression du gaz est la somme des pressions de vapeur saturante de l'³He et d'⁴He. Ces pressions partielles sont connues pour une fraction molaire d'³He en phase liquide $x_{3,l}$ donnée. Dans notre expérience, la fraction molaire d'³He en phase liquide $x_{3,l}$, n'est pas connue, en revanche nous connaissons les quantités d'³He et d'⁴He introduites dans le volume expérimental. Le problème thermodynamique consiste à déterminer comment se répartit l'³He entre la phase liquide et la phase vapeur dans le système fermé constitué d'un volume liquide et d'un volume de gaz. Le calcul est analogue à celui fait, par exemple, par N. Piégay dans sa thèse. Il n'en diffère que par les quantités et volumes mis en jeu lors de la préparation de l'échantillon.

On définit le nombre de moles d'³He et d'⁴He dans le liquide (*liq*) et dans le gaz (*gaz*) : $(N_3^{liq}, N_3^{gaz}, N_4^{liq}, N_4^{gaz})$. La pression du gaz P_{Tot} est la somme des pressions partielles des deux isotopes P_3 et P_4 . Les fractions molaires sont définies à partir du nombre de moles N_3^{liq} et N_4^{liq} des isotopes en phase liquide (supposée homogène).

$$x_{3,l} = \frac{N_3^{liq}}{N_3^{liq} + N_4^{liq}} \quad (2.6)$$

$$x_{4,l} = \frac{N_4^{liq}}{N_3^{liq} + N_4^{liq}} \quad (2.7)$$

Relations de la thermodynamique Nous faisons l'hypothèse que l'équation des gaz parfaits s'applique à l'³He en phase vapeur⁴⁰ :

$$P_3(T, x_{3,l})V = N_3^{gaz}RT \quad (2.8)$$

Le volume V considéré est le volume de la double cellule surplombant le liquide et s'étendant dans le tube en pyrex jusqu'à une hauteur comprise entre la thermalisation haute et le bain d'hélium liquide. Ce volume n'est pas fermé pour l'⁴He, mais les atomes d'³He sont confinés dans celui-ci par effet HEVAC. Nous faisons l'hypothèse que la pression du gaz dans ce volume est égale à la pression de vapeur saturante P_3 de la solution liquide à la même température T . La figure 2.11 représente schématiquement cette situation.

La température T considérée est la température du pied de la cellule. Les équations exprimant la conservation de la matière entre la phase liquide et la phase gazeuse sont

$$N_3^0 = N_3^{liq} + N_3^{gaz} \quad (2.9)$$

40. Hypothèse réaliste étant donné la nature du gaz et sa faible densité atomique à 1 Torr et 1 K

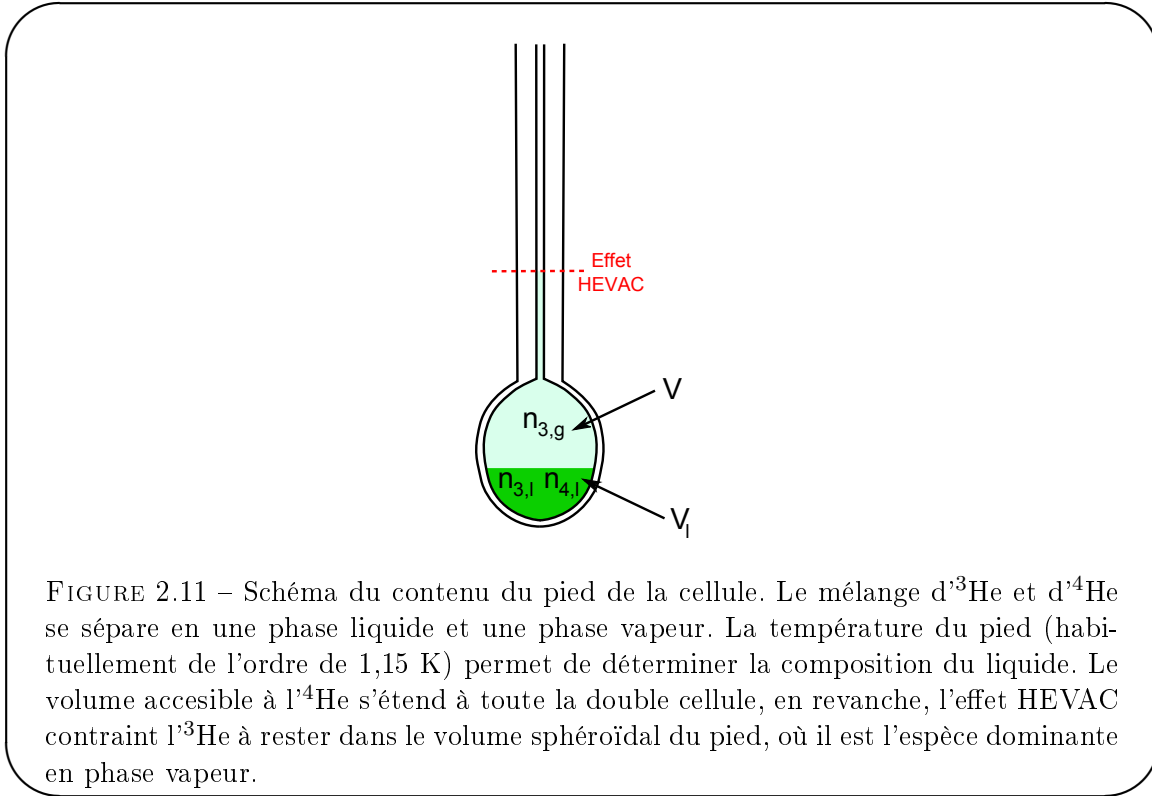


FIGURE 2.11 – Schéma du contenu du pied de la cellule. Le mélange d’ ^3He et d’ ^4He se sépare en une phase liquide et une phase vapeur. La température du pied (habituellement de l’ordre de 1,15 K) permet de déterminer la composition du liquide. Le volume accessible à l’ ^4He s’étend à toute la double cellule, en revanche, l’effet HEVAC contraint l’ ^3He à rester dans le volume sphéroïdal du pied, où il est l’espèce dominante en phase vapeur.

$$N_4^0 = N_4^{liq} + N_4^{gaz} \quad (2.10)$$

D’après la relation $x_{3,l} + x_{4,l} = 1$ on a

$$N_3^{liq} = \frac{x_{3,l}}{1 - x_{3,l}} N_4^{liq} \quad (2.11)$$

Or le nombre d’atomes d’ ^4He en phase liquide est beaucoup plus important qu’en phase gazeuse ($N_4^{gaz} \ll N_4^{liq}$, cf §2.1.5.3), on peut donc considérer que $N_4^{liq} \simeq N_4^0$. Selon cette approximation on a

$$N_3^0 = N_3^{gaz} + N_4^0 \frac{x_{3,l}}{1 - x_{3,l}} \quad (2.12)$$

On dispose donc d’un système non linéaire de deux équations (2.8) et (2.12), et de deux inconnues (N_3^{gaz} et $x_{3,l}$). La pression de vapeur saturante $P_3(T, x_{3,l})$ a été tabulée par Radebaugh⁴¹ [63]. La figure 2.12 représente une résolution graphique de ce système d’équations pour un mélange d’ ^3He - ^4He initialement à 1,156 K et dont la fraction molaire d’ ^3He en phase liquide est $x_{3,l} = 1,734\%$.

Une élévation de température de 10 mK provoque le passage en phase vapeur d’une partie des atomes d’ ^3He et la fraction molaire d’ ^3He en phase liquide devient $x_{3,l} = 1,730\%$. On en déduit

41. Nous avons utilisé cette référence très utilisée dans la communauté des basses températures depuis plusieurs décennies pour nos calculs mais il est difficile de se la procurer. Fort heureusement, ces résultats ont été revus et publiés cette année dans [62].

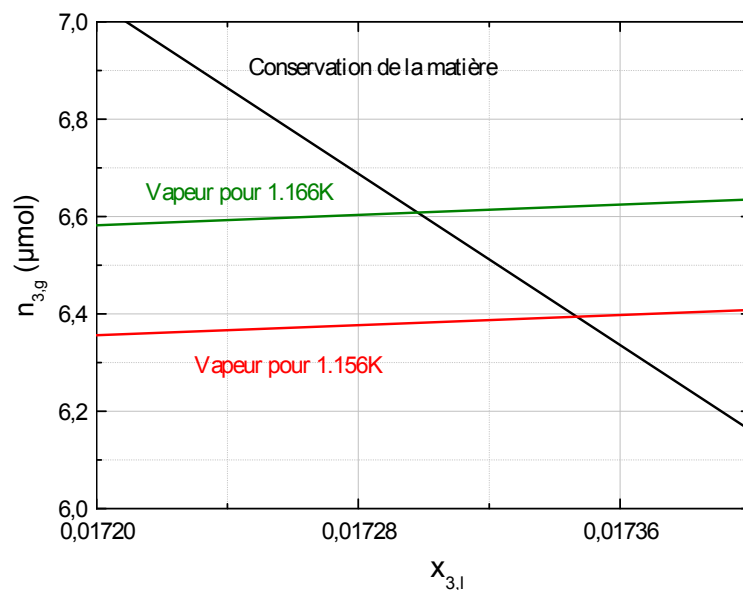


FIGURE 2.12 – Résolution graphique des relations thermodynamiques décrivant la variation de la fraction molaire d' ^3He dans l' ^4He liquide pour deux températures du pied de la cellule. La courbe noire représente la contrainte sur le nombre de moles d' ^3He en phase gazeuse imposée par l'équation de conservation de la matière (2.12). La courbe rouge représente la contrainte sur cette même quantité imposée par la tension de vapeur de l' ^3He à la température de 1,156 K. La courbe verte représente la même contrainte que celle donnée par la courbe rouge mais pour une température plus haute de 10mK. L'intersection des courbes noire et rouge fournit ainsi la concentration à l'équilibre de l' ^3He en phase liquide à 1,156 K qui est de 1,734% et l'intersection des courbes noire et verte fournit une concentration plus faible pour une température plus élevée de 10mK. On en déduit que la perte relative d'aimantation totale pour ces paramètres caractéristiques est de 0,23% pour une élévation de température de 10mK.

donc que dans ces conditions proches des conditions expérimentales, la perte d'atomes d' ^3He en phase liquide est d'environ 0,2 %. En supposant que l'intégralité des atomes d' ^3He passant en phase vapeur sous l'effet de l'échauffement sortent du volume détecté par le circuit de détection⁴², cette évaporation d'atomes se traduit par une perte relative de signal RMN de 0,2% ce qui est négligeable dans nos expériences. On remarquera que cette perte de 0,2% est très inférieure à celle liée à l'évaporation qui a été mesurée dans l'expérience avec application d'une rf non résonante (2 – 3%).

2.1.5 Protocole expérimental

Dans cette section, nous décrivons la préparation des échantillons utilisés dans nos expériences. Ces échantillons sont de trois types : l' ^3He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K utilisé pour les réglages et tests préliminaires ainsi que pour les mesures d'amortissement cohérent (voir chapitre 3). L' ^3He

42. Cette hypothèse est un cas limite car, en principe, l'effet HEVAC piège les atomes d' ^3He dans le volume sphéroïdal, ils sont donc toujours détectés en phase vapeur.

hyperpolarisé gazeux à 1,1 K qui est utilisé épisodiquement au cours de ce mémoire. Les mélanges liquides d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K sur lesquels sont réalisées les mesures afférentes aux effets dipolaires.

2.1.5.1 ^3He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K

Pour préparer un échantillon d' ^3He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K, on injecte de l' ^3He dans la double cellule jusqu'à atteindre la pression d'environ 1 Torr tandis que le pot à ^4He est maintenu à la pression atmosphérique. On ferme ensuite le robinet Rh pour isoler la tête de la cellule du panneau d'injection des gaz. On allume la décharge plasma et on irradie la tête de la cellule avec le laser accordé sur la raie C8 pour y polariser l' ^3He (ce qui prend quelques secondes). Le temps d'échange caractéristique par diffusion entre la tête et le pied de la cellule étant de l'ordre de 5 minutes, le gaz à 4,2 K du pied de la cellule est polarisé au bout de 10 à 15 minutes. La décharge est coupée pendant l'acquisition RMN pour éviter le bruit radioélectrique important qu'elle génère.

Pour préparer un nouvel échantillon, une fois que la polarisation de l'échantillon a été détruite à la suite des expériences de RMN, on rallume le laser de pompage optique et on attends que le transfert de la polarisation nucléaire par diffusion entre le pied et la tête de la cellule fasse son œuvre. Il est possible d'accélérer la préparation d'un nouvel échantillon en mettant en route la pompe du pot à ^4He pour refroidir le pied de la cellule (jusqu'à 1,1 K) et ainsi créer un écoulement du gaz de la tête vers le pied de la cellule. Une fois le pied de la cellule froid, on éteint la pompe du pot à ^4He . La température du pied remonte à 4,2 K en une dizaine de secondes. L'échantillon d' ^3He peut ainsi être repolarisé en une minute seulement.

2.1.5.2 ^3He hyperpolarisé gazeux à 1,1 K

Pour réaliser un échantillon à 1,1 K, on part d'un échantillon à 4,2 K et on met en route la pompe du pot à ^4He . La température du pied diminue jusqu'à une température de l'ordre de 1,1 K et l' ^3He est aspiré de la tête vers le pied.

Pour préparer un nouvel échantillon, une fois que la polarisation de l'échantillon a été détruite à la suite des expériences de RMN, il suffit d'arrêter la pompe à ^4He . La température du pied remonte à 4,2 K en une dizaine de secondes produisant un écoulement de l' ^3He vers la tête de la cellule qui accélère le mélange entre le contenu des deux volumes. La polarisation de l' ^3He dans le pied de la cellule est alors régénéré en une minute environ. On allume alors le pot à ^4He pour préparer un nouvel échantillon à 1,1 K hyperpolarisé.

2.1.5.3 Mélanges d' ^3He - ^4He liquides hyperpolarisés à 1,1 K

Un mélange d' ^3He - ^4He liquide hyperpolarisé à 1,1 K est préparé en deux temps :

- liquéfaction d'une grande quantité d' ^4He à 1,1 K (80 cc_n) dans le pied de la cellule
 - polarisation de l' ^3He dans la tête de la cellule et dissolution dans l' ^4He du pied de la cellule
- Pour préparer l'échantillon d' ^4He liquide, la procédure consiste à démarrer le pot à ^4He puis à injecter (grâce au contrôleur de débit d' ^4He) les 80 cc_n d' ^4He dans la double cellule. Le débit d' ^4He n'est pas important, habituellement on choisit 20 cc_n/min et la puissance frigorifique disponible permet cette liquéfaction en 4 minutes. Le volume d' ^4He liquide accumulé correspondant au 80 cc_n est de 0,14 cc. Le volume de la cellule étant de 0,44 cc, la cellule est donc remplie au tiers. L'injection rapide d'une grande quantité d' ^4He à 300 K dans la double cellule apporte une puissance calorifique plus importante que la puissance frigorifique de base du pot à ^4He . C'est pourquoi, durant l'accumulation d' ^4He , la température du pot à ^4He (et de l'échantillon)

augmente(jusqu'à environ 2,5 K. Une fois l'injection d'⁴He terminée, avant de continuer la préparation, on attend que la température de l'échantillon et du pot à ⁴He retombent à 1,2 K, ce qui est obtenu 7 minutes environ après avoir arrêté l'injection d'⁴He.

Le dispositif de POEM (laser, décharge) est mis en route. On utilise le dispositif intégrateur (décrit en section 2.1.2.3) pour injecter l'³He (dans une quantité qui dépend de la concentration d'³He visée et qui vaut dans la plupart des expériences 2,00 cc_n) à un débit approximatif de 0,10 cc_n/min. Ce débit a été choisi pour éviter que la chaleur apportée par le gaz injecté dans la double cellule ne dépasse la puissance frigorifique limite du pot à ⁴He. Si cette précaution n'est pas respectée, la température du pied augmente ce qui fait monter la pression dans la tête de la cellule et rend le POEM inefficace (cf paragraphe 2.1.1.2). Durant l'accumulation d'³He, la pression dans la tête de la cellule varie entre 1 et 2 Torr⁴³.

Une fois l'³He injecté, on ajoute une petite quantité d'⁴He (environ 0,5 cc_n) pour chasser complètement l'³He polarisé de la tête vers le pied de la cellule. La résistance du thermomètre fixé sur le pied (voir section 2.1.4.4) ainsi que la pression dans la tête de la cellule sont notées entre chaque opération, une fois l'équilibre thermique atteint. Ces mesures permettent de calculer la température de l'échantillon, sa composition, et d'en déduire le coefficient de diffusion de l'³He. (cf. §2.1.5.3)

Pour réaliser une série d'expériences sur les mélanges d'³He-⁴He liquides hyperpolarisé sans effets dipolaires, il n'est pas nécessaire que le liquide soit fortement polarisé. On peut alors procéder rapidement de la manière suivante. La première expérience est réalisée sur un échantillon préparé selon la méthode décrite ci-dessus (pour réduire l'intensité du champ dipolaire lointain, il peut être nécessaire de dépolarisier l'échantillon à l'aide d'impulsions rf produisant un grand angle de basculement). Une fois que la polarisation de l'échantillon a été détruite à la suite des expériences de RMN, on injecte à nouveau une petite quantité d'³He (habituellement 0,10 cc_n) qui est hyperpolarisée lors de son transit par le volume de pompage optique. La concentration d'³He dilué dans l'⁴He augmente (il faut la déterminer à nouveau cf §2.1.5.3) et l'échantillon est légèrement repolarisé et prêt pour une nouvelle série d'expériences RMN. Cette technique évite de vider complètement la cellule par évaporation pour chaque expérience à faible polarisation. Elle permet donc de gagner du temps et d'éviter de gaspiller l'³He.

Détermination des paramètres expérimentaux

Pour déterminer la composition du mélange liquide d'³He-⁴He dans le pied, nous utilisons une méthode similaire à celle utilisée par N. Piégay [45] et discutée au §2.1.4.6 mais simplifiée. En effet, nos solutions liquides sont la plupart du temps les mêmes (les solutions fortement concentrées en ³He ou à température différente de 1,15 K environ n'ont pas été étudiées pendant cette thèse). Par ailleurs, la précision sur la quantité d'³He injectée est limitée par l'erreur sur la mesure du débit d'³He de l'ordre de quelques pourcents.

Dans un premier temps, nous déterminons les quantités totales d'³He et d'⁴He injectées dans le pied de la double cellule. La quantité d'⁴He injectée est égale au produit du débit d d'⁴He réglé pendant l'injection, par la durée t de l'injection. À cette quantité $d \cdot t$, il faut ajouter le

43. La pression dans la tête de la cellule dépend de nombreux paramètres (efficacité de la thermalisation, puissance frigorifique du pot, débit d'³He). Durant les 20 minutes d'accumulation d'³He, on constate qu'après une rapide montée initiale de la pression (qui passe de 1,1 à 1,5 Torr habituellement) due à la mise en route de l'injection, la pression dans la tête de la cellule diminue lentement jusqu'à 1,3 Torr environ au bout de 10 minutes. Puis, la pression remonte pour atteindre presque 2 Torr au bout de 20 minutes.

volume d' ^4He final envoyé pour chasser l' ^3He et retirer la quantité de gaz restée dans le panneau d'injection des gaz et dans la tête de la double cellule $n = PV/RT$ (les volumes ① à ⑦ soit un volume total $V = 244$ cc d'après les mesures du paragraphe §2.1.2).

Pour l' ^4He , nous injectons habituellement 80 cc_n. La pression de vapeur mesurée une fois le liquide accumulé est de l'ordre du Torr. Le volume accessible à la vapeur étant de l'ordre de 274 cc⁴⁴ on en déduit une borne supérieure pour la quantité d' ^4He en phase gazeuse de l'ordre de 0,32 cc_n, soit 0,4% de la quantité d' ^4He accumulée. Nous considérons donc que la quantité d' ^4He liquide est la quantité d' ^4He injectée dans le pied : N_4^0 , l'erreur ainsi commise étant inférieure à 0,5%.

La quantité d' ^3He injectée est directement connue grâce au dispositif intégrateur décrit au paragraphe 2.1.2.3. On considère que l' ^3He est intégralement contenu dans le pied de la double cellule car le contenu du panneau d'injection des gaz et de la tête est chassé vers le pied par le volume d' ^4He injecté à la fin de la préparation de l'échantillon. Une fois l' ^3He dans le pied de la cellule, il reste piégé dans ce volume par effet HEVAC.

On connaît donc la quantité d' ^4He , N_4^0 et d' ^3He , N_3^0 injectées. On en déduit la fraction molaire d' ^3He globale de remplissage $x_3^0 = \frac{N_3^0}{N_3^0 + N_4^0}$. L' ^3He et l' ^4He dans le pied de la double cellule se répartissent entre la phase liquide et la phase vapeur. La composition du mélange liquide dépend donc des quantités d' ^3He et d' ^4He injectées, de la température du pied de la cellule et du volume accessibles aux vapeurs.

Le volume du pied, de 0,44 cc environ et contenant l'intégralité de l' ^3He injecté, est partiellement occupé par le mélange liquide. Le volume du mélange liquide est calculé à partir de la quantité d' ^4He accumulée ainsi que du volume molaire v_{liq} de l' ^4He à 1,1 K de 38,1 cc/mol (on néglige la très faible influence de la concentration molaire d' ^3He dans l' ^4He liquide pour le calcul du volume molaire⁴⁵). On en déduit le volume V_{libre} accessible à la vapeur d' ^3He : $V = 0,44 - v_{liq}N_4^{tot}$. Connaissant V_{libre} , N_4^0 , N_3^0 et T , on déduit $x_{3,l}$ en résolvant le système d'équations (2.8) et (2.12) du paragraphe 2.1.4.6.

Nous avons résolu ce système d'équations pour une gamme de paramètres habituellement utilisés dans nos expériences. On considère une quantité d' ^4He injectée de 80 cc_n soit $3,7 \cdot 10^{-3}$ moles. Cette quantité d' ^4He liquide occupe un volume de 0,14 cc, le volume libre V disponible pour la vapeur est donc de 0,30 cc. Le tableau ci-dessous représente le rapport $r = x_{3,l}/x_3^0$ entre la fraction molaire d' ^3He dans le liquide $x_{3,l}$ et la fraction molaire d' ^3He totale x_3^0 dans le pied de la cellule en fonction de la température du pied et de la fraction molaire d' ^3He totale.

| x_3^0 (%) \ T (K) | 1,10 | 1,15 | 1,20 |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| 1,00 | 0,900 | 0,879 | 0,854 |
| 3,00 | 0,925 | 0,912 | 0,898 |
| 6,00 | 0,935 | 0,925 | 0,914 |

Ces valeurs représentent l'ensemble de la gamme des paramètres expérimentaux utilisés. La grande majorité des expériences étant réalisées pour $x_3^0 = 3,0$ % et $T = 1,15$ K, nous avons

44. Le volume accessible à la vapeur est le volume de la tête chaude de la cellule et des différents éléments du panneau d'injection des gaz soit un volume de $V=244$ cc correspondant à la tête de la cellule à 300 K auquel il faut ajouter le volume froid de la double cellule estimé à 30 cc équivalent à 300 K en prenant en compte la compression du gaz due à la température cf [45]).

45. Variation relative inférieure à 1% dans la gamme $x_{3,l} = 1 - 7\%$

décidé d'appliquer le coefficient forfaitaire $r = 0,91$ pour calculer x_3^l simplement à partir de x_3^0 . L'erreur réalisée pour les conditions usuelles est inférieure au pourcent.

Le coefficient r varie en fonction de la quantité de liquide accumulée et donc du volume effectivement disponible à la vapeur. Le tableau ci-dessous en indique la variation pour une fraction molaire $x_3^0 = 3\%$ et à $T = 1,15\text{K}$.

| | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| N_4^0 (mmol) | 3,7 | 7,4 | 11,6 |
| N_4^0 (cc _n) | 80 | 160 | 240 |
| V_{libre} (cc) | 0,30 | 0,16 | 0,00 |
| r | 0,912 | 0,975 | 1,000 |

Sans surprise, plus le volume accessible à la vapeur est faible, plus le coefficient r est proche de 1 (l'écart variant approximativement comme le rapport du volume de gaz par le volume de liquide). Lorsque des quantités d' ^4He différentes de 80, 160 ou 240 cc_n ont été employées, le coefficient r a été recalculé.

Remarque

Dans nos conditions expérimentales habituelles, la quantité d' ^4He accumulée est de 80 cc_n soit un volume de liquide de 0,14 cc. Nous venons de voir que 91% de ^3He est en phase liquide et 9 % reste en phase vapeur. Le signal RMN détecté dans nos expériences provient donc principalement du liquide. Si l'on souhaite réduire le signal provenant de la phase vapeur, il suffit de réduire le volume accessible à la vapeur en accumulant une plus grande quantité d' ^4He et d' ^3He . Lorsque la quantité de liquide accumulée atteint 0,44 cc, la cellule est pleine et le signal capté ne provient plus que du liquide. Bien que nous n'en ayons pas observé les effets dans nos conditions expérimentales habituelles, le signal de la vapeur est un signal parasite qui peut perturber les mesures. [45]

Le coefficient de diffusion est déduit de la fraction molaire d' ^3He liquide et de la température grâce aux mesures effectuées par N. Piégay [45] ou est mesuré grâce à une expérience multi-écho standard à faible aimantation en utilisant la calibration du gradient de champ magnétique de N. Piégay.

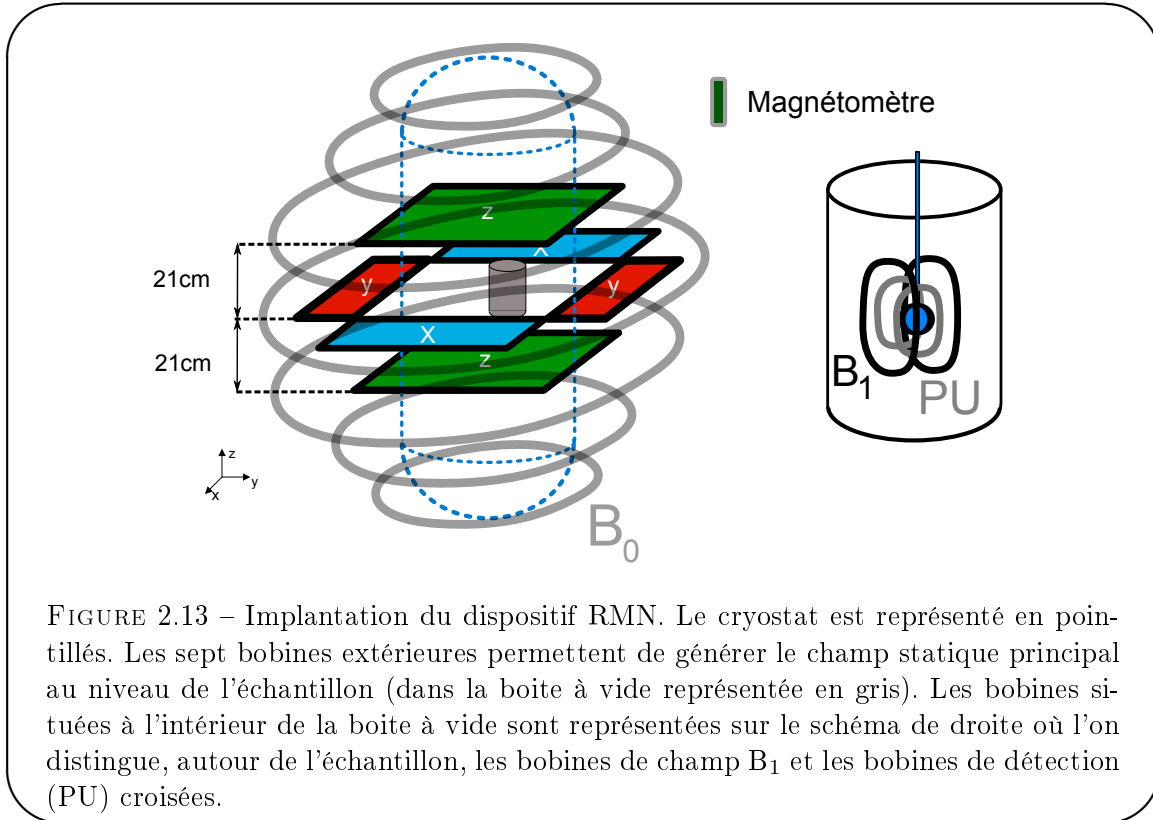
2.2 Dispositif RMN

Le schéma 2.13 représente l'implantation générale du dispositif RMN, qui est constitué des éléments suivants

- les bobines de champ statique B_0
- les bobines de gradients G_{zx} , G_{zy} et G_{zz} pour les composantes longitudinales du champ principal appliqué selon z .
- le magnétomètre utilisé pour compenser les fluctuations du champ principal (dont le signal une fois traité est envoyé à une paire de bobines superposée à la paire de bobines de gradient G_{zz})
- la bobine de champ excitateur B_1

– la bobine de détection

Dans cette section nous allons décrire les caractéristiques de ces différents éléments.



2.2.1 Le champ magnétique statique

2.2.1.1 Le champ magnétique principal B_{ext}

Le champ magnétique principal (appelé champ magnétique principal) est créé à l'aide d'une série de 7 bobines circulaires, chacune composée de 160 tours de fils de cuivre et fabriquée lors de la thèse de N. Piégay [45]. Elles sont parcourues par le même courant. La calibration expérimentale de ces bobines par N. Piégay donne le rapport $B_0/I = 0,622 \text{ mT/A}$ au niveau de l'échantillon. Les bobines étant parcourues par un courant de 3,61 A, elles produisent un champ magnétique statique de 2,245 mT au niveau de l'échantillon. Il faut ajouter le champ terrestre vertical de 0,040 mT au champ produit par les bobines pour obtenir le champ magnétique statique au niveau de l'échantillon qui vaut 2,285 mT soit une fréquence de Larmor pour l' ^3He de 74,1 kHz, correspondant à la fréquence de résonance du circuit de détection (cf §2.2.3.4).

La taille et la position des 7 bobines sont calculées de manière à ce que le champ magnétique créé possède une homogénéité relative calculée de 10^{-5} cm^{-1} sur l'ensemble de la double cellule, et de 10^{-6} cm^{-1} sur le volume de pompage optique (la tête chaude où un champ homogène est nécessaire voir section 2.1.1.2) et sur le volume expérimental (le pied froid où a lieu l'expérience RMN, voir ci-dessous).

2.2.1.2 Compensation des inhomogénéités du champ principal sur le volume expérimental

Le champ magnétique n'est pas parfaitement homogène au niveau de l'échantillon étudié. Cette inhomogénéité est due

- à l'inhomogénéité nominale du champ, associée au choix de la géométrie des bobines de champ principal
- à la déformation et au mauvais positionnement des 7 bobines de champ statique
- à la distribution des masses magnétiques à l'extérieur du cryostat
- aux éléments supraconducteurs à basse température proches de l'échantillon (comme les soudures contenant du plomb des fils de cuivre de la bobines aux lignes coaxiales du cryostat) qui distordent les lignes du champ principal.

Pour compenser l'inhomogénéité du champ magnétique principal, nous utilisons des paires de bobines de gradient x, y et z (appelés gradients de compensation (*shimming* en anglais)) fabriquées durant la thèse de N. Piégay [45] et centrées sur la position de la cellule. Ces bobines de gradients de champ ne modifient que l'amplitude du champ principal dans la direction \hat{z} en fonction de la position car, comme nous allons le voir, la relaxation transversale de la carte d'aimantation est déterminée par la seule homogénéité du champ selon l'axe principal.

Les paires de bobines G_{zx} et G_{zy} sont constituées de bobines identiques, de forme rectangulaire (14,5 x 44,5 cm) et de 100 tours de fils de cuivre chacune. Les bobines G_{zz} sont carré (de côté 50 cm) et comprennent 110 tours de fil de cuivre chacune. Le fil de cuivre utilisé a un diamètre de 0,3 mm. Pour chaque paire, les deux bobines sont connectées en opposition et parcourues par le même courant électrique. Chaque paire crée un champ à peu près vertical (et parallèle à \mathbf{B}_{ext}) dont la valeur au niveau de l'échantillon ne dépend (linéairement au premier ordre) que de la coordonnée x, y ou z pour G_{zx} , G_{zy} et G_{zz} respectivement. Ces enroulements permettent de compenser au premier ordre les inhomogénéités sur l'échantillon. La bobine G_{zz} est aussi utilisée pour appliquer un gradient centré sur l'échantillon pour réaliser une mesure du coefficient de diffusion par exemple. Le gradient créé par la paire de bobine de gradient G_{zz} a été très soigneusement calculé par N. Piégay, il vaut 11,67 (1 %) $\text{G.m}^{-1}.\text{A}^{-1}$ [45]. Les paires de bobines de gradient G_{zx} et G_{zy} n'ont pas été précisément caractérisées⁴⁶, mais le gradient évalué à partir d'un ensemble de mesures ζ l'extérieur du cryostat à l'aide d'un magnétomètre est de $G_{zy} \sim G_{zx} \sim 0,5 \text{ G.m}^{-1}.\text{A}^{-1}$.

Nous disposons donc de trois courants d'ajustement pour réduire l'inhomogénéité du champ magnétique⁴⁷. Dans le cas de sources perturbatives lointaines, ces bobines de gradients permettent de compenser les inhomogénéités du champ magnétique au premier ordre. En revanche pour des sources d'inhomogénéités du champ magnétique proches de l'échantillon (à des distances comparables à la taille des bobines de compensation), les bobines de compensation de gradient (qui compensent les variations régulières et globales du champ magnétique statique) réduiront certes un peu l'inhomogénéité du champ magnétique mais ne pourront apporter une nette amélioration car les inhomogénéités de champ magnétiques au niveau de l'échantillon varient rapidement spatialement.

La procédure d'optimisation des compensation de gradient de champ magnétique est réalisée à partir de mesures du signal RMN après un petit angle de basculement dans de ^3He gazeux

46. Elles ne sont utilisées que pour compenser l'inhomogénéité du champ statique au premier ordre, leur caractéristiques exactes n'a donc pas d'importance.

47. À titre de comparaison, les spectromètres RMN commerciaux possèdent couramment une trentaine de degrés de liberté pour réduire l'inhomogénéité du champ magnétique et annulent les termes d'ordre 1 et 2.

hyperpolarisé à 4 K pour un choix de courants appliqués dans les bobines de gradient. A partir des signaux mesurés, on extrait le temps de relaxation effectif T_2^* du signal. Nous réglons les gradients de compensation de manière à maximiser le temps de relaxation T_2^* ce qui correspond à minimiser l'inhomogénéité du champ magnétique sur le volume expérimental. Dans la limite du "rétrécissement par le mouvement" [21], la relaxation transversale s'effectue avec une décroissance exponentielle du signal détecté en $\exp(-t/T_2^*)$ (rappelons que nous supposons le temps de relaxation transversale intrinsèque infini), T_2^* pouvant être estimé grâce à la relation suivante⁴⁸ :

$$\frac{1}{T_2^*} = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \delta B_{ext}\right)^2 \tau_D \quad (2.13)$$

où $\delta B_{ext}^2 = \frac{1}{V} \int_V |\delta B_z(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ est l'inhomogénéité moyenne de \mathbf{B}_{ext} sur le volume V de la sphère et $\tau_D = 0,231 \frac{a^2}{D}$ le temps de diffusion de l'aimantation du mode sphérique le plus lent (a est le rayon de la cellule, de l'ordre de 0,4 cm, et D est le coefficient de diffusion de ^3He dans les conditions expérimentales). Le régime de rétrécissement par le mouvement est obtenu lorsque

$$\gamma \delta B_{ext} \tau_D \ll 1 \quad (2.14)$$

soit en utilisant l'expression (2.13) du temps de relaxation transversale :

$$\frac{\tau_D}{T_2^*} \ll 1 \quad (2.15)$$

Application numérique

Pour ^3He gazeux à 4,2 K et $P = 1$ Torr ($D \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\tau_D \sim 37 \text{ ms}$), nous mesurons un temps de relaxation de l'ordre de 5 s ce qui donne $\tau_D/T_2^* \sim 7 \cdot 10^{-3}$. Nous sommes donc bien dans le régime de rétrécissement par le mouvement. Pour ^3He gazeux à 1,1 K et $P = 1$ Torr ($D \sim 0,17 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\tau_D \sim 220 \text{ ms}$), les expériences donnent un temps caractéristique de demi-vie du FID $T_{1/2}$ de l'ordre de 0,5 s ce qui donne $\tau_D/T_{1/2} \sim 0,44$. Nous sommes donc à la limite du régime de rétrécissement par le mouvement. À 1,1 K, la décroissance du signal observé n'est effectivement pas une monoexponentielle décroissante (et c'est pour cette raison que j'ai utilisé le temps de demi-vie $T_{1/2}$ pour caractériser la décroissance du FID et non le temps de relaxation T_2^* qui n'a pas de sens dans ce cas).

La figure 2.14 représente le taux de relaxation du signal mesuré pour un échantillon d' ^3He gazeux hyperpolarisé à 4,2 K en fonction du gradient appliqué dans la paire de bobines de gradient G_{zz} . Nous retrouvons bien le comportement parabolique prévu par l'équation (2.13) pour la contribution de G_{zz} . Par ailleurs, on peut déduire de cette courbe le gradient à appliquer pour minimiser le taux de relaxation et donc l'inhomogénéité résiduelle le long de l'axe z.

En procédant successivement sur les trois degrés de liberté, nous déterminons les réglages optimaux pour les bobines de gradient x, y et z. Le réglage de la compensation des inhomogénéités du champ magnétique statique n'a pas évolué depuis le début de l'expérience et est actuellement $G_{zx} \simeq 0,08 \text{ mG/cm}$ ($I_x = -17,3 \text{ mA}$), $G_{zy} \simeq 0,5 \text{ mG/cm}$ ($I_y = -107,3 \text{ mA}$) et $G_{zz} = 0,43 \text{ mG/cm}$ ($I_z = -3,7 \text{ mA}$). On note que le gradient dans la direction transversale Oy est beaucoup plus intense que dans la direction Ox. La cause de cette anisotropie n'a pas encore été découverte.

48. Ce résultat est une approximation, voir [64] pour le calcul exact du temps T_2^* .

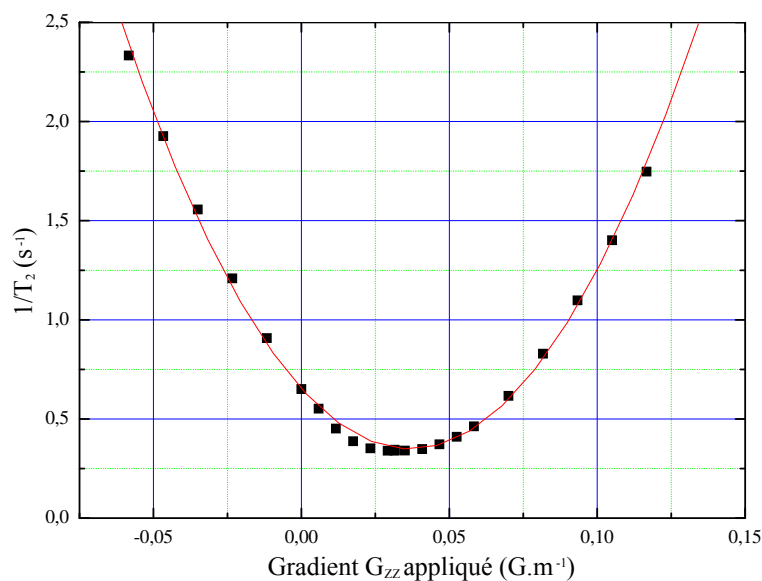


FIGURE 2.14 – Exemple de taux de relaxation des signaux obtenus pour un angle de basculement de $8,8^\circ$ dans un échantillon d' ^3He gazeux hyperpolarisé à 4,2 K et 1 Torr en fonction du courant circulant dans la paire de bobine créant un gradient de champ le long de z . En régime de rétrécissement par le mouvement, le gradient induit une relaxation variant quadratiquement avec le courant appliqué (cf éq. (2.13)). Cette série d'expériences sert au réglage du courant de compensation de l'inhomogénéité du champ extérieur le long de z .

2.2.1.3 Compensation des fluctuations de champ

Le champ magnétique principal au niveau de l'échantillon est la somme

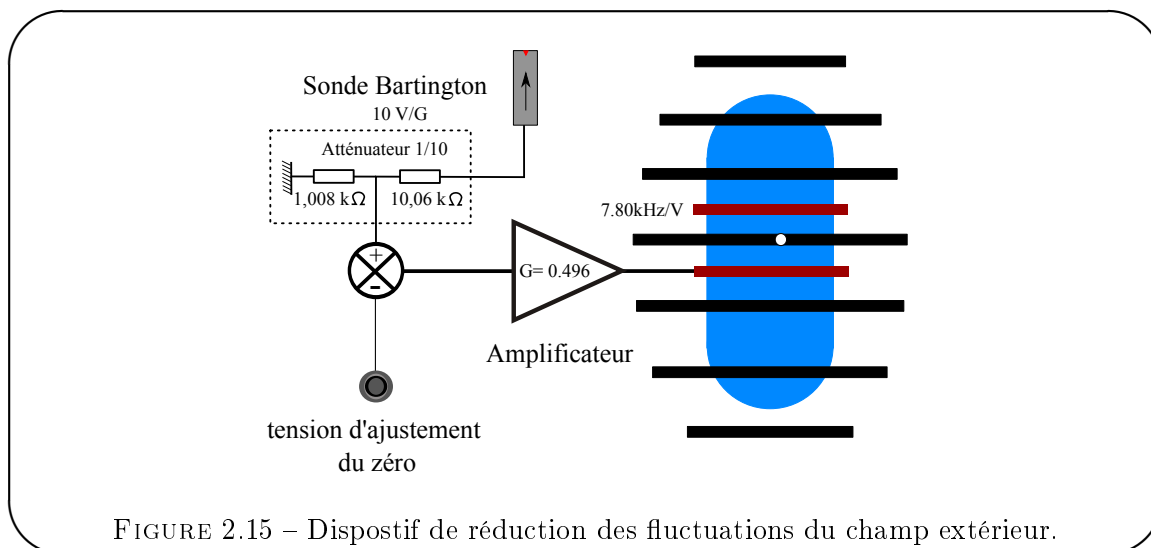
- du champ de la bobine principale et des bobines de gradients (ajustables)
- du champ magnétique terrestre local (statique)
- des champs magnétiques induits par les matériaux magnétiques autour de l'expérience.

Les mouvements de masses magnétiques importantes tels que l'ascenseur du bâtiment ou le champ magnétique émis par les boucles de courants formées par les câbles d'alimentation électrique du RER voisin [56] constituent autant de sources de fluctuations pour le champ magnétique au niveau de l'échantillon.

La fréquence de Larmor est liée au champ magnétique par la formule $f_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ où B_0 est l'amplitude du champ magnétique principal au niveau de l'échantillon (voir la section 1.1.3).

Dans notre expérience, nous constatons une fluctuation de la fréquence de Larmor mesurée sur nos échantillons d' ^3He de l'ordre de 10 Hz à l'échelle de la minute qui indique une fluctuation de la composante verticale du champ magnétique principal de l'ordre de 0,3 nT. Certaines expériences (cf §3.3) nécessitent une bonne stabilité du champ principal, c'est pourquoi nous avons mis en place un système actif de compensation des fluctuations du champ statique (voir schéma 2.15) : Un magnétomètre uniaxe ([Bartington fluxgate magnetometer modèle 01MS100](#), gamme de détection $-100\mu\text{T}$ à $100\mu\text{T}$) est placé verticalement à proximité de l'expérience à une position où le champ extérieur vertical s'annule car le champ vertical émis par la bobine compense exactement le champ vertical terrestre. Les fluctuations mesurées par ce magnétomètre sont amplifiées par un

amplificateur de courant à gain ajustable qui alimente une paire de bobines d'axe vertical pour l'asservissement du champ. Cette paire de bobines est similaire à la paire de bobines de gradient $\nabla_z B_{ext}$ mais les deux bobines sont connectées en série, ce qui produit un champ homogène au niveau de l'échantillon.



Le réglage du dispositif de réduction des fluctuations de la fréquence de Larmor s'effectue comme suit. Le décalage du zéro de l'amplificateur est réglé de manière à ce que la tension de sortie moyenne de l'amplificateur soit nulle (ainsi, l'inhomogénéité résiduelle des bobines de compensation de fluctuations n'a pas d'impact sur l'homogénéité du champ statique au niveau de l'échantillon). Un signal RMN suivant un basculement initial de $8,8^\circ$ est enregistré pour un réglage donné du circuit d'asservissement. On calcule la fréquence de Larmor instantanée en fonction du temps à partir de la dérive temporelle de la phase de ce signal. Le gain de l'amplificateur est réglé de manière à minimiser les variations observées de la fréquence de Larmor. (Dans l'expérience ce gain est fixé par un diviseur de tension ajustable placé en amont de l'amplificateur de tension)

Le magnétomètre Bartington que nous utilisons mesure l'amplitude du champ magnétique selon l'axe vertical et développe une tension de sortie de 10 V/G. Le gain de l'amplificateur est fixe et connecté sur la paire de bobines de compensation, 1 V en entrée développe 0,496 V aux bornes des bobines. Nous avons mesuré que les bobines de compensation de fluctuation du champ principal provoquent un décalage de la fréquence de Larmor de 7,80 kHz par Volt appliqué à leurs bornes. On en déduit qu'un atténuateur de gain $1/12^e$ doit être placé dans la chaîne de compensation de fluctuation du champ principal pour que le champ magnétique produit au niveau de l'échantillon par la bobine de compensation compense exactement la variation du champ mesurée par le magnétomètre.

Nous utilisons un diviseur de tension en entrée de l'amplificateur dont les résistances valent $10,06\text{ k}\Omega$ côté magnétomètre et $1,008\text{ k}\Omega$ côté amplificateur. Ces valeurs ont été déterminées par la mesure de la fluctuation de la phase du signal RMN avec différents diviseurs, et l'atténuateur optimal est environ égale à $1/11^e$, ce qui est très proche du gain attendu ($1/12^e$) d'après les caractéristiques de la chaîne d'amplification.

En utilisant ce protocole de réglage, nous avons pu réduire les fluctuations par un facteur 10 ce qui correspond à des fluctuations résiduelles de l'ordre du Hertz (voir figure 2.16).

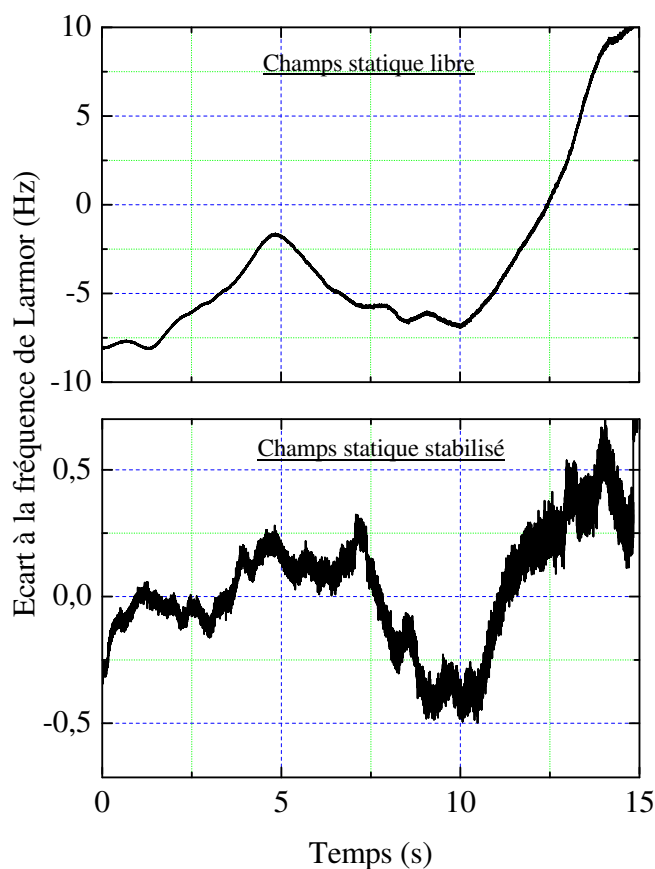


FIGURE 2.16 – Exemples d'évolution temporelle de la fréquence de Larmor avec (graphe du haut) et sans (graphe du bas; notez le changement d'échelle verticale) stabilisation du champ statique lors d'une expérience de précession RMN. La figure du haut représente une évolution caractéristique réalisée sans dispositif de stabilisation du champ extérieur. Nous constatons une fluctuation typique de la fréquence de Larmor de 10 Hz. La figure du bas représente une évolution caractéristique réalisée avec le dispositif de stabilisation du champ extérieur. La fluctuation typique de la fréquence de Larmor constatée n'est plus que de 1 Hz. L'expérience est réalisée dans l' ^3He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K. La variation de la fréquence de Larmor est obtenue par dérivation de la phase (après lissage) du signal enregistré.

2.2.1.4 Commutation d'un gradient de champ magnétique

Lorsque l'intensité de courant circulant dans l'une des paires de bobines de compensation est modifiée par rapport à son réglage initial, un gradient de champ magnétique apparaît sur le volume de l'échantillon. Bien que le temps de commutation de l'électronique soit très court (inférieur à la μs), on observe que la réponse du champ magnétique sur le volume de l'échantillon à ce changement de courant est lente et s'étale sur plusieurs secondes.

Nous avons réalisé une série d'expériences dans l' ^3He gazeux hyperpolarisé à 4,2 K (voir figure 2.17) dans laquelle un gradient longitudinal de champ magnétique est préalablement appliqué, puis, à l'instant $t = 0$ de l'expérience, le gradient est coupé, et l'aimantation est basculée d'un

petit angle ($8,8^\circ$) après un délais τ (variable selon l'expérience) afin d'observer l'effet de la commutation du gradient sur le signal RMN. Le signal RMN observé possède les caractéristiques suivantes :

- le taux de relaxation instantané, important juste après la commutation diminue rapidement
- la fréquence de Larmor change simultanément

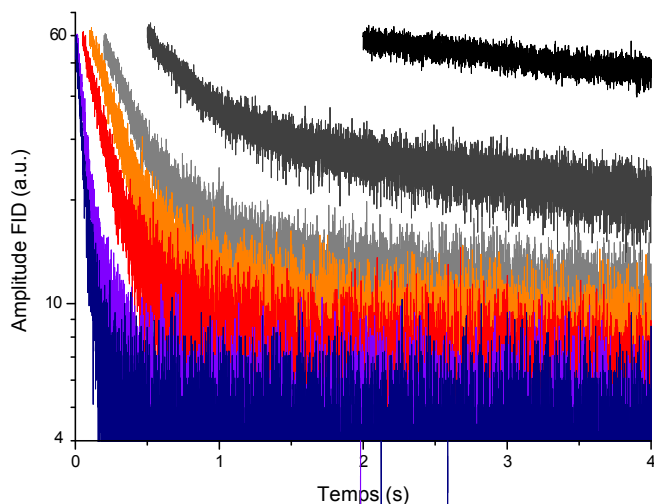


FIGURE 2.17 – Evolution de l'amplitude du signal RMN pour différents délais τ entre l'instant où un gradient de champ statique $G_{zz} = 54 \text{ G/cm}$ est commuté et l'instant du basculement de l'aimantation par un angle de $8,8^\circ$. Les expériences sont réalisées dans l' ^3He hyperpolarisé gazeux à $4,2 \text{ K}$. On constate que la relaxation est nettement plus rapide juste après la commutation du gradient ; au-delà de 3 s après la commutation du gradient, son taux de relaxation ($0,2 \text{ s}^{-1}$) est semblable à celui du signal obtenu sans commutation du gradient.

Le taux de relaxation est lié à la carte du champ magnétique instantanée sur le volume de l'échantillon (voir section 2.2.1.2). La fréquence de Larmor centrale est proportionnelle à l'amplitude moyenne du champ magnétique sur le volume de l'échantillon, elle varie de manière monotone au cours des premiers instants (non représenté ici).

Lors de la commutation du courant dans une bobine de compensation, le champ magnétique appliqué par la paire de bobines change rapidement (en un temps R/L où L est l'inductance de la paire de bobine) mais, les métaux à basse température étant d'excellents conducteurs électriques, des courants de Foucault sont induits dans les parties métalliques de la boîte à vide lorsque le champ magnétique change. Il en résulte une perturbation inhomogène du champ magnétique instantané dans la boîte à vide qui s'atténue au fur et à mesure de la dissipation Joule des courants de Foucault.

La figure 2.17 représente la variation temporelle de l'amplitude du signal pour des expériences réalisées pour différents délais après l'extinction du gradient appliqué G_{zz} avec la paire de bobines de compensation verticale. Nous avons constaté qu'il faut typiquement 3 s dans notre expérience pour que l'effet des courants de Foucault induits lors de la commutation du courant ne soit plus mesurable expérimentalement. On retrouve alors les caractéristiques habituelles du signal RMN (fréquence du signal fixe et taux de relaxation de l'ordre de $0,2 \text{ s}^{-1}$). Dans ces conditions, il nous est impossible de réaliser une acquisition RMN avec un gradient commuté durant la

séquence RMN ou l'acquisition, ce qui empêche la plupart des séquences d'imagerie par résonance magnétique.

2.2.2 Génération des impulsions de radiofréquence et détection du signal

En RMN impulsionnelle, le contrôle de l'aimantation s'effectue grâce à des séquences d'impulsions radiofréquence. Dans cette partie nous décrivons quels appareils nous avons utilisé pour générer ces séquences RMN. Nous présentons d'abord le dispositif composé d'un séquenceur avec un déphaseur rf développé au laboratoire qui a été utilisé jusqu'en Juillet 2008. Puis nous présentons le dispositif commercial utilisé depuis Juillet 2008.

2.2.2.1 Séquenceur et déphaseur rf

L'électronique de génération des séquences RMN utilisée jusqu'à l'été 2008 avait été intégralement réalisée au LKB. Le schéma 2.18 représente le dispositif de génération des impulsions de radiofréquence construit autour d'un séquenceur RMN pilotant un circuit électronique (appelé déphaseur rf) contrôlant la phase et la durée des impulsions (ou trains d'impulsions) rf envoyées aux bobines B_1 .

Principe de fonctionnement

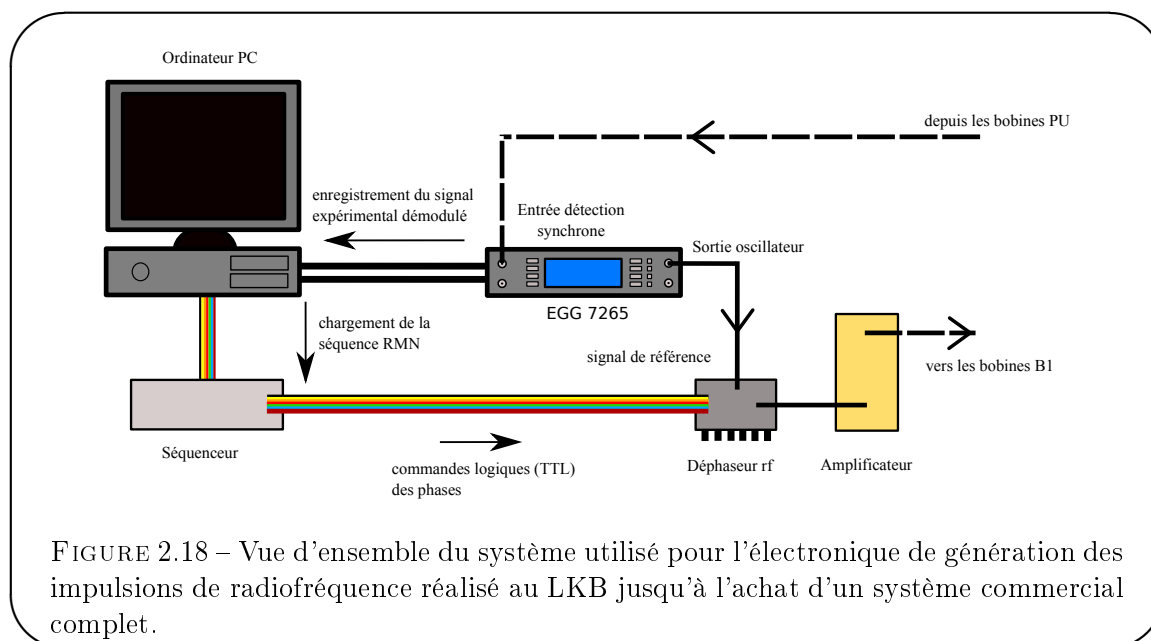


FIGURE 2.18 – Vue d'ensemble du système utilisé pour l'électronique de génération des impulsions de radiofréquence réalisé au LKB jusqu'à l'achat d'un système commercial complet.

Le déphaseur rf (voir figure 2.19) a pour rôle la transformation du signal du synthétiseur en un signal destiné à être injecté dans la bobine excitatrice B_1 pour réaliser une séquence RMN. Le contrôle du déphaseur rf s'effectue grâce aux informations envoyées par le séquenceur, qui sont la phase de l'impulsion rf à envoyer (0° , 90° , 180° , 270° , codées sur 4 bits commandant les quatre portes représentées sur la figure 2.19) et l'envoi ou non de la rf (codée sur 1 bit).

Le déphaseur rf dispose de 4 circuits générant à partir du signal du synthétiseur les quatre signaux déphasés (0° , 90° , 180° , 270°) utilisés pour les séquences RMN. Un ensemble de portes

à commandes logiques pilotées par le séquenceur permet de contrôler quel signal généré par le déphaseur rf est envoyé aux bobines B_1 .

Limites du déphaseur rf L'amplificateur de puissance utilisé en sortie chauffe l'ensemble de la boîte électronique, ce qui modifie la réponse des circuits déphaseurs. Les tensions de sortie délivrées sur les 4 voies subissent une modification d'amplitude et de phase qui évolue en fonction du temps écoulé depuis la mise en fonction du circuit.

Avant de réaliser une série d'expériences RMN, les différentes voies du déphaseur rf doivent être réglées par la procédure décrite en section 2.2.3.7. Les réglages des phases sont réalisés après un temps suffisant pour que le déphaseur rf ait atteint une température stationnaire. Cette procédure est complexe car les réglages des différentes voies ne sont pas indépendants et doivent être réalisés dans un ordre précis.

Enfin, l'amplitude des signaux rf envoyés par le déphaseur rf est la même pour toute les voies. Lors de la conception de séquences complexes, nous avons besoin de pouvoir modifier l'amplitude du signal envoyé. Une boîte d'électronique secondaire (non décrite ici) permettant de doubler l'intensité du signal sur commande a été construite en 2008, mais les quelques résultats obtenus avec celle-ci ne sont pas présentés dans ce mémoire car le dispositif de génération des impulsions rf a été remplacée par la solution commerciale TecMag peu de temps après.

Limites du séquenceur Pour l'utilisation de séquences RMN complexes, l'utilisation du séquenceur se heurte elle aussi à des limites pratiques. Tout d'abord des limites de confort d'utilisation, car la programmation du séquenceur n'est pas une opération aisée et de nombreuses erreurs sont possibles lors de la programmation d'une séquence RMN élaborée. Par ailleurs le temps de chargement des séquences RMN depuis un ordinateur dans le séquenceur est une opération assez longue (parfois plus de 2 minutes) ce qui est un obstacle lorsque des séquences RMN doivent être appliquées rapidement les unes après les autres. Les limites du séquenceur apparaissent surtout lorsque l'on souhaite réaliser des séquences complexes dans lesquelles la durée des impulsions est variable. En effet, l'échantillonnage temporel est fixé lors de l'enregistrement de la séquence et le temps des impulsions doit donc être un multiple de ce temps d'échantillonnage (valeurs disponibles : 10 μ s, 20 μ s, 50 μ s, 100 μ s, 200 μ s, 500 μ s, 1 ms, 2 ms, 5 ms, 10 ms, 20 ms, 50 ms, 100 ms). Enfin la mémoire du séquenceur ne permettant d'enregistrer que 10 000 points au maximum, ce qui limite la durée de la séquence programmée.

2.2.2.2 La console TecMag Apollo

L'obtention d'un financement dédié (ANR blanche DIPOL) nous a permis de faire l'acquisition d'un séquenceur TecMag Apollo adapté à la RMN à basse fréquence. Ce nouveau séquenceur a radicalement simplifié la mise en oeuvre des séquences RMN complexes.

Principe de fonctionnement

L'électronique de génération de la radiofréquence est entièrement intégrée dans un seul boîtier. La séquence est programmée grâce à un logiciel commode et plutôt intuitif. Le circuit déphaseur implémenté est capable de générer sur demande n'importe quelle impulsion (phase, amplitude et fréquence sont contrôlables). Par ailleurs, le circuit déphaseur est calibré en usine et il est insensible à la fois aux variations de température et à la fréquence utilisée.

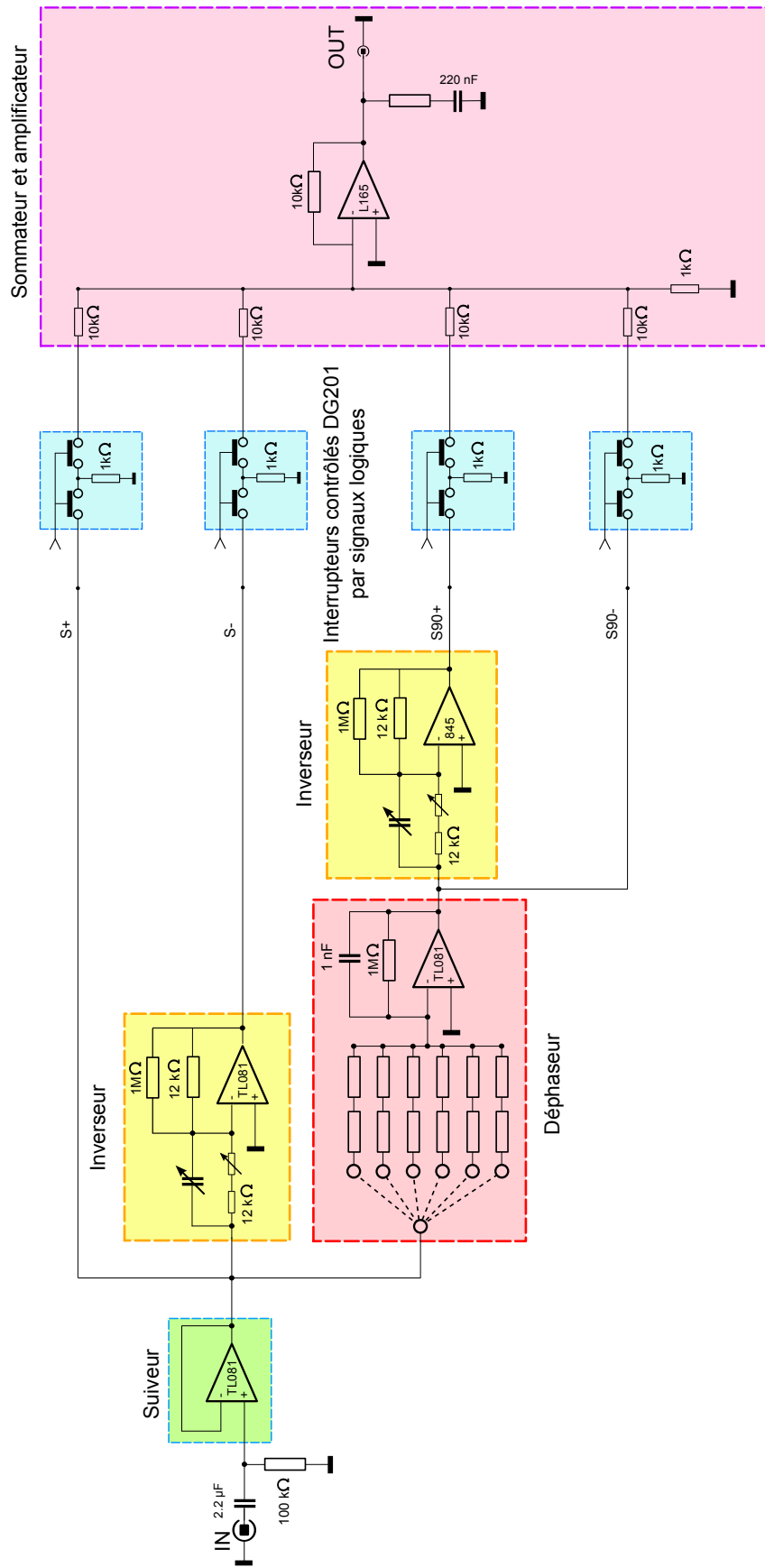


FIGURE 2.19 – Electronique du déphaseur rf. Quatre signaux (S_+ , S_- , S_{90+} et S_{90-} de phases respectives 0° , 90° , 180° , 270°) sont générés à partir du signal du synthétiseur. Un système commandé par le signal logique provenant du séquenceur permet de choisir le signal envoyé à la bobine excitatrice B_1 .

Limites

En principe, le module Apollo est parfaitement adapté à notre expérience et ne semble pas présenter de limites pour notre utilisation. Le système Apollo TecMag n'est cependant pas exempt de défauts, mais ceux-ci proviennent tous du logiciel d'interfaçage.

L'enregistrement des paramètres des séquences est perfectible, car le logiciel est susceptible de les modifier à volonté sans en avertir l'utilisateur, il faut donc soigneusement vérifier les séquences RMN envoyées aux bobines excitatrices avant de réaliser l'expérience (à l'oscilloscope par exemple) car les possibilités d'erreurs sont grandes. Pour éviter ce désagrément, TecMag conseille de définir les paramètres des séquences individuellement pour chaque événement et d'éviter d'utiliser les variables globales calculées automatiquement.

Nous avons aussi constaté de nombreux problèmes lorsque les séquences comportent plusieurs acquisitions (les séquences de multi-écho par exemple), le logiciel refusant parfois de faire les acquisitions demandées à la suite de la première acquisition de la séquence. Nous avons remarqué que ceci pouvait être évité si la durée de chaque acquisition était identique et définie par une valeur (pas par une variable globale) et en évitant que le dernier événement de la séquence soit une acquisition.

2.2.2.3 Amplificateur rf - génération du champ magnétique B_1

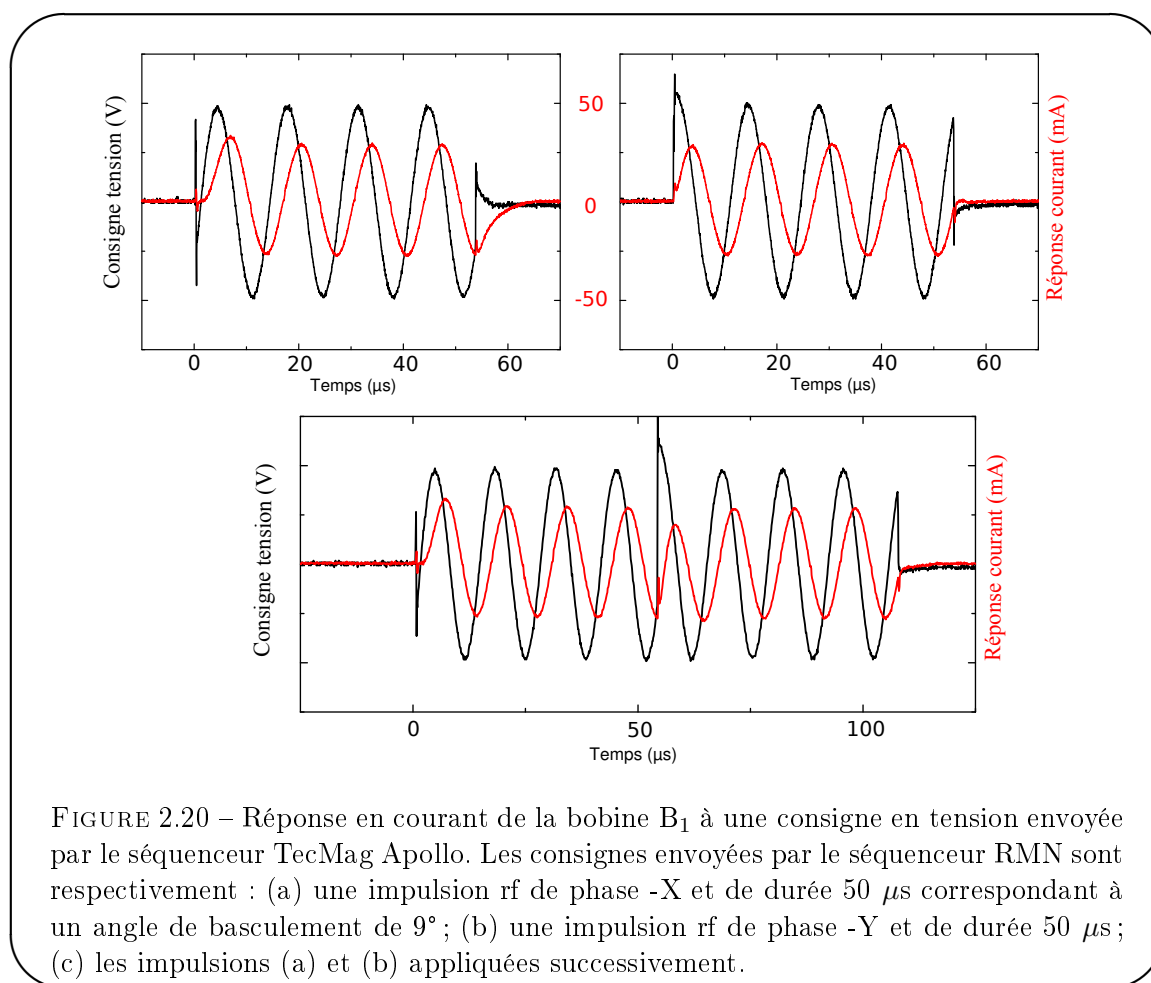
La sortie du séquenceur TecMag Apollo est connectée à un amplificateur de tension dont la sortie est connectée à la bobine B_1 . Le champ rf effectivement envoyé sur l'échantillon est déterminé par la réponse en courant du circuit constitué de l'amplificateur et de la bobine B_1 à la tension de consigne envoyée par le séquenceur. La figure 2.20 représente le courant circulant dans la paire de bobines de champ B_1 correspondant au signal envoyé par le séquenceur RMN.

Les courbes noires représentent les tensions de consigne envoyées par la console TecMag à l'entrée de l'amplificateur de tension. Les courbes rouges représentent le courant circulant dans les bobines B_1 et produisant le champ excitateur B_1 . Le courant est déduit de la mesure de la différence de potentiel entre les bornes d'une résistance de $4,7 \Omega$ placée en série avec la bobine B_1 (la résistance de la paire de bobines B_1 et de son cryocoax menant au chapeau du cryostat vaut 40Ω , la mesure du courant perturbe donc peu la réponse de la paire de bobines B_1).

On constate que le courant circulant dans les bobines de champ B_1 est proportionnel (à une phase près) à la tension appliquée après un régime transitoire. Le déphasage en régime permanent entre la tension de consigne et le courant circulant dans la bobine est la somme du déphasage dû au filtre RL⁴⁹ et du déphasage de l'amplificateur de puissance. Ce déphasage affecte de la même façon les différentes impulsions rf envoyées par le séquenceur. Or un changement global de la phase des impulsions rf n'a pas d'influence sur la dynamique de l'évolution de l'aimantation. Ce déphasage n'a donc pas d'influence sur les expériences réalisées.

Le régime transitoire observé sur la figure 2.20 est bref ; une mesure du temps caractéristique τ_c de ce régime transitoire sur la courbe (a) en représentation XY (non représentée) donne $\tau_c = 3 \mu s$, ce temps est légèrement supérieur à celui de $2,2 \mu s$ évalué en considérant l'ensemble générateur + bobines B_1 comme un simple filtre passe-bas LR. On peut constater sur la figure 2.20 (c) que le courant produit par une tension de consigne sinusoïdale par morceaux n'est pas parfaitement sinusoïdal par morceaux ce qui induit une évolution complexe de l'aimantation. L'évolution de l'aimantation sous l'effet du champ B_1 oscillant peut être calculée dans le référentiel du

49. Constitué par l'inductance et la résistance de la bobine et de son cryocoax



laboratoire (l'approximation de l'onde tournante n'ayant plus de sens pour un champ oscillant dont l'amplitude varie). Nous n'avons pas fait un tel calcul, mais nous pouvons estimer l'erreur maximale sur l'impulsion due au régime transitoire de l'évolution. Considérons en effet que pendant le régime transitoire, l'aimantation subisse un basculement parasite à une vitesse de précession forcée $\Omega_1 = \gamma B_1/2$, dans ce cas, l'erreur maximale sera un basculement d'angle⁵⁰ $2\Omega_1\tau_c = 1,08^\circ$ avec nos paramètres expérimentaux. (L'erreur absolue de basculement réelle est probablement beaucoup plus faible).

Lorsque les impulsions rf sont enchaînées (courbe (c) de la figure 2.20), chaque fois que deux impulsions rf se succèdent le régime transitoire provoque une erreur sur le basculement de l'aimantation. L'erreur produite par le régime transitoire, bien que faible, est cumulative ce qui peut limiter l'utilisation de séquences RMN complexes. Dans les séquences RMN que nous utilisons, les enchaînements d'impulsions les plus fréquentes sont $(2\pi, -2\pi)_n$. Nous avons pu observer expérimentalement dans ^3He gazeux à 4,2 K qu'un enchaînement d'un grand nombre de ces paires d'impulsions (jusqu'à 200) ne produit pas de signal observable. On en déduit que le régime transitoire ne produit pas d'erreur de basculement importante pour l'aimantation initialement selon \hat{z} avec cette séquence. Cette observation n'indique cependant pas ce qu'il adviendrait pour

50. Nous considérons que l'aimantation précesse dans le sens opposé au sens de précession forcé par la rf dans le régime permanent.

l'aimantation initialement selon \hat{x} ou \hat{y} , mais nous verrons au chapitre 4 que des séquences RMN complexes (sandwiches magiques et sandwiches magiques répétés) ont été appliquées sans qu'un effet de basculement global ait pu être observé.

Pour le moment, nous n'avons donc pas encore observé de perturbations claires de l'évolution de l'aimantation dues au régime transitoire du courant circulant dans les bobines B_1 . Quoiqu'il en soit, il sera souhaitable à long terme de changer cet amplificateur de tension pour un amplificateur "tension - courant" pour lequel le courant circulant dans la paire de bobines B_1 est effectivement proportionnel à la tension de consigne envoyée par le séquenceur.

2.2.2.4 Détection RMN avec une détection synchrone

Le signal électrique détecté aux bornes de la bobine de détection est amplifié par un amplificateur par détection synchrone (ADS) (Signal Recovery 7265). Le signal de référence utilisé est le signal sinusoïdal du synthétiseur qui fournit la rf envoyée aux bobines de champ B_1 . Le signal capté par l'antenne est amplifié par le préamplificateur interne dont l'impédance d'entrée est grande ($10\text{ M}\Omega$) devant l'impédance de l'antenne (en mode FET). Une fois amplifié, le signal capté est numérisé puis démodulé. La fréquence de l'échantillonnage numérique est de 166 kHz, par conséquent, aux fréquences proches de 83 kHz, la démodulation peut présenter une figure de battements. Un filtre anti-repliement intégré à l'ADS permet de réduire l'effet de ce battement. Dans notre expérience où la fréquence de Larmor est de 74 kHz, nous n'avons pas observé de figure de battements, le filtre anti-repliement fonctionne donc correctement pour cette fréquence⁵¹. La sortie rapide (FAST) de la détection synchrone est connectée à un système d'acquisition pour PC développé au laboratoire grâce auquel le signal est enregistré. Cette carte d'acquisition permet d'enregistrer jusqu'à 10 000 points avec un échantillonnage temporel choisi par l'utilisateur.

2.2.2.5 Détection RMN avec la TecMag Apollo

La TecMag Apollo possède une détection synchrone et un système de numérisation intégré 16 bits. L'amplitude de sa pleine échelle de détection étant de 1 V, il est nécessaire d'amplifier le signal aux bornes du circuit de détection afin que la précision de la numérisation soit maximale. Pour amplifier la tension aux bornes du circuit de détection, nous avons choisi un préamplificateur Stanford Research 560. Il s'agit d'un préamplificateur bas bruit (cf §2.2.4.3) qui possède un système de filtres intégrés réglables (passe-haut, passe-bas et passe-bande) et dont le gain est ajustable par paliers entre 1 et 50 000 ($1, 2$ ou 5×10^n). Il possède par ailleurs une commande permettant de d'éteindre ou d'allumer l'amplification. Ces caractéristiques permettent un usage polyvalent nécessaire pour pouvoir utiliser le circuit de rétro-action présenté au chapitre 3. Il dispose de deux sorties (une de $50\ \Omega$ et une de $600\ \Omega$).

Dans des conditions optimales d'utilisation (cas où la pleine échelle de détection de la console Apollo est utilisée), le signal est discrétisé sur 65536 points ($[-32768 ; 32768]$ correspond à $[-1 ; 1]$ V). Par ailleurs, la TecMag est capable d'enregistrer le signal avec la fréquence d'échantillonnage⁵² voulue par l'expérimentateur pendant une durée arbitraire (tandis que l'ancien dispositif ne pouvait enregistrer que 10 000 points au maximum). La TecMag Apollo a remplacé l'ancien dispositif entre Juin et Juillet 2008.

51. En revanche, de fortes fluctuations ont pu être observées vers 60 et 80 kHz, cf §3.1.4

52. Par défaut, NTNMR (le logiciel de commande de la TecMag Apollo) choisit la fréquence de coupure du filtre interne en fonction du taux d'échantillonnage.

2.2.3 Antennes émettrices et réceptrices

2.2.3.1 Principe de la calibration des antennes émettrices et réceptrices

En envoyant une impulsion rf à résonance, on recherche le produit [amplitude rf \times durée d'impulsion rf] telle que le basculement de l'aimantation soit 2π . Une expérience de ce type est présentée sur la figure 2.28. On vérifie que l'on a bien réalisé un basculement 2π en faisant la même expérience à temps moitié (π) et au quart du temps ($\pi/2$) et en vérifiant que l'amplitude du signal observé correspond bien au résultat attendu (c'est-à-dire pas de signal pour le basculement d'angle π et un signal maximal pour un basculement d'angle $\pi/2$). Pour effectuer un réglage précis, on réalise la même opération pour plusieurs tours complets en essayant d'annuler le signal observé après l'impulsion.

Une autre méthode pour déterminer le produit [amplitude rf \times durée d'impulsion rf] correspondant à un angle de basculement de 2π consiste à mesurer l'amplitude initiale du signal de précession libre pour différentes durées d'impulsion à amplitude fixée. L'amplitude du signal en fonction du produit [amplitude \times durée] de l'impulsion est une sinusoïde dont la période correspond à la quantité recherchée. Cette méthode est efficace avec un échantillon polarisé classique pour lequel l'aimantation initiale est toujours identique (à condition d'attendre suffisamment longtemps entre chaque basculement), mais avec un échantillon hyperpolarisé, elle est difficile à utiliser car l'aimantation diminue irréversiblement après chaque basculement (l'amplitude du signal obtenu en fonction du produit [amplitude \times durée] de l'impulsion n'est donc plus une sinusoïde).

D'après les équations de BLOCH, la vitesse angulaire de précession forcée dans le référentiel tournant Ω_1 pour une rf à résonance exacte (voir section 1.1.3.1) de l'aimantation est directement proportionnelle au champ B_1 appliqué suivant la loi :

$$\Omega_1 = \frac{\gamma B_1}{2} \quad (2.16)$$

Pour réaliser un basculement d'angle θ en radians on appliquera donc un champ B_1 pendant une durée T tel que :

$$\Omega_1 T = \frac{\gamma B_1}{2} T = \theta \quad (2.17)$$

Dans l'expérience, la bobine excitatrice est une bobine aux bornes de laquelle on impose une tension oscillante d'amplitude U . À la fréquence de travail, la bobine présente une impédance Z et est donc traversée par un courant $I = U/|Z|$. Le champ B_1 est proportionnel au courant I . On définit le coefficient $\beta = B_1/I$. On obtient ainsi :

$$B_1 = \beta \frac{U}{|Z|} \quad (2.18)$$

Le produit entre l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la bobine et la durée de l'impulsion nécessaire pour basculer l'aimantation d'un angle θ vaut donc

$$UT = 2\theta \frac{|Z|}{\gamma\beta} \quad (2.19)$$

2.2.3.2 Validité de l'approximation de l'onde tournante en RMN basse fréquence

Dans ce mémoire, l'évolution RMN en présence d'une radiofréquence excitatrice est prédite en utilisant l'approximation de l'onde tournante. Cette approximation consiste à ne considérer que la composante du champ B_1 tournant avec l'aimantation et à négliger la composante tournant dans le sens inverse. Dans nos expériences, une rotation 2π de l'aimantation est effectuée en 2 ms et, pour une fréquence de Larmor de 74 kHz, cette rotation est réalisée en 150 périodes. L'erreur maximale de l'approximation de l'onde tournante par rapport à l'évolution déterministe exacte⁵³ correspond à l'angle de basculement réalisé pendant une demi-période, soit $1,2^\circ$. Aussi, l'erreur relative maximale sur une impulsion 2π est de 0,3%, mais celle sur une impulsion de 9° est de 13% seulement.

En ne faisant pas l'approximation de l'onde tournante il est possible de s'affranchir de cette imprécision car l'évolution de l'aimantation est déterministe. Nous avons écrit un programme qui calcule exactement l'évolution RMN d'un moment magnétique sous l'effet du champ statique et du champ B_1 oscillant physique. Grâce à ce programme original, nous avons pu mesurer l'écart entre l'angle de basculement sans et avec l'approximation de l'onde tournante coïncide quelle que soit la phase de l'impulsion excitatrice lorsque le champ rf est constitué d'un nombre entier d'arches de durée π/ω . Nous avons donc choisi une fréquence de travail $f = 74278$ Hz et une durée des impulsions rf d'importance $T_{\pi/2} = 538,5 \mu\text{s}$, $T_\pi = 1077 \mu\text{s}$, $T_{2\pi} = 2154 \mu\text{s}$ de manière à ce que celles-ci comportent un nombre entier de demi-arches (80, 160 et 320 respectivement).

Seuls les chapitres 5 et 6 ont été réalisés avec ces choix bien particuliers d'impulsions rf car l'importance de l'erreur réalisée en utilisant l'approximation de l'onde tournante nous est apparue tardivement (en essayant expérimentalement les séquences composites décrites au chapitre 5).

Le petit angle de basculement que nous avons utilisé tout au long de cette thèse est réalisé grâce à une impulsion de $50 \mu\text{s}$. Selon l'approximation de l'onde tournante, l'angle réalisé par cette impulsion est de $8,36^\circ$, d'après le calcul de l'évolution exact il est de $8,76^\circ$ soit une erreur de 4,8%.

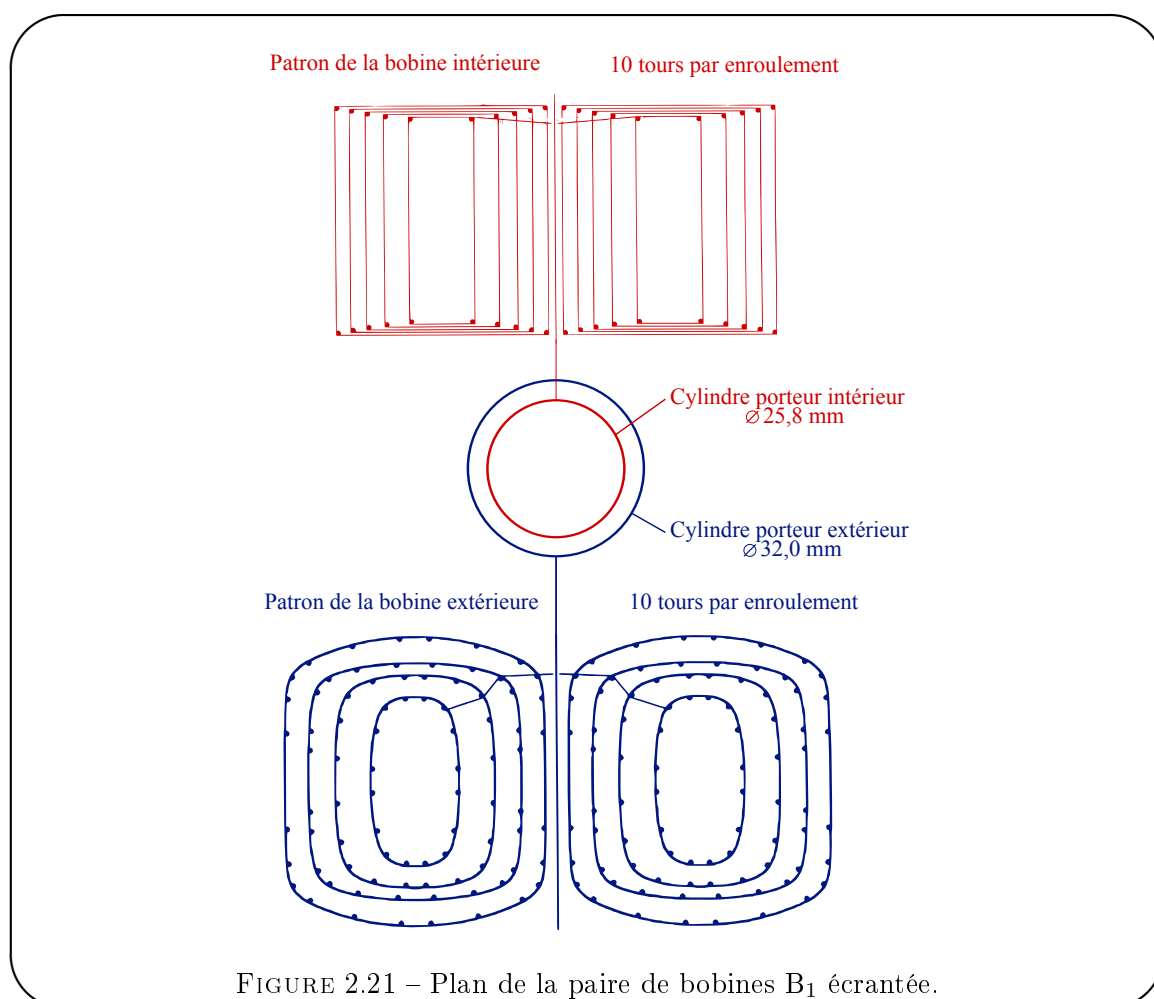
2.2.3.3 Antenne émettrice

La majorité des expériences réalisées au cours de cette thèse fait intervenir des séquences RMN complexes nécessitant l'application quasi-continue de radiofréquence pendant plusieurs secondes. Les bobines B_1 utilisées par N. Piégay étaient une paire de bobines en selle de cheval classique et ne permettaient pas d'employer de telle séquences car l'échantillon était alors fortement perturbé par la chaleur apportée. Des expériences réalisées par M. Hayden avec la bobine de N. Piégay montrait qu'une rf à 70 kHz produisant un champ \vec{B}_1 au niveau de l'échantillon de 2 G d'amplitude (pour cette amplitude, une rotation d'angle 2π est réalisée en $150 \mu\text{s}$). apporte une puissance calorifique supérieure à la puissance frigorifique limite du pot à ^4He (2,5 - 3 mW cf §2.1.4) provoquant l'évaporation du mélange liquide d' ^3He - ^4He . À titre de comparaison, l'amplitude de la rf dans nos expériences est telle qu'elle permet une rotation 2π en 2 ms (contre 1 ms pour les expériences de N. Piégay).

Par ailleurs, à cause de l'architecture du cryostat, l'échantillon étudié n'est pas placé au centre de la boîte à vide : la bobine excitatrice est donc proche de la paroi de la boîte à vide qui est un bon conducteur et agit comme un miroir pour le champ magnétique alternatif produit par les bobines B_1 . Le champ B_1 résultant est donc très inhomogène au niveau de l'échantillon.

⁵³. On néglige l'effet Bloch-Siegert sur la fréquence de nutation dont l'effet peut être estimé à un déplacement équivalent de la fréquence de Larmor de 7 Hz.

La solution adoptée pour résoudre ces deux problèmes a été de remplacer la paire de bobines B_1 selle de cheval par une paire de bobines B_1 écrantée dont le plan est présenté sur la figure 2.21.



Cette bobine écrantée constituée de la mise en série de plusieurs enroulements dont le nombre de tours, la géométrie ainsi que la position ont été calculés pour que le champ magnétique produit par les bobines extérieures compense le champ magnétique extérieur produit par les bobines intérieures. Ces bobines sont coaxiales et, bien que le champ extérieur soit faible, le champ dans le volume intérieur de la bobine n'est pas nul. L'utilisation de telles bobines réduit la zone exposée au champ oscillant B_1 à l'extérieur du volume d'intérêt et donc aussi les zones où des courants de Foucault sont susceptibles d'apparaître.

Michael Hayden et al. ont montré qu'il était possible de résoudre analytiquement le problème de la conception d'une bobine écrantée dans le cas où les bobines successives sont générées sur des cylindres concentriques [61]. Ce cas particulier présente aussi l'avantage d'être facilement réalisable en pratique et d'être adapté à la disposition des éléments au sein de notre boîte à vide. La bobine écrantée B_1 a été conçue et fabriquée par Mike Hayden durant l'hiver 2005-2006 précédent le début de cette thèse.

La photo 2.22 montre une étape de la fabrication de la bobine extérieure. Les fils de cuivre sont disposés sur un support cylindrique en balsa et positionnés à l'aide d'aiguilles avant collage à l'époxy.

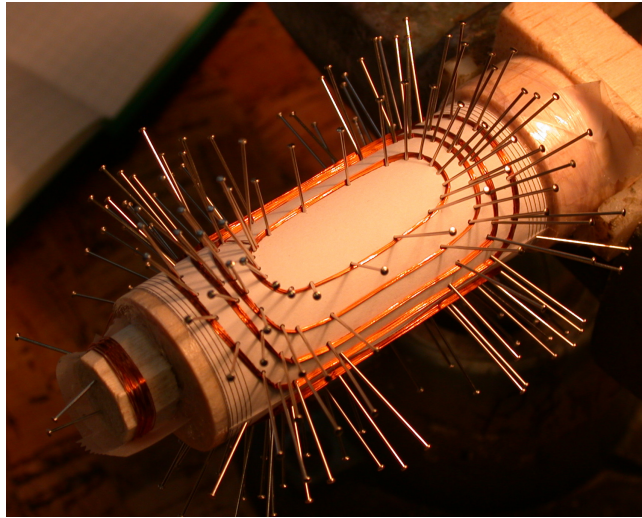


FIGURE 2.22 – Photographie de la bobine B_1 extérieure en construction. La disposition des fils de cuivre est calculée et positionnée au dixième de millimètre près afin de permettre la compensation du champ produit par la bobine intérieure à l'extérieur de la bobine.

La figure 2.23 représente le champ $B_{1,x}$ calculé au voisinage de l'échantillon pour la géométrie selle de cheval de la bobine utilisée par N. Piégay et pour la bobine écrantée conçue par M. Hayden.

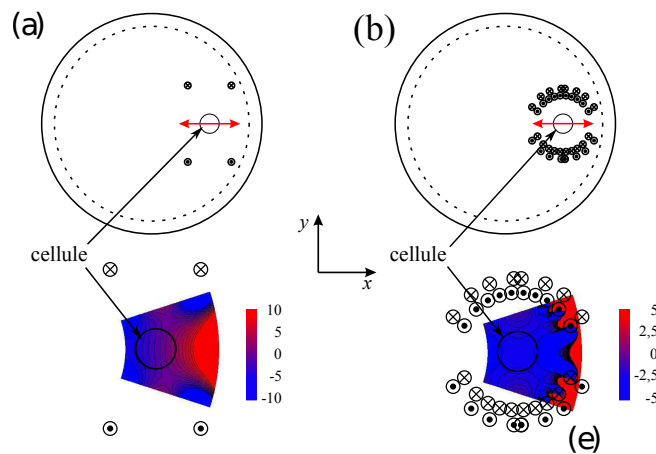


FIGURE 2.23 – Carte de l'amplitude du champ $B_{1,x}$ pour la bobine B_1 en selle de cheval (a) et pour la bobine B_1 écrantée (b). Les lignes de niveau sont également espacées par paliers de 1% de l'amplitude du champ magnétique au centre de la paire de bobines dans le cas (a), 0,5% dans le cas (b). On constate que le champ magnétique est beaucoup plus homogène sur l'étendue de la cellule indiquée par un cercle noir dans le cas (b) où l'amplitude du champ en dehors de la bobine est fortement réduit ce qui limite l'influence de la paroi de la boîte à vide.

On distingue clairement une amélioration de l'homogénéité du champ sur le volume de l'échan-

tillon. Par ailleurs, on constate que l'amplitude du champ $B_{1,x}$ chute brutalement en dehors de la bobine, le champ magnétique B_1 est donc bien confiné dans le volume de la bobine ce qui diminue le chauffage par les courants de Foucault lorsque des impulsions rf sont envoyées d'une part (cf. §2.1.4.6 pour les mesures des performances thermiques), et réduit l'influence que peut avoir la paroi métallique sur l'homogénéité du champ magnétique au centre de la bobine d'autre part.

Calibration des bobines B_1

Dans le cas de nos bobines B_1 (pour lesquelles $L = 200 \mu\text{H}$ et $R = 40 \Omega$ soit $|Z| = 103 \Omega$) le β calculé vaut $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ T/A}$. Pour une impulsion rf durant 0,5 ms, le basculement $\pi/2$ est atteint pour une tension rms appliquée de 2,8 V (proche des 2,6 V trouvés lors des expériences).⁵⁴

Mesure de l'inhomogénéité du champ B_1

Au cours de cette thèse, l'homogénéité du champ B_1 s'est avérée être d'une importance primordiale pour le succès de plusieurs expériences délicates. Nous aurons l'occasion de revenir en détail sur les conséquences de l'inhomogénéité du champ B_1 dans les chapitres 4 et 6.

Deux mesures indirectes de l'inhomogénéité du champ B_1 ont été réalisées. Ces mesures, qui semblent contradictoires au premier abord, nous ont aidés à comprendre l'importance de l'inhomogénéité de B_1 dans les défauts expérimentaux observés pour les séquences RMN utilisées (cf chapitre 6).

Mesure statique de l'inhomogénéité du champ B_1 Il est possible de mesurer l'inhomogénéité de la carte de champ des bobines B_1 de manière statique en envoyant un courant continu connu dans la bobine B_1 . Le champ permanent ainsi créé s'ajoute au champ magnétique principal B_0 . En mesurant le taux de relaxation transversale $1/T_2^*$ du signal RMN suivant un petit angle de basculement en fonction du courant circulant dans la bobine B_1 on en déduit une mesure de l'inhomogénéité de la norme du champ principal total $\vec{B}_T = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$.

$$\vec{B}_T = (B_0 + \delta B_0)\hat{z} + (B_1 + \delta B_{1x})\hat{x} + \delta B_{1y}\hat{y} + \delta B_{1z}\hat{z} \quad (2.20)$$

où Oz est la direction du champ statique et Ox est la direction du champ au centre de la bobine B_1 . On a donc

$$|\delta \vec{B}_T| = \sqrt{(B_0 + \delta B_0 + \delta B_{1z})^2 + (B_1 + \delta B_{1x})^2 + \delta B_{1y}^2} - \sqrt{B_0^2 + B_1^2} \quad (2.21)$$

comme B_1 est faible devant B_0 on a au premier ordre en δB_i

$$\delta \vec{B}_T \simeq \delta B_0 + \delta B_{1z} + \frac{B_1}{B_0} \delta B_{1x} \quad (2.22)$$

⁵⁴. Attention, la durée d'un $\pi/2$ était de 0,1 ms durant la thèse de N. Piégay afin d'éviter une perturbation du basculement de l'aimantation par l'effet des gradients. L'amplitude de rf a été diminuée pour éviter le chauffage de l'échantillon pendant les sandwiches magiques.

La différence entre le taux de relaxation mesuré avec et sans champ B_1 continu nous donne donc accès à une mesure conjuguée de l'inhomogénéité du champ B_1 selon x et z . D'après l'équation (2.13) :

$$\Delta\left(\frac{1}{T_2^*}\right) \simeq \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \tau_D \left(\delta B_{1z} + \frac{B_1}{B_0} \delta B_{1x}\right)^2 \quad (2.23)$$

or le rapport de la hauteur par la largeur de la bobine est de 1,5, par conséquent l'ordre de grandeur de l'inhomogénéité de la composante x du champ B_1 est a priori du même ordre de grandeur que celui de la composante z . Comme $B_1/B_0 \sim 1/150 \ll 1$, on peut considérer que le deuxième terme (proportionnel à δB_{1x}) de (2.23) est négligeable devant le premier terme (proportionnel à δB_{1z}). On a donc

$$\Delta\left(\frac{1}{T_2^*}\right) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \delta B_{1z}^2 \tau_D \quad (2.24)$$

Les données expérimentales présentées sur la figure 2.24 ont été obtenues en mesurant le temps de relaxation de signaux RMN pour un basculement initial de l'aimantation de $8,8^\circ$ dans de ^3He gazeux à 4,2 K (1 Torr). Comme attendu, une variation parabolique du taux de relaxation $1/T_2^*$ est observée.

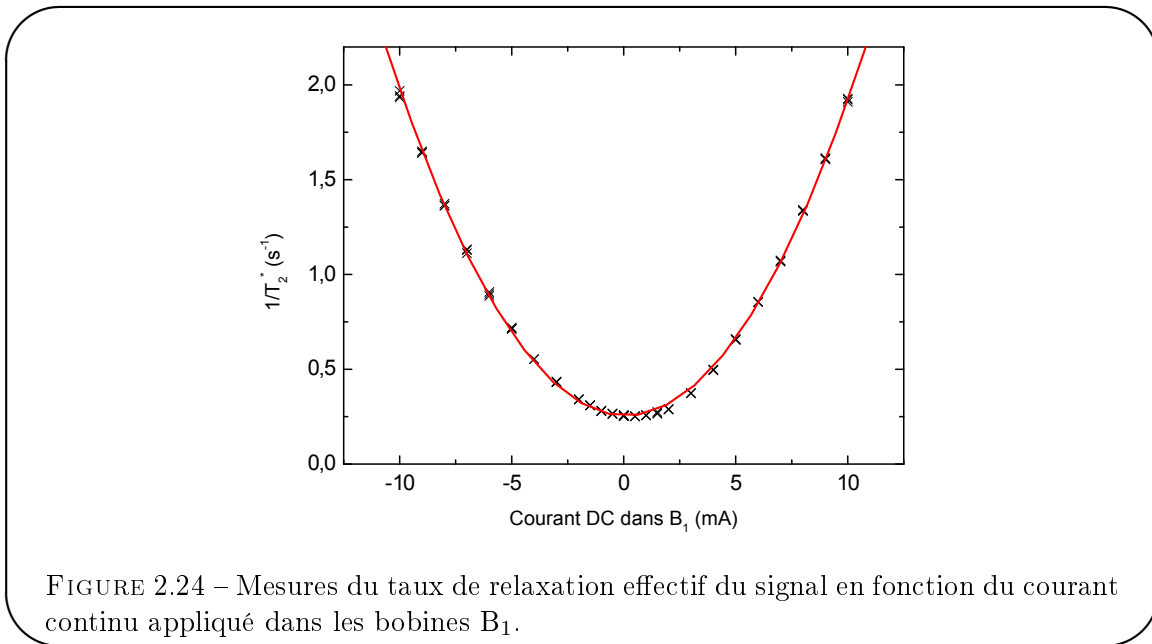


FIGURE 2.24 – Mesures du taux de relaxation effectif du signal en fonction du courant continu appliqué dans les bobines B_1 .

La courbure de la parabole permet d'accéder à l'amplitude de l'inhomogénéité de B_1 , en utilisant : $\delta B_{1z} = \frac{\delta B_{1z}}{B_1} \beta i_1$. Un ajustement des données de la figure 2.24 donne une courbure $\mathcal{C} = 0,01695 \pm 0,00005 \text{ s}^{-1}/\text{mA}^2$, de sorte que

$$\left(\frac{\gamma}{2\pi} \frac{\delta B_{1z}}{B_1} \beta\right)^2 \tau_D = 0,01695 \pm 0,00005 \text{ s}^{-1}/\text{mA}^2 \quad (2.25)$$

Il est possible d'accéder à l'ordre de grandeur de l'inhomogénéité de B_1 si l'on suppose que l'inhomogénéité de champ créée par la bobine varie linéairement le long de l'axe Oz . On utilise

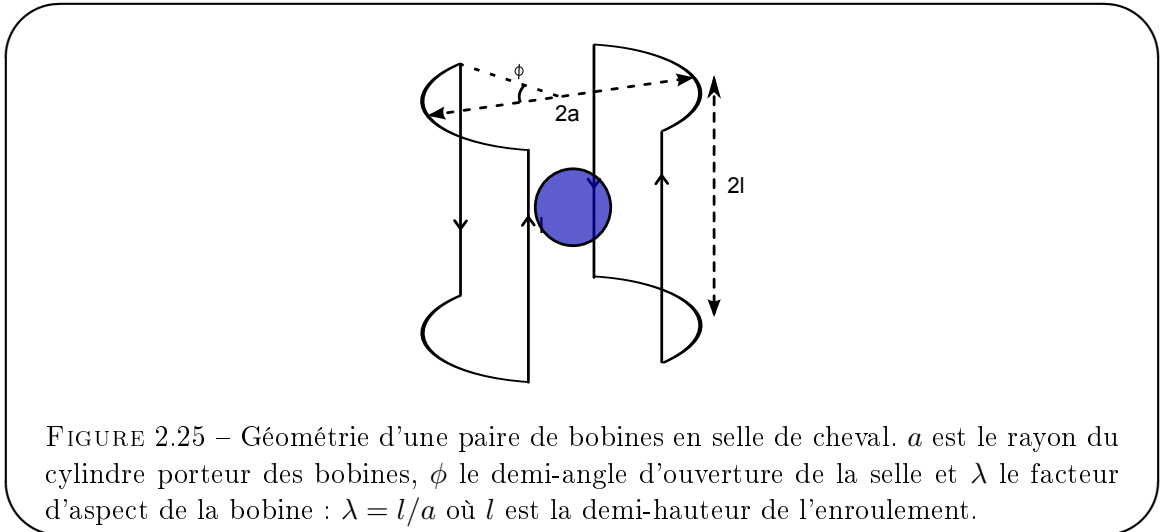
alors le résultat de l'expérience présentée au paragraphe 2.2.1.2, réalisée dans les mêmes conditions, qui donne une courbure $\mathcal{C}_{ref} = 0,0308 \pm 0,0003 \text{ s}^{-1}/\text{mA}^2$ avec la paire de bobine de gradient vertical G_{zz} . D'après (2.24), le gradient équivalent G_{eq} à l'inhomogénéité du champ B_1 est donc $G_{zz}\sqrt{\mathcal{C}/\mathcal{C}_{ref}}$ soit 8,64 G/m/A. L'amplitude relative du gradient par rapport au champ au centre de la bobine B_1 est alors simplement le rapport $G_{eq}/\beta = 1,08 \text{ m}^{-1}$, soit sur le volume de l'échantillon une inhomogénéité relative maximale de l'ordre de

$$\frac{\delta B_1}{B_1} \simeq \frac{G_{eq}d}{2\beta} \simeq 0,45\% \quad (2.26)$$

où d est le diamètre de l'échantillon (0,8 cm).

2.2.3.4 Antenne réceptrice

La figure 2.25 représente la géométrie de la paire de bobines en selle de cheval utilisée pour la détection.



Pour notre paire de bobines (fabriquée en Décembre 2005) les paramètres géométriques sont $a = 8,35 \text{ mm}$, $\phi = 60^\circ$ et $\lambda = l/a = 2,0$. Pour cette géométrie, le champ magnétique créé au centre de la paire de bobines est [65]

$$B_c = \frac{2\mu_0 I}{\pi a} \sin \phi \frac{\lambda(2 + \lambda^2)}{(1 + \lambda^2)^{3/2}} \quad (2.27)$$

où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ est la perméabilité magnétique du vide et I est le courant circulant dans les bobines.

On en déduit le facteur de couplage échantillon/bobine β de notre bobine de détection :

$$\beta = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{432}{125}} \frac{\mu_0}{a} = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ T/A} \quad (2.28)$$

L'autoinductance de cette bobine vaut $L=348\mu\text{H}$. Elle est déduite de la mesure de la fréquence de coupure du filtre passe-bas constitué par la bobine connectée en série avec une résistance

connue⁵⁵. Afin d'amplifier la f.e.m. induite aux bornes de cette paire de bobines, un condensateur $C = 13,3 \text{ nF}$ est disposé en parallèle, réalisant ainsi un circuit résonnant LC à la fréquence de Larmor $f=74 \text{ kHz}$. Compte tenu de la dissipation due à la faible conductivité des fils électriques en cryocoax reliant la bobine au condensateur, une résistance parasite R est à prendre en compte pour la modélisation de notre antenne, qui est donc décrite par un circuit RLC⁵⁶.

La mesure de la courbe de résonance de l'antenne est représentée sur la figure 2.26. Le graphe

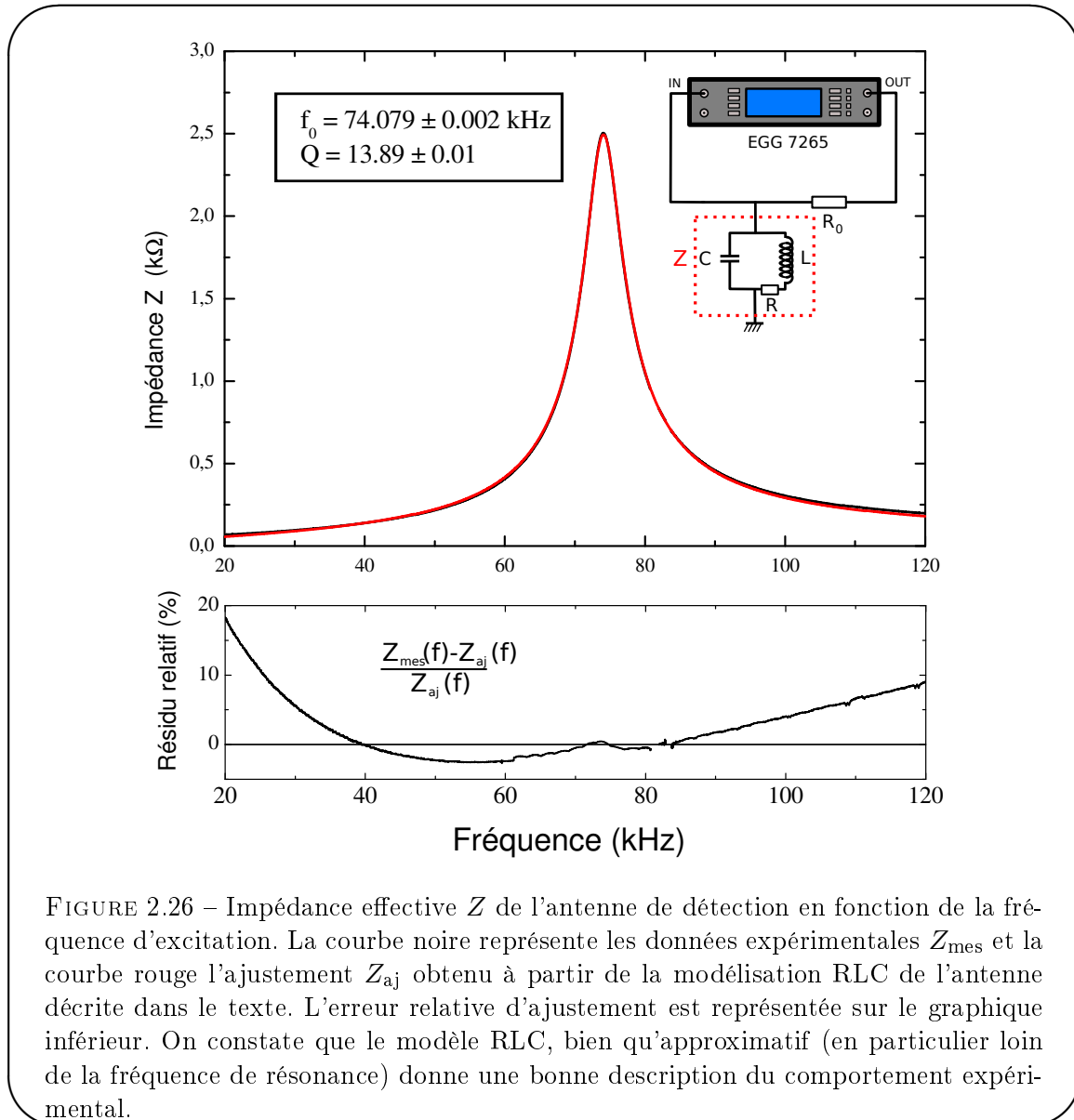


FIGURE 2.26 – Impédance effective Z de l'antenne de détection en fonction de la fréquence d'excitation. La courbe noire représente les données expérimentales Z_{mes} et la courbe rouge l'ajustement Z_{aj} obtenu à partir de la modélisation RLC de l'antenne décrite dans le texte. L'erreur relative d'ajustement est représentée sur le graphique inférieur. On constate que le modèle RLC, bien qu'approximatif (en particulier loin de la fréquence de résonance) donne une bonne description du comportement expérimental.

du haut représente la norme de l'impédance de l'antenne en fonction de la fréquence, mesurée à l'aide d'une détection synchrone. L'impédance de l'antenne est mesurée grâce à un montage

55. La mesure est répétée pour plusieurs résistances différences ce qui nous permet de nous affranchir de la résistance interne de la bobine dans la mesure de l'autoinductance

56. En Mars 2008, nous avons réduit la longueur du cryocoax de 30% diminuant ainsi la dissipation. La mesure présentée ici à été réalisée après cette modification.

en diviseur de tension, représenté en insert sur la figure, dans lequel $R_0 = 1 \text{ M}\Omega$. De cette modélisation électronique, on établit l'expression de la norme de l'impédance de l'antenne $|Z|$ en fonction de la fréquence d'excitation f :

$$|Z| = |Z_0| \sqrt{\frac{1/Q^2 + (f/f_0)^2}{(1 - (f/f_0)^2)^2 + (f/f_0 Q)^2}} \quad (2.29)$$

où $|Z_0| \sqrt{1 + Q^2}$ est l'impédance de l'antenne à la fréquence de résonance f_0 et Q est le facteur de qualité du circuit. Une régression non-linéaire nous permet de déduire la fréquence de résonance $f_0 = 74,079 \pm 0,002 \text{ kHz}$, le facteur de qualité $Q = 13,89 \pm 0,01$ et l'impédance à résonance $Z_0 \sqrt{1 + Q^2} = 2492,0 \pm 1,4 \Omega$ de l'antenne.

2.2.3.5 Mesure du couplage échantillon/antenne

La connaissance des caractéristiques de la bobine de détection utilisée en émission est nécessaire pour déterminer l'intensité du couplage échantillon/antenne (voir chapitre 3).

La réalisation expérimentale décrite sur le schéma 2.27 permet d'envoyer des impulsions rf avec la bobine de détection et d'observer le signal aux bornes de cette même bobine. La paire de

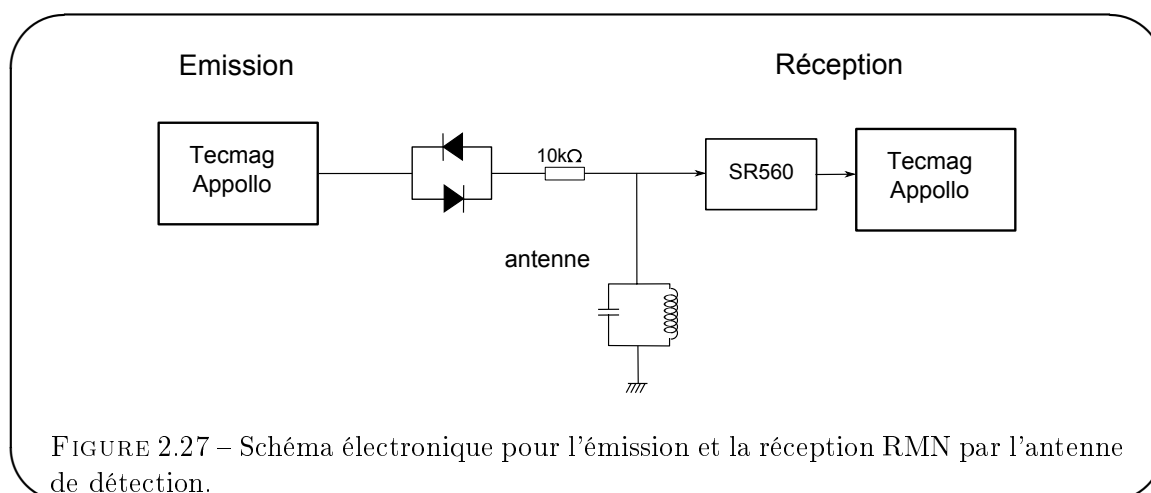


FIGURE 2.27 – Schéma électronique pour l'émission et la réception RMN par l'antenne de détection.

diodes permet d'empêcher les fuites de rf dans les bobines de détection et d'éviter de perturber l'impédance du circuit en détection. La résistance de $10 \text{ k}\Omega$ en série avec la paire de diodes joue le rôle de diviseur de tension avec le circuit de détection pendant les impulsions (division par 5), cette division permet de réduire le bruit capté par la chaîne de détection et émis par l'amplificateur de puissance. Le préamplificateur SR560 amplifie le signal aux bornes du circuit de détection et permet de limiter l'amplitude du signal reçu par la console TecMag Appollo afin d'éviter d'endommager son électronique (notamment pendant les impulsions rf).

Nous constatons que pour l'amplitude maximale du signal rf exciteur fourni par la console TecMag (soit 1 V en entrée de l'amplificateur de puissance), l'amplitude de la tension oscillante à résonance aux bornes des bobines de détection mesurée avec un oscilloscope est 170 mV et, mesurée avec la console RMN TecMag, 167 mV .

Pour réaliser une rotation de 2π , le produit de la tension alternative appliquée aux bornes de la bobine de détection U par la durée de l'impulsion T doit être égal à (eq. (2.19))

$$4\pi \frac{Z_0}{\gamma\beta} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ V.s} \quad (2.30)$$

où $Z_0 = 179 \Omega$ est l'impédance de la bobine de détection à 74 kHz et $\beta = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ T/A}$ pour le coefficient de couplage calculé avec l'équation (2.28). Nous prévoyons donc qu'une rotation 2π sera réalisée pour une impulsion rf de cette amplitude durant 14,7 ms. Les mesures de réglage pour différentes durées d'impulsions sont représentées sur la figure 2.28. Elles donnent une rotation d'angle 2π pour une durée d'impulsion de $\tau = 13,80 \pm 0,05 \text{ ms}$.

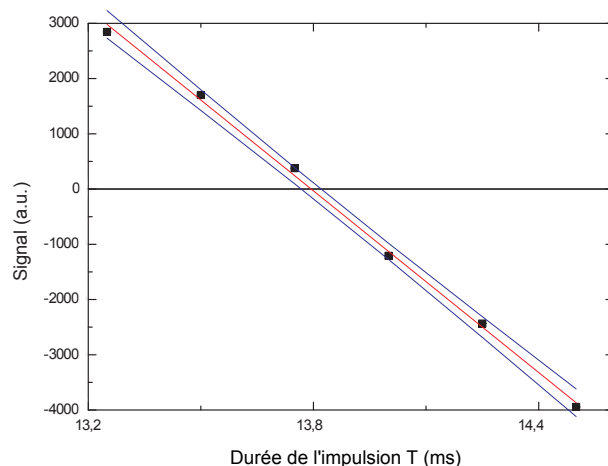


FIGURE 2.28 – Amplitudes des signaux après des impulsions d'amplitude fixée et de durée variable. Cette série de mesures sert à déterminer la durée de l'impulsion nécessaire pour réaliser un tour complet ; celle-ci est obtenue si le signal observé après l'impulsion est nul. Les carrés représentent les amplitudes des signaux obtenus expérimentalement pour la même aimantation initiale (à 5% près, contrôlée par un basculement préalable d'un angle de $8,8^\circ$), la droite rouge est la régression linéaire sur ces mesures. Les deux lignes noires correspondent aux limites de la zone de confiance 95 % de l'ajustement. La barre d'erreur retenue est donnée par la longueur de l'intersection de cet intervalle de confiance avec l'axe d'ordonnée nulle.

On en déduit un facteur mesuré β_m de $4,74 \pm 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ T/A}$ proche de la valeur calculée ($4,45 \cdot 10^{-3} \text{ T/A}$).

Signal capté

La force électromotrice induite dans les bobines de réception par la précession de l'aimantation moyenne est

$$e = -\frac{d\Phi(t)}{dt} \quad (2.31)$$

où $\Phi(t)$ est le flux magnétique capté par la paire de bobines. Cette force électromotrice est amplifiée par le facteur de surtension Q du résonateur RLC pour donner un signal $S = Qe$ aux

bornes du circuit de détection.

Le flux magnétique capté se calcule en intégrant le champ magnétique créé par l'aimantation de l'échantillon sur la surface portée par une spire moyenne de la bobine de détection multipliée par le nombre de sections de spires N .

Ce calcul peut être simplifié en constatant que, d'après le principe de réciprocité (voir l'annexe A), la force électromotrice induite par l'échantillon est reliée au champ magnétique créé à la position de l'échantillon par la bobine de détection parcourue par un courant. Le flux vaut donc

$$\Phi(t) = \int_V \beta(\vec{r}) \vec{m}_\perp(\vec{r}, t) \cdot \hat{x} d\vec{r} \quad (2.32)$$

où V est le volume de l'échantillon et $\vec{m}(\vec{r})$ est la densité d'aimantation et V le volume de l'échantillon. Si l'échantillon est sphérique et d'aimantation uniforme $\int_V \beta(\vec{r}) d\vec{r} = V\beta(0) = V\beta$. Par conséquent

$$\Phi(t) = \beta \vec{M}_\perp(t) \cdot \hat{x} \quad (2.33)$$

et le signal mesuré vaut :

$$S = Q\Omega_0\beta\|M_\perp\| \quad (2.34)$$

Notons que ce résultat reste valide tant que le champ émis par la bobine est uniforme sur le volume de l'échantillon même si cet échantillon n'est pas sphérique.

2.2.3.6 Orthogonalité des antennes émettrices et réceptrices

Dans notre dispositif RMN, nous utilisons une bobine pour l'émission et une bobine pour la réception. Ces deux bobines sont nécessairement couplées par leur inductance mutuelle. Elles sont orientées à angle droit et positionnées le plus précisément possible, à chaud (hors du cryostat), pour annuler leur inductance mutuelle. À froid dans le cryostat, la présence d'éléments métalliques autour des bobines dans la boîte à vide distord les lignes de champ ce qui peut introduire un couplage résiduel. Nous allons le mesurer.

Lorsque la bobine B_1 et la bobine de détection sont placées de manière à ce que la direction du champ produit par chacune d'elles coïncide parfaitement (les deux bobines sont coaxiales et on suppose que l'on ne s'autorise que les mouvements de rotation de l'une par rapport à l'autre autour de leur axe commun), l'inductance mutuelle m est maximale. Nous l'avons mesurée⁵⁷ et elle vaut 48 μH pour nos bobines.

Lors de la fabrication de l'ensemble du dispositif comprenant les antennes, nous avons minimisé à chaud le couplage entre les bobines de détection et de l'excitation en les plaçant orthogonalement l'une par rapport à l'autre. Nous avons alors mesuré une inductance mutuelle résiduelle $m = 49$ nH soit 1% de l'inductance mutuelle maximale. L'ensemble des bobines est tenu dans la boîte à vide et l'ensemble est ainsi amené à basse température (4,2 K) dans le cryostat. L'inductance mutuelle résiduelle mesurée à 4,2 K est égale à 140 nH, soit 2,9% de l'inductance mutuelle maximale mesurée à 300 K.

⁵⁷. L'inductance mutuelle est déduite de la mesure de l'inductance des deux bobines en série et en opposition à l'aide d'un inductancemètre.

Le couplage entre la bobine B_1 et la bobine de détection influence l'amplitude de l'excitation produite lors de l'envoi d'une impulsion rf au niveau de la cellule. En effet, le courant i_1 qui parcourt la bobine B_1 produit un champ B_1 effectif

$$B_1^{eff} = \frac{\beta_1 i_1}{2} \quad (2.35)$$

La bobine de détection étant légèrement couplées aux bobines B_1 , une impulsion rf à résonance induit une différence de potentiel aux bornes du circuit de détection qui vaut

$$S = Qm\omega i_1 \quad (2.36)$$

Le courant correspondant i_{PU} circulant dans la bobine de détection vaut

$$i_{PU} = \frac{S}{jL_{PU}\omega} = -jQ \frac{m}{L_{PU}} i_1 \quad (2.37)$$

L'amplitude du champ rf \vec{B} effectif total au centre est la somme des champs effectifs individuels des deux bobines car celles ci sont orthogonales et leurs courants sont en quadrature de phase. On a donc

$$B^{eff} = B_1^{eff} + B_{PU}^{eff} = \frac{\beta_1 i_1}{2} + \frac{\beta Q \frac{m}{L_{PU}} i_1}{2} \quad (2.38)$$

Le champ excitateur total est donc le champ B_1 effectif produit par la bobine excitatrice auquel il faut ajouter une correction due au couplage avec l'antenne réceptrice qui vaut

$$Q \frac{\beta}{\beta_1} \frac{m}{L_{PU}} \quad (2.39)$$

On notera que β est le facteur défini au chapitre 3 pour décrire le couplage entre l'échantillon et la bobine de détection. Lors d'expériences de calibration des angles de basculement, nous avons constaté que lorsque le facteur de qualité de l'antenne réceptrice est réduit, l'amplitude de la radiofréquence envoyée doit être augmentée de 2,5 % pour produire le même angle de basculement. La correction d'amplitude attendue d'après (2.39) est de l'ordre de 3 % lorsque le Q du circuit est atténué (réduit de 13,89 à 1,4 avec le Q spoiler voir §3.1.2.4), ce qui est parfaitement compatible avec l'augmentation expérimentalement constatée.

2.2.3.7 Réglage des impulsions RMN

Pour utiliser de manière contrôlée le dispositif de génération d'impulsions rf, il faut le régler afin de savoir quels sont les angles de basculement produits par les impulsions envoyées. Nous allons décrire la procédure de réglage pour les deux dispositifs de génération d'impulsions rf que nous avons utilisés. Les impulsions rf sont ajustées en amplitude et en durée pour une fréquence excitatrice exactement égale à la fréquence de Larmor de l' ^3He , la première étape du réglage consiste donc à faire coïncider la fréquence de Larmor et la radiofréquence.

Réglage de l'intensité du champ magnétique statique appliqué

Dans notre expérience, il n'est pas souhaitable de changer la fréquence de la rf. En effet, nous avons choisi de fixer la durée de impulsions rf (538,5, 1077 et 2154 μs resp.) et la fréquence de travail (74 278 Hz) de manière à réaliser un nombre demi-entier de périodes pour les basculements les plus fréquents ($\pi/2$, π , 2π resp.) ce qui nous assure une bonne précision sur les angles de basculement provoqués par ces impulsions (dans ce cas l'angle de basculement est le même avec et sans l'approximation de l'onde tournante, cf §2.2.3.2). Nous ajustons donc la fréquence de Larmor de l'échantillon en modifiant l'intensité du champ magnétique principal afin de le rendre égale à la fréquence de la rf. L'intensité du champ est modifiée en agissant sur le courant appliqué aux bobines servant à la compensation des fluctuations du champ statique (voir section 2.1.1.2) car il s'agit du seul réglage permettant une variation de l'intensité du champ statique de suffisamment faible amplitude pour déplacer de manière précise la fréquence de Larmor (une précision de l'ordre de 1 Hz est souhaitée). La mesure de l'écart entre la fréquence du spectromètre et la fréquence de Larmor est réalisée sur un échantillon d' ^3He hyperpolarisé à 4,2 K dans lequel l'effet du champ dipolaire peut être négligé. Elle consiste à envoyer une impulsion rf réalisant un petit angle de basculement (environ 9° ce qui permet de répéter de nombreuses fois l'expérience car 1,2% seulement de l'aimantation est perdu après le basculement) et à observer le battement de l'une des phases du signal. La fréquence du battement du signal correspond à l'écart entre la fréquence du spectromètre et la fréquence de Larmor.

Réglage de l'amplitude de la rf

Dans la section précédente, le couplage entre la bobine d'émission et le circuit de détection produit une modification de l'amplitude du champ magnétique exciteur dans le référentiel tournant, et, comme nous l'avons vu, l'amplitude du courant oscillant qu'il faut envoyer dans les bobines B_1 pour réaliser un basculement d'angle donné est plus importante lorsque le circuit de détection est amorti que lorsqu'il ne l'est pas. Le réglage du dispositif de génération rf est donc différent suivant l'utilisation ou non d'un Q-spoiler :

- Pour les expériences sans Q-spoiler, le réglage du dispositif de génération des impulsions rf est réalisé sur un échantillon d' ^3He hyperpolarisé à 4,2 K.
- Pour les expériences utilisant un Q-spoiler (c'est à dire toutes les expériences à fort champ dipolaire avant Juillet 2008), le réglage du dispositif de génération des impulsions rf est réalisé sur un échantillon d' ^3He hyperpolarisé à 1,1 K : l'abaissement de température augmente la densité d'aimantation dans l'échantillon et donc améliore le rapport signal à bruit des mesures, cf. §3.1.2.4).

Le réglage de l'amplitude de la rf est réalisé selon une méthode similaire à celle décrite au paragraphe 2.2.3.1 : Une impulsion rf de durée 2154 μs est appliquée et le signal de précession libre induit est enregistré. On souhaite que cette impulsion rf réalise un basculement d'angle 2π , l'amplitude de la tension envoyée par le dispositif de génération d'impulsions rf est donc réglée de manière à annuler le signal de précession libre observé après l'impulsion rf.

Pour réaliser un réglage plus précis de l'amplitude de la rf, après avoir vérifié que l'on ne fait qu'un tour (en réalisant le basculement $\pi/2$ par exemple), la même opération est répétée avec des impulsions rf basculant l'aimantation d'un angle $(2\pi)_N$ pour un nombre croissant de tours (jusqu'à $N = 20$)⁵⁸.

⁵⁸. C'est en réalisant cette opération de réglage que nous avons constaté qu'une partie significative de l'aimantation de l'échantillon était perdue lorsque le nombre de tours était très important. Nous revenons sur cette

Le séquenceur TecMag est un appareil commercial pour lequel l'équilibrage des amplitudes et le réglage des phases relatives des voies (x,y,-x,-y) ont été réalisés en usine. Avec le séquenceur TecMag, le réglage du dispositif de génération des impulsions rf est donc achevé lorsque l'amplitude de la rf est réglée pour une voie.

Réglage du déphaseur rf

Avec le déphaseur rf réalisé au laboratoire, l'ensemble des paramètres de réglage des amplitudes et des phases des impulsions sont laissés accessibles à l'expérimentateur. Un réglage grossier des amplitudes relatives des voies (x,y,-x,-y) et des phases relatives des voies x et y est effectué à l'aide d'un oscilloscope numérique.

L'amplitude de chaque voie est ensuite réglée précisément, selon la même technique que celle décrite au paragraphe précédent, en appliquant une impulsion rf basculant l'aimantation d'un angle $(2\pi)_N$.

Le réglage de la phase relative entre les voies x et y est effectué à l'aide d'un oscilloscope numérique en comparant la phase relative entre le signal de référence, le signal envoyé par la voie x et le signal envoyé par la voie y.

Comme nous utilisons des séquences dans lesquelles il y a de nombreuses alternances de paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$, nous réglons avec un soin particulier l'amplitude relative des voies x et -x (respectivement y et -y). Un premier réglage est effectué en annulant la somme des signaux des portes x et -x (resp. y et -y) observée avec un oscilloscope numérique. Puis une séquence $(2\pi, -2\pi)_N$ est envoyée et le signal de précession libre est enregistré. On souhaite que cette séquence ne bascule pas l'aimantation et donc que le signal de précession libre observé soit aussi faible que possible. Le réglage du déphasage et de l'amplitude relative des voies x et -x (resp. y et -y) est effectué en conséquence. L'opération est répétée pour un nombre de paires $(2\pi, -2\pi)$ de plus en plus important (jusqu'à 200) pour effectuer un réglage de plus en plus précis.

2.2.3.8 Mesure de la polarisation de l'échantillon

Dans cette partie, nous montrons comment déterminer l'aimantation et la polarisation d'un échantillon à partir de l'amplitude du signal mesuré après un basculement de l'aimantation. L'amplitude S du signal mesuré après basculement d'angle θ est proportionnelle à l'aimantation initiale M_0 de l'échantillon :

$$S = Q\Omega_0\beta M_0 \sin \theta \quad (2.40)$$

où Ω_0 est la pulsation de Larmor et Q le facteur de surtension du circuit de détection et $\beta = \beta_m = B_{PU}/I$ le coefficient d'efficacité de la bobine de détection qui vaut $4,74 \cdot 10^{-3}$ T/A. Le signal aux bornes du circuit de détection est mesuré avec un ADS ou avec la console TecMag.

La pleine échelle de détection de l'ADS est déterminée par le réglage de sa sensibilité. La tension fournie (en volts) est une valeur rms exprimée en fraction de pleine échelle (pour obtenir l'amplitude d'un signal sinusoïdal il faut donc multiplier cette valeur par $\sqrt{2}$) et est divisé par 4 sur les sorties Fast XY. À titre d'exemple, pour une sensibilité de l'ADS de $10 \mu V$, une valeur enregistrée d'amplitude 0,5 par rapport à la pleine échelle signifie que l'amplitude du signal S est $S = 0,5 \times 10 \times 4 \times \sqrt{2} \mu V = 28,3 \mu V$.

Avec la TecMag, il faut prendre en compte le gain du préamplificateur, l'atténuation du filtre passe-bande intégré et la conversion numérique de 1V sur 16 bits (1V correspond à 32 768).

Nous avons envoyé un signal sinusoïdal connu de $10 \mu V_{RMS}$ à 74 kHz grâce au synthétiseur

observation au chapitre 6.

d'une détection synchrone. Ce signal, une fois amplifié par le préamplificateur SR560 sur un gain de $G = 5000$ (filtre passe-bande 30-100 kHz) et enregistré sur la console TecMag atteignait une amplitude de 2000 points. Nous en déduisons le facteur de conversion entre l'amplitude du signal enregistré sur la TecMag et l'amplitude réelle du signal :

$$S[\mu\text{V}] = 35,35 \frac{S_{\text{lu}}[\text{points}]}{G} \quad (2.41)$$

Nous allons montrer comment déterminer la polarisation d'un échantillon en fonction de l'amplitude du signal RMN initial après un angle de basculement (habituellement $8,8^\circ$), de la configuration du circuit de détection et de la composition de l'échantillon.

La première étape consiste à déterminer l'amplitude de la f.é.m. induite dans la bobine de détection à partir de l'amplitude du signal mesuré aux bornes du circuit de détection après un basculement. Pour une antenne résonnante passive, l'amplitude de la f.é.m. est simplement l'amplitude du signal divisée par le facteur de surtension du circuit de détection. Dans notre expérience, le facteur de surtension Q vaut 13,89 lorsque le circuit de détection est en configuration passive⁵⁹. Lorsque le Q-spoiler de 328Ω est ajouté en parallèle avec l'antenne, le facteur de surtension⁶⁰ vaut alors 1,41. Lorsque le circuit de rétro-action est utilisé, le facteur de surtension est réduit par l'atténuation Att en circuit fermé qui vaut $Q' = Q \times Att$. (mesure au §3.2.2.1, dans la configuration habituelle de réglage du circuit de rétro-action Att vaut 0,0717)

L'aimantation d'un échantillon contenant n moles d' ^3He et de taux de polarisation nucléaire \mathcal{P} vaut

$$M = \mu_n \mathcal{P} \mathcal{N}_A n \quad (2.42)$$

Dans le cas d' ^3He gazeux, le nombre de moles d' ^3He est déterminé en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (2.43)$$

où P est la pression du gaz dans la double cellule, V le volume du pied de la cellule ($V = 0,44 \text{ cm}^3$), T la température du pied de la cellule et R la constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Le nombre de moles d' ^3He dans le pied de la cellule à 1 Torr et 4,2 K est de $1,696 \mu\text{mol}$. On en déduit une relation simplifiée entre l'aimantation et la polarisation dans le gaz :

$$M = 1,104 \cdot 10^{-8} \times \mathcal{P} \times P[\text{Torr}] \times \frac{4,2}{T[\text{K}]} \quad (2.44)$$

On a donc

$$S[\mu\text{V}] = 338 \times \mathcal{P} \times \sin \theta \times P[\text{Torr}] \times \frac{4,2}{T[\text{K}]} \times \frac{f[\text{kHz}]}{74} \times \frac{Q}{13,89} \quad (2.45)$$

Pour un échantillon liquide d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K, le nombre de moles d' ^3He dans le liquide est déterminé par la composition du mélange et la quantité de liquide accumulé (cf

59. Lors des premières expériences de cette thèse Q valait $Q = 9,4$

60. Au début de cette thèse il valait 1,61.

§2.1.5). On obtient la relation simplifiée suivante entre l'aimantation et la polarisation à partir de l'équation (2.42) :

$$M = 6,509 \cdot 10^{-3} \times n_{3,l} \times \mathcal{P} = 2,408 \cdot 10^{-5} \times \mathcal{P} \times x_{3,l} \times \frac{V_{\text{He,inj}}[\text{scc}]}{80,0} \quad (2.46)$$

où $V_{\text{He,inj}}$ est la quantité d' ^4He injectée dans la double cellule en scc. On obtient donc

$$S[\mu V] = 7,37 \cdot 10^5 \times \mathcal{P} \times \sin \theta \times x_{3,l} \times \frac{V_{\text{He,inj}}[\text{scc}]}{80,0} \times \frac{f[\text{kHz}]}{74} \times \frac{Q}{13,89} \quad (2.47)$$

Il est aussi possible de déterminer la fréquence dipolaire (F_{dip}) à partir de ces données, en effet d'après (1.48) :

$$F_{\text{dip}} = 440 \cdot 10^{-27} \times N \times \mathcal{P} \quad (2.48)$$

où N est la densité atomique. Pour un gaz on a donc la relation simplifiée :

$$F_{\text{dip}} = 0,0101 \times P[\text{Torr}] \times \frac{4,2}{T[\text{K}]} \times \mathcal{P} \quad (2.49)$$

Et pour le liquide cette relation simplifiée est

$$F_{\text{dip}} = 9400 \times x_{3,l} \times \mathcal{P} \quad (2.50)$$

en supposant que le volume molaire du liquide vaut 38,1 cc/mol.

2.2.4 Bruit électronique de détection

2.2.4.1 Généralités

Afin d'obtenir la meilleure précision possible sur les signaux RMN enregistrés, nous souhaitons maximiser le rapport signal à bruit de la détection. Pour ce faire, il nous faut maximiser le signal (cf §2.2.3.4) et minimiser le bruit. Le bruit provient de trois sources distinctes [66] que nous avons toutes les trois étudiées :

- Le bruit Johnson [67], qui est un bruit intrinsèque provenant des fluctuations thermiques des porteurs de charge dans les conducteurs et qui est caractéristique du circuit électronique.
- Le bruit des amplificateurs, qui est un bruit rajouté lors de l'amplification du signal.
- Le bruit capté par le circuit et les différentes boucles de masse. Ce bruit est en général difficile à supprimer car la source n'est pas toujours facilement indentifiable.

2.2.4.2 Bruit Johnson : limite du bruit du circuit de détection

Le bruit Johnson est un bruit blanc (la densité spectrale de puissance est la même pour toutes les fréquences) mesurable aux bornes d'un conducteur dissipatif. Pour un conducteur d'impédance Z à la température T (température absolue en Kelvin) on a :

$$e_n^2 = 4\text{Re}(Z)k_B T \quad (2.51)$$

Application numérique

Pour notre antenne dont l'impédance à résonance est de $\text{Re}(Z) = 2,5 \text{ k}\Omega$ à $T = 4,2 \text{ K}$, le bruit blanc est de $\sqrt{\langle e_n^2 \rangle} = 0,76 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Dans le cas idéal où le bruit de détection est uniquement le bruit Johnson, le signal est proportionnel au facteur de qualité de la bobine Q et le bruit est proportionnel à \sqrt{Q} . Par conséquent le rapport signal à bruit est proportionnel à \sqrt{Q} : on a alors intérêt à améliorer la surtension du circuit de détection afin de l'améliorer.

2.2.4.3 Bruit d'amplification : choix d'un préamplificateur

Le signal aux bornes de l'antenne RMN est de l'ordre de la fraction de μV dans nos expériences. Pour l'observer, il faut l'amplifier. Malheureusement, un amplificateur ajoute toujours un bruit d'amplification au signal. Soit e_S le bruit de tension en sortie de l'amplificateur, on a

$$e_S = G(e_n + e_A) \quad (2.52)$$

e_n est le bruit Johnson, e_A le bruit d'entrée et G est le gain de l'amplificateur. Lorsque l'on dispose d'une chaîne d'amplificateurs, le bruit introduit par le premier amplificateur (appelé préamplificateur) est le plus amplifié, par conséquent il est le bruit dominant de la chaîne [66]. Etant donné que le bruit Johnson de notre circuit est de $0,76 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, il nous faut choisir un préamplificateur dont le bruit à 74 kHz pour une charge de $2,5 \text{ k}\Omega$ est inférieur à cette valeur. Les amplificateurs possédant de telles caractéristiques fonctionnent à des températures cryogéniques. Comme ils sont difficiles d'emploi nous nous sommes tournés vers les préamplificateurs "ultra-bas bruit" disponibles sur le marché. Nous avons essayé deux modèles :

- L'"Ultra Low Noise Voltage Preamplifier" 5184 de Signal Recovery qui possède un gain $G = 1000$ et dont le point optimal de fonctionnement est parfaitement adapté à notre antenne ($0,8 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ pour $1 \text{ k}\Omega$ à 100 kHz , d'après la figure de bruit fournie par le constructeur)
- Le Stanford Research 560 qui possède un gain G réglable entre 1 et 50 000 et dont le bruit est de $4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Cette valeur est plus importante, mais ce modèle offre l'avantage de disposer de filtres réglables intégrés et plusieurs fonctionnalités pratiques qui seront décrites dans les chapitres suivants.

En toute logique, le 5184 doit être retenu car le rapport signal à bruit attendu est très bon. Mais expérimentalement, l'amplificateur 5184 possède de nombreux défauts dont le plus important est son très mauvais temps de récupération après saturation (de l'ordre de 3s). Ceci est très gênant pour nos expériences où le signal sature l'entrée de la détection synchrone chaque fois qu'une impulsion rf est envoyée. D'autres défauts ont pu être observés, en particulier, même en fonctionnement normal, le bruit dans certaines bandes de fréquence est anormalement élevé. En réalité, les performances indiquées par le constructeur n'ont pu être constatées que sur un circuit bouchon de 50Ω . Dès que le 5184 est connecté à un circuit réel, le bruit mesuré est supérieur à celui obtenu avec le SR560⁶¹.

Par conséquent nous avons retenu le SR560 comme préamplificateur. Nous avons déterminé à partir du signal de sortie du SR560, connecté à une résistance (50Ω) et enregistré avec la TecMag, que le bruit de notre dispositif de détection est de $4,0 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Ce niveau de bruit a été déterminé en mesurant l'amplitude RMS du signal et en divisant cette quantité par la racine carrée de la bande passante du circuit de détection.

⁶¹. D'autres chercheurs nous ont rapporté des observations similaires, confirmant que ce préamplificateur ne réponds pas aux spécifications annoncées par le constructeur.

Remarque

L'écart type à la valeur moyenne pour un bruit Johnson e_n^2 donné est $\sigma = \sqrt{e_n^2 \Delta f}$ où Δf est la bande passante du circuit de détection (très faible dans le cas d'une détection synchrone, dans notre cas de l'ordre de 0,5 à 1 kHz). La mesure de l'écart type du bruit enregistré permet donc de vérifier si la valeur du bruit d'amplification annoncée par le constructeur est correcte ou pas.

Le bruit de notre détection est donc dominée par le bruit d'amplification. Par conséquent il est indépendant du facteur de qualité et le rapport signal à bruit est proportionnel à Q .

2.2.4.4 Bruit capté : connexion des masses électriques

Une source de bruit expérimentale importante et beaucoup plus difficile à atténuer est due à l'interférence entre l'environnement électromagnétique et l'ensemble du circuit électronique de détection. Les perturbations engendrées sont difficiles à prévoir. Cette source de bruit provient de la capacité de l'ensemble du circuit à jouer le rôle d'antenne et l'ensemble des fils de masse, en particulier, peut y contribuer lorsqu'ils sont connectés en boucles (voir [66]). Pour cette raison, les différents éléments sont connectés en étoile à partir d'un unique point de masse. Par ailleurs, certains appareils peuvent envoyer leurs propres signaux parasites sur la ligne d'alimentation. Lors de nos expériences, nous avons découvert que le laser de puissance utilisé pour le pompage optique était une importante source de bruit de ce type. Nous avons donc mis en place un filtre sur l'alimentation électrique du laser pour empêcher celui-ci de perturber la chaîne de détection. Pour la même raison, la masse de l'alimentation électrique de la pompe à vide connectée au pot à ^4He (type 2021, série Pascal, "Alcatel") est isolée de la terre par une paire de diodes Zener connectées tête-bêche.

Nous n'avons pas observé de différence sur le bruit global mesuré expérimentalement en fonction du mode de fonctionnement du SR560 (sur batterie ou sur secteur). Celui-ci reste compatible avec les $4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ du bruit d'amplification du SR560.

2.3 Code de simulation numérique sur réseau

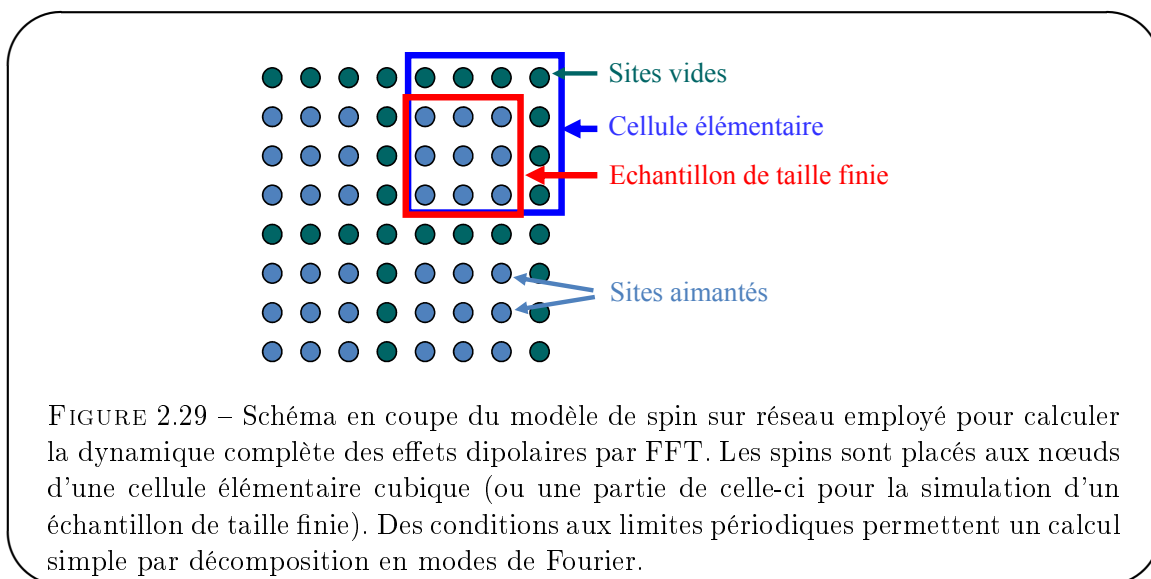
2.3.1 Principe

Nous disposons d'un outil de simulation numérique afin d'étudier le comportement des systèmes dipolaires. Le programme que nous utilisons se nomme Champdip, il a été écrit en langage C par Jean Jeener puis modifié par François Marion et Pierre-Jean Nacher. Le principe d'origine est décrit en détails dans [2, 68], il consiste à discrétiser l'espace sur un réseau cubique. On calcule ensuite l'évolution classique de l'aimantation dans le référentiel tournant⁶² sur ce réseau grâce à un algorithme de Runge-Kutta. L'utilisation de la transformée de Fourier rapide permet d'accélérer fortement le calcul de champ dipolaire⁶³. Ainsi, à partir d'une distribution d'aimantation dans l'espace réel, le programme calcule par FFT sa transformée, puis le champ dipolaire dans l'espace réciproque, et en fournit les valeurs ensuite dans l'espace réel par FFT inverse.

Malheureusement, l'utilisation de la FFT impose d'utiliser des conditions aux limites périodiques. De plus l'algorithme de Cooley-Tukey pour la FFT impose un échantillonnage dont le nombre de sites est une puissance de 2 dans toutes les directions de l'espace. Ainsi, lors de la simulation d'un échantillon, le calcul du champ dipolaire fait apparaître des termes cor-

62. L'annexe B donne les équations d'évolution de l'aimantation dans le référentiel tournant.

63. L'annexe C donne les équations du calcul du champ dipolaire dans l'espace réciproque.



respondant aux couplages avec les répliques de cet échantillon introduites par les conditions périodiques. François Marion a montré par la simulation que l’on peut négliger l’influence de ces répliques dès lors que des espaces suffisants sont insérés entre celles-ci ⁶⁴.

Remarque

La plupart des simulations sont réalisées pour des géométries cubiques de $N \times N \times N$ sites (N sites dans chaque dimension) entre chaque réplique on place T trous. Ainsi la période P utilisée pour le calcul de la transformée de Fourier est $N+T$. On définit la nomenclature N/P pour un tel échantillon cubique qui indique le nombre de sites dans une dimension et la période spatiale utilisée pour le calcul de la transformée de Fourier.

L’algorithme de résolution de l’équation différentielle est un algorithme de Runge-Kutta 4-6 à pas adaptatif : il s’agit d’un algorithme qui fait une estimation de deux solutions (une à l’ordre 4 et une à l’ordre 6) pour un pas de taille donnée et qui en déduit une estimation à l’ordre 7 avec une estimation de l’erreur [69]. Une routine compare cette erreur à l’erreur maximale désirée par l’utilisateur. Si l’erreur est trop importante, le calcul est refait pour un pas plus petit, sinon la routine adapte la taille du pas de manière à minimiser le temps de calcul du programme. Une fonction mathématique permet d’estimer quel est le plus grand pas pour lequel l’erreur estimée sera très sûrement plus faible que l’erreur maximale désirée.

Durant la thèse de F. Marion, le terme de diffusion était calculé dans l’espace de Fourier dans lequel son expression est locale, en effet $TF(D\Delta\vec{M}(\vec{r})) = Dk^2\vec{M}_{\vec{k}}$. Comme la transformée de Fourier et la transformée de Fourier inverse sont utilisées pour le calcul du champ dipolaire, le calcul du terme de diffusion suivant cette technique ne demande pas beaucoup de temps de calcul. Cependant, la validité du terme de diffusion calculé est limitée aux échantillons infinis périodiques, les effets de bord n’étant pas pris en compte pour des échantillons finis à réplique. Nous avons donc remplacé le calcul du terme de diffusion par transformée de Fourier par un calcul réalisé dans l’espace réel en utilisant une version discrétisée du Laplacien, en effet

$$\Delta\vec{M} = \partial^2\vec{M}/\partial x^2 + \partial^2\vec{M}/\partial y^2 + \partial^2\vec{M}/\partial z^2 \quad (2.53)$$

64. L’annexe G discute cet aspect d’un point de vue théorique.

et, par exemple :

$$\partial^2 \vec{M} / \partial x^2 \simeq (2\vec{M}(\vec{r}) - \vec{M}(\vec{r} - a\hat{x}) - \vec{M}(\vec{r} + a\hat{x})) / a^2 \quad (2.54)$$

où a est le pas du réseau.

Les conditions aux limites pour un échantillon fini ne peuvent être utilisées que pour un échantillon parallélépipédique dans la version actuelle du programme Champdip. L'approche adaptée consiste à définir une condition de réflexion par rapport au plan de la face du cube considéré pour le calcul du terme de diffusion pour un site sur l'un des bords. Ainsi l'aimantation en dehors de l'échantillon prise en compte pour le calcul est l'image par réflexion sur ce bord de l'aimantation dans l'échantillon, ce qui force un terme de flux d'aimantation nul à travers ce dernier.

2.3.2 Contributions personnelles au programme Champdip

Le programme au début de cette thèse était constitué d'un fichier C et utilisait principalement des routines de Numerical Recipes [69] légèrement modifiées par Jean Jeener pour la FFT et l'algorithme de Runge-Kutta.

Durant cette thèse, la majeure partie du programme a été réécrite. Les modifications les plus importantes effectuées sont les suivantes :

- Mise en place d'un système de modules pour adapter la complexité de l'algorithme à la tâche demandée. Il est ainsi possible d'activer ou de désactiver plusieurs fonctionnalités de calcul, de modélisation, d'affichage et d'enregistrement des données. Cette amélioration permet d'apporter de très importants gains de temps (dans les cas où le champ dipolaire n'est pas pris en compte par exemple) et une souplesse dans la modification éventuelle du programme.
- Remplacement de l'algorithme de FFT habituel (dont on peut trouver les sources dans [69]) par l'algorithme FFTW⁶⁵ développé par le MIT. Cet algorithme est beaucoup plus rapide que l'algorithme FFT usuel (un facteur 10 à 20 peut être gagné) et beaucoup plus souple puisqu'il permet de calculer la transformée de Fourier pour des nombres de sites quelconques (et pas seulement pour des nombre de sites qui sont des puissances de 2 pour l'algorithme de Cooley-Tukey). Par ailleurs, l'utilisation de la transformée de Fourier semi-complexe 3D (transformée de Fourier d'une fonction réelle qui prend en compte la symétrie des coefficients dans l'espace réciproque) en lieu et place de la transformée de Fourier 3D usuelle permet de gagner un facteur 8 sur la taille de la transformée à effectuer.
- Modification de la routine du choix du pas de calcul pour prendre en compte les discontinuités de l'équation d'évolution introduites par la séquence RMN. Cette modification s'est révélée nécessaire lorsque nous avons observé que le pas de calcul tendait vers 0 lors d'une discontinuité de l'équation différentielle (car l'erreur estimée par le code explose dans ce cas) ce qui ralentissait beaucoup le programme et était une source d'erreur potentielle. Cette modification a permis de gagner un facteur 10 en vitesse de calcul pendant l'application des sandwichs magiques. On a pu observer des facteurs plus important (jusqu'à 160) lorsque la précision requise du calcul était importante.
- Modification du calcul du terme de diffusion (voir le paragraphe précédent).
- Modification de l'interface utilisateur pour la programmation des séquences. Cette modification permet de saisir de manière simple et intuitive n'importe quelle séquence RMN (des séquences adiabatiques ont pu être simulées). Cette modification n'a pas fait gagner de

65. <http://www.fftw.org/>

temps de calcul mais a évité la perte de temps considérable due aux erreurs engendrées par un mauvais contrôle des séquences programmées. Il s'agit probablement de la modification la plus importante sur le long terme.

- Le code a été intensivement commenté sous [Doxygen](#)⁶⁶ et une documentation complète a pu être éditée de manière à permettre aux futurs utilisateurs de compiler et modifier le code.

De nombreuses options de calculs sont à présent disponibles telles que, par exemple, la prise en compte de l'amortissement cohérent, du facteur de forme des bobines B_1 , l'influence du bruit électronique, la possibilité d'implémenter des séquences de rf, de gradients de champ, de rotations instantanées, de champ dipolaires effectifs. Le programme Champdip est désormais versatile et peut être utilisé dans de nombreux contextes. Nous l'avons par exemple adapté pour pouvoir calculer l'évolution RMN dans le Xénon hyperpolarisé [70] pour étudier les expériences réalisées au CEA Saclay par l'équipe d'H. Desvaux.

66. <http://www.stack.nl/~dimitri/doxygen/>

Chapitre 3

Contrôle de l'amortissement cohérent

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1 | Mise en œuvre d'un dispositif de rétro-action pour réduire l'amortissement cohérent | 99 |
| 3.1.1 | Les équations du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection | 99 |
| 3.1.2 | Le dispositif de rétro-action | 101 |
| 3.1.3 | Stabilité | 105 |
| 3.1.4 | Implémentation | 107 |
| 3.2 | Amortissement cohérent | 113 |
| 3.2.1 | Mesures sans aimantation pour la caractérisation de la rétro-action | 114 |
| 3.2.2 | Mesures d'amortissement cohérent de la précession | 116 |
| 3.3 | Déplacement de cavité | 118 |
| 3.3.1 | Procédure expérimentale de mise en évidence du déplacement de cavité | 119 |
| 3.3.2 | Analyse des résultats expérimentaux | 119 |

Introduction du chapitre 3

Dans nos expériences sur les mélanges d' ^3He - ^4He hyperpolarisés à basse température, l'ensemble des couplages dipolaires entre atomes au sein de l'échantillon et le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection jouent tous les deux un rôle dans l'évolution de l'aimantation. Nous allons montrer dans ce chapitre qu'il est possible, en modifiant le dispositif de détection, d'agir sur le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection.

Dans une première partie (3.1), nous expliquons comment modifier le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection en incluant une rétro-action au circuit de détection selon la technique mise au point à l'Université Libre de Bruxelles. Nous décrivons l'implémentation d'un tel circuit de rétro-action. Nous caractérisons ensuite l'efficacité du montage de rétro-action par son impact sur les modifications de l'évolution temporelle de l'aimantation transversale résultant du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection (l'amortissement cohérent, 3.2). Enfin, nous présentons une expérience mettant en évidence le déplacement de fréquence (déplacement de cavité) dû à ce même couplage (3.3).

Dans les expériences à forte densité d'aimantation présentées dans les chapitres suivants, un dispositif de réduction du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection a été systématiquement utilisé.

3.1 Mise en œuvre d'un dispositif de rétro-action pour réduire l'amortissement cohérent

Dans cette partie, nous rappelons les équations du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection à partir du cadre défini au chapitre 1. Nous montrons ensuite comment ce couplage peut être modifié à l'aide d'un circuit de rétro-action. Nous abordons les questions relatives au rapport signal à bruit et à la stabilité électronique du dispositif de détection ainsi modifié. Enfin, nous détaillons l'implémentation de la rétro-action dans notre expérience.

Dans l'ensemble de ce chapitre les indices BO et BF désignent respectivement le circuit de détection sans boucle de rétro-action (Boucle Ouverte) et connecté à la boucle de rétro-action (Boucle Fermée).

3.1.1 Les équations du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection

La dynamique de l'aimantation liée au couplage entre l'échantillon et le circuit de détection est gouvernée par la réponse électronique du circuit de détection à la précession de la composante transversale de l'aimantation. Nous emploierons la notation introduite dans la partie 1.2.1.2, consistant à associer au champ tournant \vec{B}_{PU} créé par les bobines PU au centre de l'échantillon, un champ complexe tournant $\underline{B}_{\text{PU}}$:

$$\vec{B}_{\text{PU}} = \text{Re } \underline{B}_{\text{PU}} \hat{x} + \text{Im } \underline{B}_{\text{PU}} \hat{y} \quad (3.1)$$

Le champ physique oscillant dans le référentiel fixe est $\beta \dot{i}_{\text{PU}}$ qui se décompose en deux composantes résonnante et anti-résonnante à la fréquence de Larmor. Dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante, la composante anti-résonnante du champ oscillant est négligée, l'amplitude du champ $\underline{B}_{\text{PU}}$ dans le référentiel tournant est donc la moitié de l'amplitude du champ physique oscillant dans le référentiel fixe :

$$\underline{B}_{\text{PU}} = \frac{1}{2} \beta \dot{i}_{\text{PU}} \quad (3.2)$$

L'équation (3.2) qui relie $\underline{B}_{\text{PU}}$ à \dot{i}_{PU} sert de définition au coefficient β caractéristique de la bobine de détection. Le courant \dot{i}_{PU} est relié par la loi d'Ohm à la force électromotrice \underline{e} :

$$\dot{i}_{\text{PU}} = \frac{\underline{e}}{\underline{Z}} \quad (3.3)$$

où \underline{Z} est l'impédance complexe du circuit de détection. Enfin, la force électromotrice induite au sein de la bobine de détection est reliée à l'aimantation par la loi de Lenz (induction électromagnétique)⁶⁷ :

$$\underline{e} = j\Omega_0 \beta \underline{M}_+ \quad (3.4)$$

où Ω_0 est la pulsation de Larmor et \underline{M}_+ l'aimantation transversale complexe définie au paragraphe 1.2.1.2. On en déduit, grâce à l'équation (3.3), le courant circulant dans la bobine de détection :

$$\dot{i}_{\text{PU}} = \frac{j\Omega_0 \beta}{\underline{Z}} \underline{M}_+ \quad (3.5)$$

⁶⁷. Le même coefficient β apparaît à la fois dans l'équation (3.2) et (3.4) à cause du principe de réciprocité (voir l'annexe A pour une discussion détaillée).

ce qui conduit à

$$\underline{B}_{\text{PU}} = \frac{j\Omega_0\beta^2}{2\underline{Z}} \underline{M}_+ \quad (3.6)$$

Pour simplifier les expressions manipulées par la suite, on définit le facteur $\underline{\kappa}$ tel que

$$\gamma \underline{B}_{\text{PU}} = \underline{\kappa} \underline{M}_+ \quad (3.7)$$

Dans le cas de notre circuit de détection passif, le facteur $\underline{\kappa}$ vaut

$$\underline{\kappa}_{\text{BO}} = \frac{j\gamma\Omega_0\beta^2}{2\underline{Z}} \quad (3.8)$$

Le circuit de détection (voir figure 3.1) est modélisée par un circuit résonnant constitué de la bobine de détection d'inductance L en parallèle avec un condensateur de capacité C . Les pertes de ce circuit résonnant sont modélisées par une résistance r .

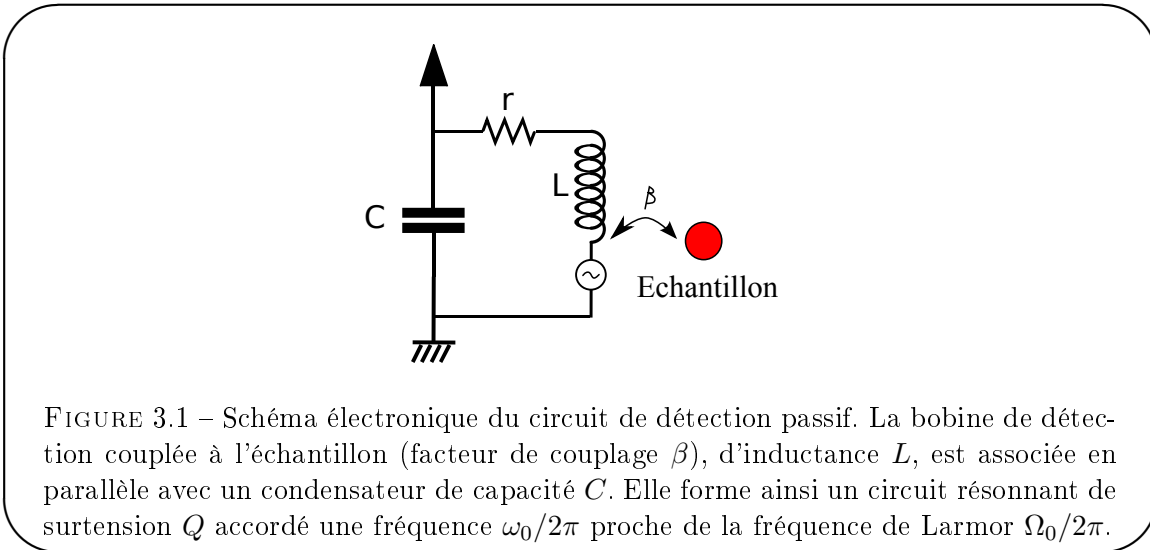


FIGURE 3.1 – Schéma électronique du circuit de détection passif. La bobine de détection couplée à l'échantillon (facteur de couplage β), d'inductance L , est associée en parallèle avec un condensateur de capacité C . Elle forme ainsi un circuit résonnant de surtension Q accordé une fréquence $\omega_0/2\pi$ proche de la fréquence de Larmor $\Omega_0/2\pi$.

L'impédance complexe \underline{Z} du circuit de détection est

$$\underline{Z} = r + jL\omega + \frac{1}{jC\omega} \quad (3.9)$$

On définit le facteur de surtension Q du circuit :

$$Q = \frac{L\omega_0}{r}. \quad (3.10)$$

où $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$ est la pulsation de résonance du circuit. A résonance, l'impédance de l'antenne vaut simplement :

$$\underline{Z}(\omega_0) = r = \frac{L\omega_0}{Q} \quad (3.11)$$

On en déduit l'expression du facteur $\underline{\kappa}$ à résonance de l'antenne :

$$\underline{\kappa}_{\text{BO}} = \frac{j\gamma Q\beta^2}{2L} \quad (3.12)$$

On constate que le facteur κ_{BO} est imaginaire pur pour une antenne passive accordée exactement à résonance, l'effet du couplage sera donc un amortissement cohérent de l'aimantation transversale (cf. §1.2.1.2).

Il est possible de diminuer l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection en réduisant la surtension Q du circuit de détection. Pour ce faire on utilise une simple résistance montée en parallèle avec le circuit résonnant. Ce dispositif est appelé amortisseur de surtension (Q -spoiler). Malheureusement, comme nous allons le voir dans la partie suivante, en dégradant la surtension, on dégrade d'autant le rapport signal à bruit car le bruit dominant de notre dispositif provient du préamplificateur. Ce dispositif a été utilisé jusqu'en Mars 2008, lorsque la rétro-action a été implémentée.

3.1.2 Le dispositif de rétro-action

3.1.2.1 Principe général du dispositif de rétro-action

Le principe de la rétro-action a été découvert par Harold Stephen Black dans les années 20. Il consiste à réinjecter, à l'aide d'un circuit appelé boucle de rétro-action, une partie du signal de sortie inversé au signal à amplifier. En s'ajoutant au signal d'entrée, le signal de rétro-action diminue l'amplitude du signal réel sur l'entrée du circuit. Dans notre expérience, le signal de consigne que l'on souhaite supprimer est le courant circulant dans le circuit de détection qui crée un champ rf excitateur. Ce courant étant proportionnel à la tension aux bornes de l'antenne, on réinjecte le signal de tension détecté avec l'amplitude et la phase qui convient pour l'atténuer. L'utilisation d'un circuit de rétro-action permet en quelque sorte de réaliser une détection RMN sans courant.

On trouve dans la littérature au moins⁶⁸ deux schémas électroniques de rétro-action destinés à modifier l'interaction entre l'échantillon et le circuit de détection et ainsi à atténuer l'amortissement cohérent :

- le dispositif développé à l'École Polytechnique [72], qui utilise les propriétés de réflexion dans les câbles coaxiaux à haute fréquence (400 MHz) pour neutraliser le courant circulant dans l'antenne.
- le dispositif de l'Université Libre de Bruxelles [73], qui utilise un transformateur couplé au circuit de détection pour envoyer le signal mesuré en réaction sur l'antenne.

Ces deux dispositifs ont été conçus et réalisés pour fonctionner sur des spectromètres haute fréquence. Jean Jeener a décrit et comparé leur fonctionnement dans l'encyclopédie de la RMN [31]. Dans notre expérience, nous ne pouvons pas utiliser la méthode mise en œuvre à l'École Polytechnique, car, à basse fréquence (74 kHz), la longueur que doit faire un câble coaxial pour produire des effets de réflexion de l'onde électrique est de plusieurs kilomètres. En revanche, la méthode de l'université libre de Bruxelles peut être adaptée à basse fréquence et c'est la solution que nous avons utilisée.

Le dispositif de rétro-action peut être utilisé à d'autres fins. En effet, il permet de réduire la durée de récupération du circuit de détection entre l'instant où l'impulsion rf est coupée et l'instant où l'acquisition RMN commence. Kajum Safiullin, doctorant dans le groupe "Hélium polarisé, fluides et solides quantiques" utilise le dispositif présenté dans ce chapitre dans ce but dans des expériences d'imagerie par résonance magnétique du poumon utilisant l'³He gazeux hyperpolarisé. Nous avons aussi envisagé d'utiliser un dispositif similaire (mais basé sur une simple compensation et non une rétro-action) pour réduire le couplage effectif entre le circuit

68. David Hoult a mis au point un dispositif destiné à réduire le temps de récupération de la détection après une impulsion rf qui utilise lui aussi une boucle de rétro-action [71] et devrait pouvoir être utilisé pour réduire l'importance de l'amortissement cohérent.

d'émission rf et le circuit de détection. Un tel montage pourrait permettre d'éviter la saturation du circuit de détection pendant les impulsions rf et ainsi de permettre la mesure du signal RMN pendant celles-ci. Nous n'avons pas essayé ce dispositif qui n'était pas d'un intérêt immédiat pour ce travail mais une telle piste mériterait d'être explorée.

3.1.2.2 Modification du couplage échantillon/circuit de détection

La figure 3.2 est un schéma simplifié de la structure de la boucle de rétro-action implémentée dans le dispositif de détection.

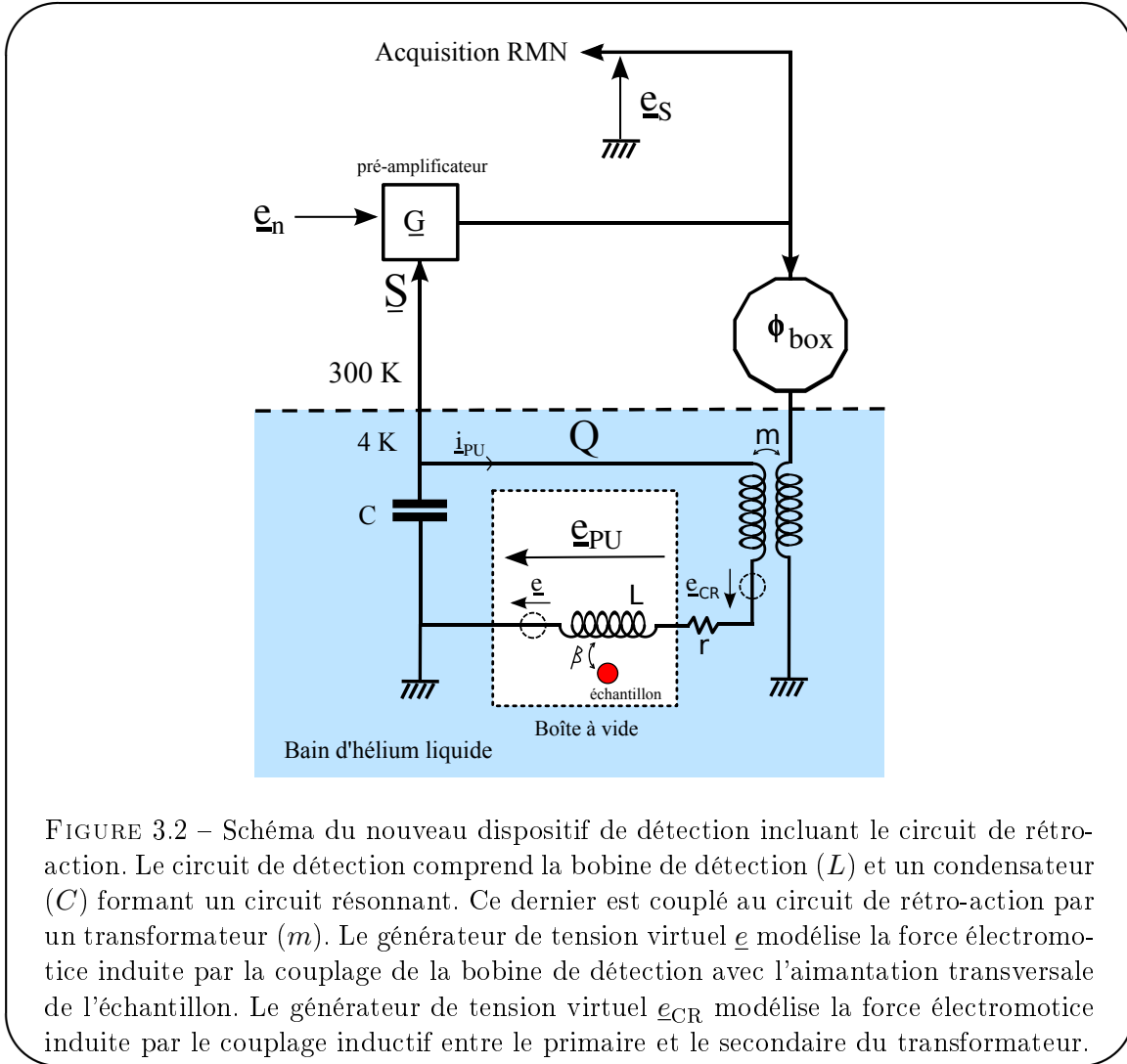


FIGURE 3.2 – Schéma du nouveau dispositif de détection incluant le circuit de rétro-action. Le circuit de détection comprend la bobine de détection (L) et un condensateur (C) formant un circuit résonnant. Ce dernier est couplé au circuit de rétro-action par un transformateur (m). Le générateur de tension virtuel \underline{e} modélise la force électromotrice induite par la couplage de la bobine de détection avec l'aimantation transversale de l'échantillon. Le générateur de tension virtuel \underline{e}_{CR} modélise la force électromotrice induite par le couplage inductif entre le primaire et le secondaire du transformateur.

On définit la tension de sortie du préamplificateur \underline{e}_S qui est enregistrée lors de l'acquisition RMN. Cette tension de sortie résulte de la préamplification de la tension \underline{S} provenant du circuit de détection à laquelle s'ajoute le bruit en tension \underline{e}_n du préamplificateur :

$$\underline{e}_S = \underline{G}(\underline{S} + \underline{e}_n) \quad (3.13)$$

\underline{S} est la tension prélevée aux bornes du condensateur C , on a donc

$$\underline{S} = \frac{\underline{i}_{PU}}{jC\omega} \quad (3.14)$$

où i_{PU} est le courant oscillant circulant dans le circuit LC résonnant. Ce courant est donné par la relation :

$$i_{\text{PU}} = \frac{e + e_{\text{CR}}}{Z}, \quad (3.15)$$

où Z est l'impédance du circuit de détection et, dans le cas où on peut négliger l'auto-inductance de la bobine secondaire du transformateur par rapport à l'inductance de la bobine de détection (ce qui est le cas expérimentalement cf. §3.1.4) est donnée par la relation (3.9). On en déduit que la tension S est

$$S = \frac{1}{jC\omega Z}(e + e_{\text{CR}}) \quad (3.16)$$

À la fréquence de résonance du circuit électronique, on a

$$S = -jQ(e + e_{\text{CR}}) \quad (3.17)$$

La rétro-action est assurée par un ensemble circuit déphaseur/transformateur qui couple inductivement la sortie du préamplificateur et le circuit de détection. La force électromotrice e_{CR} produite par le transformateur est imposée par la tension d'entrée du transformateur, proportionnelle à la tension de sortie du préamplificateur e_{S} . On définit la fonction de transfert c qui relie la force électromotrice e_{CR} à la tension e_{S} envoyée au circuit de déphasage/transformateur :

$$e_{\text{CR}} = c e_{\text{S}} \quad (3.18)$$

c est déterminée par les caractéristiques électroniques du transformateur et de la boîte de déphasage.

En utilisant les définitions qui précèdent, on établit l'expression de la tension de sortie du préamplificateur e_{S} :

$$e_{\text{S}} = \frac{G}{1 + jQGc}(-jQe + e_n) \quad (3.19)$$

3.1.2.3 Impact sur l'amortissement cohérent

Pour déterminer l'effet de la boucle de rétro-action sur le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection, on écrit simplement en lieu et place de (3.3) :

$$i_{\text{PU}} = \frac{e + e_{\text{CR}}}{Z} \quad (3.20)$$

or d'après (3.19) et (3.18) (sans prendre en compte le terme de bruit e_n) :

$$e_{\text{CR}} = c e_{\text{S}} = \frac{-jGQc}{1 + jGQc}e \quad (3.21)$$

En combinant ces deux résultats aux équations (3.2) et (3.5) reliant les caractéristiques électroniques aux caractéristiques de l'évolution de l'aimantation, on trouve :

$$\underline{B}_{\text{PU}} = \frac{j\Omega_0\beta^2}{2Z} \frac{1}{1 + jGQc} M_+ \quad (3.22)$$

En utilisant la définition du couplage κ entre l'échantillon et le circuit de détection (équation (3.7) en section 3.1.1), on obtient en boucle fermée :

$$\underline{\kappa}_{\text{BF}} = \frac{1}{1 + j\underline{G}\underline{Q}\underline{c}} \underline{\kappa}_{\text{BO}} \quad (3.23)$$

Plus le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection est important, plus l'amortissement cohérent est important. On constate expérimentalement pour un petit angle de basculement à partir d'une aimantation longitudinale orientée dans la direction stable ($M_z > 0$) que le signal décroît plus rapidement c'est-à-dire que le temps de relaxation effectif du signal T_2^* diminue. On définit l'amplitude de l'amortissement cohérent comme l'augmentation du taux de relaxation effectif $1/T_2^*$ du signal par rapport au cas (théorique) sans amortissement cohérent. Elle est proportionnelle à la tension \underline{S} aux bornes de l'antenne qui vaut

$$\underline{S} = \frac{-j\underline{Q}}{1 + j\underline{Q}\underline{G}\underline{c}} \underline{e} \quad (3.24)$$

On constate que pour $j\underline{G}\underline{c}$ réel positif, la tension \underline{S} aux bornes de l'antenne est réduite et donc que le taux d'amortissement effectif $1/T_2^*$ est réduit.

3.1.2.4 Rapport signal à bruit

La tension mesurée est \underline{e}_S , la mesure est entachée d'une fluctuation due au bruit. Le bruit provient de trois sources (voir le chapitre 2 pour une discussion plus détaillée) :

- le bruit thermique (ou bruit Johnson), qui est proportionnel à la racine carrée du produit de la température absolue par la résistance effective de la bobine de détection et par la bande passante de la mesure. Dans notre expérience ce bruit est faible comparé au bruit d'amplification
- le bruit électromagnétique capté qui ne provient pas de l'échantillon. Il peut être la source dominante de bruit si les lignes de masse des éléments électroniques de la chaîne de détection forment des boucles (qui constituent autant d'antennes susceptibles de capter des signaux rf). Ce signal parasite ne peut pas être différencié du signal produit par l'échantillon. Dans la plupart de nos expériences, nous avons pu constater que ce bruit était faible comparé au bruit d'amplification.
- le bruit d'amplification, qui est un bruit supplémentaire introduit par l'amplificateur implémenté dans la boucle de rétro-action. Nous avons montré dans la section 2.2.4 qu'il est la source dominante de bruit dans notre expérience⁶⁹.

La tension mesurée est dans ces conditions bien donnée par l'équation (3.19) qui conduit à un rapport signal à bruit est simplement égal à :

$$\text{SNR} = \left| \frac{\underline{Q}\underline{e}}{\underline{e}_n} \right| \quad (3.25)$$

On constate que le rapport signal à bruit est indépendant du réglage de la rétro-action (qui détermine le coefficient \underline{c}). Cette propriété remarquable provient du fait que le signal et le bruit sont atténués de manière identique par le dispositif de rétro-action (équation 3.19).

En revanche, l'usage d'une résistance montée en parallèle sur l'antenne pour réduire le facteur de qualité du circuit résonnant (atténuateur de surtension ou Q-spoiler) atténue le signal mesuré sans avoir d'effet sur le bruit d'amplification. Soit Q' le facteur de qualité du circuit amorti avec l'atténuateur de surtension, le facteur d'atténuation du facteur de qualité est $\alpha = Q'/Q$. Dans le cas où le bruit détecté est principalement dû au bruit des amplificateurs, le rapport signal à bruit est proportionnel au signal et donc au facteur α .

⁶⁹. Comme précisé au §2.2.4.3, nous avons essayé un préamplificateur plus performant mais il n'a pas donné satisfaction.

Si le bruit détecté est principalement le bruit Johnson, l'amplitude du signal est multipliée par un facteur α , et l'amplitude du bruit Johnson, proportionnelle à la racine carrée de la dissipation dans le circuit de détection, est proportionnel à $\alpha^{-1/2}$. Dans ce cas le rapport signal à bruit, est multipliée par un facteur $\alpha^{3/2}$.

La figure 3.3 illustre les caractéristiques du rapport signal à bruit pour différentes configurations du circuit de détection et pour des échantillons similaires.

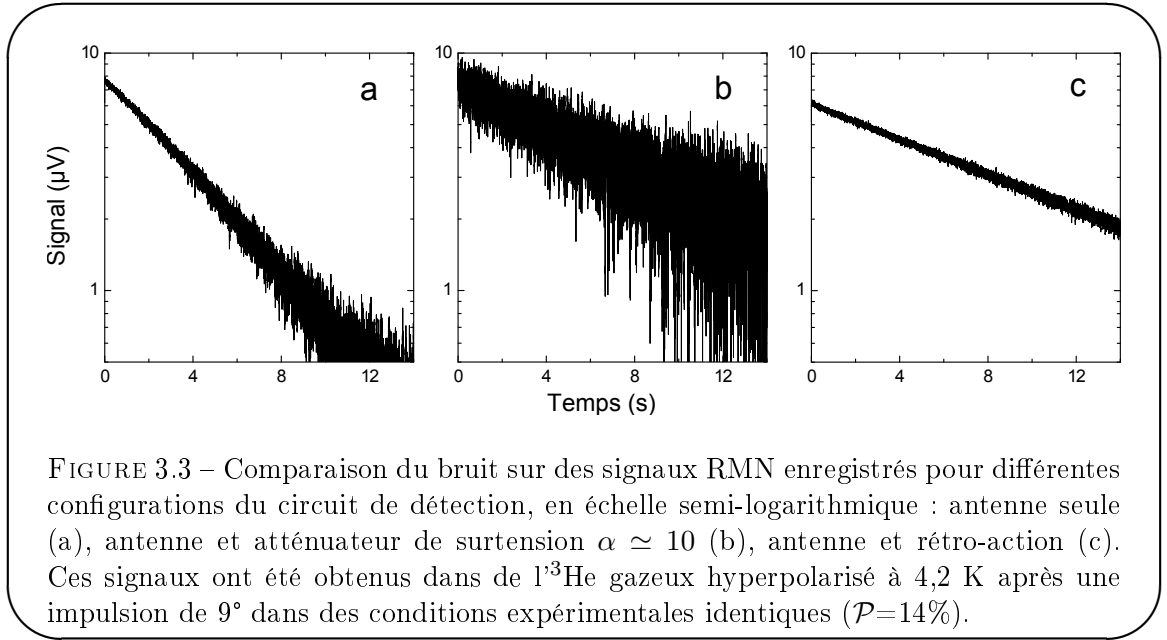


FIGURE 3.3 – Comparaison du bruit sur des signaux RMN enregistrés pour différentes configurations du circuit de détection, en échelle semi-logarithmique : antenne seule (a), antenne et atténuateur de surtension $\alpha \simeq 10$ (b), antenne et rétro-action (c). Ces signaux ont été obtenus dans de l' ^3He gazeux hyperpolarisé à 4,2 K après une impulsion de 9° dans des conditions expérimentales identiques ($\mathcal{P}=14\%$).

Les signaux décroissent exponentiellement avec un taux d'amortissement Γ . On constate que le taux d'amortissement est plus fort pour le circuit de détection seul (a) à cause de l'amortissement cohérent ($\Gamma = 0,23s^{-1}$). Avec l'atténuateur de surtension (b) ou la rétro-action (c) le taux d'amortissement est environ deux fois plus fort ($\Gamma = 0,11s^{-1}$ et $\Gamma = 0,09s^{-1}$, respectivement). L'amortissement cohérent est donc bien réduit dans les deux cas (et ce de manière similaire)⁷⁰. En revanche, seule la rétro-action permet de réduire l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection sans détériorer le rapport signal à bruit.

3.1.3 Stabilité

3.1.3.1 Définition de la stabilité électronique

L'ensemble formé par le circuit de détection et la boucle de rétro-action constitue un quadripôle électronique actif dont la réponse à une tension de consigne diffère selon la fréquence et l'amplitude du signal d'entrée. En particulier, dans certains régimes, si le circuit oscille spontanément à certaines fréquences et arrive à saturation, la réponse en tension observée n'est alors plus contrôlée par la consigne appliquée (l'oscillation est le phénomène dominant) : le circuit électronique est dans un régime instable. À l'inverse si, en réponse à un signal de consigne, le

70. Pour ces expériences, le calcul du taux d'amortissement cohérent attendu en fonction des caractéristiques du circuit de réception et de l'amplitude du signal mesuré donnent $0,13 s^{-1}$. Dans le cas théorique d'une mesure sans amortissement cohérent on s'attend donc à un taux de relaxation du signal de $0,10 s^{-1}$ ce qui est compatible avec les mesures réalisées à l'aide des dispositifs d'atténuation de l'amortissement cohérent (l'aimantation n'étant pas exactement identiques dans ces expériences d'une part, et l'amortissement cohérent n'étant pas totalement supprimé d'autre part, de petites variations sont observées)

circuit électronique n'entre pas spontanément dans un régime d'oscillations auto-entretenues, le circuit est dans un régime stable. Enfin, la stabilité marginale est définie comme étant la frontière entre les régimes stables et instables. Elle n'est jamais observée directement expérimentalement, mais pour un régime stable à proximité du régime de stabilité marginal, on observe une importance croissante des oscillations parasites.

Le circuit étudié ne peut être utilisé pour la détection RMN que dans son régime de fonctionnement stable. Une compréhension détaillée des raisons de son instabilité est donc nécessaire. L'étude de la stabilité des circuits électroniques est expliquée en détail dans [74]. Dans cette partie, nous faisons la synthèse des différentes causes d'instabilité du circuit de détection muni d'une boucle de rétro-action.

3.1.3.2 Les causes d'instabilité

Nous avons identifié deux critères permettant de prévoir si le circuit de rétro-action peut se trouver dans un régime instable. Le plus discuté dans la littérature est la stabilité du circuit en régime linéaire ou stabilité de Nyquist. Le critère de Nyquist permet de déterminer la plage de paramètres acceptables pour les réglages de la boucle de rétro-action, c'est-à-dire ceux pour lesquels le circuit est stable (voir la discussion menée en 3.1.4.5). Il arrive cependant que dans la pratique le circuit ne soit pas stable bien qu'il respecte le critère de stabilité de Nyquist. On peut en particulier observer un comportement instable du circuit lorsque celui-ci est utilisé au delà de sa zone de réponse linéaire. Nous avons pu observer expérimentalement que cela se produit lorsqu'une tension continue apparaît dans la chaîne d'amplification (une fois amplifiée, cette tension continue amène l'un des amplificateurs de la chaîne en saturation) ou bien lorsque le bruit d'entrée est trop important (les fluctuations de tension induites peuvent suffire à amener l'un des amplificateurs de la chaîne de rétro-action à saturation).

Nous avons aussi pu observer que le passage d'un régime stable à un régime instable, et inversement, présente dans certaines conditions un comportement hystérétique. Lors de l'acquisition, le circuit de détection est dans un régime stable. Mais pendant les impulsions RMN, le circuit entre en saturation (à cause du couplage résiduel entre la bobine B_1 et la bobine de détection, voir section 2.2.3.6) et la mesure n'est plus pertinente. Le circuit, bien que théoriquement stable d'après le critère de stabilité linéaire de Nyquist, ne l'est plus car il est mis en saturation et il le reste pendant la période d'acquisition. Pour éviter ce comportement indésirable, nous avons essayé de protéger le circuit de rétro-action par un limiteur de tension à base de diodes montées tête-bêche lors des tests préliminaires du circuit de rétro-action. Nous avons pu observer la disparition de ce comportement hystérétique. Néanmoins, cette méthode n'a pas été adoptée car, si la stabilité du circuit s'en trouve améliorée durant la détection, le courant circulant dans le circuit de détection est au contraire exacerbé durant les impulsions rf⁷¹, ajoutant ainsi une contribution qui perturbe l'évolution de l'aimantation transversale. Afin de remédier au problème, nous avons finalement utilisé la fonctionnalité de commutation du préamplificateur Stanford Research 560 : lors d'une impulsion radiofréquence, le gain de l'amplificateur est automatiquement mis à zéro (avec un temps de commutation de l'ordre de la microseconde).

3.1.3.3 Analyse linéaire de la stabilité : diagramme de Nyquist

La stabilité d'un système linéaire présentant une ou plusieurs boucles de rétro-action a été abondamment étudiée dans le domaine de l'automatique [74]. Notre système possède une rétro-action simple et il constitue un cas d'école pour la théorie de la stabilité.

71. L'amplitude du signal capté par le circuit de détection sature la chaîne d'amplification et le circuit de rétro-action entre alors dans un régime instable.

Le circuit de détection est purement dissipatif, il est donc stable à toutes les fréquences. Mais l'adjonction d'une rétro-action le transforme en circuit actif, qui peut être instable. On détermine si ce circuit actif est stable en étudiant la réponse $H(\omega)$ du circuit en boucle ouverte à une excitation de pulsation ω . On établit alors le diagramme de Nyquist⁷² qui consiste à représenter à deux dimensions le lieu des points $(\text{Re } H(\omega), \text{Im } H(\omega))$ pour toutes les pulsations ω . Le critère de Nyquist [74] stipule que le circuit en boucle fermée est stable si cette courbe laisse le point $(-1, 0)$ sur sa gauche.

Si l'on dispose d'une mesure de la fonction de transfert des éléments du circuit en boucle ouverte, il est donc possible de déterminer dans quelles conditions de gain et de phase pour la boucle de rétro-action le circuit de détection sera stable en boucle fermée.

3.1.4 Implémentation

Nous allons à présent décrire les différents éléments composant la chaîne de détection et le dispositif de rétro-action utilisés dans l'expérience schématisé sur la figure 3.2.

3.1.4.1 Transformateur

Afin de coupler le circuit de détection au circuit électronique générant la rétro-action, nous avons fabriqué un transformateur (voir figure 3.4). Celui-ci a été conçu en configuration quadrupolaire, c'est à dire qu'il est constitué en réalité de deux transformateurs élémentaires identiques placés côte à côte et connectés en opposition. Il est placé dans le bain à 4,2 K, à l'extérieur de la boîte à vide et donc assez loin de l'échantillon. De cette manière, le champ magnétique rayonné par le transformateur à longue distance est très affaibli (le champ résiduel est quadrupolaire et son amplitude décroît comme l'inverse de la distance à la puissance 4) et n'influence pas l'évolution de l'aimantation. Par ailleurs, le champ magnétique créé par le transformateur au niveau de l'échantillon est d'autant plus faible que le métal de la boîte à vide qui sépare l'échantillon du bain d'hélium liquide agit comme un blindage magnétique dans le domaine radiofréquence (la rf induit des courants de Foucault dans la paroi métallique qui viennent compenser le champ rayonné et contribuent à l'écrantage actif de ce dernier). Cette configuration permet aussi d'éviter que le transformateur ne capte les bruits rf lointains.

La bobine primaire de chaque transformateur élémentaire est constituée de 15 tours de fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre, répartis sur deux couches disposées autour d'un moyeu en plexiglas de diamètre 6 mm. La bobine secondaire du transformateur élémentaire est constituée de 15 tours du même fil de cuivre répartis sur deux couches superposées au bobinage primaire. Les deux transformateurs élémentaires sont connectés en série et positionnés à 4 cm l'un de l'autre sur un support en plexiglas pour former le transformateur. Le choix de la distance est fixé par deux critères :

1. afin de minimiser le rayonnement du transformateur la distance entre les deux transformateurs doit être la plus faible possible (le rayonnement du quadrupôle équivalent varie avec la *taille* du quadrupôle) ;
2. si les transformateurs élémentaires sont trop proches, leur couplage mutuel peut fortement augmenter les inductances du transformateur complet ; or, les inductances du primaire et du secondaire doivent être aussi petites que possible, comme nous allons le voir un peu plus loin.

La distance de 4 cm a été choisie car elle est grande devant la taille des transformateurs élémentaires (critère 2) et faible devant la distance entre le transformateur et l'échantillon (environ 20 cm, critère 1).

72. Note : cette courbe dépend du gain et de la phase de la rétro-action en boucle ouverte

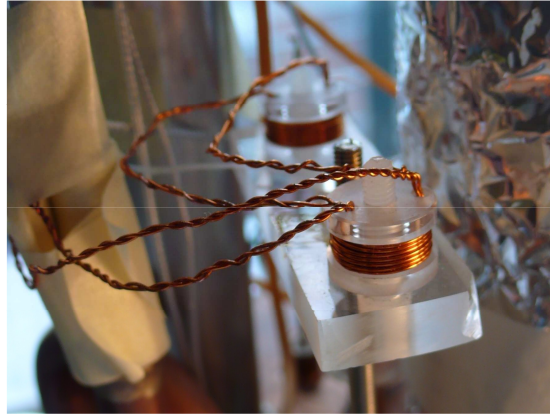


FIGURE 3.4 – Transformateur utilisé dans la boucle de rétro-action, constitué de deux doubles bobines connectées en opposition.

Un calcul d'électrocinétique⁷³ prédit les valeurs suivantes pour les inductances du transformateur complet [75] : auto-inductance du bobinage primaire : $4,2 \mu\text{H}$; auto-inductance du bobinage secondaire : $3,0 \mu\text{H}$, inductance mutuelle $2,4 \mu\text{H}$. Ces valeurs ont été obtenues en modélisant le primaire comme une bobine cylindrique de 15 tours d'un diamètre moyen de $6,4 \text{ mm}$ et $3,2 \text{ mm}$ de longueur et un secondaire de 15 tours de $8,0 \text{ mm}$ de diamètre⁷⁴ et de $3,2 \text{ mm}$ longueur. Les résultats sont ensuite doublés pour tenir compte des deux transformateurs élémentaires composant le transformateur. Ce calcul ne fournit qu'un ordre de grandeur. En effet, on constate que l'auto-inductance des bobines primaires et secondaires est modifiée à hauteur de $0,74 \mu\text{H}/\text{mm}$ en diamètre et de $-0,6 \mu\text{H}/\text{mm}$ en longueur. La précision de la réalisation expérimentale, évaluée à $0,3 \text{ mm}$, ne permet de déterminer les inductances attendues qu'à $0,4 \mu\text{H}$ près⁷⁵. Précisons aussi que, dans cette modélisation, nous avons considéré que les deux transformateurs élémentaires étaient indépendants. Or, en configuration quadripolaire, le couplage résiduel peut modifier les valeurs des inductances (en principe, augmenter les auto-inductances).

La bobine primaire du transformateur est connectée à la boîte de déphasage et possède une auto-inductance mesurée de $5,12 \mu\text{H}$ (effectivement plus élevée que l'auto-inductance prévue). La bobine secondaire est connectée en série avec la bobine de détection (voir figure 3.2), son auto-inductance mesurée est de $3,50 \mu\text{H}$. Cette valeur est de l'ordre d'un centième de l'inductance de la bobine de détection ($348 \mu\text{H}$). Par conséquent, l'ajout du transformateur ne modifie pas significativement les caractéristiques électroniques du circuit de détection RLC résonnant (fréquence de résonance, facteur de qualité). L'inductance mutuelle entre le bobinage primaire et secondaire est de $2,8 \pm 0,1 \mu\text{H}$.

Le support du transformateur est placé horizontalement dans le cryostat (voir la photographie 3.4) afin d'éviter que sa présence ne perturbe les isothermes dans le dewar d'hélium liquide et n'augmente les pertes thermiques du dispositif cryogénique. Il est fixé 10 cm environ au dessus

73. référence sur le site www.carnets-tsfr.fr

74. La distance entre les deux bobines est déterminée par l'épaisseur du fil de cuivre utilisé ($2 \times 0,4 \text{ mm}$) et l'épaisseur de la couche de téflon ($0,5 - 1,0 \text{ mm}$) utilisée pour isoler électriquement le primaire du secondaire.

75. Le défaut d'empilement des spires mène à une augmentation du diamètre moyen des bobines et une longueur effective des bobines plus longue. Il contribue donc à augmenter les auto-inductances et l'inductance mutuelle.

du couvercle de la boîte à vide par une tige filetée en alliage cupro-nickel amagnétique.

3.1.4.2 Réponse du circuit de détection

La réponse électronique du circuit de détection a été décrite dans la partie 2.2.3.4 où nous avons déterminé les caractéristiques électroniques équivalentes des différents éléments modèles constituant le circuit de détection, à savoir : $R = 36,8 \Omega$, $L = 348 \mu\text{H}$ et $C = 13,3 \text{ nF}$ ce qui donne une fréquence de résonance à $f = 74,076 \pm 0,002 \text{ kHz}$ et un facteur de qualité de $Q = 13,89$.

3.1.4.3 Préamplificateur

Nous utilisons le préamplificateur Stanford Research 560. La console TecMag Apollo est connectée à la sortie 600Ω de ce préamplificateur tandis que la boîte de déphasage est connectée à la sortie 50Ω . Ce préamplificateur possède un circuit interne qui permet d'appliquer une combinaison de filtres passifs passe-haut et passe-bas au signal. Nous avons mesuré le déphasage introduit par ce préamplificateur sans filtre en fonction de la fréquence à l'aide d'une détection synchrone EGG 7265. La figure 3.5 représente l'évolution du déphasage introduit par ce préamplificateur en fonction de la fréquence.

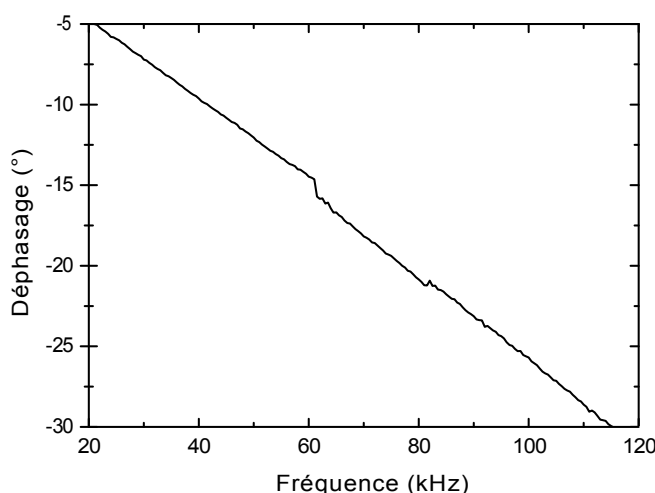


FIGURE 3.5 – Mesure du déphasage introduit par le préamplificateur SR 560. On peut voir deux accidents à 60 et 80 kHz qui sont dus à des effets de repliement de la détection synchrone EGG 7265 de Signal Recovery. En effet, le convertisseur analogique-digital de l'appareil fonctionne à une fréquence de 166 kHz et des battements importants aux fréquences sous harmoniques (60 et 80 kHz) peuvent affecter la mesure de l'amplitude et de la phase.

Dans notre expérience, nous utilisons un filtre passe-bande passif interne au SR 560 du second ordre dont les fréquences de coupure sont de 30 et 100 kHz. La fonction de transfert de ce préamplificateur utilisé avec le filtre passe bande 30-100 kHz est simplement le produit de sa fonction de transfert sans filtre par la fonction de transfert du filtre passe-bande du second ordre.

3.1.4.4 Boîte de déphasage

La boîte de déphasage permet d'ajuster précisément à la fois la phase et l'amplitude de la rétro-action. Elle est constituée de trois étages, isolés par des circuits suiveurs (voir figure 3.6).

Le premier étage est un simple diviseur de tension qui permet de régler continuellement le gain total de la boucle (contrairement au SR 560, qui utilise un réglage discret du gain). Le deuxième étage est un circuit rotateur de phase. Les solutions habituelles pour modifier la phase d'un signal consistent à utiliser un ou plusieurs filtres passifs. L'inconvénient de cette approche réside dans l'impossibilité de modifier la phase indépendamment de l'amplitude. Nous avons choisi d'utiliser un circuit rotateur actif décrit dans la référence [76]. Il s'agit d'un filtre passe-haut, mais où la masse du circuit est remplacée par le signal inversé. Pour ce circuit, la fonction de transfert du rotateur est de module égal à 1 et la phase dépend du choix des caractéristiques du filtre (R, C) et de la pulsation ω du signal.

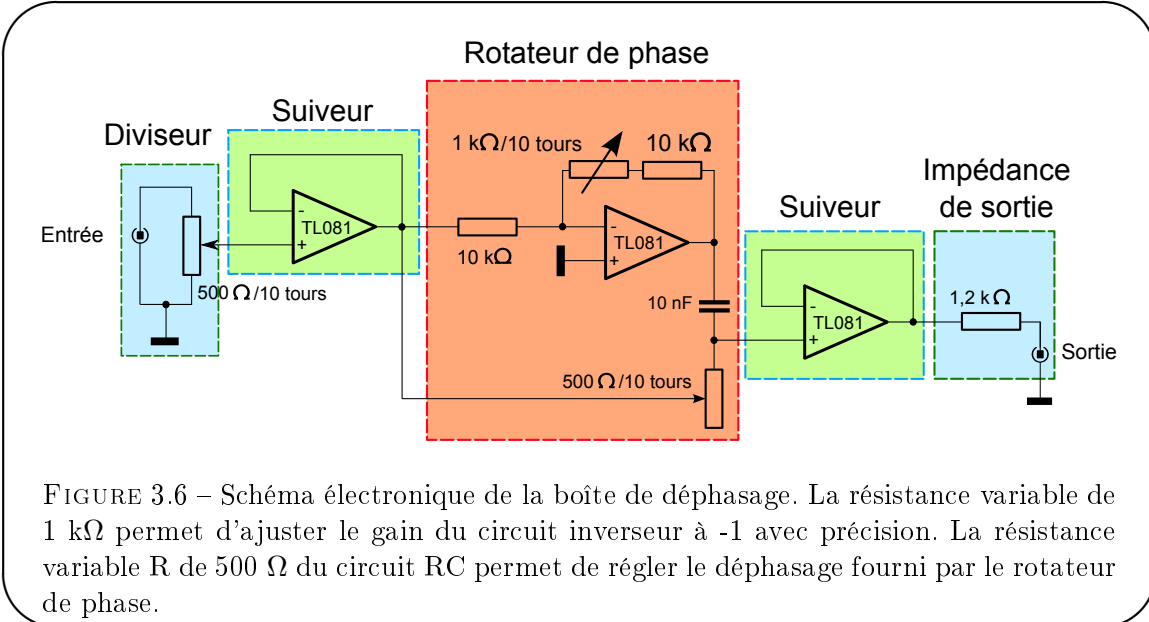
Le dernier étage de cette boîte est une simple résistance (r_S) dont le rôle est de forcer une sortie contrôlée en courant pour alimenter le transformateur. On peut calculer la fonction de transfert \underline{c} entre la boîte de déphasage et l'antenne :

$$\underline{c} = \frac{e_{CR}}{e_S} = \frac{j m \omega}{r_S + j m \omega} R \quad (3.26)$$

où m est l'inductance mutuelle mesurée du transformateur, qui vaut $2,8 \mu\text{H}$ et R est la fonction de transfert du circuit rotateur qui vaut :

$$\underline{R} = G' \frac{1 + j\omega/\omega_R}{1 - j\omega/\omega_R} \quad (3.27)$$

où G' est le gain du diviseur de tension (compris entre 0 et 1) et ω_R est la pulsation de coupure du circuit RC du rotateur qui vaut $\omega_R = 1/RC$.



La difficulté principale de ce montage électronique provient de la fréquence à laquelle nous travaillons ($\frac{\Omega_0}{2\pi} \simeq 74 \text{ kHz}$). A cette fréquence, il est important de choisir des potentiomètres de faible résistance totale car, pour une trop forte résistance totale, les capacités parasites entre les bornes produisent des effets de filtrage (déphasage et atténuation) incontrôlés.

Les caractéristiques suivantes ont été mesurées pour la boîte de déphasage :

- Plage de réglage du gain : 0 - 100%

- Plage de réglage de la phase : $12^\circ - 163^\circ$
- Variation maximale de l'amplitude du signal pour un réglage de phase quelconque à gain fixé : $\pm 1\%$
- Variation maximale de la phase du signal pour un réglage de gain entre 20 % et 100 % à réglage de phase fixé : $\pm 0,5^\circ$

Le rotateur de phase permet bien de modifier indépendamment le déphasage et le gain de la rétro-action.

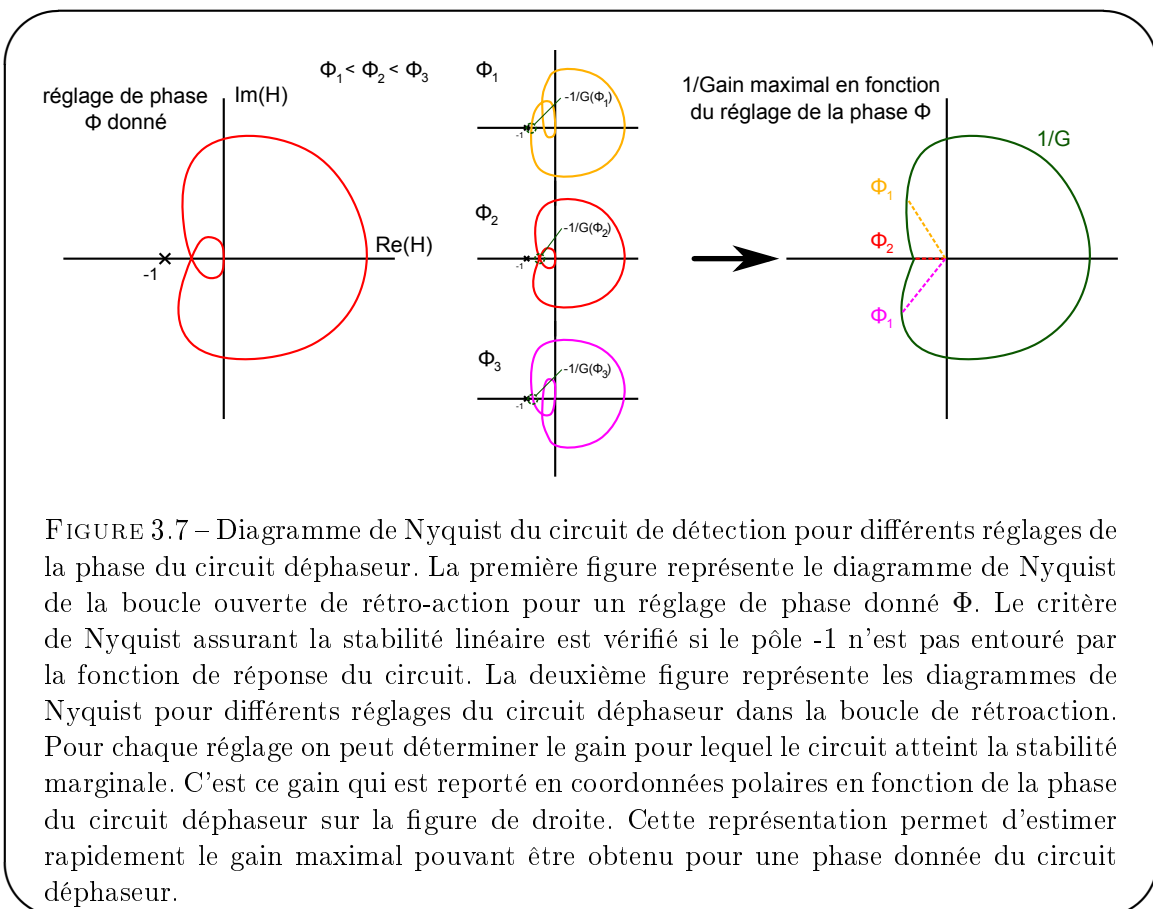
3.1.4.5 Régime de fonctionnement

En modifiant le réglage de la boucle de rétro-action via le gain et la phase de la boîte de déphasage, on recherche :

- la stabilité du circuit de détection
- le contrôle précis de l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection.

Stabilité de Nyquist du circuit de détection

Le critère de Nyquist permet de déterminer graphiquement la stabilité du circuit avec sa rétro-action : Pour cela on réalise la représentation paramétrique ($X = \text{Re } H(\omega)$, $Y = \text{Im } H(\omega)$) de la fonction de réponse de la boucle de rétro-action ouverte en fonction de la pulsation ω . Le circuit en boucle fermée est stable si et seulement si le pôle $(-1, 0)$ n'est pas entouré par la courbe précédemment représentée. La figure 3.7 schématise un cas de rétro-action stable.



Pour régler précisément la contre-réaction nous disposons d'un circuit déphaseur. Ce circuit

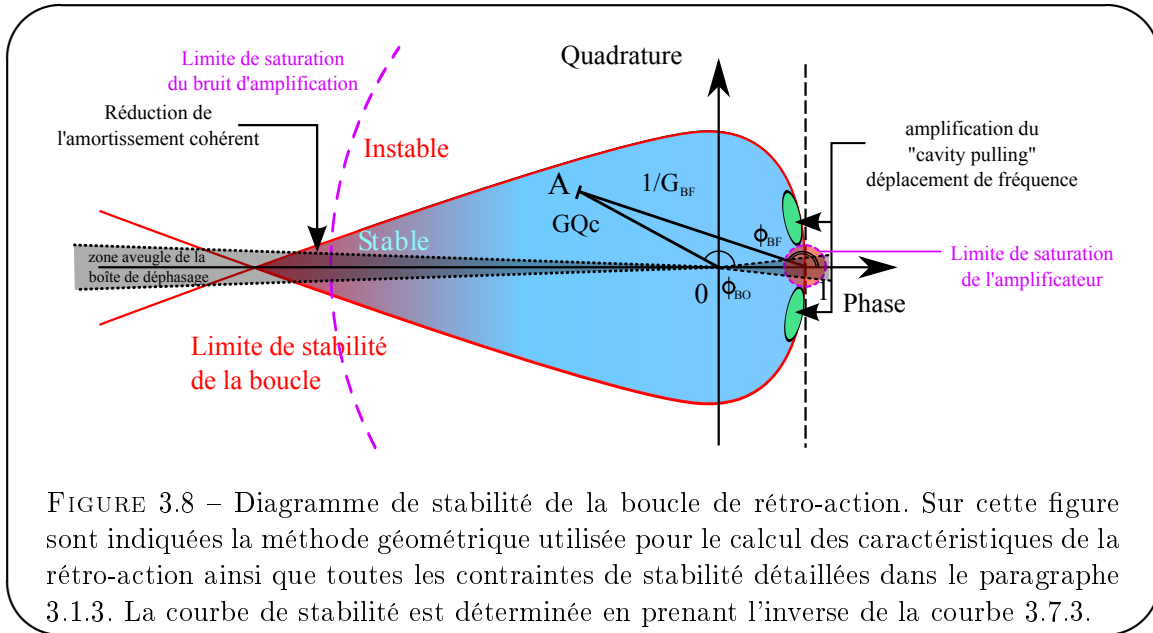
réalise un déphasage en fonction de la pulsation, il ne produit donc pas une simple rotation de la courbe de réponse de la rétro-action en boucle ouverte, mais la modifie dans son ensemble. La deuxième partie de la figure 3.7 représente la courbe de réponse de la rétro-action pour différents réglages du circuit déphaseur.

Il est enfin possible de synthétiser l'information obtenue grâce au diagrammes de Nyquist en représentant l'inverse du gain maximal pouvant être obtenu à un réglage donné du circuit déphaseur en fonction du déphasage de celui-ci (troisième partie de la figure).

Contrôle du couplage effectif entre l'échantillon et le circuit de détection

Comme nous l'avons vu en section 3.1.1 pour un un circuit de détection passif à résonance, $\underline{\kappa}_{BO}$ est une quantité imaginaire à laquelle est associée un effet d'amortissement cohérent pur. L'utilisation de la rétro-action permet de modifier ce coefficient de couplage $\underline{\kappa}$ en jouant sur les caractéristiques \underline{Gc} décrivant la boucle de rétro-action.

Nous pouvons donner une interprétation géométrique du résultat (3.23) comme indiqué par le diagramme de la figure 3.8 qui regroupe une synthèse de l'ensemble des caractéristiques de la rétro-action.



En effet, en posant

$$\underline{G}_{BF} = \frac{1}{1 + j\underline{GQc}} \quad (3.28)$$

on a :

$$\underline{\kappa}_{BF} = \underline{G}_{BF} \underline{\kappa}_{BO} \quad (3.29)$$

On obtient géométriquement le gain complexe de la rétro-action \underline{G}_{BF} sur ce diagramme en construisant d'abord le segment $[OA]$ dans le plan complexe, dont la longueur vaut $\|\underline{GQc}\|$ et pour lequel l'angle $\phi_{BO} = \widehat{xOA} = \arg(j\underline{GQc})$. Le gain G_{BF} est alors égal à l'inverse de la norme du segment $[A1]$ (où 1 désigne le point de coordonnées (1,0)) et la phase de \underline{G}_{BF} est $\phi_{BF} = \widehat{x1A} = \arg(G_{BF})$. Un exemple de construction a été représenté sur la figure.

Cette représentation met en lumière les différents types de réglages possibles :

- Pour les réglages tels que A est loin du point 1, le gain \underline{G}_{BF} est petit devant 1 et le circuit de détection est dans un régime de fonctionnement dans lequel l'effet du couplage avec l'échantillon est affaibli.
- En revanche, pour les réglages tels que A est proche du point 1, le gain \underline{G}_{BF} est grand devant un et l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection est exacerbé.
- On peut aussi voir que si le point A est sur l'axe des abscisses ($\phi_{BF} = 0$, modulo π), le gain du circuit en boucle fermée est réel. Le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection est donc proportionnel au couplage en boucle ouverte, ce qui produit un effet d'amortissement cohérent pur.
- Il est possible (et nous utiliserons cette possibilité dans la section 3.3) de régler la rétro-action de manière à ce que le point A se retrouve proche de la droite $x = 1$. Le gain \underline{G}_{BF} est alors presque imaginaire pur, et le couplage avec le circuit de détection produit principalement un déplacement de fréquence de précession (déplacement de cavité).

La frontière entre le régime stable et instable est la ligne de stabilité marginale. Celle-ci a été schématisée en rouge sur ce diagramme, elle peut être déterminée expérimentalement, ou par le calcul en partant du diagramme de Nyquist. Expérimentalement, il suffit de vérifier si la détection RMN est stable pour différents réglages de la boucle de rétro-action. Par le calcul, il faut vérifier que, pour les fréquences auxquelles le gain $j\underline{G}Q\underline{c}$ de la boucle de rétro-action est réel, celui-ci est strictement inférieur à 1.

Les lignes pointillées violettes représentent les limites au delà desquelles la réponse de la chaîne de rétro-action n'est plus linéaire. Les deux frontières se situent

- à fort gain (à gauche) ; le bruit du préamplificateur sature la chaîne d'amplification.
- à proximité du pôle 1 (petit cercle) ; un décalage de la tension de référence par rapport à 0 V dans la boucle de rétro-action est fortement amplifié (divergence au pôle) et amène le circuit de détection à saturation.

Nous avons pu observer que des parasites et des bruits particulièrement intenses apparaissent lorsque le point de réglage choisi est proche du pôle 1 et peuvent effectivement amener le circuit de détection à saturation.

Enfin, la zone grisée est une région qui ne peut être atteinte par le réglage de la boîte de déphasage à cause du choix du schéma électronique et des valeurs des composants.⁷⁶

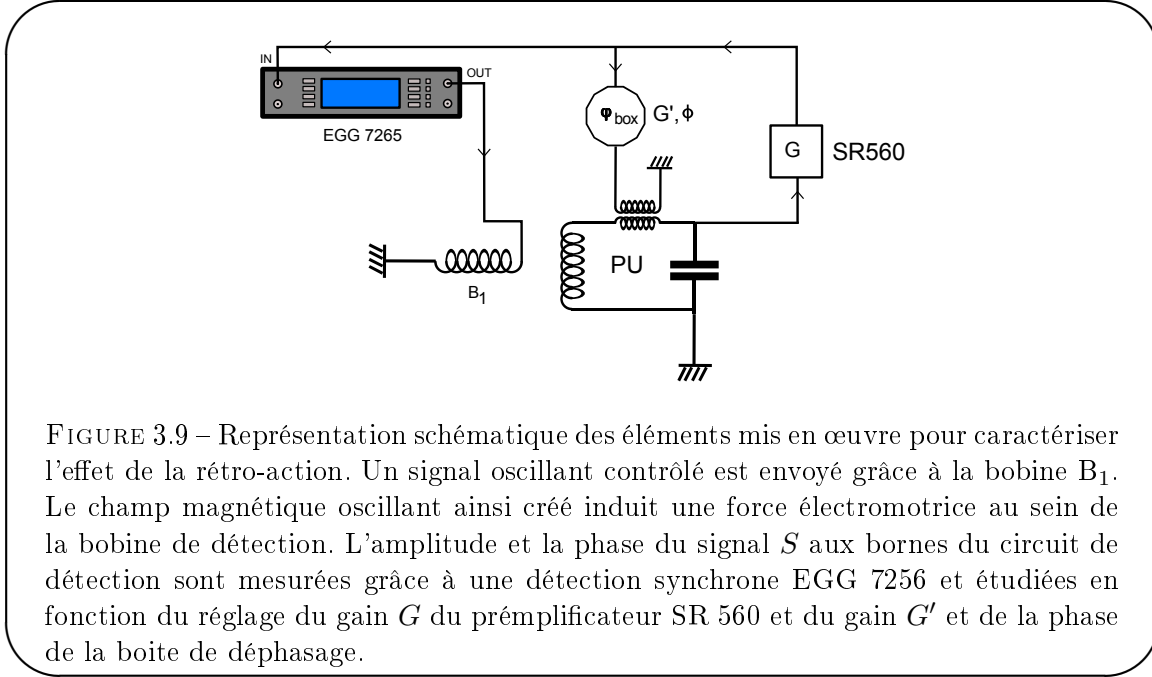
3.2 Amortissement cohérent

Dans le chapitre 1, nous avons vu que le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection (sans dispositif de rétro-action) modifie la dynamique de l'aimantation. Dans cette partie, nous caractérisons la réponse du circuit de détection modifié à une excitation connue. Puis nous montrons que le taux de relaxation du signal dû à l'amortissement cohérent pour des expériences à petit angle de basculement peut effectivement être modifié en contrôlant la rétro-action agissant sur le circuit de détection (une expérience a déjà été présentée en section 3.1.2.4 figure 3.3). Ces expériences d'amortissement cohérent sont la caractérisation expérimentale de l'efficacité de notre modification du circuit de détection RMN.

⁷⁶. Il est possible de modifier la boîte de déphasage pour pouvoir explorer l'ensemble des phases, mais cette nouvelle liberté est gagnée au prix d'une modification de la réponse fréquentielle de la boîte de déphasage et d'une réduction de l'étendue de la zone de fonctionnement stable du circuit.

3.2.1 Mesures sans aimantation pour la caractérisation de la rétro-action

Nous avons utilisé le couplage résiduel entre la bobine B_1 et la bobine de détection pour caractériser le circuit de rétro-action (voir le schéma 3.9).



En effet, la bobine B_1 et la bobine de détection n'étant pas tout à fait orthogonales, un courant rf envoyée dans les bobines B_1 produit une force électromotrice au sein de la bobine de détection (voir notamment le chapitre 2). En utilisant les relations (3.24) et (3.28) on montre que la tension aux bornes de la bobine de détection est donné par l'expression

$$\underline{S}_{BF} = -jQ\underline{G}_{BF}e \quad (3.30)$$

Tandis que dans le cas du circuit de détection sans dispositif de rétro-action, l'expression de la tension aux bornes de la bobine de détection est

$$\underline{S}_{BO} = -jQe \quad (3.31)$$

Le rapport des amplitudes de signal mesurées sans (\underline{S}_{BO}) et avec rétro-action (\underline{S}_{BF}) est donc

$$\left| \frac{\underline{S}_{BO}}{\underline{S}_{BF}} \right| = \left| \frac{1}{\underline{G}_{BF}} \right| = |1 + j\underline{G}Q\underline{c}| = \sqrt{(1 - |\underline{G}Q\underline{c}| \cos \phi_{BO})^2 + (|\underline{G}Q\underline{c}| \sin \phi_{BO})^2} \quad (3.32)$$

où ϕ_{BO} est le déphasage de la boucle de rétro-action à la fréquence de travail.

Les parties réelles et imaginaires de ce rapport sont

$$\begin{cases} \operatorname{Re}(\underline{S}_{BO}/\underline{S}_{BF}) &= 1 - |\underline{G}Q\underline{c}| \cos \phi_{BO} \\ \operatorname{Im}(\underline{S}_{BO}/\underline{S}_{BF}) &= |\underline{G}Q\underline{c}| \sin \phi_{BO} \end{cases} \quad (3.33)$$

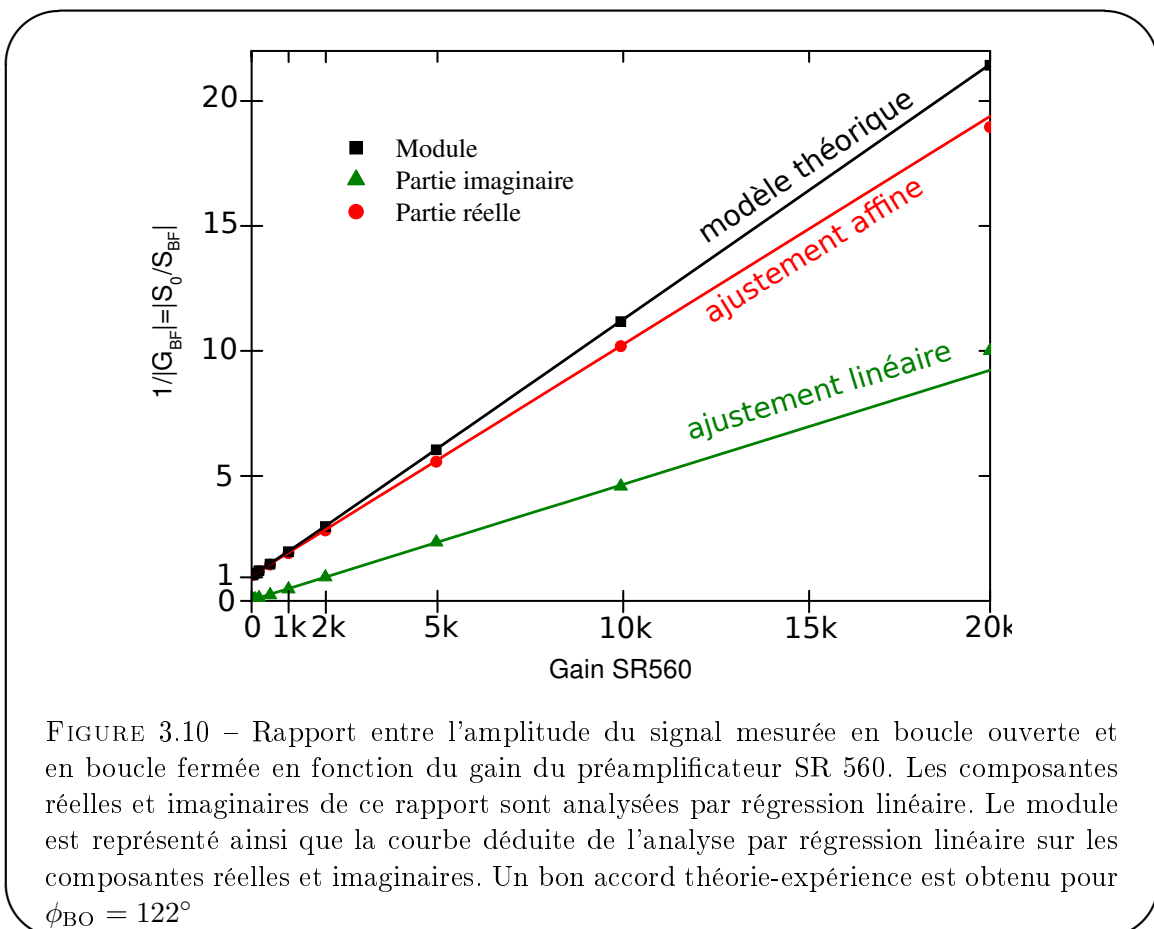
D'après les équations (3.2) et (3.3), le champ rf excitateur créé par la bobine de détection et produisant l'amortissement cohérent est $\beta\underline{G}_{BF}e/2Z$. Cette quantité est proportionnelle à $\underline{S}_{BF}/\underline{S}_{BO}$, pour atténuer l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection, on

s'efforce donc de régler les réglages du préamplificateur et de la boîte de déphasage de manière à minimiser ce rapport (voir l'équation (3.32))

En théorie, on souhaite régler la phase ϕ_{BO} de la boucle de rétro-action, dont l'expression est donnée dans la partie 3.1.4.5 à 180° . Dans ce cas idéal, $|\frac{S_{B0}}{S_{BF}}|$ est alors une fonction affine du gain de la boucle de rétro-action.

En pratique, il n'est pas toujours possible d'atteindre cette phase de 180° (en particulier dans notre cas où un compromis a dû être choisi pour ne pas sacrifier la stabilité marginale du circuit). Cependant les composantes réelles et imaginaires du rapport $\frac{S_{B0}}{S_{BF}}$ sont données par l'équation (3.33) et demeurent des fonctions affines du gain.

La figure 3.10 représente les résultats de la caractérisation de la rétro-action. La régression linéaire sur les parties réelles et imaginaires du signal fournissent un résultat dont la précision relative est de 10^{-3} , le plus mauvais coefficient R des deux régressions étant 0,99992. Pour le réglage considéré de la phase de réinjection de la rétro-action, la phase qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux est $\phi_{BO} = 122^\circ$. On constate cependant un écart entre la théorie et l'expérience au gain $20 \cdot 10^3$, dû au fait que le déphasage introduit par le préamplificateur SR560 dépend légèrement du gain sélectionné. Cependant, étant donné que la perturbation introduite par ce déphasage parasite est très faible, on peut considérer que notre modèle simple à deux paramètres du comportement du circuit de détection est bien adapté à nos besoins quotidiens.



3.2.2 Mesures d'amortissement cohérent de la précession

Une série d'expériences dédiées a été entreprise pour mesurer à quel point l'amortissement cohérent peut effectivement être modifié en utilisant la boucle en contre-réaction. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures dans du gaz d' ^3He hyperpolarisé à 4,2 K. A cette température, le rétrécissement par le mouvement est suffisamment important pour que l'on puisse observer directement l'effet d'amortissement cohérent, qui se manifeste par une modification du taux d'amortissement des signaux. Ces expériences sont réalisées pour une aimantation faible afin que la contribution de l'interaction dipolaire soit négligeable.

D'après l'équation (1.36), on a un taux de relaxation exponentiel supplémentaire égal à

$$\frac{1}{T_r} = \text{Im } \underline{\kappa} M_z \quad (3.34)$$

Pour un petit angle de basculement θ et un circuit de détection passif, en utilisant l'équation (3.12), on trouve :

$$\frac{1}{T_r} = \frac{\gamma \Omega_0 \beta^2}{2Z} M_0 \quad (3.35)$$

L'amplitude initiale du signal permet de connaître l'aimantation totale, en effet d'après (3.4) :

$$|e| = \Omega_0 \beta |M_+| \quad (3.36)$$

Or si l'angle de basculement θ est petit, le rapport M_z/M_+ vaut $1/\sin \theta$, on a donc

$$M_0 = \frac{|e|}{\Omega_0 \beta \sin \theta} \quad (3.37)$$

ce qui donne le taux d'amortissement cohérent en fonction des paramètres expérimentaux :

$$\frac{1}{T_r} = \frac{\gamma \beta}{2Z \sin \theta} |e| \quad (3.38)$$

Dans nos expériences la fréquence de travail est $\Omega_0/2\pi = 74,0$ kHz, le facteur de qualité du circuit de détection passif est $Q = 13,89 \pm 0,01$, le facteur de couplage entre l'aimantation et le circuit électronique est $\beta = 4,74 \cdot 10^{-3}$ T/A (mesure expérimentale), et l'impédance du circuit de détection à la fréquence de travail est $Z = 185,5 \pm 0,1 \Omega$. On réalise les expériences pour un angle de basculement θ de $8,8^\circ$. Pour ces paramètres, en appliquant la formule (3.38), on prédit une dépendance du taux d'amortissement cohérent en fonction du signal mesuré de

$$\frac{1}{T_r} = 17615 (s^{-1} \cdot V^{-1}) e_{PU}(V) \quad (3.39)$$

Nous avons réalisé une série d'expériences pour déterminer si l'utilisation d'une rétro-action permet de bien réduire l'effet de l'amortissement cohérent. Lorsqu'une rétro-action est utilisée, la tension e_{PU} aux bornes du circuit de détection est réduite par rapport à celle qui serait détectée sans rétro-action. La relation (3.38) reste valide, le courant dans les bobines pick up et donc la tension e_{PU} étant réduits pour une même aimantation totale, le taux d'amortissement cohérent $\frac{1}{T_r}$ est réduit. La figure 3.11 représente les taux d'amortissement transversaux mesurés pour différents gains du circuit de rétro-action en fonction de la tension mesurée aux bornes du circuit de détection.

Les inversions de l'aimantation permettent d'explorer le régime d'amortissement cohérent et le régime maser. L'amplitude initiale du signal RMN est proportionnelle à la composante

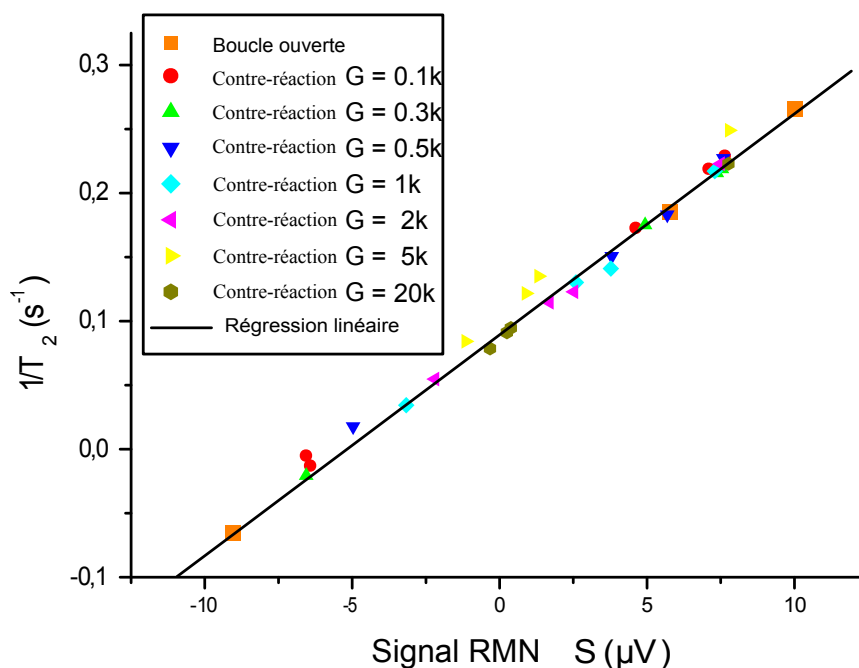


FIGURE 3.11 – Taux de relaxation transverse en fonction de l’amplitude initiale du signal FID pour différents taux de couplage entre l’échantillon et le circuit de détection. Les points expérimentaux sont obtenus pour différents réglages du gain de rétro-action (le gain G du préamplificateur SR560 est indiqué) dans une configuration de réduction de l’amortissement cohérent (rétro-action négative). Pour chaque expérience dans de ^3He gazeux hyperpolarisé à 4,2 K, on réalise cinq acquisitions après un petit angle de $8,8^\circ$: la première sans rétro-action pour la calibration (le nuage de points vers $7\mu V$), les trois suivantes avec le circuit de rétro-action à partir de la direction stable de l’aimantation ($M_z > 0$), puis après une impulsion $\pi + \epsilon$ ($M_z < 0$) et enfin après une nouvelle impulsion $\pi + \epsilon$ ($M_z > 0$). Cette inversion de l’aimantation permet d’explorer le régime d’amortissement cohérent et le régime “maser” ($M_z < 0$ taux de relaxation négatif qui se manifeste expérimentalement par une croissance exponentielle du signal RMN dans les premiers instants). L’aimantation est progressivement détruite au cours de ces expériences, ce qui permet de sonder des couplages de plus en plus faibles.

longitudinale M_z , et, sur la figure 3.11, les mesures effectuées dans le sens initial correspondant aux valeurs négatives de S sont reportées avec un signe négatif. Pour les mesures dans la direction $M_z < 0$ et dont l’amplitude du signal était suffisamment importante, nous avons observé une croissance exponentielle du FID dans les premiers instants caractéristique de l’effet maser. La mesure reportée est alors réalisée par ajustement linéaire sur les premiers instants de l’évolution du signal. Ce taux de croissance est représenté par un taux d’amortissement négatif sur la figure. L’aimantation est détruite au cours de ces expériences ce qui permet de sonder des couplages de plus en plus faibles qui sont données par la même relation (3.38). Les taux de relaxation ainsi que les amplitudes des signaux RMN sont obtenus par régression non-linéaire sur l’évolution du carré du module du signal en fonction du temps⁷⁷. Les incertitudes sur les

77. Article sur cette méthode d’analyse en cours de rédaction.

paramètres de régression sont inférieures au pourcent et n'apparaissent pas sur la figure.

On remarquera que le taux d'amortissement de la mesure de référence pour le gain de rétro-action $G = 300$ est significativement supérieure ($0,25 \text{ s}^{-1}$ au lieu de $0,22 \text{ s}^{-1}$ pour les autres mesures de référence). Les mesures correspondantes en boucle fermée sont décalées par rapport au résultat de la régression linéaire de la même quantité ($0,03 \text{ s}^{-1}$). Nous pensons que cet écart est dû à une dégradation de l'inhomogénéité du champ statique durant cette mesure et donc à un raccourcissement du temps de relaxation transversale effectif dû à l'inhomogénéité du champ magnétique.

On observe que le taux de relaxation transversale $1/T_2^*$ est bien linéaire en fonction de l'amplitude du signal mesurée. Une régression linéaire sur l'ensemble des mesures⁷⁸ fournit une pente et de $17\,260 \pm 330 \text{ s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ compatible avec la prédiction théorique. Ces mesures expérimentales confirment quantitativement les valeurs théoriques d'amortissement cohérent attendues à partir du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection. Enfin, précisons que le rapport signal à bruit observé lors de ces expériences n'était pas dégradé par l'utilisation de la rétro-action et ce quelque soit le gain (cf §3.1.2.4).

3.2.2.1 Réglage du régime de fonctionnement

Actuellement, avec la console RMN TecMag et le préamplificateur SR560 avec un filtre d'entrée passe-bande 30-100 kHz on peut utiliser la rétro-action sur la sortie 50Ω avec le gain $G=20 \cdot 10^3$ en choisissant les paramètres suivants pour la boîte de déphasage :

| G | G' | ϕ | atténuation |
|-----------------|------|--------|-------------|
| $20 \cdot 10^3$ | 4,82 | 10,00 | 0,0717 |

Pour effectuer ce réglage, nous avons préalablement choisi un gain G suffisant pour que le signal de sortie soit de l'ordre du volt une fois la boucle de rétro-action fermée. Le signal RMN est simulé en utilisant celui obtenu à partir du synthétiseur de la détection synchrone EGG 7265 selon le schéma 3.9. Nous avons ensuite ajusté le gain G' et le déphasage ϕ de la boîte de déphasage comme suit : En partant d'un gain G' nul, nous avons augmenté le gain G' tout en corrigeant la phase de manière à minimiser le signal mesuré par détection synchrone et ce jusqu'à parvenir au régime instable. Puis nous nous sommes placés en deçà de ce point de fonctionnement, juste à la limite de stabilité.

Pour connaître la réduction d'amortissement cohérent effectivement réalisée, il suffit de calculer le rapport entre l'amplitude du signal en phase avec la signal incident pour le circuit de détection en boucle fermée et celle mesurée pour le circuit de détection en boucle ouverte.

ATTENTION : Un changement de gain G sur le SR560 change la phase totale du signal et peut déstabiliser la rétro-action. De même, si le gain est trop important, le circuit de détection devient instable (cf §3.1.3).

3.3 Déplacement de cavité

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, il est possible que le couplage entre l'échantillon et la bobine de détection donne lieu à un effet de déplacement de fréquence de la RMN (déplacement de cavité), associé à la partie réelle du coefficient de couplage κ (équation (1.37)). Rappelons que pour une antenne passive, κ est imaginaire pur à résonance et il n'y a donc pas de déplacement de fréquence.

Imaginons que, pour notre circuit de détection passif, nous soyons capables de rendre κ réel. Dans les conditions expérimentales habituelles pour ^3He à 4,2 K et 1 Torr, le déplacement

⁷⁸. L'incertitude de la régression linéaire reportée ici doit être considérée avec précaution étant donné la dispersion des mesures de référence.

de fréquence attendu en boucle ouverte serait de l'ordre de 0,04 Hz, une quantité indétectable en pratique à cause des fluctuations résiduelles de la fréquence de Larmor ($\pm 0,5$ Hz) dues aux fluctuations du champ extérieur. Pour effectuer une étude quantitative du déplacement de fréquence introduit par le couplage avec le circuit de détection, nous avons utilisé la boucle de rétro-action implantée.

3.3.1 Procédure expérimentale de mise en évidence du déplacement de cavité

Afin d'être dans une configuration propice à l'observation du déplacement de cavité, nous choisissons un réglage de rétro-action positif qui exacerbe l'effet du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection et un réglage de la boîte de déphasage qui favorise le déplacement de cavité par rapport à l'amortissement cohérent. L'équation (3.33) indique qu'à gain G et fonction de transfert \underline{c} données, l'importance relative de la modification de fréquence et du taux d'amortissement dépend de la phase ϕ_{BO} choisie. Les zones correspondantes du réglage de la boîte de déphasage sont représentées sur le schéma 3.8.

Expérimentalement, nous avons utilisé la configuration suivante pour la boucle de rétro-action :

| G | G' | ϕ | Gain constaté |
|-----------------|------|--------|---------------|
| $-2 \cdot 10^3$ | 2,44 | 7,04 | ~ 17 |

Dans ces conditions, le circuit est proche de l'instabilité et un bruit important apparaît. Par ailleurs, le signal est amplifié d'un facteur 17 lorsque la rétro-action positive est utilisée, ce qui peut amener le circuit de détection à saturation. Pour mieux observer une variation de la fréquence de précession, nous avons alors mis en place un système de commutation périodique par un circuit relais des réglages de la boucle de rétro-action entre le réglage du circuit de détection en boucle ouverte et le réglage du circuit de détection en boucle fermée exacerbant l'effet de déplacement de cavité. Cette commutation est effectuée pendant toute l'acquisition du signal de précession libre induit par un basculement d'angle $8,8^\circ$.

3.3.2 Analyse des résultats expérimentaux

La figure 3.12 (a) représente l'amplitude du signal lors de l'acquisition pour une expérience réalisée avec de l' ^3He hyperpolarisé à 4,2 K et 1 Torr. Le relais est commuté toutes les 170 ms et la constante de temps de l'acquisition choisie est de $327 \mu\text{s}$. (Il s'agit de la constante de temps du filtre passe-bas numérique de la TecMag, elle est liée à taux d'échantillonnage du signal numérisé.)

Les signaux en phase et quadrature sont enregistrés. Les sauts de l'amplitude sont dus à la différence entre le gain du circuit de détection en boucle ouverte et en boucle fermée. La phase varie linéairement avec le temps avec une pente qui correspond à la différence entre la fréquence de précession et celle de référence fournie par le spectromètre. Les signaux sont analysés comme suit :

1. L'incrément de phase entre deux instants successifs est calculé. Ces incréments de phase sont sommés pour obtenir l'évolution de la phase du signal.⁷⁹
2. Le désaccord Δ entre la fréquence de précession et la fréquence du spectromètre est mesuré par régression linéaire et corrigé en ajoutant la quantité $-\Delta t$ à la phase.
3. Lorsque le rapport signal à bruit est insuffisant, la phase calculée peut subir des variations importantes. Un programme repère les sauts de phase importants (à l'exception de

⁷⁹. Il est aussi possible de calculer la phase Φ modulo π à partir du signal en phase S_x et en quadrature S_y grâce à la relation $\Phi = \arccos S_y/S_x$ mais cette technique produit des sauts de phase d'angle π dus à la détermination équivoque de celle ci.

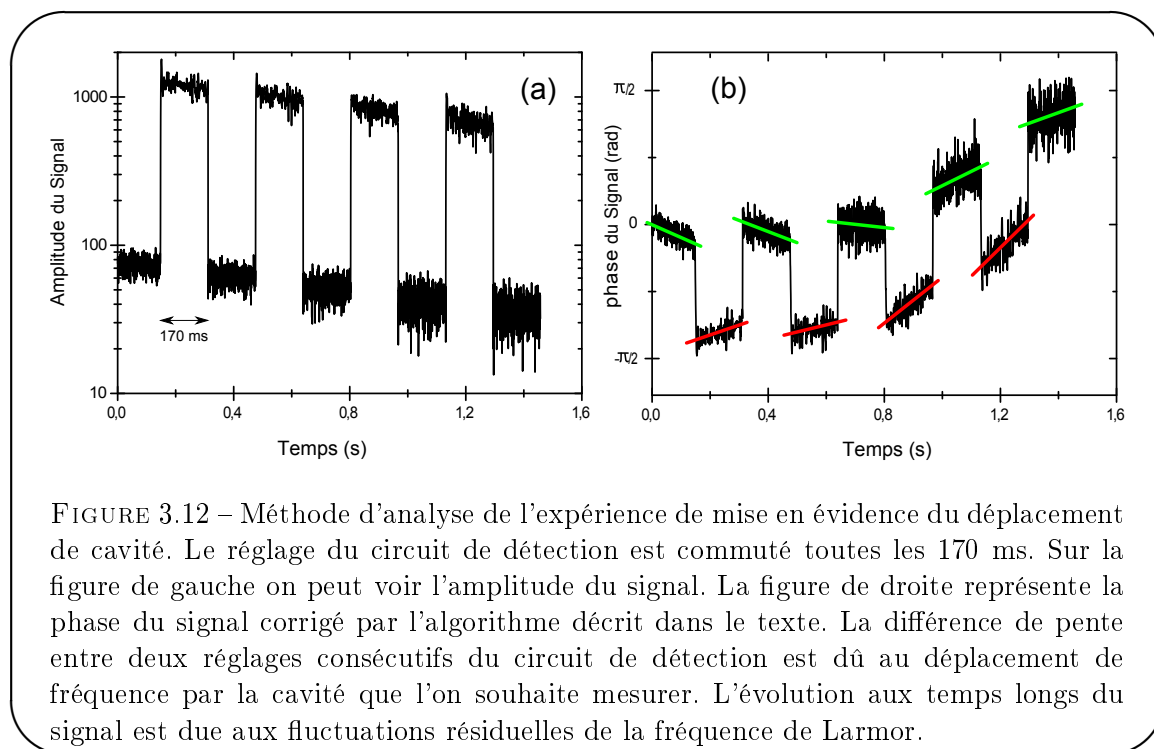


FIGURE 3.12 – Méthode d'analyse de l'expérience de mise en évidence du déplacement de cavité. Le réglage du circuit de détection est commuté toutes les 170 ms. Sur la figure de gauche on peut voir l'amplitude du signal. La figure de droite représente la phase du signal corrigé par l'algorithme décrit dans le texte. La différence de pente entre deux réglages consécutifs du circuit de détection est dû au déplacement de fréquence par la cavité que l'on souhaite mesurer. L'évolution aux temps longs du signal est due aux fluctuations résiduelles de la fréquence de Larmor.

ceux dus aux commutations du relais) et les points expérimentaux correspondants sont supprimés dans la série de donnée.

4. La phase est à nouveau calculée suivant la méthode utilisée dans l'étape 1 à partir de ces données corrigées, et l'étape 2 est répétée pour d'obtenir le désaccord Δ .

La phase extraite et traitée par l'algorithme décrit ci-dessus (un programme en C a été écrit pour réaliser automatiquement cette opération) est présentée sur la figure 3.12 (b). On peut observer de brusques ruptures de pente lors des commutations, qui correspondent à une fréquence de précession différente pour les deux réglages du circuit de rétro-action. Une simple mesure de la différence de la dérive de phase dans les deux régimes permet d'avoir accès au déplacement de fréquence dû au couplage entre l'échantillon et le circuit de détection. Malheureusement les fluctuations du champ statique (voir le chapitre 2) modifient la fréquence instantanée de Larmor et induisent une variation de la vitesse de dérive instantanée de la phase (nettement visible sur la figure 3.12 (b)). Afin de supprimer ces fluctuations, nous réalisons une moyenne sur les brisures de pentes. La différence de fréquence mesurée de cette manière correspond à l'écart de fréquence de la précession correspondant à l'effet du déplacement de cavité.

La figure 3.13 présente un bilan de plusieurs expériences consécutives réalisées avec de 1^3He hyperpolarisé gazeux à 4,2 K et 1 Torr.

Chaque point expérimental représente le déplacement de fréquence moyen mesuré pour une acquisition analysée comme illustré sur la figure 3.12. Les déplacements de fréquence étant du même ordre de grandeur que la fluctuation de Larmor, il est indispensable d'avoir recours à une moyenne statistique. Entre chaque acquisition, une impulsion π a été envoyée pour inverser l'aimantation et la placer dans le sens instable. Nous avons découvert a posteriori que ces impulsions π n'avaient pas eu l'effet escompté. En effet, entre l'instant de l'impulsion π et le petit angle de basculement précédant la mesure, l'aimantation moyenne revient selon l'axe

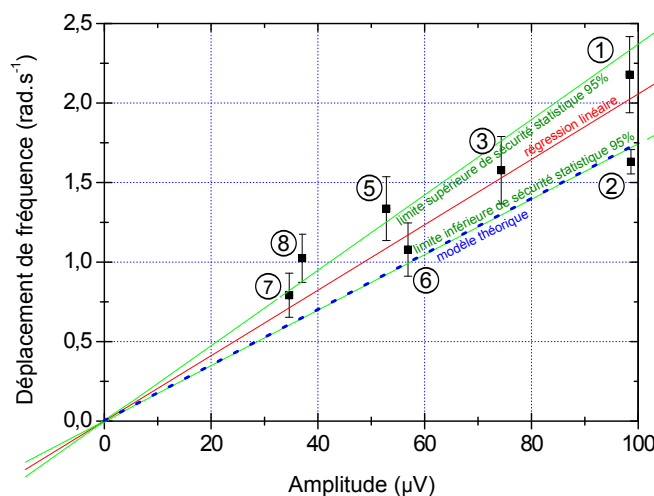


FIGURE 3.13 – Déplacement de la fréquence de précession dû au réglage du circuit de détection. Les différents points (chiffres encadrés) représentent les déplacements de fréquence mesurés dans une série de 3 expériences consécutives. Le point ① correspond aux données présentées sur la figure 3.12. Le point ④ n'est pas reporté car les fluctuations du champ étaient très importantes et conduisaient à un résultat trop imprécis ($-0,5 \pm 3 \text{ rad.s}^{-1}$).

stable car le circuit de rétro-action en configuration de réaction positive exacerbe non seulement l'effet du déplacement de cavité mais aussi l'effet de l'amortissement cohérent. Le coefficient de couplage $\underline{\kappa}$ n'est pas tout à fait un réel pur et induit un effet maser dans la direction instable ($M_z < 0$). Nous n'avons pas pu réaliser d'expérience avec un déplacement de cavité mesurable dans le sens instable à cause de cet effet. Le rapport déplacement de fréquence par rapport à l'amplitude du signal est obtenu par régression linéaire et est de $0,020 \pm 0,001 \text{ rad.s}^{-1}/\mu\text{V}$. La valeur attendue est de $0,018 \text{ rad.s}^{-1}/\mu\text{V}$ pour les paramètres de rétro-action choisis. Etant donné les conditions expérimentales délicates (le circuit de détection proche du régime instable et un bruit important) l'accord théorie expérience est satisfaisant.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons exposé l'implémentation expérimentale et la caractérisation d'un dispositif de rétro-action sur le circuit de détection destiné à réduire l'amortissement cohérent selon la technique mise au point à l'Université Libre de Bruxelles.

Avant la mise en place de ce dispositif de rétro-action, l'amortissement cohérent était réduit en atténuant le facteur de surtension du circuit de détection résonnant. Cette technique a le désavantage de réduire l'amplitude du signal proportionnellement à l'atténuation de l'amortissement cohérent ce qui dégrade le rapport signal à bruit des mesures.

L'intérêt du dispositif de rétro-action mis en œuvre réside dans la possibilité d'atténuer l'amortissement cohérent sans modifier le rapport signal à bruit des mesures. Ce progrès est déterminant pour l'étude quantitative de l'évolution de l'aimantation sous l'effet des champs dipolaires lointains seuls. Il permet aussi d'effectuer dans les meilleures conditions l'étude de l'évolution sous l'influence conjuguée des champs dipolaires et de la réaction du circuit de détection, non

triviale car il s'agit de deux effets non linéaires faisant intervenir de manière différente l'aimantation (locale pour le champ dipolaire distant, moyenne pour l'amortissement cohérent).

Chapitre 4

Précession à grand angle : Instabilité, renversement temporel et stabilisation dynamique

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | Précession libre de l'aimantation transversale | 125 |
| 4.1.1 | Effet de l'inhomogénéité du champ statique sur la précession libre de l'aimantation | 125 |
| 4.1.2 | Effet du couplage échantillon/circuit de détection sur la précession de l'aimantation | 125 |
| 4.1.3 | Effets du champ dipolaire distant sur la précession de l'aimantation | 126 |
| 4.1.4 | Dynamique instable de l'évolution dipolaire | 127 |
| 4.1.5 | L'analyse des signaux expérimentaux | 128 |
| 4.1.6 | Réduction des effets du couplage échantillon/circuit de détection et de l'inhomogénéité du champ statique | 130 |
| 4.1.7 | Influence de la carte d'aimantation initiale sur le taux de croissance du défaut de signal | 132 |
| 4.2 | Sandwich magique | 134 |
| 4.2.1 | Intérêt d'une séquence d'écho dipolaire pour l'étude de la dynamique dipolaire | 134 |
| 4.2.2 | Présentation du sandwich magique | 134 |
| 4.2.3 | Un sandwich magique robuste vis à vis d'un désaccord de la rf | 137 |
| 4.2.4 | Observation du renversement temporel | 139 |
| 4.2.5 | L'écho dipolaire en fonction de l'intensité de l'interaction dipolaire | 139 |
| 4.2.6 | Les limites du sandwich magique | 141 |
| 4.3 | Sandwich magique répété | 142 |
| 4.3.1 | Symétrie du sandwich magique répété | 143 |
| 4.3.2 | La dynamique de l'aimantation pendant un RMS | 144 |
| 4.3.3 | Simulations numériques du RMS : stabilité numérique et plateau | 146 |
| 4.3.4 | Etude de la chute lente du plateau RMS | 149 |
| 4.3.5 | Une autre séquence multi-écho dipolaire : l'écho solide répété | 152 |
| 4.3.6 | Mesure du coefficient de diffusion de spin en présence d'instabilité dipolaire | 153 |

Introduction du chapitre 4

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats expérimentaux obtenus dans le régime où les interactions dipolaires à longue distance dominent l'évolution.

Dans la première partie, nous nous intéressons à la précession de l'aimantation transversale libre après un grand angle de basculement. Nous y rappelons les observations expérimentales de N. Piégay sur l'instabilité de l'évolution dipolaire [45] ainsi que les prédictions quantitatives du modèle de J. Jeener et des simulations de F. Marion [2]. Il est difficile d'obtenir une mesure fiable du taux de croissance du défaut de signal observé sous l'effet de l'instabilité dipolaire lorsque l'inhomogénéité du champ statique et le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection perturbent l'évolution de l'aimantation. C'est pourquoi nous proposons des solutions pour atténuer les effets de ces deux contributions. Nous montrons par simulations numériques que le taux de croissance du défaut de signal observé en milieu fini après un basculement d'angle $\pi/2$ dépend de la distribution d'aimantation initiale et nous proposons une expérience pour le vérifier.

Dans la deuxième partie, nous présentons une séquence issue de la RMN du solide : le sandwich magique. Cette séquence réalise un renversement effectif de l'interaction dipolaire durant son application produisant la formation d'un écho du signal initial. Nous avons appliqué cette séquence pour la première fois dans un liquide et observé expérimentalement un écho. Cet outil devrait permettre de fournir des informations quantitatives sur l'évolution libre complexe de l'aimantation sous l'effet de l'interaction dipolaire distante. Mais l'écho de sandwich magique est imparfait et nous étudions la dépendance de son imperfection en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Dans la troisième partie nous présentons une séquence multi-écho basée sur l'utilisation répétée du sandwich magique. Les résultats expérimentaux obtenus sont surprenants à plus d'un titre. Ils révèlent que ces séquences multi-écho ont la capacité de figer effectivement le développement des instabilités dipolaires. Cette propriété conduit à une application intéressante : la mesure du coefficient de diffusion de spin dans des solutions hyperpolarisées concentrées malgré la nature instable de l'évolution libre.

4.1 Précession libre de l'aimantation transversale

Dans cette première partie, nous nous intéressons à l'évolution libre de l'aimantation après un grand angle de basculement pour un échantillon liquide fortement aimanté.

Nous commençons par le rappel des résultats connus sur l'évolution de l'aimantation en présence d'une inhomogénéité du champ statique ou sous l'effet de l'amortissement cohérent. Puis nous rappelons les résultats expérimentaux et théoriques connus (survolés au chapitre 1) sur l'instabilité se développant durant la précession libre lorsque l'effet du champ dipolaire distant domine l'évolution. Nous présentons les outils à notre disposition pour réduire l'influence sur l'évolution libre du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection et de l'inhomogénéité du champ statique. Enfin, nous montrons grâce aux simulations numériques pour un échantillon de taille finie que le développement de l'instabilité dipolaire est encore imparfaitement compris.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont été obtenus lors des thèses de N. Piégay [45] et F. Marion [2], sauf mention contraire.

4.1.1 Effet de l'inhomogénéité du champ statique sur la précession libre de l'aimantation

Dans le cas d'un échantillon soumis à un champ statique inhomogène, la pulsation de Larmor locale $\Omega_0(\vec{r})$ dépend de la norme du champ statique local $\vec{B}_0(\vec{r})$. Pour une aimantation initialement homogène et longitudinale, en l'absence de diffusion et de relaxation intrinsèque irréversible, le signal enregistré après un basculement de l'aimantation est

$$S(t) \propto \left\| \int_V e^{i\gamma \|\vec{B}_0(\vec{r})\| t} d^3\vec{r} \right\| \quad (4.1)$$

où V est le volume de l'échantillon étudié. Expérimentalement, on observe que le signal, maximal à l'instant initial, décroît quadratiquement dans les premiers instants et tombe à zéro. Le temps de demi-vie du signal $T_{1/2}$ est d'autant plus court que la dispersion du champ statique sur le volume de l'échantillon est importante. Par ailleurs, le signal observé est indépendant (à un facteur près sur l'amplitude) de l'angle de basculement initial et de la densité d'aimantation de l'échantillon (l'évolution est linéaire). Une expérience dans un mélange liquide d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K, pour lequel les effets de l'interaction dipolaire et de l'amortissement cohérent peuvent être négligés, est présentée sur la figure 4.1 (courbe a). Dans cette expérience le temps de demi-vie du signal $T_{1/2}$ vaut 350 ms.

Lorsque le champ statique est inhomogène, le signal d'évolution libre de l'aimantation tombe à zéro plus rapidement car la dispersion de la pulsation de Larmor sur le volume de l'échantillon induit la perte de la cohérence de phase de l'aimantation transversale. Cependant, la perte du signal observée n'est pas irréversible. Par exemple, une impulsion d'angle π appliquée après une période d'évolution libre T provoque la refocalisation de la phase de l'aimantation transversale et donc l'apparition d'un signal écho du signal initial à l'instant $2T$.

4.1.2 Effet du couplage échantillon/circuit de détection sur la précession de l'aimantation

Nous avons vu au chapitre 1 que sous l'effet de l'amortissement cohérent seul l'aimantation reste homogène durant l'évolution (si le champ de la bobine de détection est homogène) et qu'elle revient dans la position stable le long de l'axe du champ statique en un temps d'autant plus

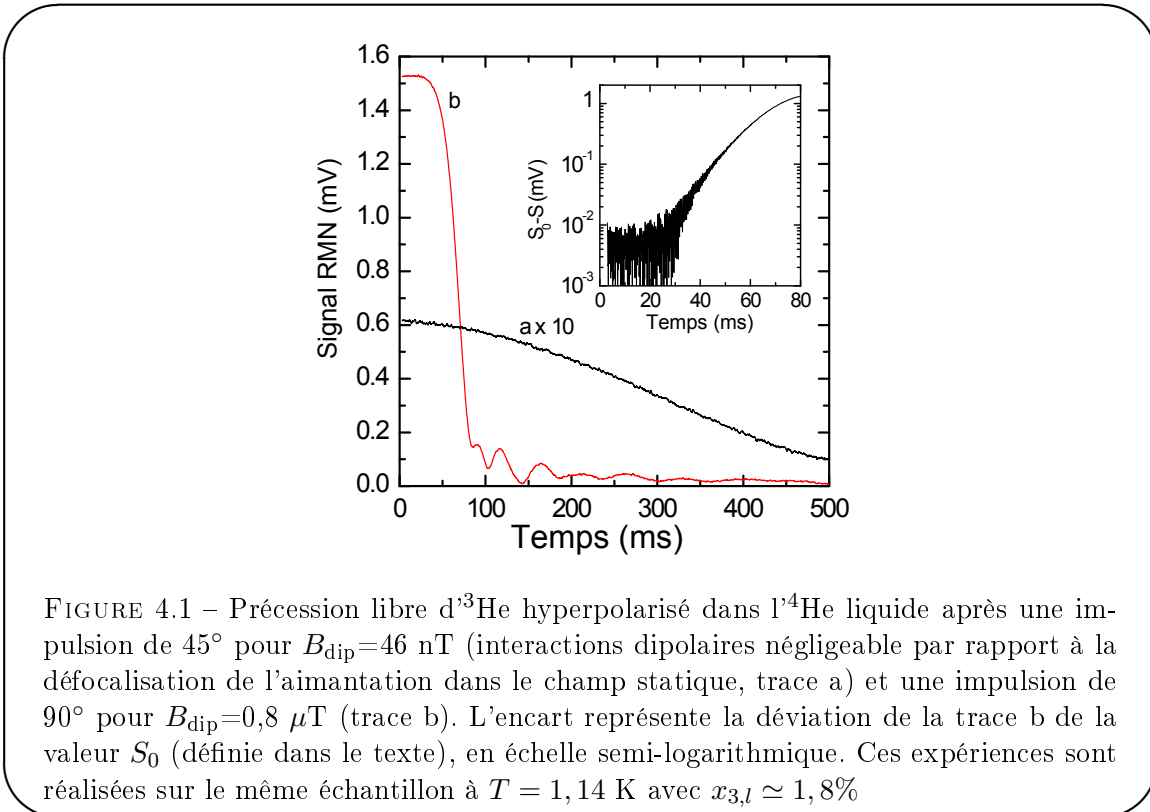
court que le couplage échantillon/circuit de détection et l'aimantation totale sont importants. En particulier, pour une évolution libre de l'aimantation après un basculement de l'aimantation initiale d'angle $\pi/2$, le signal enregistré qui est proportionnel à la norme de cette aimantation purement transversale, il décroît quadratiquement dans les premiers instants et tombe à zéro (cf §1.2.1.2). Le temps de demi-vie du signal est lié aux caractéristiques du circuit de détection par la relation suivante :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 3}{2\kappa M_0} \quad (4.2)$$

où M_0 est l'aimantation totale initiale et κ le coefficient de couplage entre l'échantillon et la bobine de détection décrit au chapitre 3. Pour un échantillon évoluant uniquement sous l'effet de l'amortissement cohérent, une impulsion π appliquée après une période d'évolution libre de durée T produit un écho du signal initial à l'instant $2T$. En effet, un basculement d'angle π éloigne l'aimantation longitudinale apparue lors de la période T de la direction stable du champ statique. Après ce basculement, l'aimantation moyenne passe alors de nouveau dans le plan transverse produisant un signal assimilable à un écho (cf §1.2.1.2). Dans notre expérience on peut régler le couplage entre l'échantillon et la bobine de détection grâce au circuit de rétro-action décrit dans le chapitre 3.

4.1.3 Effets du champ dipolaire distant sur la précession de l'aimantation

Nous nous intéressons à présent au cas où l'interaction dipolaire distante domine l'évolution de l'aimantation. La figure 4.1 représente deux exemples de signaux de précession libre qui suivent un grand angle de basculement dans un mélange liquide d' ^3He - ^4He hyperpolarisé.



L'intensité du champ dipolaire impliqué dans une expérience donnée est caractérisée indiffé-

remment par le champ dipolaire initial⁸⁰ B_{dip} ou la fréquence dipolaire caractéristique F_{dip} mesurés selon la méthode décrite au §2.2.3.8. Pour une faible densité d'aimantation (Figure 4.1 trace a, les interactions dipolaires sont négligeables), on observe un temps de demi-vie du signal de 350 ms, dont la valeur est déterminée par l'homogénéité du champ magnétique sur le volume de l'échantillon.

Pour une forte densité d'aimantation (Figure 4.1 trace b, $B_{\text{dip}} = 0,8 \mu\text{T}$ les interactions dipolaires dominent l'évolution), on observe un effondrement soudain du signal de précession libre après un temps caractéristique de 70 ms. La déviation du signal S de la valeur S_0 proche de la valeur initiale du signal et déterminée par régression non linéaire (cf §4.1.5) croît exponentiellement avec le temps aux premiers instants (encart de la figure 4.1).

On constate donc que le temps de demi-vie du signal diminue lorsque la densité d'aimantation augmente, ce qui est la signature d'une évolution non linéaire de l'aimantation.

Une expérience complémentaire dans laquelle on observe l'effet d'un basculement de l'aimantation d'un angle π sur le signal dans les mêmes conditions expérimentales a été présentée au chapitre 1 (figure 1.4). On peut constater que l'évolution libre et l'évolution obtenue avec une séquence d'écho de Hahn sont identiques. La cause de la défocalisation de l'aimantation expliquant la chute du signal ne peut donc être imputée ni à l'inhomogénéité du champ statique, ni au couplage échantillon/circuit de détection, ni à l'effet combiné des deux⁸¹ car l'impulsion π aurait produit un écho. Cette chute du signal initial est donc bien un effet de l'interaction dipolaire dominant l'évolution de l'aimantation.

N. Piégay a étudié en détail l'évolution libre sous l'effet d'un champ dipolaire distant dominant l'évolution de l'aimantation. La figure 4.2 représente l'évolution libre pour différentes polarisations nucléaires dans les mêmes conditions expérimentales en fonction du temps multiplié par la fréquence dipolaire mesurée F_{dip} . On constate que, dans cette représentation, les signaux sont identiques (à un facteur d'échelle près lié à l'amplitude initiale du signal). L'évolution sous l'effet d'un champ dipolaire dominant suit donc une courbe universelle.

L'évolution de l'aimantation sous l'effet du champ dipolaire distant seul est régie par l'équation (1.45). On s'aperçoit sans mal qu'un changement de l'échelle temporelle t pour l'échelle temporelle adimensionnée $t' = F_{\text{dip}}t$ permet de réécrire l'équation (1.45) sous une forme adimensionnée. L'évolution de l'aimantation en fonction de t' est donc indépendante de la valeur de F_{dip} ce qui explique que le signal observé après un basculement d'angle $\pi/2$ suive une courbe universelle dans le paramètre t' .

4.1.4 Dynamique instable de l'évolution dipolaire

Un modèle développé par J. Jeener [40] et des simulations numériques décrites en section 2.3 [2, 77, 78] ont permis de faire la lumière sur la dynamique de l'aimantation nucléaire après un grand angle de basculement. Pour un champ dipolaire lointain \vec{B}_{DDF} important (grand devant la dispersion du champ statique sur l'échantillon), une aimantation purement transversale et uniforme est un point d'équilibre instable, et des structures instables et inhomogènes d'aimantation se développent et croissent exponentiellement pendant la précession libre. Ces structures peuvent naître de l'inhomogénéité de l'aimantation après l'impulsion excitatrice, de gradients du champ statique appliqués ou résiduels, ou bien d'effets de bords dépendant de la

80. Elle dépend linéaire de la densité d'aimantation initiale. Soulignons que c'est bien la densité d'aimantation initiale (c'est à dire juste avant l'évolution libre ou forcée par rf) qui est prise en compte pour calculer cette quantité caractéristique.

81. On peut montrer qu'une séquence de Hahn produit un écho en présence d'une inhomogénéité du champ statique et d'amortissement cohérent.

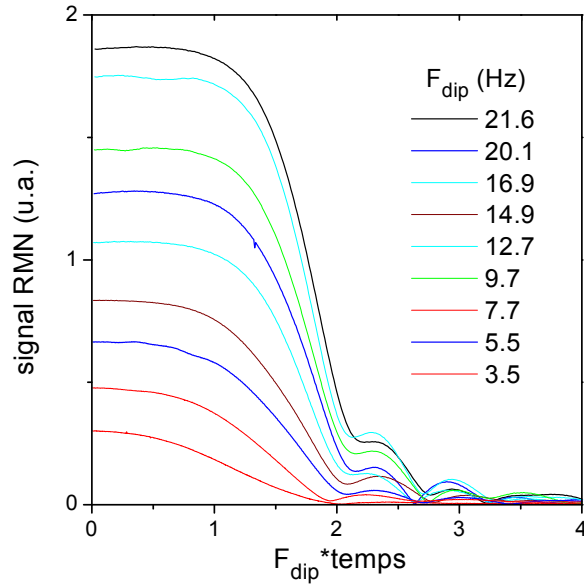


FIGURE 4.2 – Expériences d’évolution libre après une impulsion $\pi/2$ dans des mélanges ^3He - ^4He liquides à 1,1 K pour différents couplages dipolaires. Ces expériences ont été réalisées par Nathalie Piégay pendant sa thèse [45] (figure III.4 p. 105). L’échelle temporelle est réduite par multiplication par la fréquence dipolaire.

forme de l’échantillon. Le modèle de Jeener en milieu infini prédit que le taux de croissance du défaut de signal Γ_S de l’écart $S - S_0$ entre le signal et le signal initial est proportionnel à l’amplitude du champ dipolaire B_{dip} . Ce modèle analytique et les simulations numériques correspondantes [2] prédisent une valeur $2\pi\Gamma_S/\gamma B_{\text{dip}} = \Gamma_S/F_{\text{dip}} = 2\sqrt{2}\pi/3 \simeq 3,0$.

4.1.5 L’analyse des signaux expérimentaux

4.1.5.1 De la théorie à la méthode d’analyse

Dans le modèle de J. Jeener pour l’évolution dipolaire d’une aimantation quasiment uniforme en milieu infini, l’équation d’évolution a été linéarisée au voisinage de l’aimantation uniforme. Dans les premiers instants, le signal attendu à l’instant t est

$$S(t) = S_0(1 - \alpha e^{\Gamma t}) = S_0(1 - e^{\Gamma(t-t_0)}) \quad (4.3)$$

Nous nous proposons d’utiliser cette évolution modèle pour extraire le taux de croissance Γ du défaut de signal observé. Cette fonction modèle n’est cependant plus pertinente pour les grandes déviations du signal. Ce problème a été intensivement étudié par N. Piégay, qui a montré que le taux de croissance mesuré dépendait fortement du choix de l’intervalle temporel choisi pour l’application du modèle aux données. La solution retenue consiste à utiliser une fonction similaire à (4.3) dans les premiers instants :

$$S(t) = \frac{S_0}{2} \left(1 - \tanh \frac{\Gamma}{2}(t - t_0)\right) \quad (4.4)$$

En effet, on observe expérimentalement (figure 4.2) une décroissance exponentielle du signal dans les premiers instants suivie par l'inversion de la courbure du signal, puis une évolution erratique une fois le signal très faible. L'utilisation de la fonction modèle (4.4) permet de trouver le même taux de croissance que celui qui serait obtenu avec l'exponentielle croissante⁸² (4.3) tout en étant beaucoup moins sensible au choix de l'intervalle temporel d'analyse car le point d'inflexion de l'évolution réelle est pris en compte. La validité de la méthode a été vérifiée avec des signaux modèles obtenus par simulation numérique et des signaux expérimentaux enregistrés [45].

La méthode d'analyse retenue est la suivante : L'intervalle temporel choisi pour la régression non-linéaire commence au début de l'acquisition et s'achève lorsque la perte de signal atteint un certain niveau. Pour chaque signal, le taux d'instabilité est évalué par régression non-linéaire sur la fonction modèle (4.4) pour 3 bornes supérieures de l'intervalle temporel tels que le signal ait perdu 30, 40 et 50% de son amplitude initiale. La valeur du taux d'instabilité retenue est la moyenne des trois taux d'instabilité obtenus par régression non-linéaire.

La quantité S_0 issue de la régression non-linéaire sur la fonction modèle (4.4) représente l'amplitude du signal initial qui serait observée si l'aimantation initiale était parfaitement uniforme. cette quantité sert de référence pour représenter le défaut de signal en fonction du temps que l'on peut voir par exemple sur la figure 4.1.

Les expériences sur un volume sphéroïdal [45] d' ^3He - ^4He hyperpolarisé donnent une valeur significativement plus faible⁸³ du rapport $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 2, 3 \pm 0, 1$ [78, 2] en accord avec des simulations numériques pour des échantillons de tailles finies réalisées par F. Marion qui aboutissent à un taux d'instabilité de $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 2, 2 \pm 0, 1$.

4.1.5.2 Limites de la méthode d'analyse du taux d'instabilité

La méthode d'analyse du taux de croissance du défaut de signal donne une valeur pertinente du taux de croissance de l'instabilité lorsque le champ dipolaire distant domine l'évolution de l'aimantation dans le référentiel tournant.

Une comparaison des échelles de fréquence caractéristiques permet de déterminer les conditions dans lesquelles on peut négliger l'effet de l'inhomogénéité du champ statique et le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection. L'échelle de fréquence caractéristique de l'interaction dipolaire est F_{dip} . L'échelle de fréquence caractéristique de la défocalisation de l'aimantation dans l'inhomogénéité du champ statique est $\gamma\delta B_0/2\pi$ où δB_0 est l'écart type de la distribution du champ statique sur le volume de l'échantillon. Dans nos expériences sur les mélanges liquides d' ^3He - ^4He , nous avons observé que lorsque l'on peut négliger l'interaction dipolaire, le temps de demi vie du signal de précession libre est de 350 ms ce qui indique que la fréquence caractéristique associée à la défocalisation dans l'inhomogénéité de champ statique est de l'ordre de 3 Hz. L'échelle de fréquence caractéristique associée au couplage entre l'échantillon et le circuit de détection est $\kappa M_0 V/2\pi$. On en déduit donc la condition pour que l'interaction dipolaire domine l'évolution de l'aimantation :

$$F_{\text{dip}} \gg \frac{\gamma}{2\pi} \delta B_0, \kappa M_0 V/2\pi \quad (4.5)$$

Ce critère quantitatif doit cependant être invoqué avec précaution. En effet, pour une aimantation transversale quasi-uniforme, le champ dipolaire agissant sur l'aimantation est le champ dipolaire produit par l'aimantation hors du plan transverse, c'est à dire le champ dipolaire de l'inhomogénéité de l'aimantation. Si l'amplitude relative de la petite inhomogénéité de l'aimantation est δ ($\delta \ll 1$), le membre de gauche de (4.5) doit être multiplié par δ . Il est donc

82. Le développement limité de (4.4) pour les temps courts devant t_0 tend vers (4.3).

83. Le taux d'instabilité mesuré sur le signal de la figure 4.1 est compatible avec cette valeur.

possible que le critère (4.5) soit vérifié la plupart du temps lors de l'évolution de l'aimantation mais soit mis en défaut ponctuellement (notamment après un basculement uniforme de l'aimantation).

Lorsque l'interaction dipolaire ne dicte pas l'évolution de l'aimantation, l'aimantation évolue sous les effets combinés du champ dipolaire lointain, de l'inhomogénéité du champ statique et du couplage échantillon/circuit de détection. L'équation modèle (4.4) n'est alors plus adaptée à la description du signal dans les premiers instants. L'aimantation transversale homogène pure n'est plus un point d'équilibre instable de l'évolution car elle évolue sous l'effet de l'inhomogénéité du champ statique et/ou de l'amortissement cohérent et l'on ne peut plus parler d'évolution instable de l'aimantation dans le sens où l'aimantation initiale n'est pas un équilibre.

4.1.6 Réduction des effets du couplage échantillon/circuit de détection et de l'inhomogénéité du champ statique

Nous avons montré au chapitre 3 qu'il est possible de réduire le couplage échantillon/bobines de détection grâce à un circuit de rétro-action sur le dispositif de détection (nous avons pu réduire le couplage d'un facteur 20) ou en diminuant le facteur de qualité de l'antenne (un facteur 10 a pu être obtenu). Il est donc possible de s'affranchir des effets du couplage échantillon/circuit de détection et en particulier de l'amortissement cohérent.

Il est possible de réduire l'influence de l'inhomogénéité du champ statique en basculant périodiquement l'aimantation transversale par l'application d'impulsions π à la manière de ce qui est fait avec une séquence multi-écho. On peut par exemple utiliser une séquence multi-écho du type CP, CPMG ou XY4 pour laquelle la période de répétition T est courte devant le temps de demi-vie du signal libre. La séquence multi-écho évite la défocalisation de l'aimantation sous l'effet de la dispersion du champ magnétique, mais n'a aucun effet sur l'évolution dipolaire (comme nous l'avons dit au chapitre 1, l'évolution dipolaire n'est pas perturbée par un basculement d'angle π).

La figure 4.3 représente deux exemples de signal enregistré après un basculement d'angle $\pi/2$. Les deux expériences sont réalisées dans un échantillon d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,15 K pour une fréquence dipolaire similaire, de l'ordre de 5 Hz. Dans la première expérience, nous avons enregistré l'évolution libre de l'aimantation. Dans la deuxième, le signal a été enregistré en utilisant le circuit de rétro-action décrit au chapitre 3 pour supprimer l'effet du couplage échantillon/circuit de détection et une séquence XY4 a été appliquée pendant l'enregistrement. La séquence utilisée pour cette acquisition est

$$\frac{\pi}{2}_y - (T - \pi_x - T - \pi_y)_N \quad (4.6)$$

où $T = 16$ ms est la période entre deux échos de la séquence multi-écho (il s'agit de la demi-période de la séquence XY4) répétée N fois (N est choisie de manière à correspondre à la durée de l'enregistrement).

N. Piégay et F. Marion ont étudié expérimentalement et numériquement l'influence d'une inhomogénéité du champ statique (un gradient appliqué) sur le signal observé pour un échantillon liquide fortement polarisé après un basculement d'angle $\pi/2$. Ils ont observé que le temps de demi-vie du signal est fortement réduit lorsque le champ statique est inhomogène et que la croissance du défaut de signal perd son caractère exponentiel. Le temps de demi-vie du signal de précession en présence d'une séquence multi-écho XY4 est de 0,4 s contre 0,2 s pour le signal libre. Cette observation confirme donc que l'effet de l'inhomogénéité du champ statique est bien réduit par l'application de la séquence XY4.

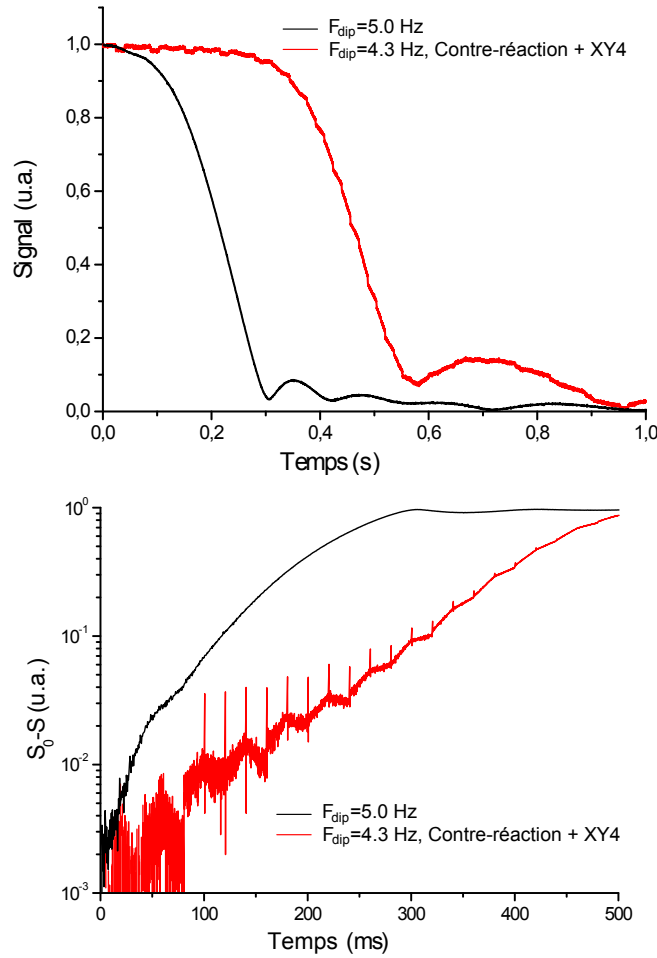


FIGURE 4.3 – Démonstration de la réduction des effets de l’inhomogénéité du champ statique et du couplage échantillon/circuit de détection. Les expériences sont réalisées dans un mélange liquide d’ ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,15 K ($x_{3,l} = 2,3\%$) après un basculement d’angle $\pi/2$. Le graphique supérieur représente un signal d’évolution libre ($F_{\text{dip}} = 5,0$ Hz) et un signal enregistré en utilisant à la fois le circuit de rétro-action et l’alternance d’impulsions π de la séquence XY4 durant l’évolution ($F_{\text{dip}} = 4,3$ Hz). Le graphique inférieur représente l’écart entre le signal et le signal initial en échelle semilogarithmique en fonction du temps, pour les même données.

On constate par ailleurs que le défaut de signal enregistré pendant l’application de la séquence XY4 présente une croissance quasi-exponentielle. À l’inverse, le défaut de signal de l’évolution libre ne croît pas exponentiellement ce qui vient confirmer que l’effet de l’inhomogénéité du champ statique est bien réduit par l’application de la séquence XY4. On observe un effet de “créneaux” sur la trace correspondant à l’application de la séquence XY4 pendant l’évolution, il s’agit d’un artefact bien connu de cette séquence dû aux légers défauts de réglages des impulsions rf envoyées.

Durant cette thèse, à l’exception de cette démonstration de faisabilité, nous n’avons pas utilisé de séquence multi-écho pour réduire l’effet de l’inhomogénéité du champ statique. Il s’agit cependant d’un outil intéressant car, utilisé conjointement avec le dispositif de rétro-action, il

devrait permettre d'observer les effets du champ dipolaire lointain seul dans des systèmes où la densité d'aimantation n'est pas aussi forte que dans nos solutions d' ^3He - ^4He hyperpolarisées (par exemple en RMN du proton).

4.1.7 Influence de la carte d'aimantation initiale sur le taux de croissance du défaut de signal

F. Marion a réalisé de nombreuses simulations numériques de l'évolution de l'aimantation sous l'effet du champ dipolaire pour des échantillons de taille finie. Il a abouti à un taux de croissance réduit de l'instabilité de $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 2,2 \pm 0,1$ et observé le rôle déterminant des bords de l'échantillon sur le développement de l'instabilité. Dans sa thèse [2], il annonce que le taux de croissance du défaut de signal est indépendant :

- Du pas d'échantillonnage de l'échantillon cubique simulé et de la distance entre répliques dès que $N_e \leq 3/4N$ (N_e le nombre de pas du côté de l'échantillon et N le nombre de pas entre répliques : l'espace est suffisamment important entre les répliques pour éviter des effets de couplages dipolaires parasites, voir l'annexe G pour une discussion approfondie) ;
- De la taille de l'inhomogénéité initiale appliquée de vecteur d'onde principalement selon l'axe \hat{z} (à $\pm 10\%$ près), ce qu'il a vérifié pour différentes amplitudes et périodes spatiales de l'inhomogénéité initiale ;
- De la direction de l'inhomogénéité initiale appliquée.

Si la période spatiale de l'inhomogénéité initiale est petite devant la taille de l'échantillon, on s'attend à ce que l'évolution de l'aimantation soit similaire à l'évolution attendue en milieu infini. En particulier, le taux de croissance réduit du défaut de signal Γ_S/F_{dip} devrait tendre vers le taux de croissance en milieu infini $2\sqrt{2}\pi/3 \simeq 3,0$. Or d'après F. Marion, la période spatiale de l'inhomogénéité initiale n'a pas d'influence (à $\pm 10\%$ près) sur le taux de croissance réduit du défaut de signal qui vaut $2,3 \pm 0,1$.

Nous avons réalisé de nouvelles simulations numériques en milieu fini pour mesurer le taux de croissance réduit du défaut de signal pour une inhomogénéité initiale :

$$\delta\vec{M} = (10^{-3} \sin kx + 10^{-3} \sin ky + 10^{-2} \sin kz)\hat{y}. \quad (4.7)$$

L'aimantation principale, de norme 1 est selon \hat{x} à l'instant initial. L'échantillon est cubique et de côté 1 de sorte que $k = 2\pi$ correspond à une période spatiale égale à la longueur du côté de l'échantillon.

La figure 4.4 représente le taux de croissance réduit du défaut de signal observé en fonction du vecteur d'onde k de l'inhomogénéité initiale. Pour les petites périodes spatiales, on retrouve le taux de croissance du défaut de signal observé prédit par le modèle en milieu infini $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 3,0$. La valeur $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 2,2 \pm 0,1$ observée expérimentalement semble donc être la conséquence de la croissance d'une inhomogénéité initiale dont la période spatiale est similaire à la taille de l'échantillon et non à la croissance de la carte d'aimantation la plus instable (ce qui semblait l'hypothèse la plus plausible).

Il est possible que F. Marion n'ait pas observé la variation du taux d'instabilité avec le vecteur d'onde de l'inhomogénéité initiale parce que l'échantillonnage de son échantillon cubique à bords était trop faible (10/16) pour que les variations de petites périodes spatiales soient correctement prises en compte par la simulation. Par contre, cette variation du taux d'instabilité n'ayant pas encore été observée expérimentalement, on peut légitimement se demander si elle existe.

Pour apporter un élément de réponse expérimental à ce problème, nous proposons l'expérience suivante :

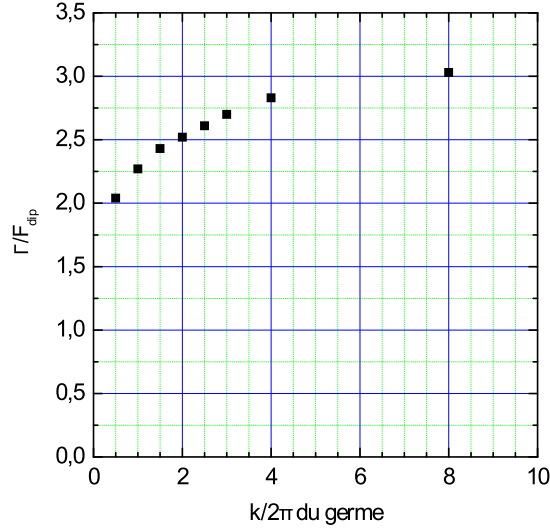


FIGURE 4.4 – Influence de la période spatiale de l'inhomogénéité initiale appliquée sur le taux de croissance du défaut de signal observé dans un échantillon de taille finie. Cette figure représente le taux de croissance mesuré sur les signaux simulés d'échantillons cubiques 40/64 sans diffusion. On constate que le taux de croissance du défaut de signal observé dépend de la période spatiale de la modulation initiale. Pour une modulation spatiale initiale de la même échelle que l'échantillon $k/2\pi \simeq 1$ on retrouve le taux de croissance observé expérimentalement $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \simeq 2,3$

Dans un gradient G_{zz} on applique la séquence :

$$\alpha_x - \tau - \frac{\pi}{2}_y - (T - \pi_x - T - \pi_y)_N. \quad (4.8)$$

La première partie de la séquence $\alpha_x - \tau$ permet de préparer une hélice d'aimantation de petite amplitude (α est un petit angle, l'amplitude relative de l'hélice d'aimantation par rapport à l'aimantation principale vaut α). Un basculement d'angle $\pi/2$ est ensuite appliqué, l'aimantation moyenne est alors principalement transversale. On enregistre ensuite le signal durant lequel se développe l'instabilité en supprimant l'effet du gradient et de l'inhomogénéité du champ statique⁸⁴ grâce à une séquence d'écho multiple du type XY4 (cf §4.1.6). Le gradient G_{zz} et la durée d'évolution libre avant le basculement sont choisis de manière à préparer une hélice d'aimantation dont le pas est contrôlé. Le nombre d'onde de l'hélice d'aimantation préparée vaut $\gamma G_{zz} \tau$. Le nombre de tours de l'hélice d'aimantation sur l'épaisseur de l'échantillon h vaut $\gamma G_{zz} \tau h / 2\pi$. Il faut donc réaliser l'expérience pour différentes durées d'évolution libre τ pour faire varier le nombre de tours de l'hélice d'aimantation sur l'épaisseur de l'échantillon. La durée T entre les impulsions de la séquence multi-écho XY4 doit être choisie de manière à figer l'effet du gradient, c'est à dire $T \ll 1/\gamma G_{zz} h$.

Cette expérience doit permettre de mesurer le taux de croissance du défaut de signal observé pour une inhomogénéité appliquée dont l'amplitude et le vecteur d'onde k sont contrôlés. En répétant la mesure pour différentes durées τ , il doit être possible de mesurer la dépendance

84. Il serait plus simple de couper le gradient appliquer de champ statique, mais comme nous l'avons vu au chapitre 3, la durée nécessaire à la commutation du gradient est de plusieurs secondes. Cette solution n'est donc pas envisageable.

du taux de croissance réduit du défaut de signal Γ_S/F_{dip} en fonction du vecteur d'onde de l'inhomogénéité initiale préparée.

4.2 Sandwich magique

4.2.1 Intérêt d'une séquence d'écho dipolaire pour l'étude de la dynamique dipolaire

Un de nos objectifs important est de caractériser la naissance et la croissance des structures d'aimantation inhomogènes induites par le champ dipolaire distant, au-delà de la simple mesure du taux de croissance global Γ_S . En particulier, nous sommes intéressés par la détermination des échelles spatiales associées aux structures d'aimantation qui se développent durant la précession RMN instable. Les techniques d'écho sont des outils pratiques de la RMN car elle permettent de relier le taux d'amortissement par diffusion aux fréquences de modulation spatiales dominantes de la distribution d'aimantation.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de cette thèse, la séquence conventionnelle de Hahn ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) échoue totalement lorsqu'elle est utilisée pour des mélanges fortement aimantés [78, 79] à cause de la nature même des interactions dipolaires ; l'impulsion de 180° renverse à la fois \vec{M} et \vec{B}_{DDF} laissant le terme quadratique dans l'équation (1.45) inchangé. Nous nous sommes donc tournées vers la séquence de sandwich magique (MS) qui a été introduite dans les années 70 dans le cadre de la RMN du solide pour compenser le fort effet défocalisant du champ dipolaire local [80]. Dans notre expérience, elle a été adaptée et utilisée pour la première fois sur un échantillon liquide.

4.2.2 Présentation du sandwich magique

Le MS est une séquence RMN consistant en une série d'impulsions rf appliquées continûment sur un intervalle temporel donné. Le rôle de la radiofréquence continue est de mélanger les composantes transversale et longitudinale de la densité d'aimantation \vec{M} , qui contribuent de manière différente au champ dipolaire dans le référentiel tournant (éq. (1.44)). Le champ dipolaire moyen agissant sur la densité d'aimantation est égal au champ dipolaire libre multiplié par un facteur $-1/2$ pendant que le sandwich magique est appliqué. Lorsque l'interaction dipolaire domine l'évolution de l'aimantation, le sandwich magique produit une évolution à rebours de l'aimantation à la moitié du rythme de l'évolution libre durant son application. L'application d'une radiofréquence quasi-continue pendant plusieurs secondes sans chauffer significativement l'échantillon a été rendue possible grâce à l'utilisation des bobines écrantées opérant à basse fréquence (voir §2.2.3.3).

La séquence du sandwich magique introduite par Rhim, Pines et Waugh [80] est la suivante :

$$\text{MS}_{\text{Rhim}} = 90_y^\circ, (180_x^\circ, -180_x^\circ)_n, -90_y^\circ, \quad (4.9)$$

où les impulsions de 90° et 180° sont réalisées le long des directions orthogonales \hat{y} et \hat{x} respectivement et la paire d'impulsions $(180_x^\circ, -180_x^\circ)$ est répétée n fois.

Nous allons montrer que pendant la rf du sandwich magique, le champ dipolaire moyen est le champ dipolaire libre multiplié par $-1/2$. Pour ce faire nous partons de l'expression de l'équation d'évolution de l'aimantation sous l'effet du champ dipolaire dans le référentiel tournant (cf

(1.44) et (1.45)) :

$$\frac{\partial \vec{M}(\vec{r})}{\partial t} = \frac{\gamma \mu_0}{8\pi} \vec{M}(\vec{r}) \times \int_V d^3\vec{r}' \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \left(2M_z(\vec{r}') \hat{z} - \vec{M}_\perp(\vec{r}') \right). \quad (4.10)$$

L'évolution de l'aimantation résulte de l'addition des effets du champ dipolaire élémentaire \vec{b}_{DDF} engendré au point \vec{r} par chaque élément distant (en \vec{r}') de l'échantillon :

$$\vec{b}_{\text{DDF}} = \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} m (2(\hat{m} \cdot \hat{z}) \hat{z} - \hat{m}_\perp) = \beta (2(\hat{m} \cdot \hat{z}) \hat{z} - \hat{m}_\perp), \quad (4.11)$$

où m est le module de l'aimantation de l'élément de volume considéré en \vec{r}' et \hat{m} son vecteur unitaire ; θ est l'angle entre $\vec{r}' - \vec{r}$ et la direction \hat{z} du champ statique. Le coefficient β introduit pour les besoins de la discussion est indépendant de l'orientation de \hat{m} .

Nous allons considérer deux cas, selon que \hat{m} est longitudinale (selon \vec{B}_0 et \hat{z} , figure 4.5), ou transversale (figure 4.6).

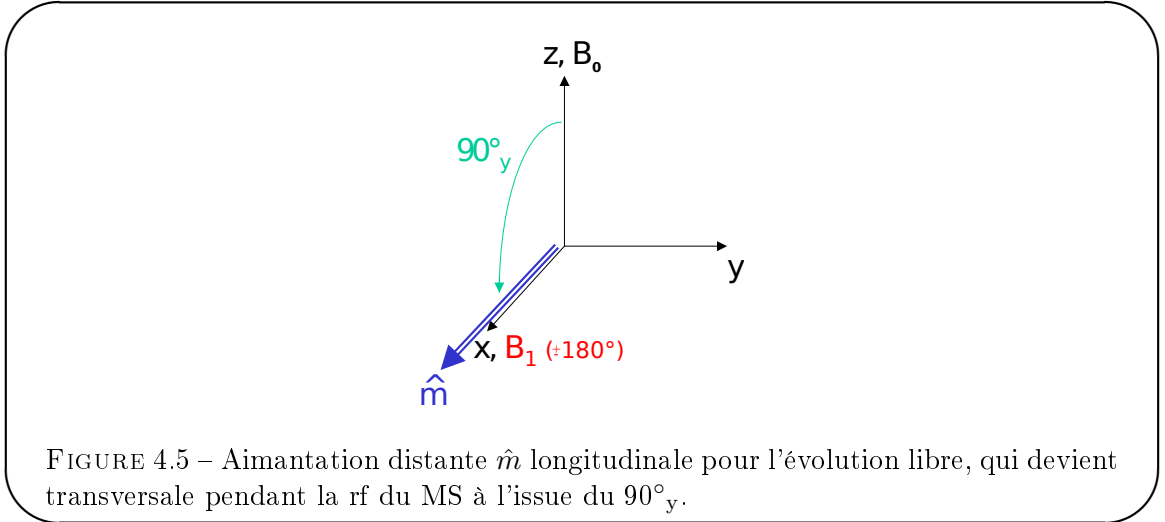


FIGURE 4.5 – Aimantation distante \hat{m} longitudinale pour l'évolution libre, qui devient transversale pendant la rf du MS à l'issue du 90°_y .

Dans le cas où \hat{m} est longitudinale pendant l'évolution libre, elle est basculée sur \hat{x} par le 90°_y et reste donc transversale pendant toute la durée des π alternés du MS. Dans (4.11), on passe donc de $\vec{b}_{\text{DDF}} = 2\beta\hat{m}$ en évolution libre à $\vec{b}_{\text{DDF}} = -\beta\hat{m}$ pendant le MS. Bien sûr, \hat{m} a été basculé par le 90°_y , mais \hat{m} et l'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$ ayant subi la même rotation, leurs orientations relatives restent inchangées dans le référentiel attaché à l'aimantation. Ce référentiel est unique si on néglige les effets dipolaires pendant le temps d'un π ou 2π du MS : en l'absence de rf il s'agit du référentiel de Larmor, pendant la rf il s'agit du référentiel de la précession forcée⁸⁵.

Dans le cas où \hat{m} est transversale pendant l'évolution libre (par exemple selon \hat{x} pour l'illustration en figure 4.6), elle est basculée dans le plan yOz par le 90°_y . Pendant la durée des π alternés du MS, il a une composante longitudinale et une composante transversale qui oscillent en quadrature. Nous calculons la valeur moyenne du champ dipolaire \vec{b}_{DDF} de (4.11) en remarquant que dans le référentiel attaché à l'aimantation c'est la direction \hat{z} du champ qui tourne, faisant un angle φ variable avec \hat{m} (figure 4.7).

85. Ce référentiel correspond au double référentiel tournant introduit au chapitre 5

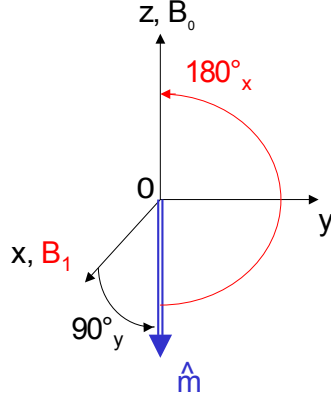


FIGURE 4.6 – Orientation de l'aimantation transversale \hat{m} pour un élément distant pour l'évolution libre et oscillante entre longitudinale et transversale pendant la rf du MS.

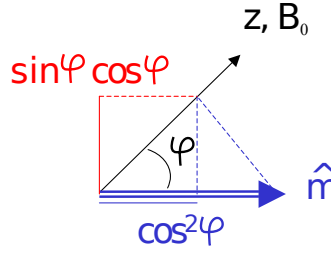


FIGURE 4.7 – Calcul de \vec{b}_{DDF} dans le référentiel de l'aimantation, dans lequel \hat{z} tourne (\hat{m} est supposé initialement transversale).

\vec{b}_{DDF} a une composante b_r parallèle à \hat{m} , et une composante perpendiculaire b_t . En écrivant (4.26) sous la forme équivalente $\vec{b}_{\text{DDF}} = \beta (3(\hat{m} \cdot \hat{z})\hat{z} - \hat{m})$, on a :

$$b_r = \vec{b}_{\text{DDF}} \cdot \hat{m} = \beta (3 \cos^2 \varphi - 1) \quad (4.12)$$

$$b_t = 3\beta \sin \varphi \cos \varphi. \quad (4.13)$$

En faisant la moyenne sur un demi tour, on trouve $\vec{b}_{\text{DDF}} = \beta/2$ et $\bar{b}_t = 0$, c'est à dire $\bar{\vec{b}}_{\text{DDF}} = \beta\hat{m}/2$ pendant le MS, alors que pour cette aimantation transversale on a $\vec{b}_{\text{DDF}} = -\beta\hat{m}$ en évolution libre.

Pour une aimantation distante quelconque, il suffit d'additionner les effets (donc les champs dipolaires) engendrés par la composante longitudinale et la composante transversale de cette aimantation ; par intégration sur tous les points \vec{r}' , on arrive au résultat (recherché) qu'en moyenne sur chaque demi tour autour du champ \vec{B}_1 pendant le MS, l'effet séculaire du champ dipolaire est -1/2 fois l'effet séculaire libre. Le moyennage de l'interaction dipolaire est valable tant que $\gamma B_1 \gg \gamma B_{\text{dip}}$. Au chapitre 5 nous présentons une autre manière de calculer l'interaction dipolaire moyenne pendant le sandwich magique, basée sur la méthode du Hamiltonien moyen.

4.2.3 Un sandwich magique robuste vis à vis d'un désaccord de la rf

Le sandwich magique de Rhim est sensible à l'accord de la fréquence de la rf sur la fréquence de Larmor. Un désaccord $\Delta\omega$ entre les fréquences de Larmor et de la rf introduit un petit écart angulaire $\theta = 2\Delta\omega/\gamma B_1$ entre l'axe de rotation souhaité (\vec{B}_1) et l'axe de rotation effectif (\vec{B}_{eff}). Le résultat net est que la paire $(180^\circ, -180^\circ)$ fait tourner l'aimantation qui est initialement alignée avec l'axe \hat{z} d'un angle 4θ (Figure 4.8).

On peut établir plus simplement la perturbation de l'évolution introduite par les paires $(180^\circ, -180^\circ)$ du sandwich magique en utilisant le formalisme du Hamiltonien moyen décrit dans le chapitre 5. En effet, le Hamiltonien de perturbation à l'ordre zéro dû à la séquence $(180_x^\circ, -180_x^\circ)$ est

$$\frac{1}{\hbar} H_1^{\text{eff}}(0) = \Delta\omega \langle \mathbf{R}\hat{z} \rangle \quad (4.14)$$

où $\langle \mathbf{R}\hat{z} \rangle$ est l'orientation moyenne du champ statique vu depuis le référentiel tournant sur la durée de la séquence considérée, soit dans le cas de la paire $(180^\circ, -180^\circ)$ du sandwich magique $2\hat{y}/\pi$.

On a donc

$$\frac{1}{\hbar} H_1^{\text{eff}}(0) = 2\Delta\omega \hat{y}/\pi \quad (4.15)$$

On peut alors calculer l'erreur d'angle réalisée durant l'application d'une paire $(180_x^\circ, -180_x^\circ)$ dont la durée vaut $4\pi/\gamma B_1$:

$$\frac{1}{\hbar} H_1^{\text{eff}}(0) T_{\pi, -\pi} = 8 \frac{\Delta\omega}{\gamma B_1}, \quad (4.16)$$

ce qui donne le même résultat que celui obtenu par la méthode géométrique.

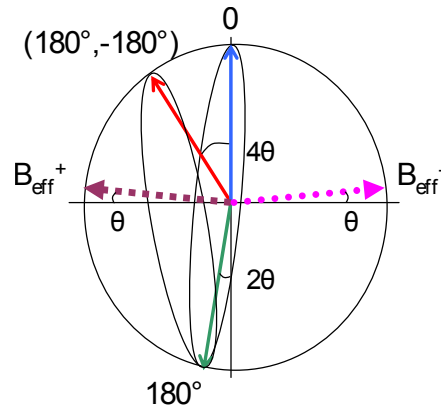


FIGURE 4.8 – Erreur angulaire induite par un MS simple associée à un désaccord de la rf. Dans le référentiel tournant, les axes de rotation effectifs durant le sandwich magique sont inclinés par rapport à l'axe \hat{x} d'un angle θ , proportionnel au décalage de la fréquence rf par rapport à la fréquence de Larmor. Après la première impulsion π , le vecteur de Bloch se retrouve à un angle 2θ de l'axe-cible \hat{z} , et la paire d'impulsion $(\pi, -\pi)$ mène à un décalage angulaire net de 4θ . Ici, on suppose que \vec{B}_{dip} a un effet négligeable.

Dans nos expériences, un MS typique contient environ 100 paires de rotations telles que celles décrites plus haut et dure 10 à 100 ms (l'intensité rf est telle qu'une impulsion de 90° dure 0,5 ms). Afin d'éviter une erreur cumulée significative ($\theta \ll \pi/1000$), seul un très petit désaccord à Larmor peut être toléré ($\Delta\omega \ll 10$ rad/s). Ceci ne peut être réalisé dans notre expérience à cause des fluctuations naturelles du champ statique extérieur \vec{B}_0 (même une fois réduites par le dispositif de compensation de champ décrit au chapitre 2).

L'influence de l'accord à résonance de la rf est illustrée plus loin, par la figure 4.9 qui représente le signal enregistré pour des MS_{Rhim} appliqués successivement sur un même échantillon d' ^3He - ^4He hyperpolarisé. On constate qu'une fraction importante du signal est ramenée selon l'axe

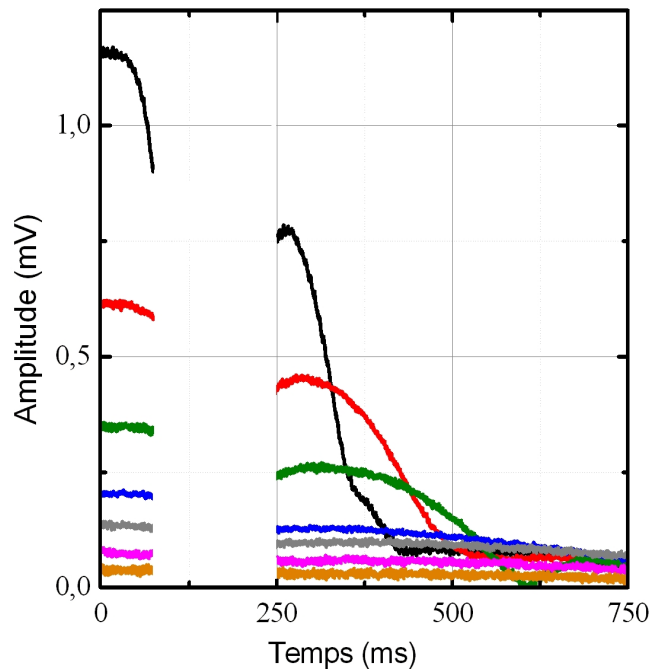


FIGURE 4.9 – Série de signaux obtenus avec une séquence $90^\circ - \tau - MS_{\text{Rhim}}$. Les expériences sont toutes réalisées successivement dans un mélange d' ^3He - ^4He à 1,14 K avec $x_{3,l} = 1,0\%$. L'application du MS produit bien un écho, mais la fraction d'aimantation ramenée selon l'axe longitudinal atteint 54 %. Pour ces expériences, la surtension du circuit de détection est atténuée avec un Q-spoiler pour supprimer les effets du couplage échantillon/circuit de détection. Pour la première expérience (d'amplitude initiale 1,2 mV) $B_{\text{dip}} \simeq 0,8 \mu\text{T}$ et pour les suivantes B_{dip} décroît proportionnellement à la tension détectée au temps $t = 0$.

\hat{z} à cause de l'effet du désaccord entre la fréquence de la rf et la fréquence de Larmor pendant les paires d'impulsions du sandwich.

Il est possible de rendre cette séquence robuste vis à vis d'un désaccord entre la fréquence de Larmor et la fréquence de la rf en utilisant des paires d'impulsions ($360_x^\circ, -360_x^\circ$), ce qui élimine l'erreur angulaire du premier ordre. Nous avons donc utilisé la variante suivante de la

séquence MS_{Rhim} (4.9) pour l'ensemble de nos expériences⁸⁶ :

$$MS = 90_y^\circ, (360_x^\circ, -360_x^\circ)_n, -90_y^\circ, \quad (4.17)$$

L'erreur cumulative résiduelle est du quatrième ordre et par conséquent, a un effet négligeable pour $\Delta\omega = 10$ rad/s (ordre de grandeur des fluctuations de champ statique sans la stabilisation).

4.2.4 Observation du renversement temporel

Nous avons réalisé plusieurs expériences, présentées sur la figure 4.10, analogues à la séquence d'écho de spin $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ$ mais où l'impulsion de 180° a été remplacée par des séquences de MS de durée variable afin d'observer un écho dipolaire. La fréquence de la rf utilisée pour ces séquences est ajustée pour coïncider avec la fréquence de Larmor à 1 Hz près. Le champ dipolaire de l'échantillon est de $B_{\text{dip}} \simeq 0,9\mu\text{T}$. L'aspect le plus remarquable de ces données est que de forts signaux RMN sont détectés bien au delà de la durée au bout de laquelle l'aimantation transversale aurait normalement dû être moyennée à zéro. La moitié supérieure de la figure 4.10 montre les signaux enregistrés pour trois expériences qui ramènent progressivement l'état du système couplé par l'interaction dipolaire longue distance à celui qu'il y avait aux temps $t = 2\tau/3$, $t = \tau/3$, et $t = 0$, comme indiqué par les paires de symboles \blacksquare , \bullet , et \blacktriangle . Les amplitudes initiales de ces échos sondent normalement l'amplitude de l'écho tournant [80] qui est formé dans le double référentiel tournant [81] durant la séquence MS. Dans le premier cas - trace (a)- l'amplitude de l'aimantation transversale retrouve une valeur proche de celle prévue théoriquement. De plus, la forme du signal qui suit mime la décroissance d'origine (cf. Figure 4.1). Dans le dernier cas -trace (c)- l'amplitude du signal après le MS est notablement plus faible que l'amplitude attendue, puis croît de manière surprenante au lieu de décroître. Il est clair que le défaut d'amplitude initiale de l'écho n'est pas associé à un processus irréversible. L'écho de la trace (b) est qualitativement intermédiaire entre les échos des traces (a) et (c).

La partie inférieure de la figure 4.10 représente les signaux enregistrés pour trois expériences de MS qui ramènent littéralement l'état du système couplé par les interactions dipolaires longue distance au temps $t = -\tau$, ce qui conduit à la formation d'un "écho de sandwich magique" dans le référentiel tournant [80] après une période d'évolution libre de durée τ . Accroître l'aimantation initiale accroît le taux de croissance des structures d'aimantation, cette série d'expériences sonde donc l'échantillon pour plusieurs stades successifs de l'évolution.

Il n'est pas surprenant que nous observions une refocalisation imparfaite de l'aimantation nucléaire transversale dans ces expériences. Lors du MS, l'ensemble des structures d'aimantations qui se sont développées pendant la précession initiale décroissent pour retrouver leur état initial, tandis que, simultanément, un ensemble complémentaire de structures instables s'établissent et croissent. Les imperfections techniques de la séquence de renversement temporel perturbent les familles de structures d'aimantation stables et instables et contribuent à l'atténuation ou à la déformation de l'écho.

4.2.5 L'écho dipolaire en fonction de l'intensité de l'interaction dipolaire

Nous avons réalisé une série d'expériences (dont les résultats sont présentés sur la figure 4.11) avec une séquence $90^\circ - \tau - MS$ pour différentes densités d'aimantation.

⁸⁶. Dans la publication originale [80], la seule contrainte imposée aux paires d'impulsions $(\alpha_x, -\alpha_x)$ est que α soit un nombre entier de demi-tours. La séquence de MS présentée ici n'est donc pas nouvelle.

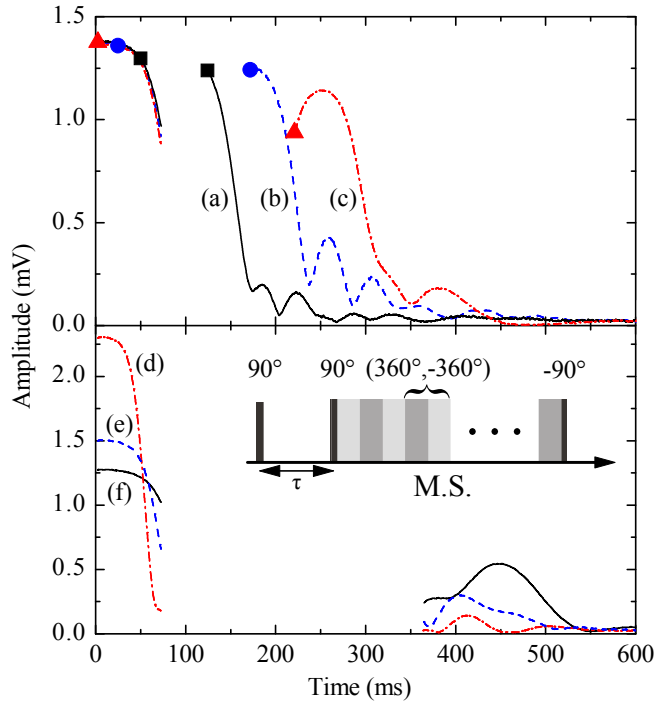


FIGURE 4.10 – Formation d'un écho dipolaire : Une impulsion de 90° est appliquée à $t = 0$ puis l'aimantation évolue librement pendant $\tau = 70$ ms. Une séquence MS est alors appliquée pour différentes durées refocalisant progressivement davantage l'aimantation. Pour les traces (a) - (c), l'amplitude du signal immédiatement après le MS mesure indirectement l'écho dipolaire formé dans le double référentiel tournant. Les symboles (\blacksquare , \bullet , \blacktriangle) indiquent l'appariement entre le point de la précession libre auquel l'état de l'aimantation est normalement ramenée et le signal de précession libre succédant au MS. Pour les traces (d) - (f), l'amplitude du signal mesure la formation de l'écho du sandwich magique dans le référentiel tournant : l'aimantation est tout d'abord "renversée" à $t = -\tau$ avant d'être "libérée" et autorisée à suivre une évolution libre. Ces données ont été acquises pour les mêmes conditions expérimentales que celle de la figure 4.1 Encart : Le chronogramme d'un sandwich magique classique [80] consiste en un train continu de paires d'impulsions $(360_x^\circ, -360_x^\circ)$ en sandwich entre une première impulsion 90_y° et une impulsion finale -90_y° . Chaque rotation de 360° est accomplie en 2 ms, correspondant à un champ $B_1 = 15\mu\text{T}$. Notez que pour la trace (c), le sens de l'impulsion finale 90° a été renversé (i.e. 90_y° au lieu de -90_y°) afin de refocaliser l'effet de l'interaction linéaire de spin. Ceci n'altère pas significativement l'amplitude initiale de l'écho ou sa croissance.

L'aimantation évolue librement pendant un temps τ durant lequel le signal est enregistré. Puis une séquence MS est appliquée pour retourner temporellement l'évolution dipolaire de l'aimantation jusqu'à l'instant initial $t=0$, de sorte que l'évolution libre qui s'ensuit est supposée produire un signal identique au signal décroissant initial. Ceci est effectivement observé sur la figure 4.11 pour la plus faible densité d'aimantation. Aux plus fortes densités d'aimantation, des échos peuvent encore être observés longtemps après que le signal initial a disparu,

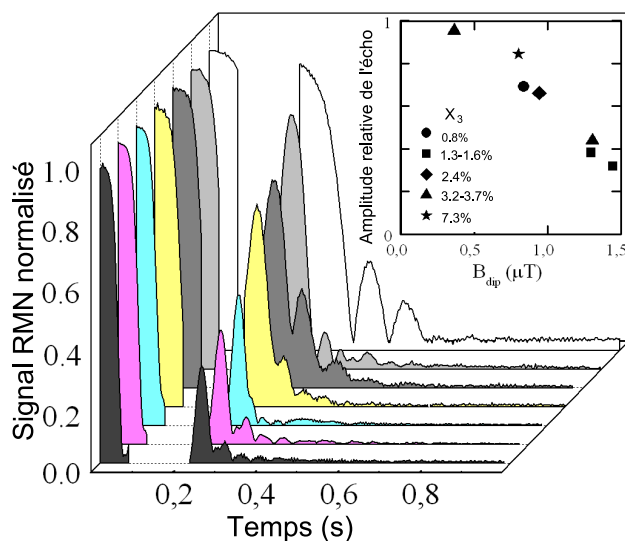


FIGURE 4.11 – Formation d'un écho de spin utilisant une séquence $90^\circ - \tau - \text{MS}$ avec une durée du MS de $2\tau=140$ ms. Les données sont représentées pour des valeurs croissantes de B_{dip} , de $0,3 \mu\text{T}$ à $1,5 \mu\text{T}$ (du dernier au premier plan). Les signaux enregistrés sont représentés normalisés pour faciliter la comparaison des données. Accroître B_{dip} décroît l'amplitude relative de l'écho (insert), et altère significativement sa forme. Les expériences sont réalisées à $T \simeq 1,14$ K pour une fraction molaire d' ^3He $x_{3,l}$ indiquée dans la légende.

cependant leur forme change progressivement, et leur amplitude relative décroît pratiquement linéairement avec le champ dipolaire B_{dip} (insert de la figure 4.11). La décroissance linéaire de l'amplitude de l'écho en fonction de l'intensité du champ dipolaire B_{dip} n'est pas affectée par le coefficient de diffusion de spin des solutions d' ^3He - ^4He liquides étudiées qui croît approximativement comme l'inverse de la fraction molaire $x_{3,l}$ d' ^3He dans ^4He liquide sur le domaine de concentration étudié (à 1,14 K, $D = 3,94 \cdot 10^{-3} \times (\frac{0,0091}{x_{3,l}}) \text{ cm}^2/\text{s}$). La refocalisation imparfaite ne peut donc être attribuée aux effets irréversibles de la diffusion et est vraisemblablement imputable à des imperfections de l'action de la rf (durées temporelles, phase, amplitude, carte de champ rf).

4.2.6 Les limites du sandwich magique

Nous venons de voir que le MS, supposé produire un écho de l'évolution libre observée initialement, produit bien un écho dipolaire. Cependant, l'amplitude de cet écho est d'autant plus faible, et sa forme s'autant plus altérée, que l'intensité du champ dipolaire de l'échantillon est importante et que la durée du MS est longue.

Nous avons aussi vu que l'atténuation des échos observés sur la figure 4.11 est indépendante de la concentration d' ^3He indiquant que la diffusion n'est pas le mécanisme pouvant expliquer cette atténuation. Il est donc impossible, pour le moment, d'obtenir des informations sur les structures spatiales d'aimantation se développant pendant l'évolution dipolaire libre en mesurant l'amplitude de l'écho dipolaire diminuée par la diffusion de ces structures après un MS.

Nous avons réalisé un inventaire des causes possibles de l'atténuation observée des échos :

1. une mauvaise amplitude/durée/phase des impulsions rf du sandwich magique.
2. l'inhomogénéité du champ statique
3. l'inhomogénéité de l'amplitude du champ exciteur
4. l'effet parasite de l'interaction dipolaire au-delà de l'approximation de l'interaction dipolaire moyenne (cf. §4.2.2) pendant le MS.
5. l'évaporation de ^3He à cause de l'échauffement de l'échantillon pendant l'application de la rf (cf. §2.1.4.6).
6. l'amortissement cohérent

Il faut aussi mentionner la possibilité que l'atténuation de l'écho soit le fait d'un battement fortuit entre signal du liquide et le signal du gaz d' ^3He . En effet, ^3He en phase gazeuse représentant environ 9% du signal détecté par la bobine de détection, l'amplitude du signal total peut être modulée par un facteur de $\pm 9\%$. L'expérience de la figure 1.4 montre que le signal de l'échantillon tombe à zéro et qu'aucune variation de l'évolution par rapport à l'évolution libre n'est déclenchée par l'application d'une impulsion π . Nous n'observons donc pas de trace du signal de ^3He en phase vapeur dans cette expérience et il est raisonnable de penser qu'il en est de même pour les expériences de sandwich magique que nous venons de présenter dont la durée est semblable à la durée de l'expérience de la figure 1.4.

Deux mécanismes se distinguent particulièrement :

Tout d'abord, l'effet de l'interaction dipolaire pendant les impulsions $\pi/2$ du sandwich magique. Des simulations numériques ainsi qu'un calcul utilisant la méthode du Hamiltonien moyen sont présentés au chapitre 5, et montrent en effet que le champ dipolaire moyen pendant une impulsion rf d'angle $\pi/2$ n'est pas proportionnel au champ dipolaire libre. Cette petite perturbation, dans le cas où seule l'interaction dipolaire pilote l'évolution de l'aimantation, est amplifiée par l'évolution instable de l'aimantation provoquant une altération de l'écho observé (cf. §5.3.2.1).

Ensuite, si la carte du champ rf exciteur est inhomogène, le basculement de l'aimantation n'est pas uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. Dans ce cas, c'est l'erreur locale sur le basculement initial d'angle $\pi/2$ du MS qui introduit une perturbation de la carte d'aimantation et provoque une altération ultérieure de l'écho dipolaire observé. Les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ introduisent une perturbation beaucoup plus faible du fait de leur sensibilité modérée à l'intensité du champ rf.

Pour ces deux raisons, les impulsions $\pi/2$ initiale et finale du MS sont une cause majeure d'altération de l'écho. Nous verrons aux chapitres 5 et 6 quelles solutions peuvent être apportées dans ces deux cas pour réduire significativement la perturbation qu'elles induisent.

4.3 Sandwich magique répété

La possibilité de générer des échos de spin dans les solutions fortement aimantées avec le MS ouvre la perspective d'utiliser des séquences RMN basées sur le MS pour réaliser l'étude de la dynamique de l'aimantation dominée par le champ dipolaire distant.

Une séquence de CPMG conventionnelle ($90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ\text{-}2\tau\text{-}180^\circ\text{-}2\tau\text{...}$) agit sur un système dominé par les interactions entre spins linéaires en inversant périodiquement la phase de l'aimantation transversale pour produire un train d'échos. Par analogie, la séquence de sandwich

magique répété (RMS⁸⁷) consiste en un train de cycles de MS et de délais appropriés alternés⁸⁸.

La durée d'un MS peut être arbitrairement fixée pour réaliser le renversement temporel pendant une durée déterminée, et ainsi ramener le système couplé par les interactions dipolaires à différents instants de l'évolution. En particulier, pour une évolution libre de durée τ après un basculement initial d'angle $\pi/2$, lorsque la durée du MS est fixée à 4τ (l'aimantation est ramenée à $t = -\tau$), on observe un signal d'écho dont le sommet se trouve à $t = 6\tau$ (i.e., la refocalisation de l'aimantation s'achève en une durée τ écoulée après le MS). Nous introduisons donc le sandwich magique répété qui est de la forme (90° - τ -MS- 2τ -MS- 2τ ...) et pour lequel la durée de chaque MS est de 4τ . Cette séquence doit conduire à une restitution périodique de l'état initial au milieu de chaque période d'évolution libre si la dynamique de l'aimantation est dominée par les interactions dipolaires.

4.3.1 Symétrie du sandwich magique répété

Plusieurs essais ont été effectués avant d'obtenir une séquence multi-écho acceptable basée sur le MS. La difficulté principale provient du choix des phases des impulsions rf considérées. En l'absence d'interaction dipolaire, un MS (4.17) ne provoque pas de rotation globale de l'aimantation. Il en résulte que si le champ statique est inhomogène, l'aimantation transversale se défocalise entre chaque MS⁸⁹. Pour s'affranchir de l'effet du champ statique, nous avons utilisé un MS du type

$$\frac{\pi}{2}_y, (2\pi_x, -2\pi_x)_N, \frac{\pi}{2}_y \quad (4.18)$$

qui provoque une rotation globale π_y de l'aimantation. Ainsi, l'effet de l'inhomogénéité du champ statique est réduit par la refocalisation périodique de l'aimantation.

La figure 4.12 représente le signal obtenu avec un RMS du type :

$$\frac{\pi}{2}_y - \tau - \left[\frac{\pi}{2}_y, (2\pi_x, -2\pi_x)_N, \frac{\pi}{2}_y - 2\tau \right]_{N'} \quad (4.19)$$

L'amplitude au sommet des échos présente une modulation importante. Cette modulation est la conséquence de l'erreur d'angle accumulée à cause du réglage imparfait des impulsions $\pi/2$. Pour éviter cette modulation, il faut utiliser une séquence RMS robuste vis à vis d'un mauvais réglage de l'amplitude du champ B_1 . Comme nous l'avons montré (§4.2.3), les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ sont robustes par rapport à un désaccord entre la fréquence de Larmor et la fréquence de la rf. La rotation globale (nulle) qu'elle produisent est aussi insensible à l'inhomogénéité d'amplitude du champ B_1 . Supposons que le champ dipolaire distant n'a pas d'effet sur l'évolution de l'aimantation. Vis à vis de l'inhomogénéité du champ statique et du champ rf, la séquence (4.19) est équivalente (en basculement effectifs) à la séquence :

$$\frac{\pi}{2}_y - \tau - [\pi_y - 2\tau]_{N'}. \quad (4.20)$$

On constate que cette séquence n'est pas robuste vis à vis d'un mauvais réglage de l'amplitude du champ B_1 , car l'erreur d'angle des rotations affectuées autour de l'axe \hat{y} s'accumule. Pour que le RMS que nous utilisons ne produise pas une accumulation d'erreur d'angle de basculement, il suffit que sa séquence équivalente en basculements n'en produise pas. Nous avons

87. abbréviation anglaise pour Repeated Magic Sandwich

88. Cette séquence a été proposée dans [80].

89. Pendant le MS, la défocalisation sous l'effet de l'inhomogénéité du champ statique est figée.

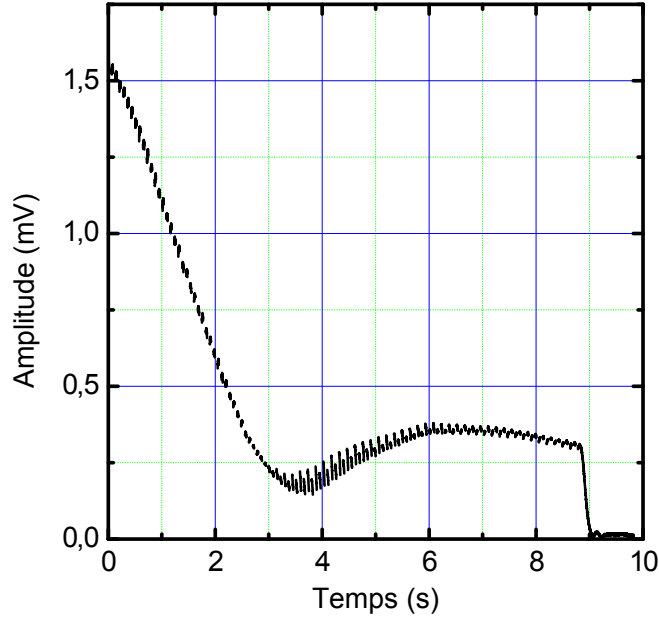


FIGURE 4.12 – Train d'échos obtenu avec une séquence RMS de type (4.19) de période 72 ms et appliqué pendant 9 s. L'expérience est réalisée pour un échantillon liquide d' ^3He - ^4He de concentration $x_{3,l} \simeq 1,15\%$ à 1,14 K ($B_{\text{dip}} = 0,8 \mu\text{T}$). On peut observer une modulation du signal due à l'accumulation des erreurs d'angle des impulsions rf.

donc utilisé un choix de phases semblable à celui des phases d'une séquence multi-écho de Carr-Purcell⁹⁰ :

$$\frac{\pi}{2}_y - \tau - [\pi_y - 2\tau - (-\pi)_y - 2\tau]_{N'}, \quad (4.21)$$

ce qui conduit à la séquence RMS suivante :

$$RMS = \frac{\pi}{2}_y - \tau - [MS_{-y} - 2\tau - MS_y - 2\tau]_{N'}. \quad (4.22)$$

avec

$$\begin{cases} MS_y &= \frac{\pi}{2}_y, (2\pi_x, -2\pi_x)_N, \frac{\pi}{2}_y \\ MS_{-y} &= \frac{-\pi}{2}_y, (-2\pi_x, 2\pi_x)_N, \frac{-\pi}{2}_y \end{cases} \quad (4.23)$$

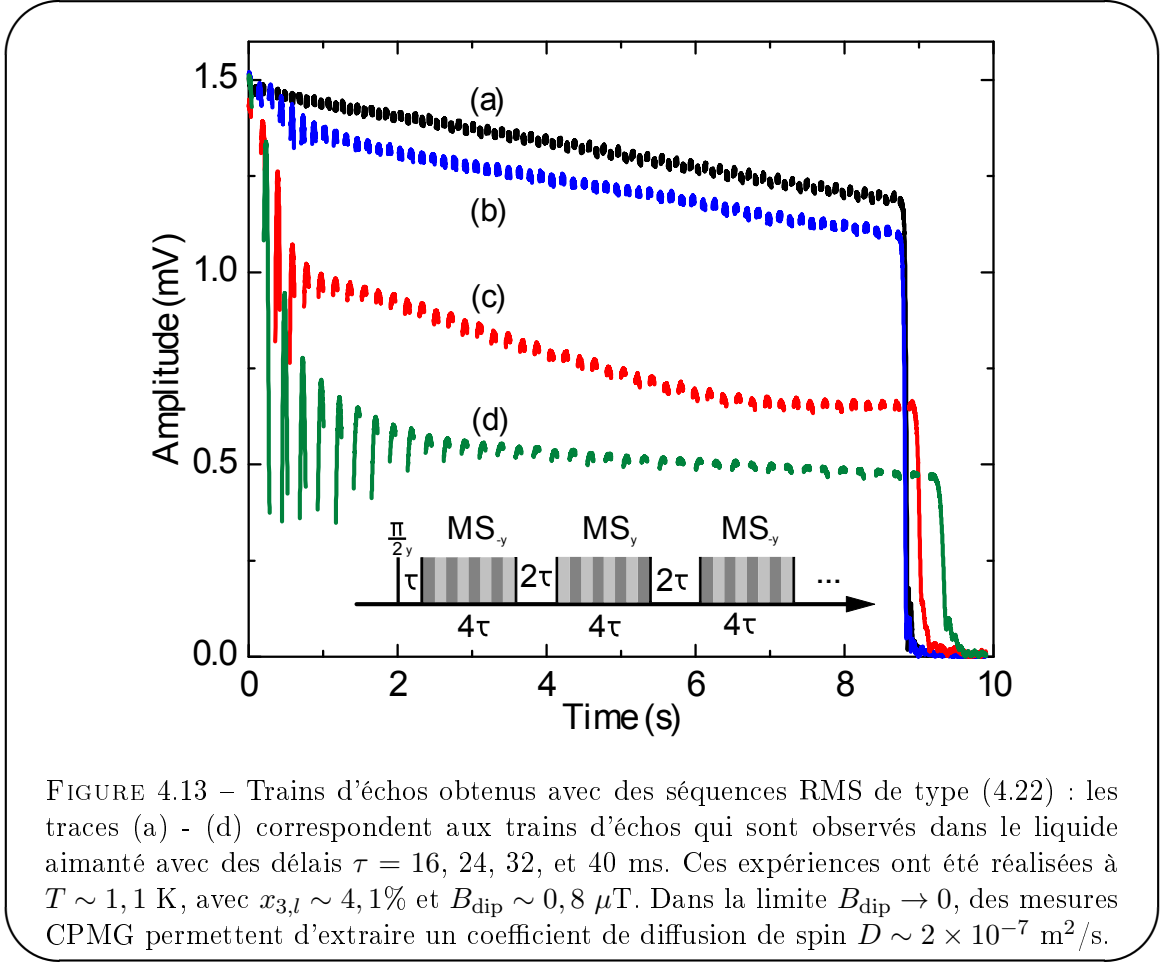
qui sont des sandwichs magiques de durée 4τ . Toutes les expériences présentées dans la fin de ce chapitre sont réalisées avec cette séquence.

4.3.2 La dynamique de l'aimantation pendant un RMS

La figure 4.13 représente les signaux obtenus en utilisant la séquence (4.22), où la durée de chaque cycle MS est 4τ . Les quatre traces correspondent aux expériences réalisées avec différents délais τ pour la même aimantation initiale ($B_{\text{dip}} = 0,8 \mu\text{T}$). Pour chaque cas, la séquence RMS est appliquée pendant ~ 9 s, et à partir de ce moment là, évolue librement.

Sur la figure 4.13 on distingue nettement deux phases dans l'évolution de l'aimantation durant l'application des séquences RMS, dont l'importance relative dépend de la période 6τ du RMS.

90. Nous aurions aussi pu choisir une séquence multiécho CPMG ou XY4.



Chaque train d'échos commence par une phase que nous associons à une refocalisation imparfaite de l'aimantation, c'est-à-dire à un comportement similaire aux exemples présentés dans la figure 4.10. Durant cette phase, accroître le temps durant lequel l'aimantation évolue librement entre deux MS successifs produit une plus grande perte de signal entre chaque écho. Cette première phase, durant laquelle la chute de l'amplitude des échos est rapide, disparaît lorsque

- la période du RMS est suffisamment courte (figure 4.13 courbe (a)) ;
- la densité d'aimantation est faible (cf 4.3.4).

Cette première phase est suivie par une seconde phase durant laquelle la perte de signal se poursuit, mais à un taux régulier et significativement plus faible. La comparaison des figures 4.1 et 4.13 révèle que, pour la même densité d'aimantation, les temps de vie apparents de ces signaux de précession dans cette seconde phase peuvent être jusqu'à trois ordres de grandeurs plus important que le temps de vie de l'évolution libre ($T_{1/2}$) !

Une analyse de la décroissance du signal de précession libre observée expérimentalement à la fin de chaque séquence RMS pour les signaux présentés sur la figure 4.13 mène à des valeurs Γ du taux de croissance des instabilités dipolaires proportionnelles à l'amplitude de l'écho final et sont compatibles avec celles suivant une simple impulsion 90° (cf. Figure 4.1). Ceci indique que la carte d'aimantation est uniforme à l'instant du sommet de chaque écho durant cette seconde phase de l'évolution.

Cette deuxième phase de l'évolution nous conforte dans l'idée que le RMS joue bien un rôle de séquence multi-écho pour un système dominé par les interactions dipolaires : une aimantation transversale uniforme est périodiquement refocalisée grâce à l'application de MS. La décroissance lente du signal de cette seconde phase peut aussi être interprétée comme résultant de la stabilisation dynamique de l'aimantation transversale : lorsque l'interaction dipolaire domine l'évolution, l'évolution libre d'une aimantation transversale pure est instable (cf §1.2.3.3) mais l'application d'un renversement périodique de l'interaction dipolaire grâce à la séquence de RMS permet d'échanger périodiquement le rôle des familles de structures d'aimantation stables et instables. Si lors de l'évolution libre de durée τ , une structure d'aimantation instable se développe avec un taux de croissance Γ , pendant l'application du sandwich magique, cette structure d'aimantation est stable et retrouve donc sa taille d'origine à l'instant 3τ puis continue de décroître à un taux $\Gamma/2$ jusqu'à la fin du sandwich magique. Simultanément, une structure d'aimantation stable pendant l'évolution libre (dont le taux de décroissance est Γ) est instable pendant le sandwich magique et se développe exponentiellement à un taux $\Gamma/2$. En moyenne, l'ensemble des structures d'aimantation n'évolue pas. On peut alors parler de stabilisation dynamique dans le sens où l'application répétée du sandwich magique permet de figer le développement des instabilités.

L'effet de la stabilisation dynamique a cependant des limites et c'est ce qui explique la première phase de l'évolution pendant laquelle l'amplitude des échos décroît rapidement. En effet, le renversement temporel du sandwich magique étant imparfait, des perturbations de la carte d'aimantation sont constamment introduites par rapport à l'évolution idéale. L'effet des perturbations⁹¹ est exacerbé par le développement des modes instables. On s'attend donc à ce que le mécanisme de stabilisation dynamique que nous avons décrit soit condamné à rester un cas idéal et ne produise pas les effets escomptés en conditions réelles. En réalité, la stabilisation dynamique de l'aimantation est effectivement observable à cause de la diffusion de spin (ceci est illustré dans le paragraphe suivant par la nécessité d'utiliser la diffusion de spin pour observer la stabilisation dynamique dans les simulations de RMS). La diffusion de spin atténue les structures d'aimantation inhomogènes réduisant de cette façon le taux de croissance des structures d'aimantation stables et instables. Les familles de structures d'aimantation sont donc atténuées en moyenne pendant le RMS à cause de la diffusion. C'est probablement le mécanisme qui explique la transition entre la première et la deuxième phase de l'évolution : les taux d'instabilité des structures d'aimantation pour une aimantation principalement transversale et uniforme étant proportionnel à l'aimantation moyenne, lorsque l'aimantation moyenne diminue (lors de la première phase), ces taux diminuent. À un certain degré d'amortissement de l'aimantation moyenne, les taux d'instabilité sont suffisamment réduits pour que l'effet de déstabilisation des perturbations introduites par les imperfections de la séquence RMS soit compensé par l'effet stabilisant de la diffusion de spin. On entre alors dans la deuxième phase d'évolution où l'aimantation redevient pratiquement uniforme et pour laquelle l'amplitude des échos chute doucement. Les deux sections qui suivent sont consacrées aux études numériques et expérimentales de cette deuxième phase d'évolution.

4.3.3 Simulations numériques du RMS : stabilité numérique et plateau

La simulation numérique du sandwich magique répété pour un réseau de spins couplés par les interactions dipolaires est délicate. La figure 4.14 représente le signal simulé obtenu en utilisant la séquence RMS pour un échantillon cubique à bord sans diffusion. On observe bien

91. qui touchent statistiquement autant les structures d'aimantation stables que les instables

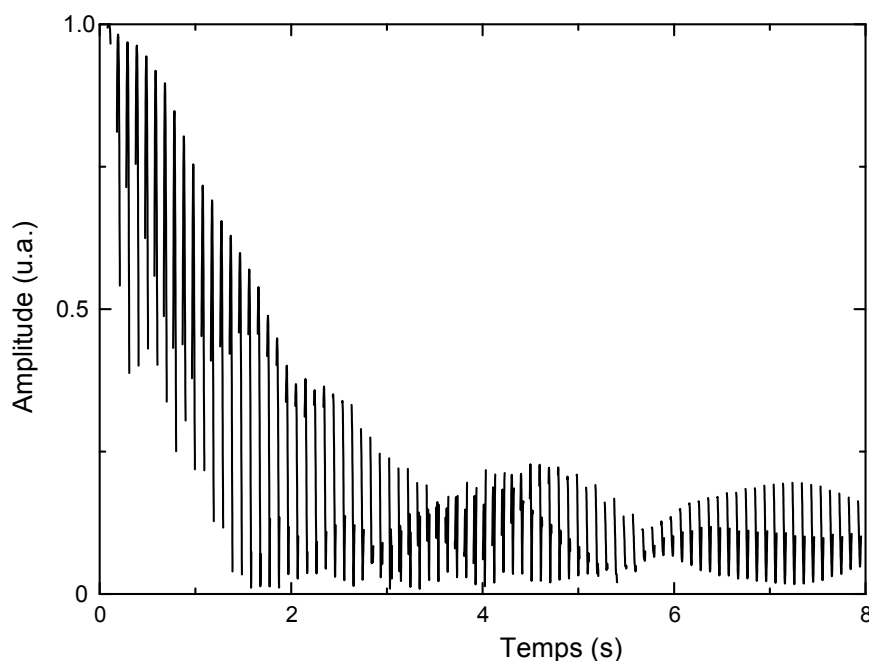


FIGURE 4.14 – Simulation de l'évolution de l'aimantation sans diffusion pour un RMS de type (4.22). La simulation est réalisée en présence d'interaction dipolaire ($F_{\text{dip}} = 30$ Hz) pour un échantillon cubique à bords (10/16) et une période du RMS de 96 ms, les champs statiques et rf sont tous deux homogènes sur le volume de l'échantillon. L'évolution de l'amplitude des échos ne présente pas le plateau observé expérimentalement.

une dynamique initiale évoquant l'atténuation rapide observée expérimentalement, mais la seconde phase de l'évolution observée expérimentalement dans laquelle l'amplitude des échos décroît lentement n'est pas reproduite. Au lieu de cela, l'amplitude des échos semble varier de manière de plus en plus complexe.

Nous avons découvert que, dans la simulation, la diffusion de spin est indispensable pour retrouver la stabilisation dynamique de l'aimantation. Nous interprétons ce fait comme suit. La diffusion atténue d'autant plus les structures d'aimantation que leur échelle spatiale est petite. Pour un réseau de spin supposé simuler un continuum fluide d'aimantation, si les structures spatiales de l'ordre de la taille du pas du réseau ne sont pas suffisamment atténuées par la diffusion de spin, il est possible que de petites échelles spatiales non prises en compte dans l'évolution de l'aimantation par la simulation jouent un rôle important. La diffusion, en atténuant ces échelles spatiales, permet de rendre la simulation sur réseau autoconsistante.

La figure 4.15 représente l'amplitude du signal en fonction du temps pour un RMS de 256 ms de période appliqué pendant 10 s avec un coefficient de diffusion correspondant à la valeur expérimentale typique de $D = 2,0 \cdot 10^{-3}$ cm²/s. La simulation est réalisée pour des échantillons cubiques à bords de 1 cm de côté et pour différents échantillonnages du réseau (10/16, 20/32, 40/64, 60/96, 80/128). L'amplitude du plateau décroît sensiblement à mesure qu'augmente le pas d'échantillonnage du réseau et l'allure générale de l'enveloppe des échos se rapproche de celle observée expérimentalement (Figure 4.13, trace d).

Pour ces simulations, on peut voir que le régime de plateau est observé dès lors que l'échantillo-

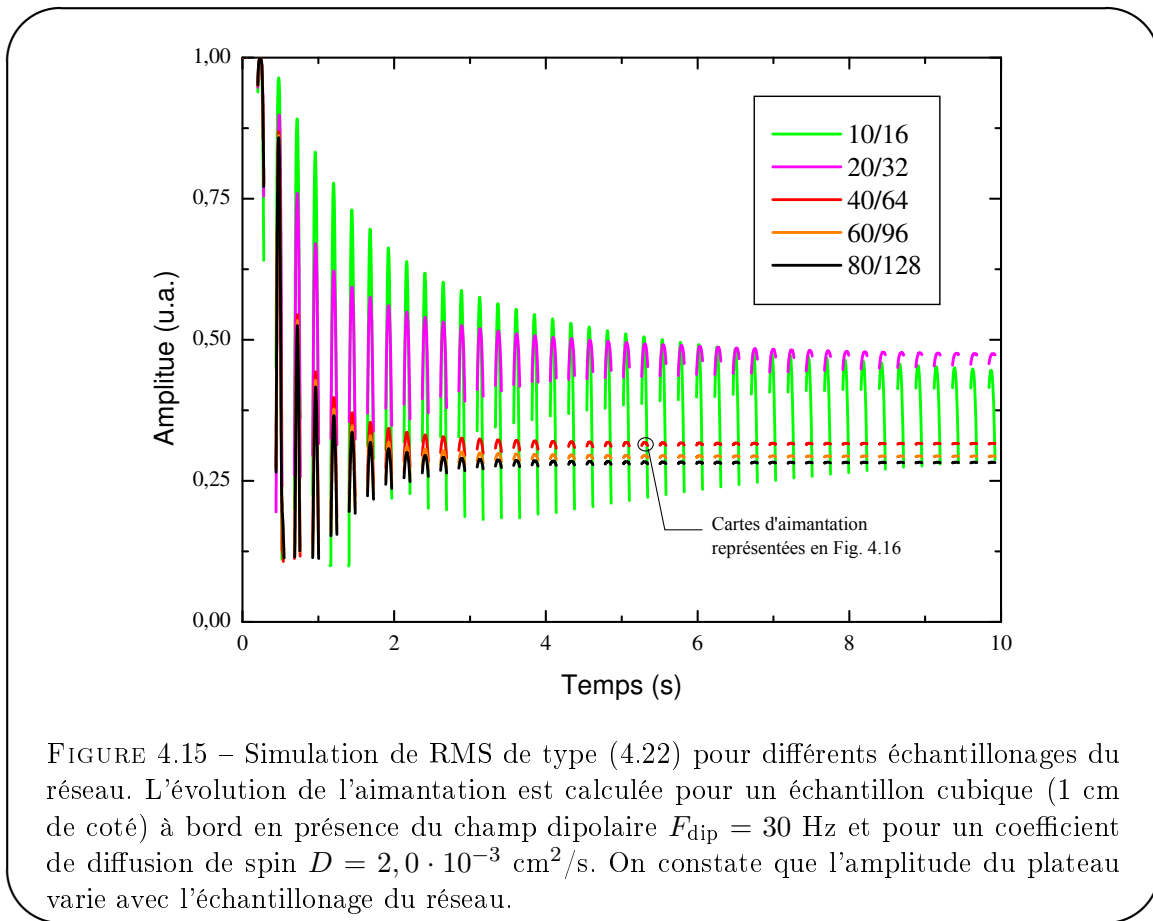


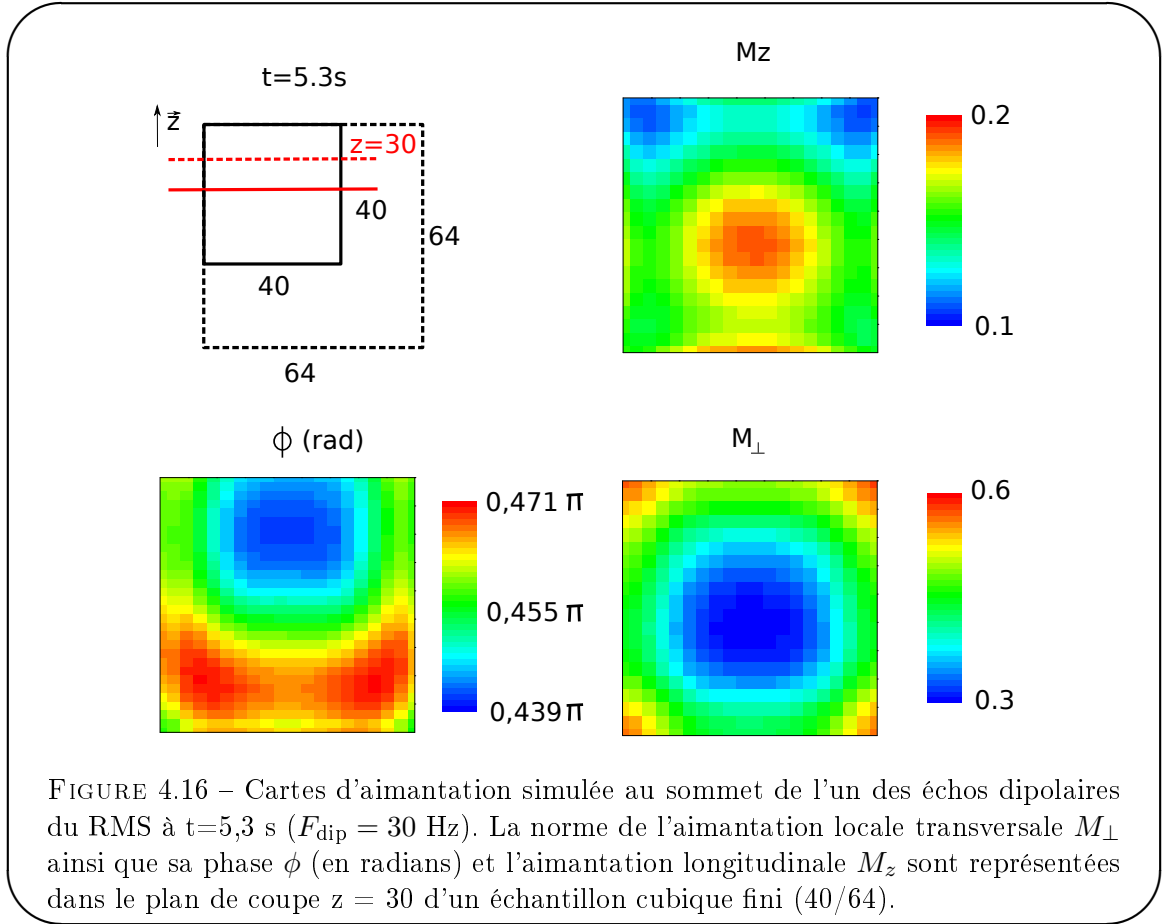
FIGURE 4.15 – Simulation de RMS de type (4.22) pour différents échantillonnages du réseau. L'évolution de l'aimantation est calculée pour un échantillon cubique (1 cm de côté) à bord en présence du champ dipolaire $F_{\text{dip}} = 30$ Hz et pour un coefficient de diffusion de spin $D = 2,0 \cdot 10^{-3}$ cm²/s. On constate que l'amplitude du plateau varie avec l'échantillonnage du réseau.

nage de l'échantillon dépasse 40/64 pour le coefficient de diffusion de spin $D = 2,0 \cdot 10^{-3}$ cm²/s. Cela confirme que pour simuler l'évolution de l'aimantation soumis à un RMS, il faut choisir l'échantillonnage en fonction du coefficient de diffusion et de la période du RMS de manière à ce que le continuum d'aimantation soit bien décrit par un réseau discret de moments magnétiques. Cette contrainte rejoint la conclusion de la discussion de F. Marion portant sur la capacité de la simulation numérique sur réseau à décrire l'évolution expérimentale de l'aimantation en fonction du pas du réseau [2] : lorsque les échelles spatiales de la carte d'aimantation sont de l'ordre du pas du réseau, la simulation ne décrit plus correctement l'évolution d'un continuum d'aimantation.

La figure 4.16 représente la norme et la phase de l'aimantation transversale, ainsi que la norme de l'aimantation longitudinale à l'instant de l'écho dipolaire du RMS⁹² à $t=5,3$ s dans une coupe horizontale à $z=20$, pour un échantillon cubique à bords 40/64 (ces données correspondent à la trace 40/64 de la figure 4.15). On observe que l'aimantation est essentiellement uniforme et transversale au sommet de cet écho dipolaire du plateau RMS. Ceci confirme que l'aimantation est dynamiquement stabilisée par le renversement temporel périodique qui échange le rôle des modes stables et instables. Ces simulations numériques confortent notre interprétation (cf §4.3.2) du rôle de la diffusion dans la stabilisation numérique de la précession de l'aimantation transversale.

En revanche, la chute lente de l'amplitude des échos n'est pas observée dans ces simulations

92. de type (4.22), par défaut il s'agit du type de RMS que nous avons appliqué.



numériques sur réseau, qui conduisent à un plateau parfait aux temps longs. Ce résultat peut paraître surprenant compte tenu du rôle présumé de la diffusion de spin, en réalité, il montre simplement qu’une fraction absolue de l’aimantation est atténuée ce qui implique que l’amplitude du signal calculé tende vers une constante aux temps longs.

4.3.4 Etude de la chute lente du plateau RMS

Nous nous intéressons à présent aux caractéristiques de la décroissance lente de l’amplitude des échos RMS en fonction des conditions expérimentales. La figure 4.17 représente les signaux obtenus pour deux séquences RMS de 145 ms de période appliquées successivement sur le même échantillon. Pour la première expérience, la densité d’aimantation est importante ($B_{\text{dip}} \simeq 0,8 \mu\text{T}$) et l’on constate une chute rapide du signal suivie d’une décroissance régulière mais plus marquée encore que celle de la figure 4.13, à cause du coefficient de diffusion plus élevé (voir ci-dessous). La deuxième expérience est réalisée sur le même échantillon avec l’aimantation longitudinale résiduelle ($B_{\text{dip}} \simeq 16$ nT). On constate que les taux d’atténuation de l’amplitude des échos des deux plateaux sont identiques.

La figure 4.17 illustre en effet l’une des nombreuses séries d’expériences similaires que nous avons faites. Pour toutes ces expériences, nous avons constaté que l’inclinaison du “plateau” du RMS était indépendante de la densité d’aimantation. Nous en concluons que la perte de signal pendant la phase de stabilisation dynamique par le RMS n’est pas due à l’interaction dipolaire.

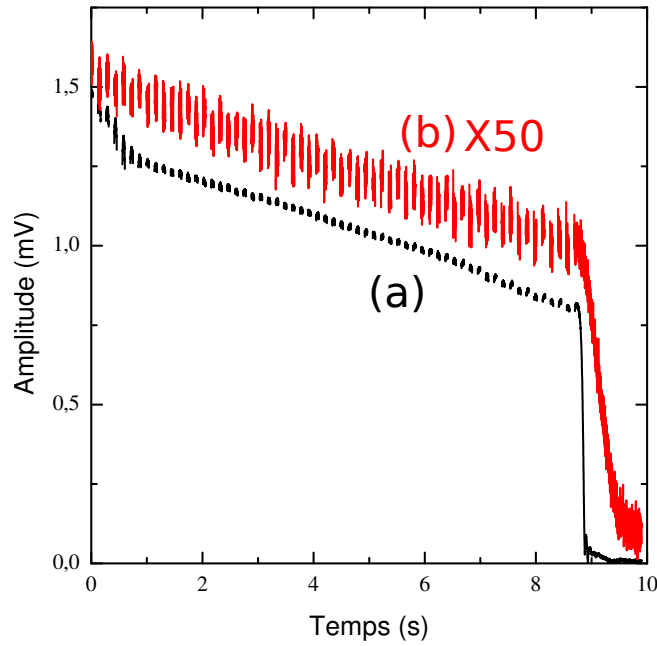


FIGURE 4.17 – Comparaison des taux d’atténuation obtenus avec la séquence RMS pour une forte et une faible densité d’aimantation. Les deux expériences (a et b) sont réalisées successivement sur le même échantillon (mélange d’ ^3He - ^4He à 1,1 K pour $x_{3,l} \simeq 1,15\%$, $B_{\text{dip}} \simeq 0,8 \mu\text{T}$ et 16 nT respectivement). On constate que le taux de perte est indépendant de la densité d’aimantation.

La figure 4.18 représente les signaux obtenus pour des expériences RMS de périodes différentes (indiqués sur la figure) réalisées sur des échantillons semblables ($B_{\text{dip}} \simeq 0,8 \mu\text{T}$, $T \sim 1,1 \text{ K}$). Cette série d’expériences est à rapprocher de celles de la figure 4.13, la seule différence entre les deux séries étant la fraction molaire d’ ^3He dans l’ ^4He liquide ($x_{3,l} = 2,2\%$ pour la figure 4.18, et $x_{3,l} = 4,1\%$ pour la figure 4.13).

On constate que le taux de perte du signal ne dépend pas de la période du RMS mais dépend de la fraction molaire d’ ^3He . Les taux de pertes mesurés sont de $1/20 \text{ s}^{-1}$ pour les RMS de la figure 4.18 et de $1/40 \text{ s}^{-1}$ pour les RMS de la figure 4.13. Ces taux de pertes sont inversement proportionnels aux coefficients de diffusion mesurés par une mesure d’atténuation CPMG dans un gradient de champ statique connu à faible polarisation pour les deux types d’échantillons et qui sont respectivement de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ et de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Une expérience complémentaire est réalisée sur la figure 4.18, où un RMS de période 146 ms a été appliqué pour une intensité de rf deux fois moindre (fréquence de précession forcée : 250 Hz) que l’intensité de rf utilisée pour les autres RMS (fréquence de précession forcée : 500 Hz). On constate que le taux de perte de ce RMS est sensiblement équivalent à celui pour une intensité normale de rf. De ces expériences, nous déduisons que la période du RMS et l’intensité de la rf employée ne modifie pas le taux de perte du plateau du RMS.

Enfin, on peut également exclure une explication de la perte de signal pendant le RMS basée sur la relaxation de l’aimantation dans la phase gazeuse sous l’effet de la diffusion dans l’inhomogénéité du champ statique. Les atomes d’ ^3He entre les phases liquide et gazeuse s’échangeant en permanence, l’aimantation de l’échantillon peut être détruite par la forte atténuation de l’ai-

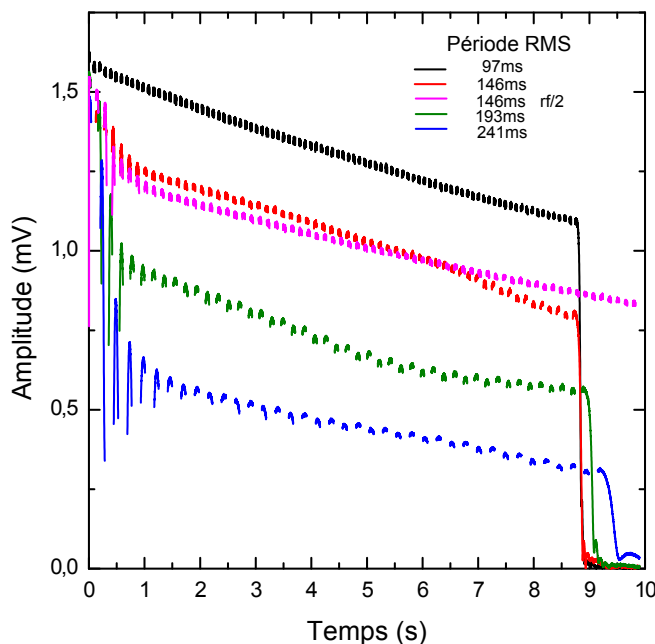


FIGURE 4.18 – Comparaison du taux d’atténuation de signaux obtenus par RMS pour différentes périodes. Les expériences sont réalisées dans des échantillons d’ ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ liquide à 1,1 K de composition semblable ($x_{3,l} \simeq 2,2\%$). Une expérience complémentaire de RMS est réalisée pour une intensité de rf moitié moindre que l’intensité de rf normale. Le taux d’atténuation des signaux RMS ne semble ici dépendre ni de la période du RMS, ni de l’intensité de la rf.

mantation dans la phase gazeuse uniquement. D’après le scénario que nous venons de décrire, le taux de relaxation du signal devrait obéir à une loi de Tanner [82] et varier proportionnellement au carré de la période de la séquence multi-écho (voir éq. 4.27). Or les expériences de RMS ont montré que le taux d’atténuation lente des échos est indépendant de la période du RMS, la relaxation de l’aimantation dans la phase gazeuse sous l’effet du champ statique n’est donc pas le mécanisme responsable de la relaxation observée du signal.

À notre connaissance, le seul mécanisme qui puisse expliquer une atténuation lente des échos produits par la séquence RMS qui soit compatible avec toutes ces expériences est l’effet d’atténuation par diffusion de l’aimantation dans l’inhomogénéité du champ radiofréquence. En effet pendant l’applications des sandwichs magiques, des impulsions 2π et -2π sont alternées. Si l’amplitude du champ radiofréquence est inhomogène, l’aimantation est alors temporairement déformée pendant la précession forcée ce qui peut conduire à une atténuation effective selon une formule semblable à celle de Tanner. Un tel mécanisme de relaxation produit une atténuation indépendante de de l’intensité du champ dipolaire de la période du RMS ou de l’intensité de la radio-fréquence. En revanche, il implique pour une très forte inhomogénéité locale du champ rf, c’est pourquoi il avait été initialement écarté des explications plausibles expliquant l’atténuation des échos. Les expériences les plus récentes présentées aux chapitre 6 et les expériences de mesure du coefficient de diffusion à la fin de ce chapitre ont montré que le champ rf est effectivement très inhomogène et renforce l’hypothèse selon laquelle la diffusion de l’aimantation dans le champ rf inhomogène est la cause de l’atténuation observée des échos.

4.3.5 Une autre séquence multi-écho dipolaire : l'écho solide répété

La séquence d'écho solide [83] est un autre outil de la RMN du solide a priori digne d'intérêt pour le contrôle de l'évolution de l'aimantation dans les liquides dipolaires. Il s'agit d'une séquence qui, comme le RMS, refocalise l'aimantation dispersée par l'effet du champ dipolaire mais selon une méthode différente⁹³. La séquence d'écho solide est :

$$SE_y = \frac{\pi}{2}_x - \tau - \frac{\pi}{2}_y - \text{FID} \quad (4.24)$$

La séquence (4.24) produit, dans les systèmes dipolaires solides, un écho après la dernière impulsion rf dont le sommet a lieu à l'instant 2τ . Nous avons essayé une séquence de train d'échos similaire au RMS mais utilisant le cœur de la séquence d'écho solide (4.24) à la place des MS et nous l'avons appelée "écho solide répété" (RSE⁹⁴) :

$$\text{RSE} = \frac{\pi}{2}_x - (\tau - \frac{\pi}{2}_y - \tau)_N \quad (4.25)$$

La figure 4.19 représente les signaux expérimentaux obtenus en appliquant 2 séquences RSE de période $2\tau = 32$ et 48 ms respectivement dans les mélanges d'³He-⁴He hyperpolarisés liquides.

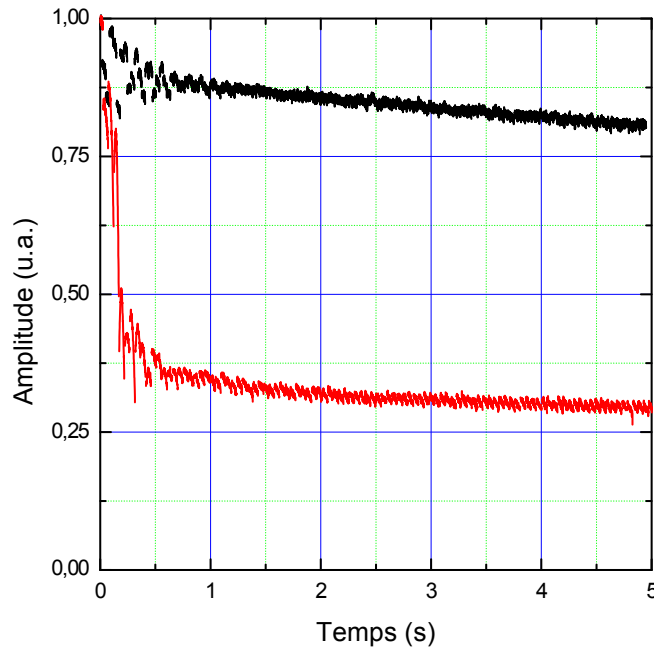


FIGURE 4.19 – Trains d'échos obtenus par l'application de la séquence d'écho solide répété. Deux séquences RSE de période respective $2\tau = 32$ et 48 ms ont été appliquées dans l'³He-⁴He hyperpolarisé liquide ($B_{\text{dip}} = 0,46 \mu\text{T}$ et $0,59 \mu\text{T}$ respectivement) à $1,14$ K pour une fraction molaire d'³He $x_{3,l} = 4,8\%$. On peut observer une chute rapide de l'amplitude des échos suivie par une décroissance lente et indépendante de la période similaire aux signaux de la figure 4.13 obtenus avec le RMS.

93. Nous renvoyons le lecteur intéressé à la référence [83] pour une explication du principe de l'écho solide.

94. *Repeated Solid Echo*

Comme pour le RMS, on distingue ici deux phases d'évolution (la durée relative des deux phases dépendant de la période du RSE). La première phase, qui est une décroissance rapide de l'amplitude des échos produit une chute de signal d'autant plus importante que la période du RSE est longue. La deuxième phase du RSE est une décroissance lente de l'amplitude des échos (perte relative du signal de l'ordre de 1%/s).

En l'absence de diffusion, les simulations numériques (non reportées ici) ne reproduisent pas cette phase de décroissance lente du signal. De la même manière que pour les simulations de RMS, un plateau de signal apparaît lorsque la diffusion est prise en compte et que l'échantillonnage du réseau est suffisant. La dynamique de l'aimantation pour le RSE semble très similaire à celle obtenue pour le RMS, ces deux séquences ont la capacité de stabiliser dynamiquement l'évolution transverse. Le RSE, brièvement présenté ici, peut être une autre voie intéressante à explorer pour le contrôle de l'instabilité de précession. Il ne permet pas en revanche d'apporter d'information sur les structures spatiales se développant pendant la turbulence de spin car l'atténuation d'un écho au suivant pour les longues périodes de répétitions n'est pas le fait de la diffusion de l'aimantation (comme c'est le cas théoriquement pour le sandwich magique parfait) mais est dominé par l'évolution sous l'effet du champ dipolaire. Cet outils ne permettant pas a priori d'étudier le développement de la turbulence de spin, nous ne l'avons pas utilisé au delà de la simple démonstration de la stabilisation dynamique.

4.3.6 Mesure du coefficient de diffusion de spin en présence d'instabilité dipolaire

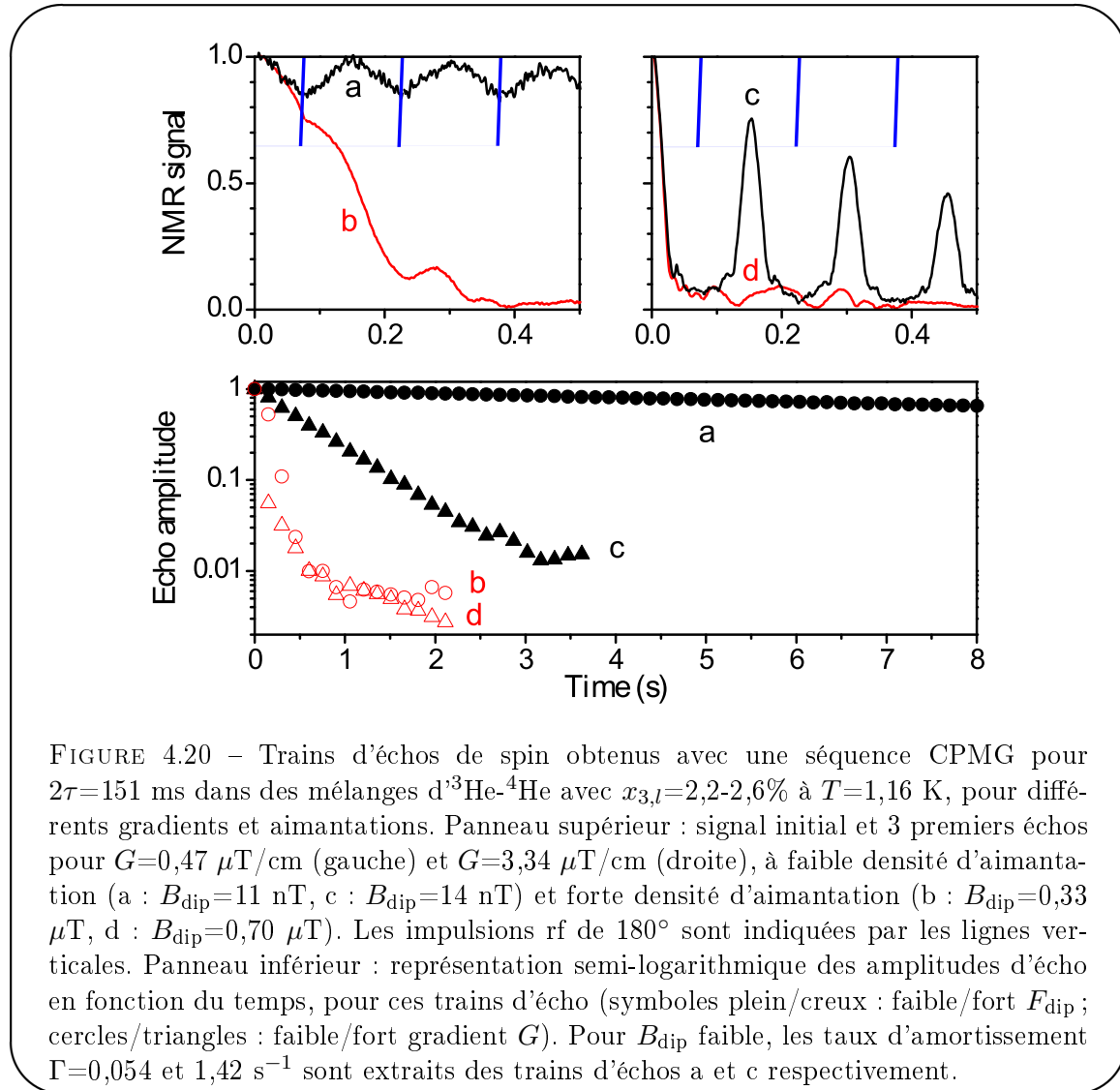
En RMN, le coefficient de diffusion de spin est habituellement mesuré en analysant l'atténuation de l'amplitude des échos obtenus en appliquant une séquence multi-écho du type CP ou CPMG en présence d'un gradient de champ magnétique statique uniforme. Mais les techniques d'écho de spin conventionnelles sont inefficaces dans les liquides fortement aimantés. A forte densité d'aimantation, la décroissance de l'aimantation transversale moyenne est dominée par l'explosion des instabilités induites par les interactions dipolaires.

La figure 4.20 illustre les différences d'évolution temporelle observées expérimentalement pour des signaux obtenus avec une séquence conventionnelle d'écho de spin à forte (b,d) et faible (a,e) densité d'aimantation pour deux valeurs différentes du gradient appliqué G . La séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) $90_y^\circ - \tau - (180_x^\circ - 2\tau)_n$ est ici utilisée pour réduire l'accumulation d'erreurs de phase [84].

À faible densité d'aimantation (traces a et c) : Les échos de spin ont les formes attendues étant données la géométrie de l'échantillon et les intensités du gradient. Une décroissance mono-exponentielle de l'amplitude des échos est observée. À forte densité d'aimantation (traces b et d), la forme des échos est fortement altérée et une décroissance bien plus importante et non exponentielle est observée conformément à d'autres observations expérimentales [78, 85]. Puisque les impulsions 180° ne suppriment que la dispersion de phase linéaire introduite par le gradient de champ appliqué, les instabilités dipolaires dominent rapidement l'évolution et induisent une très forte atténuation du signal.

À faible gradient G (cercles) : Les impulsions 180° ne produisent qu'une refocalisation partielle et l'enveloppe du signal RMN (trace b) est semblable à la décroissance du signal observé lors du développement d'une instabilité dipolaire. À fort gradient G (triangles) : Le large éventail de fréquence ouvert sur l'échantillon par le gradient ($\Delta f \sim 10 \times F_{\text{dip}}$) explique le temps de vie plus court du signal mesuré. Cependant, une perte supplémentaire de l'amplitude des échos apparaît là encore à cause du développement de structures d'aimantations instables .

La dispersion de phase induite par l'interaction dipolaire peut être refocalisée périodiquement



en utilisant le RMS. La figure 4.21 montre des trains d'échos obtenus avec une séquence RMS (4.22) dans des conditions expérimentales similaires à celles de la figure 4.20.

Tous les échos ont la forme attendue et présentent une décroissance mono-exponentielle⁹⁵ à un rythme qui ne dépend pas de F_{dip} . L'aimantation transversale est efficacement refocalisée par le renversement temporel périodique qui empêche le développement des structures d'aimantation instables malgré le fort champ dipolaire. Pour les échos du CPMG et du RMS, les taux d'atténuation expérimentaux $\Gamma^{\text{écho}}$ sont obtenus à partir d'une régression exponentielle sur le carré de l'amplitude de la transformée de Fourier des signaux RMN filtrés par un passe-bande. Cette méthode garantit la précision de l'analyse jusqu'à de faibles rapports signal à bruit.

4.3.6.1 Taux d'atténuation par diffusion, formule de Stejskal-Tanner

Nos résultats confirment ce qui avait été observé par Nathalie Piégay : Les séquences CPMG ne peuvent pas être utilisées pour sonder la diffusion de spin dans les liquides fortement aimantés,

⁹⁵. Les échos de l'expérience (c) présentent cependant une petite modulation autour de cette décroissance exponentielle dont nous ignorons l'origine.

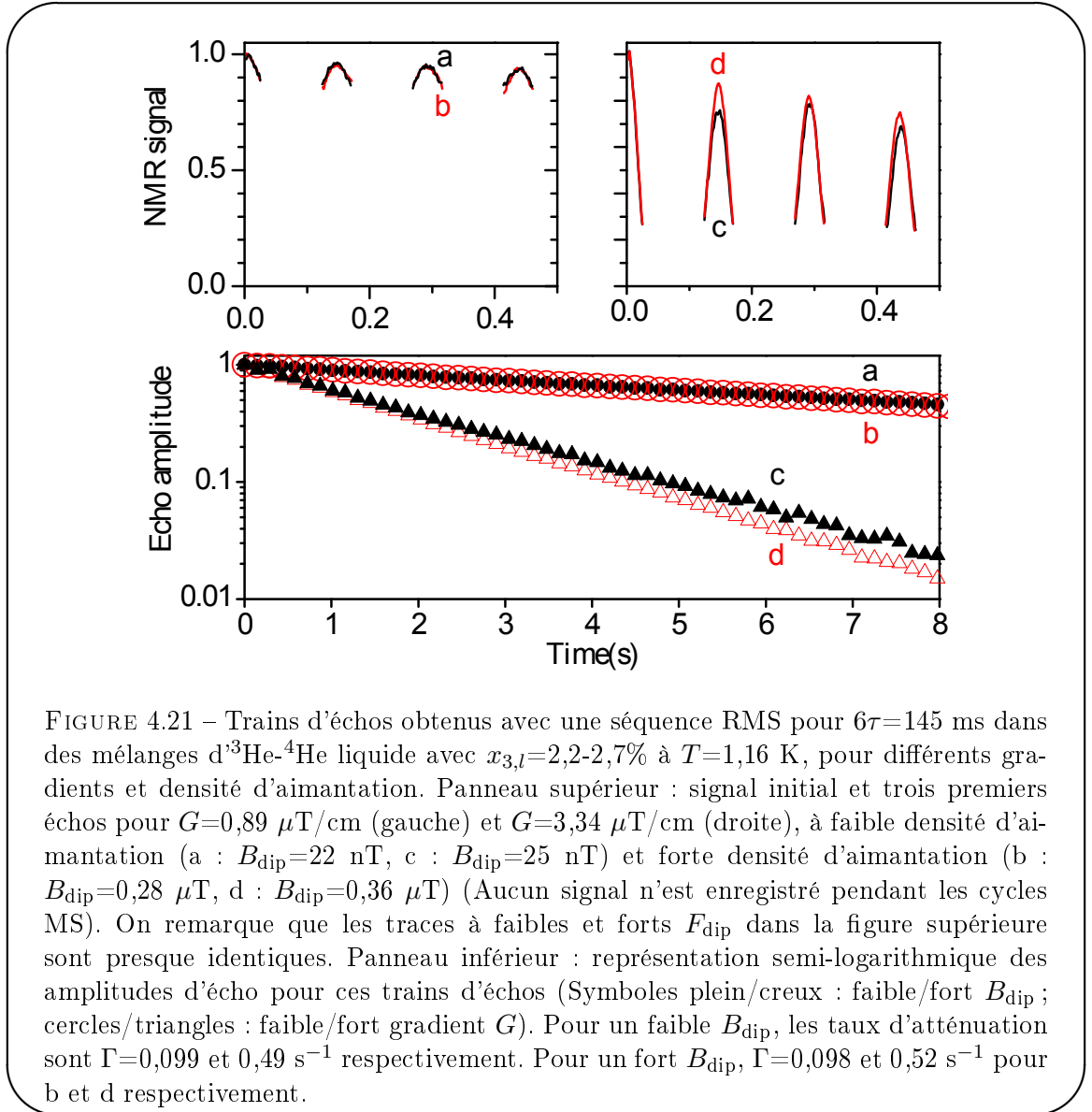


FIGURE 4.21 – Trains d'échos obtenus avec une séquence RMS pour $6\tau=145$ ms dans des mélanges d' ^3He - ^4He liquide avec $x_{3,l}=2,2$ - $2,7\%$ à $T=1,16$ K, pour différents gradients et densité d'aimantation. Panneau supérieur : signal initial et trois premiers échos pour $G=0,89$ $\mu\text{T}/\text{cm}$ (gauche) et $G=3,34$ $\mu\text{T}/\text{cm}$ (droite), à faible densité d'aimantation (a : $B_{\text{dip}}=22$ nT, c : $B_{\text{dip}}=25$ nT) et forte densité d'aimantation (b : $B_{\text{dip}}=0,28$ μT , d : $B_{\text{dip}}=0,36$ μT) (Aucun signal n'est enregistré pendant les cycles MS). On remarque que les traces à faibles et forts F_{dip} dans la figure supérieure sont presque identiques. Panneau inférieur : représentation semi-logarithmique des amplitudes d'écho pour ces trains d'échos (Symboles plein/creux : faible/fort B_{dip} ; cercles/triangles : faible/fort gradient G). Pour un faible B_{dip} , les taux d'atténuation sont $\Gamma=0,099$ et $0,49$ s^{-1} respectivement. Pour un fort B_{dip} , $\Gamma=0,098$ et $0,52$ s^{-1} pour b et d respectivement.

à cause des pertes de signal incontrôlées induites par l'interaction dipolaire (Figure 4.20, traces b et d).

Dans le régime linéaire stable (à faible F_{dip}), le taux de décroissance des échos de spin induite par diffusion dans le gradient appliqué G est mesuré à l'aide de la séquence CPMG [82] :

$$\Gamma^{\text{CPMG}} = D(2\tau\gamma G)^2/12 = D(\tau\gamma G)^2/3, \quad (4.26)$$

où D est le coefficient de diffusion de spin dans le mélange et 2τ le temps inter-écho pour la séquence CPMG.

La dépendance quadratique de Γ^{CPMG} par rapport à τ et G a été vérifié dans une précédente série d'expérience réalisées par N. Piégay, dans laquelle il était démontré que D pouvait être précisément mesuré par cette méthode à faible densité d'aimantation avec le même dispositif expérimental que le notre [85]. Les deux taux d'amortissement Γ obtenus à partir des courbes a et c de la figure 4.20 mènent à $D = 1,54 \times 10^{-3}$ cm^2/s à $x_{3,l} = 2,5\%$, en bon accord avec

les valeurs déjà publiées et la formule (4.26) [85, 86].

Durant chaque MS, le champ de rf intense apporte une contribution dominante dans l'équation (1.45), et l'évolution due aux gradients est figée. La séquence RMS peut dès lors être considérée comme équivalente à une séquence CPMG dans laquelle le gradient est appliqué seulement pendant les impulsions rf, c'est à dire pendant un tiers du temps inter-écho pour la séquence RMS qui vaut $T_{\text{RMS}} = 6\tau$. Puisque les variations spatiales de l'aimantation sont atténuées par diffusion, l'amplitude des échos doit décroître exponentiellement en temps avec un taux :

$$\Gamma^{\text{RMS}} = \frac{Dk^2(\gamma GT_{\text{RMS}})^2}{12}, \quad (4.27)$$

où G est l'amplitude du gradient selon l'axe \hat{z} du champ extérieur \vec{B}_0 , T_{RMS} est la période du RMS, et k est le facteur sans dimension associé au découpage du gradient (supposé parfaitement carré) [82]. Ce facteur est donné par l'expression :

$$k^2 = \delta^2(3T_{\text{RMS}} - 2\delta)/T_{\text{RMS}}^3, \quad (4.28)$$

où δ est la durée effective d'action du gradient appliqué G au cours d'une période T_{RMS} ($\delta = T_{\text{RMS}}/3$). On en déduit que $k^2 = 7/27$ pour notre séquence RMS. Le taux d'amortissement attendu des amplitudes des échos obtenus avec une séquence RMS induit par la diffusion de spin est donc

$$\Gamma^{\text{RMS}} = \frac{7}{27}D(6\tau\gamma G)^2/12 = \frac{42}{54}D(\tau\gamma G)^2, \quad (4.29)$$

Ce taux d'atténuation suit une loi similaire à celui qui est obtenu avec une séquence CPMG (4.26) mais il est plus faible car l'action défocalisante du gradient G est gelée durant chaque sandwich magique.

En supposant que les taux d'amortissement mesurés pour le plus fort gradient G résultent seulement de l'atténuation induite par diffusion (c'est-à-dire $\Gamma^{\text{écho}} = \Gamma^{\text{RMS}}$), les traces c et d de la figure 4.21 combinées à l'équation (4.29) mènent au coefficient de diffusion $D = 2,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $x_{3,l} = 2,3\%$, ce qui est 40% plus important que le coefficient de diffusion prévu à partir des mesures CPMG précédentes⁹⁶.

4.3.6.2 Mesures d'atténuation des échos de spin à très faible aimantation

La figure 4.22 représente une compilation des taux d'amortissement obtenus avec les séquences RMS et CPMG dans des mélanges liquides dilués et faiblement polarisés. ($B_{\text{dip}} \leq 25 \text{ nT}$) La fraction molaire d' ^3He est $x_{3,l} = 1,7\%$ pour l'échantillon 1 sur lequel sont réalisées les mesures RMS et $x_{3,l} = 4,1\%$ pour l'échantillon 2 sur lequel sont réalisées les mesures CPMG.

Les données sont représentées en fonction du paramètre réduit $k^2(\gamma GT_{\text{seq}})^2/12$ (pour le CPMG $k^2 = 1$ et pour le RMS $k^2 = 7/27$). Les deux ensembles de données font apparaître le comportement linéaire en $(GT_{\text{seq}})^2$ attendu. Les données CPMG (carrés pleins) présentent un faible taux d'amortissement à $G = 0$ (dû à la compensation imparfaite des inhomogénéités résiduelles du champ statique). Les données RMS (triangles pleins) présentent un taux d'amortissement légèrement plus grand à $G=0$, et une croissance plus rapide du taux d'amortissement avec $(GT_{\text{RMS}})^2$. Des taux d'amortissement plus importants sont effectivement attendus en raison du coefficient de diffusion de spin plus faible (la concentration d' ^3He est plus faible), ce qui est confirmé par la mesure CPMG réalisée sur l'échantillon 1 (carré vide).

96. En prenant en compte la différence entre les concentrations d' ^3He en phase liquide pour l'expérience CPMG et pour l'expérience RMS, on déduit du coefficient de diffusion mesuré $D = 1,54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ que le coefficient de diffusion pour la mesure RMS devrait être de $D \times \frac{x_{3,l}^{\text{RMS}}}{x_{3,l}^{\text{CPMG}}} = 1,69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

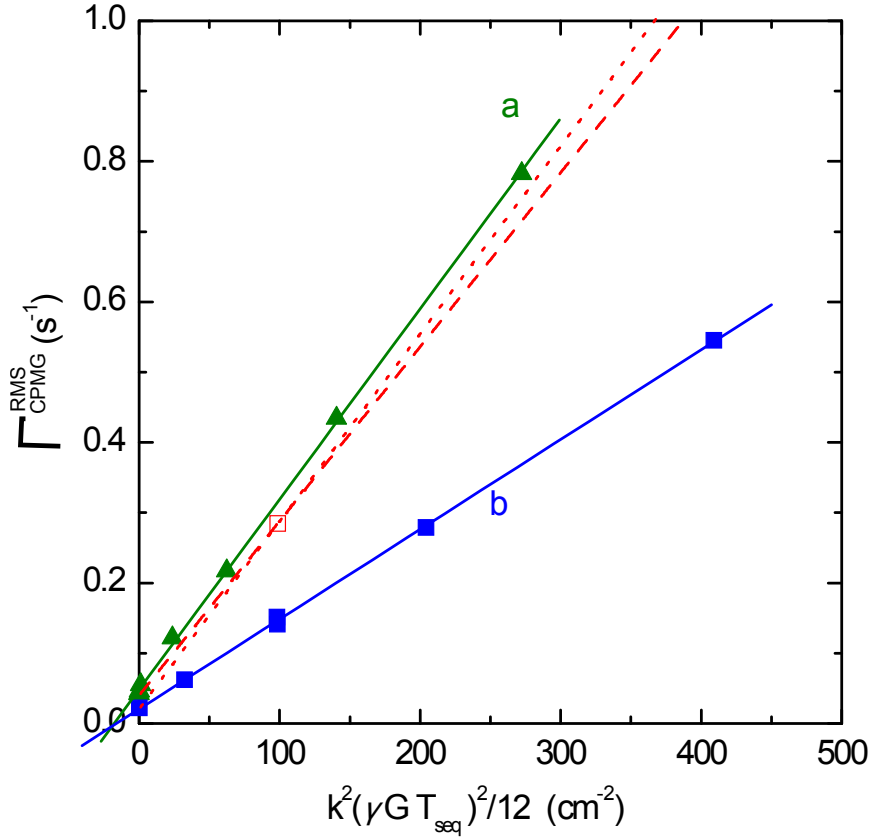


FIGURE 4.22 – Comparaison des taux de relaxation avec le RMS et le CPMG dans des conditions pour lesquelles les interactions dipolaires sont négligeables ($B_{\text{dip}} \leq 25$ nT). Pour l'échantillon 1 ($x_{3,l}=1,7\%$, $T=1,15$ K) : les mesures RMS sont réalisées avec $T_{\text{RMS}}=145$ ms et plusieurs amplitudes de gradient de champ statique (triangles pleins) ; une seule mesure CPMG est réalisée avec $T_{\text{CPMG}}=151$ ms à $G=1,1$ $\mu\text{T}/\text{cm}$ (carré creux). Pour l'échantillon 2 ($x_{3,l}=4,1\%$, $T=1,13$ K) : les mesures CPMG sont aussi réalisées avec $T_{\text{CPMG}}=151$ ms (carrés pleins). De ces données on déduit les valeurs limites du taux d'amortissement CPMG dans l'échantillon 1 (lignes pointillées et pleines, voir le texte). Les lignes pleines a et b sont des régressions linéaires des taux d'amortissements RMS et CPMG respectivement.

Une seconde mesure CPMG sur l'échantillon 1 aurait été préférable pour comparer quantitativement l'atténuation induite par les séquences CPMG et RMS. Le taux d'amortissement CPMG à $G=0$ pour l'échantillon 1 peut néanmoins être estimé à partir de celui de l'échantillon 2, puisque les conditions étaient comparables dans les deux séries d'expériences. Les lignes en pointillés et en tirets sur la figure représentent l'extrapolation des taux d'amortissement attendus à partir de la mesure CPMG réalisée sur l'échantillon 1 (carré vide) et du taux de relaxation à $G=0$. La ligne en tirets de la figure 4.22 est obtenue en supposant que les taux d'amortissement à $G=0$ pour les échantillons 1 et 2 sont égaux (le taux d'amortissement est indépendant de la diffusion, ce qui peut être dû, par exemple, à des imperfections de séquence). La ligne pointillée est obtenue en supposant que les taux d'amortissement sont dus uniquement à l'atténuation par diffusion dans les inhomogénéités résiduelles du champ

statique. Les taux réels d'atténuation CPMG doivent être intermédiaires entre ces deux cas limites.

La régression linéaire sur les taux d'amortissements pour chaque échantillon permet de mesurer le coefficient de diffusion de spin dans le mélange d' ^3He - ^4He correspondant (cf. Eq. (4.27)). La pente obtenue par régression linéaire sur les données de l'échantillon 1 obtenues avec un RMS et celles des droites construites à partir des données CPMG de l'échantillons 2 en fonction du cas limite (pour les deux limites décrites dans le paragraphe précédent) ont des pentes très similaires : elles diffèrent seulement de 1,5% pour la ligne pointillée et de 8,5% pour la ligne en tirets. Le coefficient de diffusion déduit de la pente des données RMS de l'échantillon 1 ($x_{3,l}=1,7\%$) est $D=2,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le coefficient de diffusion mesuré avec la séquence CPMG dans l'échantillon 2 ($x_{3,l}=4,1\%$) est plus faible, comme il se doit : $D=1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ces deux valeurs sont en accord avec les données publiées dans la littérature [86]. Les séquences RMS ont donc le potentiel pour permettre de réaliser des mesures précises de coefficient de diffusion dans les liquides fortement aimantés.

A gradient appliqué nul, le taux d'amortissement mesuré est plus fort pour la séquence RMS ($0,043 \text{ s}^{-1}$) que pour la séquence CPMG ($0,022 \text{ s}^{-1}$). Le taux de décroissance du plateau obtenu avec le RMS à $G = 0$ et présenté sur la figure 4.13 n'est donc pas le fait de l'atténuation par diffusion des structures d'aimantation produites par l'inhomogénéité du champ statique. Nous pensons que cette perte est due à l'atténuation par diffusion des structures spatiales d'aimantation formées pendant les paires d'impulsions ($2\pi, -2\pi$) du MS à cause de l'inhomogénéité du champ excitateur B_1 (cf ch. 6).

Conclusion du chapitre 4

Nous avons présenté deux outils permettant de s'affranchir de l'influence de l'amortissement cohérent (en utilisant le circuit de rétro-action décrit au chapitre 3) et de l'effet de l'inhomogénéité du champ statique (en utilisant une séquence multi-écho du type XY4) sur l'évolution de l'aimantation. Nous avons proposé une méthode simple les utilisant pour préparer une inhomogénéité contrôlée de l'aimantation et ainsi mettre à l'épreuve expérimentalement les prévisions des simulations numériques sur les échantillons finis, et notamment la dépendance du taux de croissance du défaut de signal observé sous l'effet de l'instabilité dipolaire de l'évolution libre d'une aimantation transversale pure vis à vis de la distribution d'aimantation initiale.

Nous avons montré que le sandwich magique, efficace en RMN du solide, peut être utilisé pour produire un écho dans nos solutions d' ^3He - ^4He polarisées lorsque l'évolution est dominée par l'effet du champ dipolaire distant. Ce résultat expérimental n'est pas trivial car les interactions dipolaires dominant l'évolution de l'aimantation agissent à des distances très différentes dans le solide et le liquide⁹⁷. L'écho obtenu est cependant imparfait à cause des défauts de la séquence, ce qui nous empêche pour le moment d'utiliser cette dernière comme outil pour étudier l'évolution libre complexe de l'aimantation sous l'effet de l'interaction dipolaire distante. Dans les chapitres 5 et 6, nous présentons des améliorations possibles du sandwich magique destinées à réduire l'impact des imperfections techniques.

Nous avons utilisé une séquence multi-écho basée sur le sandwich magique et nous avons montré que cette séquence est capable de figer le développement des structures d'aimantation instables dans un liquide fortement aimanté. Nous avons montré qu'une telle séquence peut alors être utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion de spin en présence de couplages dipolaires

97. Rappelons que dans le solide, le champ dipolaire est dominé par le champ des premiers voisins, tandis que dans le liquide, il est dominé par la contribution des spins à longue distance.

modérés.

Chapitre 5

Impulsions composites magiques

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Présentation de la méthode du Hamiltonien moyen | 163 |
| 5.1.1 | Contexte | 163 |
| 5.1.2 | Description des interactions dipolaires | 163 |
| 5.1.3 | Le double référentiel tournant | 164 |
| 5.1.4 | La méthode du Hamiltonien moyen | 166 |
| 5.2 | Impulsions composites magiques | 171 |
| 5.2.1 | Parenté des impulsions composites magiques | 171 |
| 5.2.2 | Conditions d'ordre zéro | 172 |
| 5.2.3 | Exemples de séquences magiques d'ordre zéro | 174 |
| 5.2.4 | Exemples de séquences magiques d'ordre un | 181 |
| 5.2.5 | Synthèse des différentes impulsions composites magiques présentées dans ce mémoire | 190 |
| 5.3 | Efficacité des séquences - Simulations numériques et tests expérimentaux . | 191 |
| 5.3.1 | Introduction | 191 |
| 5.3.2 | Lien entre l'imperfection de l'écho du sandwich magique et l'impulsion composite $\pi/2$ utilisée | 191 |
| 5.3.3 | Méthode d'analyse quantitative des simulations numériques | 194 |
| 5.3.4 | Vérification numérique de l'ordre de différentes impulsions composites | 201 |
| 5.3.5 | Choix d'une impulsion composite magique | 204 |
| 5.3.6 | Le sandwich magique amélioré | 206 |
| 5.4 | Mise en oeuvre expérimentale des impulsions composites magiques | 206 |
| 5.4.1 | Essai du sandwich magique amélioré sur un échantillon d' ^3He - ^4He liquide | 206 |
| 5.4.2 | Simulations numériques de l'effet relatif des différentes imperfections expérimentales sur l'écho de sandwich magique | 208 |

Introduction du chapitre 5

Dans le chapitre 4 nous avons pu constater à l'aide de simulations numériques que l'efficacité de refocalisation du sandwich magique (MS) est remarquablement améliorée lorsque les impulsions $\pi/2$ en début et en fin de MS sont remplacées par des rotations instantanées. Lorsque nous fîmes cette observation en 2007, le dispositif générant les impulsions RMN ne permettait pas d'envoyer des impulsions $\pi/2$ plus intenses que le reste de la séquence RMN et nous ne pouvions donc pas vérifier expérimentalement cette observation.

En suivant l'hypothèse que la durée finie des impulsions $\pi/2$ est responsable de la perturbation de l'évolution dipolaire pendant l'impulsion, nous avons décidé de remplacer les impulsions $\pi/2$ par une séquence composite adaptée. Dans ce chapitre, nous décrivons une solution potentielle qui consiste à utiliser des séquences courtes qui ne modifient pas l'interaction dipolaire effective (à un facteur multiplicatif près) lorsqu'elle sont appliquées tout en réalisant une rotation globale de l'angle souhaité. Nous avons appelé ces séquences "impulsions composites magiques". Afin de les construire, nous avons utilisé la méthode du Hamiltonien moyen développée par Wilcox [87] pour calculer les perturbations introduites par ces séquences.

Dans une première partie (5.1), nous exposons la méthode du Hamiltonien moyen que nous utilisons dans le reste de ce chapitre. Dans une deuxième partie (5.2), nous décrivons les impulsions composites magiques et les stratégies développées pour les construire. Dans une troisième partie (5.3), nous montrons comment nous avons vérifié grâce aux simulations numériques que les impulsions composites magiques fonctionnent. Nous verrons que la simulation numérique s'est révélée être un outil puissant de vérification et de caractérisation des séquences. Dans une quatrième et dernière partie (5.4), nous décrivons les tests expérimentaux de ces impulsions composites magiques dans les mélanges liquides d' ^3He - ^4He hyperpolarisés rendus possibles par l'acquisition d'un séquenceur RMN commercial adapté à notre fréquence de travail.

La portée du travail décrit dans ce chapitre va bien au delà de la RMN des liquides hyperpolarisés. Les résultats mis en lumière sont susceptibles d'intéresser l'ensemble de la communauté RMN. Nous avons donc décidé d'exposer ce travail dans le formalisme Hamiltonien en utilisant les notations de Rhim [80] et de Wilcox [87]. Le formalisme Hamiltonien est plus adapté au calcul des effets perturbatifs de l'interaction dipolaire effective pendant une séquence RMN, mais le formalisme classique est aussi valide pour présenter les résultats de ce chapitre (la méthode est décrite en annexe E).

5.1 Présentation de la méthode du Hamiltonien moyen

Remarque

Dans l'ensemble du chapitre nous suivrons les conventions suivantes pour les différents référentiels :

- Hamiltoniens en caractères calligraphiques : expressions dans le référentiel fixe (ex : \mathcal{H}).
- Hamiltoniens/matrices densité en caractères obliques : expressions dans le référentiel tournant (ex : H).
- Hamiltoniens/matrices densité étoilés : expressions dans le double référentiel tournant.

Par ailleurs, lorsque l'approximation de l'onde tournante a été appliquée pour le passage dans le référentiel tournant, l'objet correspondant porte l'indice RWA (*rotating wave approximation*)

5.1.1 Contexte

Les simulations numériques de sandwiches magiques ont révélé que la durée finie des impulsions $\pi/2$ initiales et finales des sandwiches étaient une source importante d'altération de l'écho dipolaire observé. Dans cette section, nous présentons la méthode du Hamiltonien moyen : une approche permettant de calculer en présence de l'interaction dipolaire le Hamiltonien décrivant l'évolution RMN effective pendant l'application d'une séquence RMN.

La méthode du Hamiltonien moyen repose sur le développement de Magnus [88], une méthode perturbative destinée à résoudre une classe d'équations différentielles linéaires dépendant du temps portant sur les opérateurs⁹⁸. La première application de la méthode du Hamiltonien moyen à la RMN est probablement due à Evans [90], elle a été développée par John Waugh [91, 92] qui est considéré comme le père de cette méthode en RMN. Cette méthode a été abondamment utilisée en RMN pour calculer l'évolution d'un échantillon soumis à une séquence rf, mais elle est aussi utilisée dans de nombreux autres domaines de la physique (physique des hautes énergies, électrodynamique quantique, ...)

5.1.2 Description des interactions dipolaires

Le Hamiltonien \mathcal{H}_d qui nous intéresse modélise le couplage dipôle-dipôle entre spins sur un réseau rigide⁹⁹ de spins identiques \vec{I}_i ou, plus précisément, la forme tronquée¹⁰⁰ de l'interaction H_d^{RWA} dans le référentiel R qui tourne à la fréquence $\omega/2\pi$ du spectromètre autour d'un axe défini par le champ magnétique \vec{B}_0 appliqué dans la direction \hat{z} :

$$H_d^{\text{RWA}} = \sum_j \sum_{i < j} b_{ij} (\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3I_{zi}I_{zj}) \quad (5.1)$$

98. Un article récent de Oteo et al. [89] fait le point sur les propriétés du développement de Magnus.

99. Nous avons suivi une approche adaptée à la RMN du solide afin de ne pas perturber les lecteurs à qui s'adressent les résultats présentés dans ce chapitre. Pour un liquide, l'approche classique est décrite dans l'annexe E, les résultats obtenus sont validés par les simulations numériques dans ce formalisme.

100. Cette forme tronquée obtenue grâce à l'approximation séculaire n'est valide que pour les couplages dipolaires homonucléaires. Dans le cas des couplages dipolaires hétéronucléaires, la forme tronquée obtenue grâce à l'approximation séculaire ne fait plus intervenir que les termes longitudinaux $I_{zi}I_{zj}$ car la différence de fréquences de précession entre les spins considérés moyenne à zéro les termes de couplage transverses. Pour une discussion détaillée voir [31].

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \gamma^2 \mu_0 r_{ij}^{-3} P_2(\cos \theta_{ij}) \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \end{aligned} \quad (5.2)$$

On rappelle ici que l'opérateur de spin \vec{I}_i est

$$\vec{I}_i = \frac{\hbar \vec{\sigma}_i}{2} \quad (5.3)$$

où les $\vec{\sigma}_i$ sont les matrices de Pauli appliqué au sous-espace de Hilbert de l'atome i .

$$(\sigma_x)_i = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, (\sigma_y)_i = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, (\sigma_z)_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

5.1.3 Le double référentiel tournant

On soumet l'échantillon à une séquence d'impulsions radiofréquences. Le référentiel le plus commode pour étudier une perturbation de la dynamique de spin est alors le double référentiel tournant. Le référentiel tournant est le référentiel qui tourne autour de l'axe du champ statique principal à la fréquence du champ rf appliqué¹⁰¹. Le double référentiel tournant est le référentiel dans lequel les spins en précession forcée autour du champ radiofréquence sont immobiles : c'est le référentiel qui, dans le référentiel tournant (où la composante résonnante du champ rf B_1 est fixe), tourne à la fréquence de Larmor associée à l'amplitude du champ rf appliqué \vec{B}_1 autour de l'axe défini par ce dernier. Le deuxième référentiel tournant est donc en rotation dans le premier référentiel tournant, lui-même en rotation autour du champ \vec{B}_0 dans le référentiel fixe du laboratoire. Le double référentiel tournant possède la propriété remarquable que, pour un spin isolé sans relaxation et pour un champ rf accordé sur la fréquence de Larmor, le spin est toujours immobile dans le double référentiel tournant quelle que soit l'amplitude du champ rf appliqué. Pour utiliser la méthode du Hamiltonien moyen, nous nous placerons dans le double référentiel tournant¹⁰². La séquence RMN que nous considérons est une succession d'oscillations sinusoidales $A_i \sin(\omega t + \phi_i)$ de durées t_i , appelées impulsions d'amplitude A_i et de phase ϕ_i . La radiofréquence appliquée est donc une oscillation sinusoidale par morceaux.

Remarque

Dans le cas général, la fréquence du champ rf n'est pas exactement accordée à la fréquence de Larmor et un terme perturbatif dû à cet écart apparaît dans le Hamiltonien moyen. Dans ce chapitre, la radiofréquence est supposée être de fréquence exactement égale à la fréquence de Larmor $\Omega_0/2\pi$. Nous verrons en section 5.2.3.5 comment traiter le problème lorsqu'il y a un désaccord entre la fréquence du champ rf et la fréquence de Larmor.

Afin de lever une ambiguïté naturelle concernant la définition du double référentiel tournant, nous prendrons la convention suivante.

Définition

Dans ce mémoire, avant l'application de la séquence RMN considérée, le double référentiel tournant coïncide avec le référentiel tournant.

101. Dans le référentiel tournant, les *positions* des spins sont fixes, voir annexe B

102. Précisons nous ne contraignons pas la périodicité temporelle du Hamiltonien dans le double référentiel tournant comme cela est fait par Rhim [93, 94, 95]. Nous agissons donc dans le cadre plus général défini par Evans [90].

Nous verrons au paragraphe 5.2.2.3 que les résultats physiques obtenus ne dépendent pas de ce choix.

5.1.3.1 L'effet de la séquence radiofréquence seule

Supposons qu'il n'y ait pas d'interactions dipolaires. Les spins individuels évoluent indépendamment les uns des autres. ils subissent la levée de dégénérescence Zeeman statique, et, lorsque l'on applique une séquence d'impulsions RMN, leur Hamiltonien est $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{seq}}(t)$, avec

$$\mathcal{H}_0 = \gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (5.5)$$

et

$$\mathcal{H}_{\text{seq}}(t) = \gamma \vec{B}_1(t) \cdot \vec{I} \quad (5.6)$$

On définit ρ_{lab} , la matrice densité de l'ensemble des spins nucléaires dans le référentiel fixe (le référentiel du laboratoire).

Dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor l'équation d'évolution de la matrice densité des spins ρ est

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i[H_{\text{seq}}^{\text{RWA}}(t), \rho] \quad (5.7)$$

où ρ est la matrice densité de l'ensemble des spins dans le référentiel tournant. À ce stade, il peut sembler étrange qu'en appliquant l'approximation de l'onde tournante, il subsiste une dépendance temporelle pour le Hamiltonien $H_{\text{seq}}^{\text{RWA}}$. La dépendance en temps de la séquence d'impulsions radiofréquences correspond à un terme du Hamiltonien qui évolue sur deux échelles temporelles très différentes : l'échelle temporelle rapide est la période de Larmor et l'échelle lente est le temps typique entre deux commutations des impulsions. En appliquant l'approximation de l'onde tournante, seule l'échelle de temps rapide (à la fréquence de Larmor) disparaît. C'est la raison pour laquelle, après l'approximation de l'onde tournante, il reste la dépendance temporelle du Hamiltonien résultant associée à l'échelle de temps lente. On définit $D(t)$, l'opérateur d'évolution pour le Hamiltonien effectif $H_{\text{seq}}^{\text{RWA}}(t)$:

$$\rho(t) = D(t)\rho(0)D^{-1}(t), \quad (5.8)$$

qui satisfait à :

$$\frac{\partial D(t)}{\partial t} = -i H_{\text{seq}}^{\text{RWA}}(t) D(t). \quad (5.9)$$

Pour une séquence d'impulsions RMN donnée, on calcule l'opérateur d'évolution $D(t)$ et la matrice densité de spin peut ensuite être obtenue par application de la formule (5.8).

Considérons par exemple la séquence $\pi/2_x, \pi/2_y$. On a alors¹⁰³

$$H_{\text{seq}}^{\text{RWA}}(t) = \begin{cases} \hbar\Omega_1 I_x & \text{si } 0 < t \leq \pi/2\Omega_1 \\ \hbar\Omega_1 I_y & \text{si } \pi/2\Omega_1 < t \leq \pi/\Omega_1 \\ 0 & \text{si } t \leq 0 \text{ ou } \pi/\Omega_1 < t, \end{cases} \quad (5.10)$$

dont on déduit

103. pour simplifier la démonstration, on se restreint ici au cas où la matrice densité ne décrit qu'un spin. Le passage à l'ensemble des spins est trivial dans ce cas puisqu'il suffit de prendre le produit tensoriel des matrices densité à un spin. Cette écriture simple n'est plus possible lorsque l'interaction dipolaire qui couple les spins entre eux est prise en compte, la matrice densité de l'ensemble des spins doit alors être utilisée.

$$D(t) = \begin{cases} \mathbb{1} & \text{si } t \leq 0 \\ e^{i\Omega_1 I_x t} & \text{si } 0 < t \leq \pi/2\Omega_1 \\ e^{i\Omega_1 I_y (t-\pi/2\Omega_1)} e^{i\pi I_x/2} & \text{si } \pi/2\Omega_1 < t \leq \pi/\Omega_1 \\ e^{i\pi I_y/2} e^{i\pi I_x/2} & \text{si } \pi/\Omega_1 < t. \end{cases} \quad (5.11)$$

Rapellons que $\Omega_1 = \gamma \|\vec{B}_1\|/2$ est la fréquence de nutation associée à la composante résonnante du champ rf linéaire \vec{B}_1 appliqué.

5.1.3.2 Évolution en présence de l'interaction dipolaire

En présence de l'interaction dipolaire, le Hamiltonien \mathcal{H} de l'ensemble des spins est maintenant le suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{seq}}(t) + \mathcal{H}_d. \quad (5.12)$$

Il décrit l'évolution sous l'effet conjugué des couplages entre spins, du champ statique et du champ rf.

On définit la matrice densité dans le double référentiel tournant comme suit :

$$\rho^* = DR\rho_{\text{lab}}(DR)^{-1} \quad (5.13)$$

où $R = \exp(-i\omega t I_z)$ est l'opérateur rotation à la fréquence de la rf ($\omega/2\pi$) autour de l'axe du champ principal et D est l'opérateur d'évolution associé à la séquence RMN dans le référentiel tournant défini par l'équation (5.9).

Son équation d'évolution est alors

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t} = -i[\mathcal{H}^*(t), \rho^*], \quad (5.14)$$

avec

$$\mathcal{H}^*(t) = D(t)H_d^{\text{RWA}}D(t)^{-1} \quad (5.15)$$

Il n'y a pas d'opérateur rotation R dans l'expression de $\mathcal{H}^*(t)$ puisqu'il a déjà été appliqué pour obtenir l'expression (5.1) de H_d^{RWA} .

5.1.4 La méthode du Hamiltonien moyen

Le passage dans le double référentiel tournant nous a permis de réduire le problème de l'étude de spins couplés par l'interaction dipolaire en présence d'irradiation résonnante compliquée à l'étude d'une équation de Liouville dépendant du temps. Etant donné que notre dispositif expérimental ne nous permet pas de mesurer le signal pendant l'application de la rf, seul l'état du système à la fin de la séquence nous intéresse. La méthode du Hamiltonien moyen permet de calculer un Hamiltonien statique effectif qui permet le calcul de l'état du système à l'instant $t = \tau$ où s'achève la séquence. Ce Hamiltonien moyen ne donne pas accès à l'état du système pendant la séquence d'impulsions.

Pour obtenir le Hamiltonien moyen à partir des équations d'évolution, on commence par définir l'opérateur d'évolution U qui vérifie

$$\rho^*(t) = U(t)\rho^*(0)U(t)^{-1} \quad (5.16)$$

L'équation d'évolution pour $U(t)$ est une équation de Liouville dépendant du temps¹⁰⁴ :

$$\begin{cases} \frac{\partial U(t)}{\partial t} = -i \mathcal{H}^*(t) U(t) \\ U(0) = 1 \end{cases} \quad (5.17)$$

La méthode du Hamiltonien moyen suppose que cette équation a une solution qui est donnée par

$$U(t) = \exp(-iS(t)), \quad (5.18)$$

où $S(t)$ est une fonction sans dimension continue du temps analogue à une action¹⁰⁵. On procède ensuite dans l'analyse par un développement¹⁰⁶ de $S(t)$ en

$$S(t) = S^{(0)}(t) + S^{(1)}(t) + S^{(2)}(t) + \dots \quad (5.19)$$

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour trouver les termes $S^{(n)}(t)$: d'abord par Magnus [88] (repris de manière plus explicite par Wilcox [87]) puis par Haerberlen [95]. On pourra se reporter à [89] pour une description plus concise et récente du développement de Magnus.

Voici les deux premiers termes de ce développement :

$$S^{(0)}(t) = \int_0^t dt_1 \mathcal{H}^*(t_1), \quad (5.20)$$

$$S^{(1)}(t) = \frac{-i}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [\mathcal{H}^*(t_1), \mathcal{H}^*(t_2)]. \quad (5.21)$$

Nous sommes intéressés par le résultat de l'évolution temporelle à la fin de la séquence qui dure un temps τ . Nous construisons alors le Hamiltonien effectif :

$$H^{\text{eff}} = \frac{1}{\tau} S(\tau) \quad (5.22)$$

Le Hamiltonien obtenu est indépendant du temps et permet le calcul de l'état final exact du système à la fin de la séquence connaissant l'état initial au début de la séquence. *En revanche, soulignons à nouveau qu'il ne décrit pas l'évolution réelle de l'état pendant l'application de la séquence.* On définit un état virtuel $\tilde{\rho}$ de l'ensemble de spins sous l'effet de ce Hamiltonien effectif. On a alors l'équation d'évolution pour $\tilde{\rho}$ entre l'état initial et l'état final.

$$\frac{\partial \tilde{\rho}^*}{\partial t} = -i[H^{\text{eff}}, \tilde{\rho}^*] \quad (5.23)$$

avec

$$H^{\text{eff}} = H^{\text{eff}(0)} + H^{\text{eff}(1)} + H^{\text{eff}(2)} + \dots \quad (5.24)$$

104. Cette présentation de la méthode du Hamiltonien moyen est dérivée d'un article de Maricq [96].

105. L'utilisation de cet ansatz de solution est légitime car il s'agit de l'expression générale d'un opérateur unitaire U . L'unitarité de la transformation est garantie par la forme hermitienne du Hamiltonien. L'annexe E traite de ce problème dans le cas du formalisme classique.

106. L'interaction dipolaire libre est multipliée par un paramètre λ . Les différents ordres du développement de $S(t)$ sont déterminés par identification du terme d'ordre λ^n . Le paramètre λ n'apparaît pas dans le résultat présenté ici car sa valeur est fixée à 1 une fois le développement perturbatif réalisé. Pour plus détail sur le petit paramètre λ on pourra lire avec profit [87].

où $\tilde{\rho}^*$ est la matrice densité dans le double référentiel tournant soumise au Hamiltonien effectif. (Juste avant et juste après la séquence on a $\tilde{\rho}^* = \rho^*$.)

Dans le reste de ce mémoire, nous nous référerons uniquement aux trois premiers termes¹⁰⁷ du développement de H^{eff} qui sont

$$H^{\text{eff}(0)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 \mathcal{H}^*(t_1), \quad (5.25)$$

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [\mathcal{H}^*(t_1), \mathcal{H}^*(t_2)], \quad (5.26)$$

$$H^{\text{eff}(2)} = \frac{1}{6\tau} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \{ [[\mathcal{H}^*(t_1), \mathcal{H}^*(t_2)], \mathcal{H}^*(t_3)] + [[\mathcal{H}^*(t_3), \mathcal{H}^*(t_2)], \mathcal{H}^*(t_1)] \}. \quad (5.27)$$

Nous avons vu que l'évolution de $\tilde{\rho}^*$ sous l'effet de H^{eff} permet de connaître l'état exact du système à l'instant τ . Malheureusement, calculer H^{eff} consiste à calculer l'ensemble des termes de son développement en série, ce qui n'est pas réalisable. Nous remplaçons donc dans nos calculs H^{eff} par son développement limité tronqué à un ordre donné.

Il a été démontré [97] que la série $\sum_n H^{\text{eff}(n)} \tau^n$ est convergente et tend vers $\int_0^\tau dt \tilde{H}^*(t)$ si

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^\tau dt \|\mathcal{H}^*(t)\|_2 \leq 1,086869 \quad (5.28)$$

où τ est la durée de la séquence RMN considérée¹⁰⁸ et $\|\mathcal{H}^*(t)\|_2$ est la norme euclidienne de $\mathcal{H}^*(t)$ qui correspond à la valeur absolue maximale des valeurs propres de $\mathcal{H}^*(t)$. Pour que ceci ait un sens, il faut donc que $\mathcal{H}^*(t)$ soit borné ce qui est effectivement le cas puisque l'on montre facilement que la valeur propre maximale de $\mathcal{H}^*(t)$ est inférieure ou égale à $\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \mu_0 (\mu_n / 2)^2$. Cette borne supérieure est cependant gigantesque à cause du nombre de spins élevé dans l'échantillon (de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro) et elle n'est donc pas assez restrictive pour assurer la convergence du développement de Magnus vers le Hamiltonien moyen. La forme particulière de l'interaction dipolaire (le grand nombre de termes en jeu ainsi que la divergence aux courtes distance) et le mouvement des atomes rendent le problème de la convergence très difficile à résoudre. La question est abordée qualitativement par Maricq dans []. Il est bien évident que la convergence du développement de Magnus est cruciale à tous les développements modernes de la RMN du solide. Précisons d'ailleurs que lorsque la convergence n'est pas vérifiée, on observe effectivement des résultats expérimentaux en désaccord avec les prédictions fournies par le développement de Magnus [].

Je propose cependant une approche pragmatique à ce problème : en effet, bien qu'il existe des valeurs propres extrêmement élevée de $\mathcal{H}^*(t)$, les modes propres correspondants sont probablement très peu peuplés. Si tel est le cas, dans un liquide, ces modes propres vont correspondre

107. Une formule de récurrence peut être trouvée dans [89]

108. En fait la borne supérieure est $1,086869/\mu$ où μ est un nombre compris entre 0 et 1, nous avons sélectionné le plus mauvais scénario pour lequel $\mu = 1$.

à des effets de diffusion de spin du fait du mouvement atomique et des courtes variations spatiales impliquées. On peut donc s'attendre à ce que l'application de la séquence RMN modifie les caractéristiques de la relaxation locale de la polarisation. Il faut donc considérer les distributions de grandes longueurs d'ondes pour une polarisation donnée et ce d'autant plus que la distribution de polarisation initiale est homogène. Dans ce cas, une approche en champ moyen devient pertinente, on remplace donc $\mathcal{H}^*(t)$ par son expression en champ moyen qui est :

$$\mathcal{H}^*(t) \sim \bar{\mathcal{H}}^*(t) = \gamma \sum_i \hat{I}_i \cdot \vec{B}_{\text{dip},i}(t), \quad (5.29)$$

où

$$\vec{B}_{\text{dip},i}(t) = \left\langle \sum_{j \neq i} \mathbf{A}(t) \hat{I}_j \right\rangle. \quad (5.30)$$

Etant donné la forme de $\bar{\mathcal{H}}^*(t)$ on peut se restreindre au Hamiltonien de champ moyen à un spin qui vaut

$$\bar{\mathcal{H}}_i^*(t) = \gamma \hat{I}_i \cdot \vec{B}_{\text{dip},i}(t). \quad (5.31)$$

Attention, ce faisant on restreint la condition de convergence aux distributions de spins correspondant aux fonctions de corrélations à un spin c'est à dire à la distribution d'aimantation. Ce critère correspond donc au modèle semi-classique abordé dans l'annexe E. Cependant, dans la mesure où le Hamiltonien ne présente plus de termes en $\sigma_i \sigma_j$, les fonctions de corrélations à n spins sont entièrement déterminées par la fonction distribution à un spin, il n'y a donc pas d'autre condition de convergence. (voir papier Steve)

On a donc

$$\|\bar{\mathcal{H}}_i^*(t)\|_2 = \hbar/2 \|\gamma \vec{B}_{\text{dip},i}(t)\| \quad (5.32)$$

La condition de convergence de la méthode du Hamiltonien moyen pour l'opérateur de distribution à 1 spin en champ moyen est donc vérifiée si

$$\|\gamma \vec{B}_{\text{dip},i}(t)\| \tau/2 \leq 1,086869 \quad (5.33)$$

Nous allons maintenant passer à la description hydrodynamique déjà évoquée dans les chapitres précédent. En effet, le champ dipolaire pour une distribution d'aimantation $\vec{M}(r, t)$ vaut :

$$\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}_i, t) = \int_{V \cap \tilde{V}_{\epsilon, \vec{r}_i}} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\|\vec{r} - \vec{r}_i\|^{3/2}} \mathbf{A}(t) \vec{M}(\vec{r}) d^{(3)}\vec{r} \quad (5.34)$$

Dans cette expression nous considérons que V désigne le volume de l'échantillon et V_{ϵ, \vec{r}_i} un volume sphérique de rayon ϵ centré sur \vec{r}_i le point considéré. Ce petit volume exclus permet de ne pas compter le champ dipolaire émis par le spin lui même mais aussi par ces plus proches voisins. En effet, à cause du mouvement atomique l'effet de couplages des spins proches correspond aux termes de relaxation transverse et longitudinale qui ne nous intéressent donc pas. Par ailleurs $\|\mathbf{A}(t)\|_2 = 2$ Nous supposons en toute généralité dans la suite que le spin étudié est au centre du référentiel ($\vec{r}_i = 0$). Nous allons montrer que pour une classe générale de distribution d'aimantation, le critère de convergence de l'équation de Magnus est vérifié. En effet, supposons que le volume soit compact de diamètre R_2 (attention il s'agit

bien d'un diamètre) et que la distribution d'aimantation soit continue et dérivable en tout point et telle que (1) $\|\vec{M}(\vec{r})\| \leq M_0$ et (2) $\forall \hat{a}, \|\delta_{\hat{a}}\vec{M}(\vec{r})\| \leq M_0/R_0$. L'hypothèse (1) est réaliste et correspond aux situations expérimentales pour une densité d'aimantation initiale donnée (d'après l'équation d'évolution la densité d'aimantation ne pourra augmenter au delà de M_0) et l'hypothèse (2) implique que la distribution considérée est suffisamment lisse, nous allons voir que la convergence va alors être fortement liée au caractère lisse de la distribution d'aimantation. Cette deuxième hypothèse implique que $\|\vec{M}(\vec{r}) - \vec{M}(\vec{r}')\|/\|\vec{r} - \vec{r}'\| \leq M_0/R_0$. On a alors

$$\|\vec{B}_{\text{dip}}(0, t)\| \leq \int_{V \cap \bar{V}_\epsilon} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \mathbf{A}(t) \vec{M}(\vec{r}) d^{(3)}\vec{r} \quad (5.35)$$

On va découper le volume en 2 parties : un volume sphérique V_2 de rayon R_2 contenant V et un volume V_1 sphérique, de rayon R_1 contenu dans V . on découpe alors l'intégrale ci-dessus en deux parties :

$$\|\vec{B}_{\text{dip}}(0, t)\| \leq \left\| \int_{V \cap \bar{V}_\epsilon} \right\| \leq \left\| \int_{V_2 \cap \bar{V}_1} \right\| + \left\| \int_{V_1 \cap \bar{V}_\epsilon} \right\| \quad (5.36)$$

La première intégrale est trivialement majorable :

$$\left\| \int_{V_2 \cap \bar{V}_1} \right\| \leq \int_{V_2 \cap \bar{V}_1} \frac{\|3 \cos^2 \theta - 1\|}{r^3} 2M_0 d^{(3)}\vec{r} \leq 4\pi M_0 \ln R_2/R_1 \int_0^\pi \|3 \cos^2 \theta - 1\| \sin \theta d\theta \leq 0.77 * 4\pi M_0 \ln R_2/R_1 \quad (5.37)$$

La deuxième intégrale est plus complexe, on commence par séparer la distribution d'aimantation en $\vec{M}(\vec{r}) = \vec{M}(0) + (\vec{M}(\vec{r}) - \vec{M}(0))$. Ensuite, l'intégrale avec $\vec{M}(0)$ donne 0 et peut être ignoré, la deuxième intégrale peut donc être majorée par

$$\left\| \int_{V_1 \cap \bar{V}_\epsilon} \right\| \leq \int_{V_1 \cap \bar{V}_\epsilon} \left\| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\| \|2\|\vec{M}(\vec{r}) - \vec{M}(0)\| d^{(3)}\vec{r} \leq \int_{V_1 \cap \bar{V}_\epsilon} \left\| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\| \|2M_0 r/R_0\| d^{(3)}\vec{r} \leq 0.77 * 4\pi M_0 R_1/R_0 \quad (5.38)$$

On a donc

$$\forall R_1, \|\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}_i, t)\| \leq 0.77 * 4\pi M_0 (\ln R_2/R_1 + R_1/R_0) \quad (5.39)$$

Le minimum de la borne supérieure est obtenue pour $R_1 = R_0$ et on obtient donc

$$\|\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}_i, t)\| \leq 0.77 * 4\pi M_0 (\ln R_2/R_0 + 1) \quad (5.40)$$

Le critère de convergence est donc vérifiée pour le Hamiltonien de champ moyen

$$0.77(\ln R_2/R_0 + 1)2\pi F_{\text{dip}}\tau \leq 1.086... \quad (5.41)$$

Pour donner un ordre de grandeur, dans nos expériences $\tau \sim 2, 10^{-3}$ s et $F_{\text{dip}} < 30$ Hz, la condition de convergence est donc vérifiée puisque $F_{\text{dip}}\tau \simeq 0,06$.

Par ailleurs, plus l'impulsion considérée est courte, plus le développement de Magnus converge rapidement. Le Hamiltonien moyen tronqué obtenu demeure approximatif et il est d'autant plus précis que l'ordre de troncature est élevé.

5.2 Impulsions composites magiques

Pour une séquence RMN donnée, il est possible de calculer le Hamiltonien dipolaire moyen agissant sur les spins lors de la séquence. Une séquence RMN optimalement adaptée à notre système permet alors de contrôler l'interaction dipolaire effective lorsqu'elle est appliquée. Par analogie avec le sandwich magique, nous allons construire des séquences RMN pendant lesquelles le champ dipolaire moyen est proportionnel au champ dipolaire libre.

Définition

Nous dirons qu'une séquence est "magique" si pour cette séquence

$$H^{\text{eff}} \propto H_d^{\text{RWA}} \quad (5.42)$$

Etant donné que le développement en série du Hamiltonien moyen donne des termes faisant intervenir des termes de couplage d'ordre de plus en plus élevé, cette condition s'écrit

$$\begin{cases} H^{\text{eff}(0)} = kH_d^{\text{RWA}} \\ H^{\text{eff}(n)} = 0 \end{cases} \quad \text{pour tout } n > 0 \quad (5.43)$$

Nous verrons que les séquences développées ne satisfont la condition (5.43) que jusqu'à un certain ordre n maximal. On appellera par conséquent "séquence magique d'ordre n " une séquence pour laquelle la condition (5.43) est vérifiée jusqu'à l'ordre n inclus :

$$\begin{cases} H^{\text{eff}(0)} = kH_d^{\text{RWA}} \\ H^{\text{eff}(m)} = 0 \end{cases} \quad \text{pour tout } m \leq n \quad (5.44)$$

5.2.1 Parenté des impulsions composites magiques

Nous allons rechercher de courtes séquences RMN pouvant se substituer aux impulsions $\pi/2$ du sandwich magique tout en minimisant la perturbation de l'évolution par l'interaction dipolaire effective pendant la séquence. Cette démarche consistant à remplacer une impulsion donnée par une combinaison d'impulsions de manière de manière à produire un effet voulu sur une bande spectrale donnée tel que le découplage de spins ou l'excitation sélective d'une partie de l'échantillon a été suivie par Levitt [98] qui nomme de telles séquences des impulsions composites. Les séquences composites qu'il a étudiées (dont nous aurons l'occasion de parler à nouveau dans le chapitre 6) sont destinées à corriger les imperfections des séquences usuelles dues aux inhomogénéités des champs magnétiques B_0 et B_1 . Trois grandes communautés utilisent des séquences composites : la RMN du solide (pour contrôler l'interaction dipolaire pendant les impulsions rf), la RMN des liquide¹⁰⁹ et l'IRM pour compenser les défauts des spectromètres RMN. Et depuis une dizaine d'années, les chercheurs (pour le moment principalement des théoriciens) du traitement de l'information quantique s'y intéressent beaucoup¹¹⁰.

La littérature traitant des impulsions composites est beaucoup moins abondante lorsqu'il s'agit des impulsions composites magiques. La communauté de RMN du solide s'intéressant à l'af-

109. notamment pour le développement de séquences de découplage

110. Le qubit étant un système à 2 niveaux, il est naturel de transposer les techniques développées en RMN à ce domaine. L'impulsion composite est intéressante parce qu'il s'agit d'une opération sur l'état du système insensible dans une certaine mesure aux imperfections expérimentales.

finement spectral, elle a découvert plusieurs impulsions composites magiques qui produisent une rotation globale multiple de π [99, 100], indispensable pour générer des échos de spins. À notre connaissance, les séquences décrites dans ce chapitre sont nouvelles. Nous resterons cependant prudents quant à leur originalité réelle car la littérature traitant des impulsions composites est surabondante et les techniques utilisées dans ce chapitre sont déjà assez anciennes¹¹¹.

5.2.2 Conditions d'ordre zéro

Le calcul de $H^{\text{eff}(n)}$ est *a priori* difficile, mais on remarque que l'opérateur d'évolution $D(t)$ ne concerne que la partie opératorielle du Hamiltonien (eq. (5.1)) et n'a aucun effet sur sa dépendance spatiale (eq. (5.2)). Le terme $H^{\text{eff}(0)}$ s'écrit alors

$$H^{\text{eff}(0)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau D(t_1) H_d^{\text{RWA}} D(t_1)^{-1} dt_1 = \left[\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \right] \frac{1}{\tau} \int_0^\tau D(t_1) (\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3I_{zi} I_{zj}) D(t_1)^{-1} dt_1 \quad (5.45)$$

Cette expression peut être simplifiée en réécrivant le produit scalaire de l'expression précédente :

$$(\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3I_{zi} I_{zj}) = {}^t \vec{I}_i \mathbf{A} \vec{I}_j \quad (5.46)$$

où \mathbf{A} est appelée matrice dipolaire et vaut

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

or

$$D {}^t \vec{I}_i \mathbf{A} \vec{I}_j D^{-1} = (D {}^t \vec{I}_i D^{-1}) (D \mathbf{A} D^{-1}) (D \vec{I}_j D^{-1}) \quad (5.48)$$

À ce stade, nous remarquons que $D(t)$ est un opérateur rotation¹¹² dans $\text{SU}(2)$. On appelle \mathbf{R} la rotation correspondante dans $\text{SO}(3)$, de sorte que

$$D \vec{I}_j D^{-1} = (\mathbf{R} \vec{I}_j) \quad (5.49)$$

et

$$D {}^t \vec{I}_i D^{-1} = {}^t (\mathbf{R} \vec{I}_i). \quad (5.50)$$

De plus, D laisse invariante \mathbf{A} qui appartient à l'espace des rotations $\text{SO}(3)$:

$$D \mathbf{A} D^{-1} = \mathbf{A} \quad (5.51)$$

d'où

$$D {}^t \vec{I}_i \mathbf{A} \vec{I}_j D^{-1} = {}^t (\mathbf{R} \vec{I}_i) \mathbf{A} (\mathbf{R} \vec{I}_j) = {}^t \vec{I}_i \mathbf{A}'(t) \vec{I}_j \quad (5.52)$$

111. Le sandwich magique, qui est une forme particulière d'impulsion composite magique, date de la fin des années 60.

112. En fait, $D(t)$ agit de la même manière sur l'ensemble des spins de l'échantillon, c'est la raison pour laquelle nous employons cette formulation simplifiée.

avec

$$\mathbf{A}'(t) = \mathbf{R}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \mathbf{R} \quad (5.53)$$

On écrit à présent la condition (5.43) pour que la séquence soit magique à l'ordre zéro, qui est

$$H^{\text{eff}(0)} = kH_d^{\text{RWA}} \quad (5.54)$$

Ce critère peut être réécrit sous une forme plus simple qui ne fait pas intervenir d'opérateur quantique :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{A}'(t_1) dt_1 = k\mathbf{A} \quad (\text{Diag0})$$

En définissant $\bar{\mathbf{A}}'$ la matrice dipolaire moyenne qui vaut $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{A}'(t_1) dt_1$, on peut réécrire ce critère

$$\bar{\mathbf{A}}' = k\mathbf{A} \quad (5.55)$$

Dans l'annexe E, on retrouve cette équation par une méthode perturbative appliquée à l'équation d'évolution classique.

5.2.2.1 Valeurs possibles de k

Nous allons montrer que la valeur de k est comprise entre $-1/2$ et 1 . En effet, la matrice dipolaire \mathbf{A} possède trois valeurs propres : 1 , 1 et -2 . Par conséquent, les valeurs propres de $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{A}'(t_1) dt_1 = k\mathbf{A}$ sont k , k et $-2k$. Or les valeurs propres de $\mathbf{A}'(t_1)$ sont les mêmes que les valeurs propres de \mathbf{A} d'après (5.53) (seuls les vecteurs propres sont modifiés sous l'effet des matrices de rotation). On en déduit que la valeur propre maximale de $\bar{\mathbf{A}}' = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{A}'(t_1) dt_1$ est $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 = 1$ car cette quantité est un barycentre des valeurs propres de $\mathbf{A}'(t_1)$. Si $k \geq 0$, la valeur propre maximale de $k\mathbf{A}$ est k et on a $k \leq 1$. Si $k \leq 0$, la valeur propre maximale de $k\mathbf{A}$ est $-2k$ et on a $-2k \leq 1$. On en déduit l'intervalle des valeurs possibles pour k : $-1/2 \leq k \leq 1$.

5.2.2.2 La matrice dipolaire $\mathbf{A}'(t)$

L'équation (5.47) nous donne une expression de \mathbf{A} que l'on peut réécrire ainsi :

$$\mathbf{A} = \mathbb{1} - 3\hat{z} \cdot {}^t\hat{z} \quad (5.56)$$

L'équation (5.53) nous indique comment se transforme \mathbf{A} lors d'une séquence RMN :

$$\mathbf{A}' = \mathbb{1} - 3\mathbf{R}^{-1}\hat{z} \cdot {}^t\hat{z}\mathbf{R} \quad (5.57)$$

Ce qui donne :

$$\mathbf{A}' = \mathbb{1} - 3(\mathbf{R}^{-1}\hat{z}) \cdot {}^t(\mathbf{R}^{-1}\hat{z}) \quad (5.58)$$

Si on définit le vecteur $\hat{u}(t) = \mathbf{R}^{-1}\hat{z}$, on constate que la matrice dipolaire effective se met sous la forme suivante :

$$\mathbf{A}' = \mathbb{1} - 3\hat{u}(t) \cdot {}^t\hat{u}(t) \quad (5.59)$$

5.2.2.3 Signification du vecteur $\hat{u}(t)$

Le vecteur $\hat{u}(t)$ représente la direction de l'anisotropie de l'interaction dipolaire dans le double référentiel tournant. Dans le référentiel tournant, $\hat{u}(t) = \hat{z}$ en permanence (ce résultat est directement issu du calcul de champ dipolaire dans le référentiel tournant effectué dans l'annexe B). Mais lorsque l'on se place dans le double référentiel tournant, l'axe \hat{z} du référentiel tournant se déplace. L'axe \hat{u} est en fait la direction du champ principal \vec{B}_0 vu depuis le double référentiel tournant.

Rappelons que le double référentiel tournant coïncide avec le référentiel tournant juste avant la première impulsion RMN, par convention (fixée au §5.1.3). Les résultats obtenus par la méthode du Hamiltonien moyen sont indépendants de la convention pour le choix du double référentiel tournant et donc du choix de $\hat{u}(t)$ correspondant.

5.2.3 Exemples de séquences magiques d'ordre zéro

5.2.3.1 Le sandwich magique standard

Le sandwich magique décrit par Rhim, Pines et Waugh [80] est

$$\frac{\pi}{2}_y, (\pi_x, -\pi_x)_N, \frac{\pi}{2}_y \quad (5.60)$$

et consiste à appliquer un intense champ de radiofréquence (par paires alternées en phase pour réduire la sensibilité de l'expérience aux réglages du dispositif RMN) entre deux impulsions $\pi/2$ instantanées (dans le cas où l'impulsion $\pi/2$ n'est pas instantannée voir §5.2.3.2). Nous allons calculer le Hamiltonien effectif à l'ordre zéro $H^{\text{eff}(0)}$ durant l'application du champ rf le long de l'axe \hat{x} . La rotation \mathbf{R} induite par le champ rf appliqué pendant une durée t est :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Omega_1 t & -\sin \Omega_1 t \\ 0 & \sin \Omega_1 t & \cos \Omega_1 t \end{pmatrix} \quad (5.61)$$

donc

$$\mathbf{A}'(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos 2\Omega_1 t & -\frac{3}{2} \sin 2\Omega_1 t \\ 0 & -\frac{3}{2} \sin 2\Omega_1 t & -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \cos 2\Omega_1 t \end{pmatrix} \quad (5.62)$$

et si l'on réalise une rotation d'angle π (ou un multiple de π), la matrice d'interaction dipolaire moyenne $\bar{\mathbf{A}}'$ est

$$\bar{\mathbf{A}}'(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

$\bar{\mathbf{A}}'$ n'est pas proportionnelle à \mathbf{A} , mais, en permutant les axes \hat{x} et \hat{z} grâce aux impulsions $\pi/2$ au début et à la fin du sandwich, elle le devient. On obtient alors comme valeur $k = -1/2$. On pourra trouver un autre calcul de l'interaction dipolaire effective pendant le sandwich magique au chapitre 4.

5.2.3.2 Effet de l'amplitude finie des rotations $\pi/2$ dans le sandwich magique

Si l'on ne dispose pas d'une intensité de radiofréquence infinie, il faut prendre en compte l'effet des $\pi/2$ initiaux et finaux. Le $\pi/2$ final consiste en une rotation autour de l'axe \hat{y} . On calcule l'interaction effective (l'impulsion dure $\tau = \pi/2\Omega_1$) :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \mathbf{A}'(t) dt = \frac{2\Omega_1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2\Omega_1}} dt \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \cos 2\Omega_1 t & 0 & \frac{3}{2} \sin 2\Omega_1 t \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{3}{2} \sin 2\Omega_1 t & 0 & -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos 2\Omega_1 t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{\pi} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{3}{\pi} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

Cette matrice d'interaction dipolaire moyenne n'est pas proportionnelle à la matrice d'interaction dipolaire libre. Il en résulte que, appliquées avant et après un magique sandwich censé réaliser une évolution à rebours, les deux impulsions $\pi/2$ produisent une perturbation de la carte d'aimantation par rapport à la carte d'aimantation que l'on aurait obtenue si l'interaction dipolaire effective était proportionnelle à l'interaction dipolaire libre. Ces perturbations peuvent avoir un effet important sur les signaux RMN observés après le sandwich magique. La perturbation de la carte d'aimantation provient du terme parasite du Hamiltonien moyen dans l'équation d'évolution pendant l'impulsion $\pi/2$ qui modifie l'évolution RMN. À l'ordre le plus bas, la taille de la perturbation de la carte d'aimantation est proportionnelle à la durée de l'impulsion. Une impulsion de durée infiniment brève n'introduit donc pas de perturbation. Augmenter l'intensité du champ B_1 tout en diminuant la durée de l'impulsion est donc une solution efficace pour réduire la taille de la perturbation de la carte d'aimantation produite par l'impulsion. Malheureusement, il n'est pas possible de suivre cette stratégie dans notre expérience, car augmenter l'intensité du champ B_1 augmente la chaleur déposée dans l'échantillon lors de l'expérience et le perturbe. (La chaleur déposée est proportionnelle à $B_1^2 \times \tau \propto 1/\tau$.) Il est aussi possible (et c'est la stratégie que nous suivons dans ce chapitre) d'utiliser une séquence composite magique d'ordre n pour laquelle le Hamiltonien moyen est très proche du Hamiltonien dipolaire libre (à un facteur multiplicatif près). La perturbation produite par le terme résiduel du Hamiltonien moyen est alors beaucoup plus faible.

5.2.3.3 Le $\pi/2$ composite magique simple d'ordre 0

Pour supprimer la perturbation introduite par les impulsions $\pi/2$ dans le sandwich magique, nous avons remplacé les impulsions $\pi/2$ par des impulsions composites correspondant à $(\pi_x - (\pi/2)_y - (\pi/2)_{y,0.5} - (\pi/2)_{-y,0.5})$ comme cela va être montré ci-après. Les indices 0,5 supplémentaires indiquent que les impulsions sont réalisées en un temps moitié moindre que le temps habituel. La durée totale des impulsions selon l'axe \hat{x} est égale à la durée totale des impulsions selon l'axe \hat{y} .

Nous allons séparer le calcul de la matrice d'interaction dipolaire moyenne en deux parties correspondant aux impulsions selon l'axe \hat{x} et selon l'axe \hat{y} :

$$\bar{\mathbf{A}}' = \frac{1}{\tau_x + \tau_y} \left(\int_0^{\tau_x} dt \mathbf{A}'(t) + \int_{\tau_x}^{\tau_x + \tau_y} dt \mathbf{A}'(t) \right), \quad (5.65)$$

où τ_x (resp. τ_y) est la durée des impulsions selon l'axe \hat{x} (resp. \hat{y}). Nous utilisons des impulsions selon \hat{x} réalisant une rotation globale multiple de π . Elles n'ont donc pas d'effet sur la matrice d'interaction dipolaire instantanée pendant les impulsions selon \hat{y} , qui peut être calculée comme si les impulsions selon \hat{x} n'avaient pas eu lieu. Le calcul de la matrice d'interaction dipolaire moyenne est donc indépendant pour les impulsions selon l'axe \hat{x} et selon l'axe \hat{y} . On a donc

$$\bar{\mathbf{A}}' = \frac{1}{\tau_x + \tau_y} (\tau_x \bar{\mathbf{A}}'_x + \tau_y \bar{\mathbf{A}}'_y) \quad (5.66)$$

où $\bar{\mathbf{A}}'_x$ (resp. $\bar{\mathbf{A}}'_y$) désigne la matrice d'interaction dipolaire moyenne pour les impulsions selon

l'axe \hat{x} (resp. \hat{y}). Enfin, nous nous restreignons au cas où $\tau_x = \tau_y$ qui est la condition *sine qua non* pour obtenir une impulsion composite magique. La matrice d'interaction dipolaire moyenne est alors la moyenne des matrices d'interaction dipolaire moyennes pour les impulsions selon les axes \hat{x} et \hat{y} :

$$\bar{\mathbf{A}}' = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{A}}'_x + \bar{\mathbf{A}}'_y) \quad (5.67)$$

La rotation π selon \hat{x}

$$\bar{\mathbf{A}}'_x = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\theta \mathbf{R}_x^{-1}(\theta) \mathbf{A} \mathbf{R}_x(\theta) \quad (5.68)$$

avec

$$\mathbf{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.69)$$

d'où

$$\bar{\mathbf{A}}'_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.70)$$

La séquence selon \hat{y}

L'effet de la rf le long de l'axe \hat{y} est plus complexe, mais elle est conçue de manière à ce que le temps passé selon chaque direction du cercle décrit sur la sphère de Bloch soit le même, de sorte qu'au premier ordre il est identique à l'effet d'une rotation homogène 2π .¹¹³

$$\bar{\mathbf{A}}'_y = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.71)$$

La séquence complète

L'effet successif de la rf long de \hat{x} puis le long de \hat{y} donne

$$\bar{\mathbf{A}}' = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.72)$$

L'interaction dipolaire effective à l'ordre zéro est $k = 1/4$ et la rotation équivalente durant l'impulsions est $\pi_x - (\pi/2)_y$ ce qui ramène la composante \hat{z} du spin selon la direction \hat{x} . Cette propriété fait de cette séquence un substitut intéressant pour les $(\pi/2)_y$ des sandwiches magiques habituels puisque, pour celle-ci, l'interaction dipolaire est bien contrôlée à l'ordre le plus bas.

113. voir l'annexe F

5.2.3.4 Autres séquences $\pi/2$ composites magiques d'ordre 0

La technique utilisée dans la section précédente et consistant à réaliser toutes les impulsions selon \hat{x} puis toutes les impulsions selon \hat{y} pour construire le $\pi/2$ magique est simple d'emploi. On peut cependant trouver d'autres $\pi/2$ magiques dont la perturbation résiduelle peut être moins importante dans certaines situations (voir 5.3.5 pour une discussion du choix de l'impulsion composite magique).

Dans cette partie, nous allons donner une stratégie permettant de trouver des impulsions composites magiques. Nous présenterons aussi des exemples de séquences construites grâce à cette stratégie. (sans démonstration)

Les impulsions composites que nous présentons contiennent des impulsions selon les axes \hat{x} et \hat{y} . On s'aperçoit facilement que l'impulsion composite doit comporter des impulsions de phase différentes. En effet, dans le cas d'une impulsion composite ne possédant que des impulsions selon \hat{x} par exemple, la matrice dipolaire moyenne s'écrit

$$\bar{\mathbf{A}}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & b \\ 0 & b & -a-1 \end{pmatrix} \quad (5.73)$$

avec $-2 \leq a \leq 1$ d'après les contraintes sur les valeurs propres de $\bar{\mathbf{A}}'$ que nous avons vu au §5.2.2.1. Le critère de magicité impose alors la condition $a = 1$ pour la séquence, ce qui n'est possible que s'il n'y a pas d'impulsion rf, c'est-à-dire si il s'agit d'une évolution libre. Par conséquent, une impulsion composite comporte nécessairement des impulsions de deux phases différentes au minimum.

Stratégie pour construire une impulsion composite magique d'ordre zéro

Par définition une impulsion composite magique est une séquence radiofréquence qui vérifie la condition décrite par l'équation (Diag0). La condition (Diag0) peut être décomposée en un ensemble d'équations sur l'ensemble des 9 composants de la matrice \mathbf{A} ; le jeu des symétries réduit à 4 le nombre d'équations indépendantes.¹¹⁴ La résolution d'un jeu de quatre équations non-linéaires n'est pas un problème simple. Fort heureusement, il suffit de rajouter des impulsions à la séquence pour ajouter des degrés de liberté à notre problème, on dispose donc d'un grand espace des phases pour résoudre ce problème. Cet espace des solutions est si grand que pour pouvoir y trouver un ensemble de solutions, nous avons volontairement restreint la structure des séquences étudiées. On peut en effet constater que si la séquence se compose d'une série d'impulsions selon l'axe \hat{x} ayant pour effet global une rotation multiple de π puis une série d'impulsions selon l'axe \hat{y} ayant pour effet global une rotation de $\pi/2$ (modulo π) alors le Hamiltonien moyen d'ordre zéro est facile à calculer. Pour nous aider dans la recherche de ces séquences, nous définissons des sous séquences faibles.

Définition

Séquence faible d'ordre zéro : On dit qu'une séquence rf est faible d'ordre zéro si le Hamiltonien dipolaire moyen à l'ordre zéro durant cette séquence est proportionnel au Hamiltonien dipolaire libre à une permutation des axes près (cette condition est vérifiée si et seulement si le tenseur $\bar{\mathbf{A}}'$ est diagonal).

¹¹⁴. 3 équations pour les coefficients non diagonaux, 1 pour les coefficients diagonaux car la trace de la matrice \mathbf{A} est nulle et l'égalité est définie à une constante multiplicative près.

La stratégie que nous utilisons consiste à associer une séquence magique faible selon l'axe \hat{x} à une séquence magique faible selon l'axe \hat{y} . Or, comme nous le montrons dans l'annexe F, une séquence magique faible d'ordre zéro est une séquence qui vérifie la condition :

$$\int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta) e^{2i\theta} = 0 \quad (5.74)$$

où $\eta(\theta)$ est la "densité de présence" dans la direction θ pour l'aimantation, qui est définie mathématiquement par

$$\eta(\theta) = \frac{1}{\int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta)} \frac{1}{\tau} \frac{1}{\dot{\theta}(t)}. \quad (5.75)$$

où τ désigne la durée de la séquence considérée.

Variantes pour des rotations autour d'un seul axe

En s'arrangeant pour que $\eta(\theta)$ soit constant sur l'intervalle $[0, \pi]$ (modulo π) pour les deux sous-séquences, on est assuré d'obtenir des sous-séquences magiques faibles d'ordre zéro et donc d'obtenir une impulsion composite magique.

La première impulsion composite selon l'axe \hat{x} peut être choisie parmi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_x, \pi_{-x} \\ 2\pi_x, 2\pi_{-x} \\ 2\pi_{\pm x} \\ \pi_{\pm x} \end{array} \right. \quad (5.76)$$

La seconde impulsion composite selon l'axe \hat{y} peut être choisie parmi les séquences suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi/2_{-y,0.5}, \pi/2_{y,0.5}, \pi/2_y \\ \pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, \pi/2_{-y,0.5} \\ \alpha_{-y,0.5}, \alpha_{y,0.5}, \pi/2_y, (\pi/2 - \alpha)_{y,0.5}, (\pi/2 - \alpha)_{-y,0.5} \end{array} \right. \quad (5.77)$$

Une séquence construite à partir de deux impulsions composites choisies parmi la liste précédente a exactement les mêmes propriétés que l'impulsion composite magique $(\pi_x - (\pi/2)_y - (\pi/2)_{y,0.5} - (\pi/2)_{-y,0.5})$ décrite au §5.2.3.3.

Variantes pour des impulsions à intensité constante

On autorise à présent $\eta(\theta)$ à varier sur l'intervalle $[0, \pi]$ (modulo π) pour les deux sous-séquences. Il faut alors composer les sous-séquences selon \hat{x} et \hat{y} de manière à satisfaire la condition (Diag0) pour chacune. On dit que de telles séquences produisent des rotations "inhomogènes" en angle.

Voici un exemple où la deuxième partie de la séquence est composée d'impulsions ayant toutes la même intensité :

$$\pi_{x,7/6}, \pi/6_{-y}, \pi/6_y, \pi/2_y, \pi/6_y, \pi/6_{-y} \quad (5.78)$$

On peut constater que la séquence selon l'axe \hat{y} n'explore pas l'ensemble des directions possibles pour l'aimantation ($1/6^\circ$ du cercle n'est pas exploré), contrairement à l'impulsion $\pi/2$ composite magique simple. Cependant elle a bien les mêmes propriétés.

5.2.3.5 Séquences robustes pour une radiofréquence non résonnante

On peut utiliser la méthode du Hamiltonien moyen pour calculer la perturbation de l'évolution lorsque la fréquence du champ rf généré par le spectromètre est désaccordée par rapport à la fréquence de Larmor. Cette situation est fréquemment rencontrée expérimentalement, soit par accident (le spectromètre n'est pas bien réglé), soit à cause de l'application envisagée (on réalise une expérience en présence d'une inhomogénéité de champ statique, par exemple en imagerie). Pour une inhomogénéité δB_0 de l'amplitude du champ statique \vec{B}_0 (qui définit là encore la direction \hat{z}), le Hamiltonien qui perturbe l'évolution est :

$$\mathcal{H}_{\delta B_0} = \gamma \delta B_0 I_z \quad (5.79)$$

Après passage dans le référentiel tournant, on a :

$$H_{\delta B_0}^{\text{RWA}} = \gamma \delta B_0 I_z \quad (5.80)$$

Le passage dans le double référentiel tournant donne le Hamiltonien :

$$H_{\delta B_0}^*(t) = \gamma \delta B_0 D(t) I_z D(t)^{-1} \quad (5.81)$$

L'équation d'évolution de la matrice densité ρ^* dans le double référentiel tournant pendant la séquence est régie par l'équation (5.14) où le Hamiltonien $\mathcal{H}^*(t)$ considéré est

$$\mathcal{H}^*(t) = \mathcal{H}_d^*(t) + H_{\delta B_0}^*(t). \quad (5.82)$$

En appliquant la méthode du Hamiltonien moyen à $\mathcal{H}^*(t)$ on obtient le Hamiltonien effectif H^{eff} correspondant. D'après l'équation (5.25), le Hamiltonien effectif à l'ordre zéro dans ce cas est

$$H^{\text{eff}(0)} = H_d^{\text{eff}(0)} + H_{\delta B_0}^{\text{eff}(0)}. \quad (5.83)$$

Nous ne nous intéresserons pas dans ce chapitre aux ordres supérieurs à l'ordre nul, mais précisons que l'additivité des Hamiltoniens effectifs est une propriété de l'ordre nul¹¹⁵ et n'est pas applicable aux ordres supérieurs. Nous pouvons donc traiter indépendamment le terme de désaccord de la rf.

D'après la relation (5.49) on a

$$H_{\delta B_0}^*(t) = \gamma \delta B_0 \mathbf{R}(t) I_z \quad (5.84)$$

L'équation (5.25) nous permet, à partir du Hamiltonien de perturbation dans le double référentiel tournant, d'obtenir le Hamiltonien effectif à l'ordre zéro qui est :

$$H_{\delta B_0}^{\text{eff}(0)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 \gamma \delta B_0 \mathbf{R}(t_1) I_z. \quad (5.85)$$

On peut reformuler cette relation ainsi :

$$H_{\delta B_0}^{\text{eff}(0)} = \gamma \delta B_0 \langle \mathbf{R}(t) \hat{z} \rangle_t \cdot \vec{I}, \quad (5.86)$$

115. En effet, dans le cas général, le Hamiltonien effectif dans le cas où l'interaction dipolaire et un désaccord de Larmor sont considérés simultanément n'est pas la somme des Hamiltoniens effectifs des deux couplages calculés indépendamment.

où $\langle \dots \rangle_t$ désigne la moyenne temporelle sur la durée de l'impulsion composite considérée.

On s'aperçoit dès lors que la condition nécessaire et suffisante pour qu'une séquence donnée ne soit pas influencée par le désaccord de la radiofréquence, à l'ordre le plus bas, est que l'orientation de l'aimantation initialement verticale soit nulle en moyenne sur la durée de la séquence :

$$\langle \mathbf{R}(t)\hat{z} \rangle_t = 0 \quad (5.87)$$

Impulsion composite magique $\pi/2$ robuste par rapport à un décalage entre la fréquence du spectromètre et la fréquence de Larmor

La séquence présentée ci-dessous est à la fois magique et robuste par rapport à un décalage de la fréquence de Larmor.

$$2\pi_x, 3\pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5} \quad (5.88)$$

On peut, pour cette raison, utiliser cette séquence si l'on sait (ou si l'on soupçonne) que le champ statique est inhomogène ou instable (ce qui est le cas dans notre expérience). Voici une variante de cette séquence plus symétrique :

$$(-\pi)_x, (-\pi)_y, \pi_x, (\pi/2)_y, (\pi/2)_{y,0.5}, (-\pi/2)_{y,0.5} \quad (5.89)$$

Impulsion composite magique π robuste par rapport à un décalage de la fréquence de Larmor

La séquence proposée ci-dessous est un π magique. Elle devrait avoir des applications en RMN des liquides et en RMN des solides lorsque l'on veut des impulsions à la fois robustes contre le désaccord de la radiofréquence et le champ dipolaire. (Le champ dipolaire n'a pas d'effet à l'ordre zéro dans cette séquence). Le groupe de Barrett à Yale, par exemple, a réalisé des expériences de RMN du carbone 13 sur des fullérènes (C_{60}) sous forme de poudre [101]. Ils ont pu constater que l'interaction dipolaire durant une séquence CPMG produisait des échos anormaux. Ils expliquent que ces échos¹¹⁶ apparaissent à cause des perturbations (qu'ils calculent à l'aide de la méthode du Hamiltonien moyen) dues à l'interaction dipolaire pendant les impulsions π . La séquence suivante aurait pu être utilisée à la place des impulsions π pour supprimer cette perturbation indésirable :

$$2\pi_x, \pi_y, \pi_{y,0.5}, -\pi_{y,0.5} \quad (5.90)$$

Il existe une séquence plus surprenante que nous avons trouvée en utilisant une méthode différente de celle présentée ici (qui consiste à rechercher directement la compensation des termes de $\bar{\mathbf{A}}$) :

$$\pi_{-\pi/3}, \pi_{\pi/3}, \pi_0 \quad (5.91)$$

Les indices des impulsions sont leurs phases respectives. Habituellement, seules les impulsions x , y , $-x$ et $-y$ sont utilisées, correspondant respectivement aux phases 0 , $\pi/2$, π et $3\pi/2$ de la radiofréquence. Ici nous utilisons les phases $\pi/3$ et $-\pi/3$.

Cette séquence a l'intérêt d'être particulièrement courte et simple à mettre en oeuvre.

116. Dans un autre article, ils utilisent l'interaction effective dipolaire pendant les impulsions π pour contrôler l'interaction dipolaire [102].

5.2.3.6 Le sandwich magique avec impulsions $\pi/2$ composites magiques

Dans tout ce chapitre nous avons recherché par quoi remplacer l'impulsion initiale $\pi/2$ du sandwich magique. Qu'en est-il de l'impulsion finale? Les impulsions composites magiques que nous nous proposons d'utiliser pour remplacer le $\pi/2$ initial ne sont pas directement utilisables pour remplacer le $\pi/2$ final (qui est lui aussi une source de perturbation). En effet, la condition (Diag0) a pour référence l'évolution dipolaire libre. Or, pour le $\pi/2$ final la direction $\hat{u}(t_f)$ est \hat{z} . On s'aperçoit donc que, contrairement à ce que nous avons fait dans toute cette section pour l'impulsion initiale, on ne doit pas considérer que l'on part d'une matrice \mathbf{A} avec $\hat{u}(t_i) = \hat{z}$, mais plutôt que la séquence s'achève avec $\hat{u}(t_f) = \hat{z}$. Fort heureusement, il est inutile de développer un ensemble de séquences différentes pour les impulsions finales car les séquences étudiées jusqu'ici et renversées en temps vérifient la condition (Diag0) pour l'impulsion $\pi/2$ de sortie.

Ainsi, le sandwich magique complet avec impulsions $\pi/2$ composites magiques en début et en fin de séquence est

$$(\pi_x, (\pi/2)_y, (\pi/2)_{y,0.5}, (-\pi/2)_{y,0.5}), (2\pi_x, -2\pi_x)_N, ((\pi/2)_{y,0.5}, (-\pi/2)_{y,0.5}, (-\pi/2)_y, -\pi_x) \quad (5.92)$$

5.2.4 Exemples de séquences magiques d'ordre un

Rappelons que dans l'équation (5.26), le terme du premier ordre est

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [\mathcal{H}^*(t_1), \mathcal{H}^*(t_2)], \quad (5.93)$$

Pour avoir une évolution semblable à l'évolution libre, ce terme doit disparaître pour la séquence utilisée. Les séquences vérifiant cette condition seront dites "magiques du premier ordre". Nous verrons au paragraphe suivant que cette condition est particulièrement simple si la séquence étudiée possède une certaine symétrie. Malheureusement, cette symétrie contraint la séquence magique à une rotation globale nulle. Néanmoins, nous allons voir que si nous sommes intéressés par les impulsions composites magiques possédant une rotation globale spécifique, il est possible de résumer la condition ci-dessus à un jeu d'équations à résoudre.

5.2.4.1 Séquences du premier ordre et parité

Par changements de variables dans les intégrales, (5.93) s'écrit

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt_1 \int_{-\tau/2}^{t_1} dt_2 [\mathcal{H}^*(\tau/2 + t_1), \mathcal{H}^*(\tau/2 + t_2)], \quad (5.94)$$

ou encore

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt_1 \int_{t_1}^{\tau/2} dt_2 [\mathcal{H}^*(\tau/2 - t_1), \mathcal{H}^*(\tau/2 - t_2)]. \quad (5.95)$$

On en déduit que si

$$\mathcal{H}^*(\tau/2 + t) = \mathcal{H}^*(\tau/2 - t) \quad (5.96)$$

est respectée, alors $H^{\text{eff}(1)}$ satisfait à

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{4\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt_1 \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt_2 [\mathcal{H}^*(\tau/2 + t_1), \mathcal{H}^*(\tau/2 + t_2)] = 0, \quad (5.97)$$

Par conséquent, toute séquence respectant la symétrie (5.96) ne génère pas de perturbation au premier ordre. Le remplissage du sandwich magique, qui consiste en des rotations alternées $(2\pi, -2\pi)$, est plus efficace en terme de propriétés magiques qu'un champ radiofréquence constant. Remarquons que ce résultat est indépendant des conditions d'ordre zéro.

5.2.4.2 Critère pour les séquences de premier ordre pour l'interaction dipolaire effective

Partant de l'eq.(5.26), nous écrivons explicitement

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \left[\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \right] \left[\sum_l \sum_{k < l} b_{kl} \right] \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left[D(t_1)(\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3I_{zi}I_{zj})D(t_1)^{-1}, D(t_2)(\vec{I}_k \cdot \vec{I}_l - 3I_{zk}I_{zl})D(t_2)^{-1} \right] \quad (5.98)$$

qui, en utilisant la même transformation que dans la section 5.2.2 devient

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{2\tau} \left[\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \right] \left[\sum_l \sum_{k < l} b_{kl} \right] \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left[{}^t\vec{I}_i \mathbf{A}'(t_1) \vec{I}_j, {}^t\vec{I}_k \mathbf{A}'(t_2) \vec{I}_l \right]. \quad (5.99)$$

À ce stade, deux stratégies sont possibles : la plus évidente consiste à calculer le commutateur. Cette méthode mène à un ensemble compliqué d'équations que doit satisfaire une séquence du premier ordre. Ces équations sont inutiles en pratique. Cependant, le calcul du commutateur est intéressant puisqu'il montre que $H^{\text{eff}(1)}$ peut se réduire à un terme d'interaction non linéaire à trois corps (et non quatre, comme on pourrait le croire naïvement). Nous ne suivrons pas cette stratégie ici car nous avons trouvé un moyen de contourner une partie de la difficulté de ce calcul.

La seconde stratégie, que nous nous proposons de poursuivre ici, consiste à exploiter les symétries de l'expression (5.99) pour transformer la condition d'ordre 1 en une série de conditions mathématiques simples semblables à la condition (Diag0).

On note dans l'expression (5.99) du Hamiltonien $H^{\text{eff}(1)}$ que l'on peut permuter les indices muets des deux sommes doubles (i, j) et (k, l) . Il s'ensuit que l'on peut écrire

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{4\tau} \left[\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \right] \left[\sum_l \sum_{k < l} b_{kl} \right] \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left(\left[{}^t\vec{I}_i \mathbf{A}'(t_1) \vec{I}_j, {}^t\vec{I}_k \mathbf{A}'(t_2) \vec{I}_l \right] + \left[{}^t\vec{I}_k \mathbf{A}'(t_1) \vec{I}_l, {}^t\vec{I}_i \mathbf{A}'(t_2) \vec{I}_j \right] \right), \quad (5.100)$$

et donc que

$$H^{\text{eff}(1)} = \frac{-i}{4\tau} \left[\sum_j \sum_{i < j} b_{ij} \right] \left[\sum_l \sum_{k < l} b_{kl} \right] \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left({}^t\vec{I}_i \mathbf{A}'(t_1) \vec{I}_j, {}^t\vec{I}_k \mathbf{A}'(t_2) \vec{I}_l \right] - \left[{}^t\vec{I}_i \mathbf{A}'(t_2) \vec{I}_j, {}^t\vec{I}_k \mathbf{A}'(t_1) \vec{I}_l \right]. \quad (5.101)$$

De ceci, on établit la condition suffisante et nécessaire pour que $H^{\text{eff}(1)}$ soit nulle :

$$\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\mathbf{A}'_{a,b}(t_1) \mathbf{A}'_{c,d}(t_2) - \mathbf{A}'_{a,b}(t_2) \mathbf{A}'_{c,d}(t_1)) = 0 \quad (5.102)$$

Pour tout (a, b, c, d) , en appelant $\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}$ la quantité :

$$\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d} = \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \mathbf{B}_{a,b,c,d}(t_1, t_2), \quad (5.103)$$

puisque :

$$\mathbf{B}_{a,b,c,d}(t_1, t_2) = \mathbf{A}'_{a,b}(t_1) \mathbf{A}'_{c,d}(t_2) - \mathbf{A}'_{a,b}(t_2) \mathbf{A}'_{c,d}(t_1), \quad (5.104)$$

la condition (5.102) s'écrit simplement

$$\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d} = 0 \quad (\text{Diag1})$$

5.2.4.3 Un $\pi/2$ composite magique du premier ordre

La construction de séquences composites magiques, même du premier ordre seulement, est une tâche difficile¹¹⁷. Deux stratégies sont possibles :

- Essais à l'aveugle : On écrit formellement les conditions qui doivent être vérifiées par la séquence cible, puis on essaie différentes séquences jusqu'à obtenir une séquence qui respecte les conditions. Cette méthode peut être mise en place sur un ordinateur qui pourra rapidement tester de nombreuses possibilités¹¹⁸. Elle a l'intérêt de fournir des solutions sans cadre de recherche précis qui peuvent donc être non-intuitives et/ou plus efficaces que les séquences traditionnelles. En revanche, elle demande un temps de calcul et de mise en place important et ne garantit pas l'obtention d'un résultat si le problème est trop complexe.
- Construction hiérarchique : Cette technique consiste à utiliser l'impulsion composite magique d'ordre zéro et à la modifier jusqu'à ce qu'elle vérifie aussi la condition de l'annulation de l'ordre un. L'usage de séquences symétriques dans la séquence augmente l'efficacité de la recherche (certaines des conditions sont automatiquement vérifiées). C'est ce type de stratégie que nous allons utiliser.

Dans cette section nous allons construire un $\pi/2$ magique du premier ordre. La séquence obtenue sera complexe et probablement inutilisable expérimentalement (parce qu'elle n'est pas robuste vis-à-vis d'un décalage de la fréquence de Larmor et difficilement programmable sur la plupart des spectromètres RMN), mais elle permettra de démontrer qu'il est possible de construire de telles séquences et que le processus de construction pourrait être réutilisé pour mener à de nouvelles séquences intéressantes.

117. Ceci est vrai aussi pour les séquences d'ordre supérieur.

118. Cette méthode a probablement été utilisée pour la première fois par Shaka [103]

Nous poserons des définitions d'impulsions composites intermédiaires qui simplifient la procédure de construction.

Cas d'une rotation inhomogène autour d'un axe

Nous allons nous intéresser au cas d'une rotation inhomogène autour d'un axe. Nous ferons l'hypothèse que la séquence est faible d'ordre zéro, l'équation (5.74) est donc vérifiée, celle-ci peut se réécrire sous la forme de deux conditions que nous appellerons (C) et (S) :

$$\int_0^{\tau} \cos 2\theta(t) dt = 0 \quad (\text{C})$$

$$\int_0^{\tau} \sin 2\theta(t) dt = 0 \quad (\text{S})$$

Si ces deux conditions nécessaires et suffisantes sont vérifiées, la matrice \mathbf{A}' peut s'écrire :

$$\mathbf{A}' = \bar{\mathbf{A}}' + \cos 2\theta(t)\mathbf{C} + \sin 2\theta(t)\mathbf{S}$$

où $\bar{\mathbf{A}}'$ est diagonale et \mathbf{C} et \mathbf{S} sont deux matrices non diagonales correspondant aux contributions respectives des termes en cos et sin.

Nous allons calculer $\bar{\mathbf{B}}_{a,b,c,d}$ et montrer que la condition (Diag1) peut se réécrire comme en ensemble de trois conditions géométriques simples sur la séquence. L'antisymétrie de $\mathbf{B}_{a,b,c,d}(t_1, t_2)$ par rapport à un échange des temps t_1 et t_2 réduit le résultat à trois termes mixtes :

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{a,b,c,d}(t_1, t_2) = & (\cos 2\theta(t_2) - \cos 2\theta(t_1))(\bar{\mathbf{A}}'_{a,b}\mathbf{C}_{c,d} - \mathbf{C}_{a,b}\bar{\mathbf{A}}'_{c,d}) + \\ & (\sin 2\theta(t_2) - \sin 2\theta(t_1))(\bar{\mathbf{A}}'_{a,b}\mathbf{S}_{c,d} - \mathbf{S}_{a,b}\bar{\mathbf{A}}'_{c,d}) + \\ & \sin 2(\theta(t_2) - \theta(t_1))(\mathbf{C}_{a,b}\mathbf{S}_{c,d} - \mathbf{S}_{a,b}\mathbf{C}_{c,d}) \end{aligned} \quad (5.105)$$

On voit alors que la condition (Diag1) se réécrit en utilisant la relation (5.105) comme l'ensemble des trois conditions suivantes :

$$\int_0^{\tau} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\cos 2\theta(t_2) - \cos 2\theta(t_1)) = 0 \quad (5.106)$$

$$\int_0^{\tau} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\sin 2\theta(t_2) - \sin 2\theta(t_1)) = 0 \quad (5.107)$$

$$\int_0^{\tau} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \sin 2(\theta(t_2) - \theta(t_1)) = 0 \quad (\text{S1-S2})$$

En calculant l'intégrale double pour les deux premières conditions on trouve :

$$\int_0^{\tau} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\cos 2\theta(t_2) - \cos 2\theta(t_1)) = 2 \int_0^{\tau} t \cos 2\theta(t) dt - \tau \int_0^{\tau} dt \cos 2\theta(t) \quad (5.108)$$

$$\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\sin 2\theta(t_2) - \sin 2\theta(t_1)) = 2 \int_0^\tau t \sin 2\theta(t) dt - \tau \int_0^\tau dt \sin 2\theta(t) \quad (5.109)$$

Comme la séquence est d'ordre zéro faible, le second membre des deux équations précédentes est nul et le système se réduit aux deux conditions suivantes :

$$\int_0^\tau t \cos 2\theta(t) dt = 0 \quad (\text{tC})$$

$$\int_0^\tau t \sin 2\theta(t) dt = 0 \quad (\text{tS})$$

Bien que ces expressions soient simples, il n'est pas aisé de trouver des solutions à cet ensemble d'équations. De plus, elles sont d'un usage limité puisqu'elles ne s'appliquent qu'aux rotations autour d'un axe or nous avons vu au paragraphe 5.2.3.4 qu'une impulsion composite magique doit comprendre au minimum deux axes de rotation de manière à ce que la condition d'ordre zéro soit respectée.

D'ores et déjà, nous pouvons repérer certaines propriétés des conditions (C), (S), (tC), (tS) et (S1-S2) pour des impulsions le long d'un même axe :

- les conditions (C), (S), (tC) et (tS) sont "locales" : si deux séquences vérifient la même condition, l'assemblage de ces deux séquences vérifie aussi cette même condition.
- la condition (S1-S2) est "globale" : si deux séquences vérifient (S1-S2), l'assemblage de ces deux séquences ne vérifie pas nécessairement (S1-S2). En revanche, si ces deux séquences vérifient aussi les conditions (C) et (S), alors (S1-S2) est aussi vérifiée.

Pour faire en sorte qu'une séquence composite vérifie les différentes conditions, en utilisant des impulsions rf qui ne les vérifient pas, voici les règles de composition que l'on peut déduire des différentes conditions pour des impulsions rf le long d'un même axe :

- les conditions (C) et (S) sont "additives" : la valeur obtenue est la somme des valeurs des deux impulsions successives individuelles.
- les conditions (tC) et (tS) ne sont pas "additives". Elles sont donc plus complexes à vérifier.
- la condition (S1-S2) n'est pas "additive" sauf si les conditions (C) et (S) sont vérifiées par les deux impulsions individuelles.

Assemblage de rotations inhomogènes autour d'axes différents

Définition

Séquence faible d'ordre un : On dit qu'une séquence rf est faible d'ordre un si elle est faible d'ordre zéro et vérifie aussi les conditions d'ordre un. (Cette condition est vérifiée si et seulement si le tenseur $\bar{\mathbf{A}}'$ est diagonal et le tenseur $\bar{\mathbf{B}}_{a,b,c,d}$ est nul.) Une séquence faible d'ordre un autour d'un axe doit donc vérifier les cinq conditions (C), (S), (tC), (tS) et (S1-S2).

Remarques

- Une séquence d'ordre un faible et d'ordre zéro est une séquence d'ordre un.
- Deux séquences d'ordre zéro mises bout à bout forment une séquence d'ordre zéro.
- En revanche, deux séquences d'ordre un faible mises bout à bout ne forment pas nécessairement une séquence d'ordre un faible.

Nous supposons que nous disposons de séquences magiques faibles d'ordre un. Nous souhaitons les assembler pour former une séquence magique d'ordre un. Il nous suffit pour cela de faire en sorte que la séquence ainsi assemblée vérifie les conditions d'ordre zéro (Diag0) et d'ordre un (Diag1). Nous avons déjà traité le problème de la condition d'ordre 0 dans la partie précédente, nous allons nous intéresser plus précisément à la condition d'ordre un.

Pour une séquence totale (T) composée des séquences quelconques (1) et (2), la quantité $\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}^{(T)}$ vaut

$$\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}^{(T)} = \bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}^{(1)} + \bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}^{(2)} + \bar{\mathbf{A}}'_{a,b}{}^{(1)} \bar{\mathbf{A}}'_{c,d}{}^{(2)} - \bar{\mathbf{A}}'_{a,b}{}^{(2)} \bar{\mathbf{A}}'_{c,d}{}^{(1)} \quad (5.110)$$

Pour deux séquences faibles d'ordre un, les termes $\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}$ sont nuls et par conséquent :

$$\bar{\bar{\mathbf{B}}}_{a,b,c,d}^{(T)} = \bar{\mathbf{A}}'_{a,b}{}^{(1)} \bar{\mathbf{A}}'_{c,d}{}^{(2)} - \bar{\mathbf{A}}'_{a,b}{}^{(2)} \bar{\mathbf{A}}'_{c,d}{}^{(1)} \quad (\text{Diag1}')$$

Cette condition est difficile à vérifier dans le cas général. On constate qu'elle l'est trivialement si $\bar{\mathbf{A}}'_{a,b}{}^{(1)} = \bar{\mathbf{A}}'_{c,d}{}^{(2)}$.

Solution modèle

Nous avons établi une série de conditions géométriques dans le cas particulier où les impulsions sont selon les axes \hat{x} et \hat{y} , aussi nous choisissons une solution modèle constituée de rotations inhomogènes selon \hat{x} et \hat{y} . La stratégie que nous allons suivre est exclusivement basée sur l'observation des propriétés des différentes conditions, qui impliquent une certaine hiérarchie dans la construction de l'impulsion composite magique d'ordre un. Commençons par faire la liste de l'ensemble des conditions à respecter : (Diag0), (Diag1), (S), (C), (tS), (tC), (S1-S2). Parmi ces conditions, les deux premières requièrent nécessairement l'utilisation d'impulsions selon \hat{x} et \hat{y} , tandis que les cinq suivantes sont des conditions à respecter pour des rotations inhomogènes le long d'un axe fixé. Aussi notre processus de construction commencera-t-il par la recherche de rotations inhomogènes respectant ces cinq conditions (S), (C), (tS), (tC) et (S1-S2) puis, une fois ces rotations inhomogènes trouvées, à les assembler pour respecter les deux conditions (Diag0) et (Diag1). Parmi les cinq conditions à respecter pour les rotations inhomogènes, la condition (S1-S2) est un peu particulière. En effet, comme nous l'avons vu, c'est la seule qui soit "globale". En conséquence on commencera d'abord par trouver des rotations inhomogènes respectant (S), (C), (tS) et (tC) puis à les assembler pour respecter (S1-S2), car lorsque (S) et (C) sont respectées, (S1-S2) est alors "locale". Procéder dans un ordre différent compliquerait beaucoup la construction de l'impulsion. Parmi les quatre conditions (S), (C), (tS) et (tC), nous avons remarqué une propriété particulière très intéressante : si l'on dispose d'une rotation inhomogène autour d'un axe réalisant une rotation globale de $3\pi/4$ alors la séquence composite formée de celle-ci suivie par sa forme symétrique temporelle vérifie automatiquement la condition (C).

Pour une rotation inhomogène autour d'un axe, la fonction $\theta_1(t)$ (angle entre l'aimantation et l'axe du champ statique en fonction du temps) est monotone, croissante, continue et dans notre problème, a pour conditions aux limites $\theta_1(0) = 0$ et $\theta_1(t_f) = 3\pi/4$. La séquence symétrique en

temps donnera alors une évolution pour $t_f < t < 2t_f$: $\theta_2(t) = 3\pi/2 - \theta_1(2t_f - t)$. L'assemblage des deux telles séquences donne une rotation globale de $3\pi/2$.

On a alors pour la condition (C) :

$$\int_0^{t_f} \cos 2\theta_1(t) dt + \int_{t_f}^{2t_f} \cos 2\theta_2(t) dt = 0 \quad (5.111)$$

$$\int_0^{t_f} \cos 2\theta_1(t) dt + \int_{t_f}^{2t_f} \cos(3\pi - 2\theta_1(2t_f - t)) dt = 0 \quad (5.112)$$

$$\int_0^{t_f} (\cos 2\theta_1(t) + \cos(3\pi - 2\theta_1(t_f - t))) dt = 0 \quad (5.113)$$

$$\int_0^{t_f} (\cos 2\theta_1(t) - \cos 2\theta_1(t_f - t)) dt = 0 \quad (5.114)$$

La condition (C) est donc automatiquement vérifiée.

Pour la condition (tS) :

$$\int_0^{t_f} t \sin 2\theta_1(t) dt + \int_{t_f}^{2t_f} t \sin 2\theta_2(t) dt = 0 \quad (5.115)$$

$$\int_0^{t_f} t \sin 2\theta_1(t) dt + \int_{t_f}^{2t_f} t \sin(3\pi - 2\theta_1(2t_f - t)) dt = 0 \quad (5.116)$$

$$\int_0^{t_f} (t \sin 2\theta_1(t) + (t + t_f) \sin(3\pi - 2\theta_1(t_f - t))) dt = 0 \quad (5.117)$$

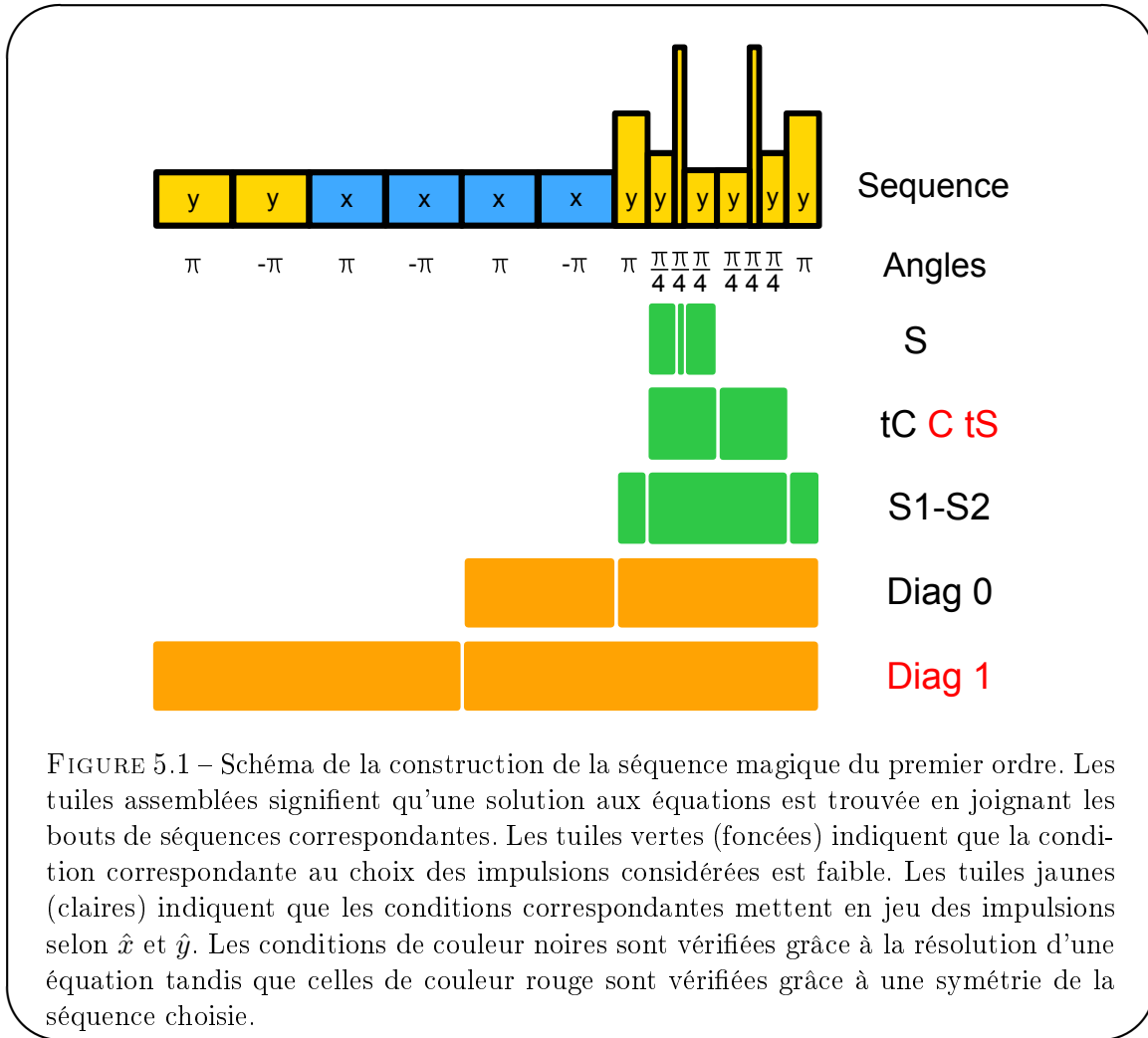
$$t_f \int_0^{t_f} \sin 2\theta_1(t_f - t) dt = 0 \quad (5.118)$$

$$\int_0^{t_f} \sin 2\theta_1(t) dt = 0 \quad (5.119)$$

On peut donc voir que la condition (tS) est automatiquement vérifiée par la nouvelle séquence symétrique si la séquence d'origine vérifie (S).

La figure (5.1) indique schématiquement les étapes de la construction de l'impulsion composite magique d'ordre un.

Maintenant que nous avons déterminé la hiérarchie de construction de l'impulsion composite magique d'ordre un, nous allons poursuivre le processus de construction. Nous commençons par rechercher une rotation inhomogène autour de l'axe \hat{y} de rotation globale $3\pi/4$ vérifiant les



conditions (S) et (tC). Pour résoudre les équations correspondantes, nous avons donc besoin de deux degrés de liberté. Nous choisissons de décomposer la rotation $3\pi/4$ en trois impulsions $\pi/4$ successives dont les amplitudes seront déterminées de manière à vérifier simultanément (S) (pour la séquence seule) et (tC) (pour la séquence symétrisée).

La condition (S) se traduit comme ceci :

$$\int_0^{\tau_1} \sin\left(2\frac{\pi}{4\tau_1}t\right)dt + \int_{\tau_1}^{\tau_1+\tau_2} \sin\left(2\left(\frac{\pi}{4\tau_2}(t-\tau_1) + \frac{\pi}{4}\right)\right)dt + \int_{\tau_1+\tau_2}^{\tau_1+\tau_2+\tau_3} \sin\left(2\left(\frac{\pi}{4\tau_3}(t-\tau_1-\tau_2) + \frac{\pi}{2}\right)\right)dt = 0 \quad (5.120)$$

$$\int_0^{\tau_1} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_1}t\right)dt + \int_0^{\tau_2} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_2}t + \frac{\pi}{2}\right)dt + \int_0^{\tau_3} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_3}t + \pi\right)dt = 0 \quad (5.121)$$

$$\int_0^{\tau_1} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_1}t\right)dt + \int_0^{\tau_2} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_2}t + \frac{\pi}{2}\right)dt + \int_0^{\tau_3} \sin\left(\frac{\pi}{2\tau_3}t + \pi\right)dt = 0 \quad (5.122)$$

$$\frac{2\tau_1}{\pi} + \frac{2\tau_2}{\pi} - \frac{2\tau_3}{\pi} = 0 \quad (5.123)$$

$$\tau_1 + \tau_2 - \tau_3 = 0 \quad (5.124)$$

La condition (tC) quant à elle se traduit comme suit. On définit la fonction $tC(\tau, t_i, \phi)$ pour un angle de rotation $\pi/4$ commençant à l'instant t_i , de durée τ et partant d'un angle ϕ :

$$tC(\tau, t_i, \phi) = \int_{t_i}^{t_i+\tau} t \cos\left(2\left(\frac{\pi}{4\tau}(t - t_i) + \phi\right)\right) dt \quad (5.125)$$

$$tC(\tau, t_i, \phi) = \frac{2\tau\left(\left(-2 + \pi\right)\tau + \pi t_i\right) \cos \phi - (2\tau + \pi t_i) \sin \phi}{\pi^2} \quad (5.126)$$

On calcule à partir de cette primitive la valeur de tC sur la séquence suivie par sa forme symétrique :

$$\begin{aligned} tC(\tau_1, 0, 0) + tC\left(\tau_2, \tau_1, \frac{\pi}{2}\right) + tC(\tau_3, \tau_1 + \tau_2, \pi) + tC\left(\tau_3, \tau_1 + \tau_2 + \tau_3, \frac{3\pi}{2}\right) + \\ tC(\tau_2, \tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3, 2\pi) + tC\left(\tau_1, \tau_1 + 2\tau_2 + 2\tau_3, \frac{\pi}{2}\right) = 0 \end{aligned} \quad (5.127)$$

Une fois (5.127) simplifiée, on obtient :

$$-4\tau_1^2 - 2\pi\tau_2\tau_1 - 2\pi\tau_3\tau_1 + 2\pi\tau_2^2 - 4\tau_2^2 + 4\tau_3^2 + 2\pi\tau_2\tau_3 = 0 \quad (5.128)$$

qui n'est autre qu'un polynôme homogène de degré 2 dans les variables τ_1 , τ_2 et τ_3 .

On fixe $\tau_2 = 1$, on a donc $\tau_3 = 1 + \tau_1$ et le problème est ramené à la résolution de l'équation

$$-2\pi\tau_1^2 - 2\pi\tau_1 + 8\tau_1 + 4\pi = 0 \quad (5.129)$$

qui a deux solutions, dont une positive, qui vaut :

$$\tau_1 = \frac{4 - \pi + \sqrt{16 - 8\pi + 9\pi^2}}{2\pi} \simeq 1,557 \quad (5.130)$$

En définitive, on obtient :

$$(\tau_1, \tau_2, \tau_3) \simeq (1,557, 1, 2,557) \quad (5.131)$$

On satisfait à la condition (S1-S2) en ajoutant à la séquence contruite jusqu'à présent des impulsions homogènes π . Nous avons décidé d'ajouter deux impulsions π , avant et après la séquence précédemment construite, afin que l'amplitude de champ rf excitateur soit comparable pour ces impulsions à celles que nous avons déjà définies (mais il est possible de faire d'autres choix). La contribution d'une impulsion π de durée τ est $\tau^2/2\pi$. Les conditions (C) et (S) étant vérifiées par les différentes séquences filles, la condition (S1-S2) est additive. Afin de connaître la durée τ des impulsions π , il suffit de calculer la quantité (S1-S2) pour la séquence des six impulsions $\pi/4$ que nous avons retenue. Ce calcul fastidieux (36 termes à développer et simplifier) a été réalisé sous Mathematica. La solution analytique est bien trop longue pour avoir sa place dans ce mémoire, je ne rapporte donc que la valeur approchée obtenue : $\tau \simeq 1,488$.

Nous avons donc construit une impulsion du premier ordre faible, il nous reste à satisfaire les conditions (Diag0) et (Diag1).

(Diag0) est vérifiée en ajoutant une séquence $(2\pi, -2\pi)_x$ de même durée que notre rotation inhomogène selon \hat{y} . Ceci permet de compenser les termes de la diagonale de $\bar{\mathbf{A}}'$ afin que celle-ci soit proportionnelle à \mathbf{A} .

(Diag1) est vérifiée en utilisant la stratégie décrite plus haut qui consiste à ajouter une séquence de même durée et de même Hamiltonien effectif à l'ordre 0. Une séquence $(2\pi, -2\pi)_x, (2\pi, -2\pi)_y$ convient.

Ceci conclut la dérivation de l'impulsion composite magique du premier ordre, que nous résumons ici :

$$(\pi, -\pi)_{y,2,767}, (\pi, -\pi)_{x,2,767}, (\pi, -\pi)_{x,2,767}, \pi_{y,1,488}, (\pi/4_{1,557}, \pi/4_{1,}, \pi/4_{2,557})_y, (\pi/4_{2,557}, \pi/4_{1,}, \pi/4_{1,557})_y, \pi_{y,1,488} \quad (5.132)$$

Ce $\pi/2$ composite magique du premier ordre est une séquence compliquée. Elle est expérimentalement très difficile à réaliser ce qui la rend inutile sur un plan pratique. Elle a cependant le grand intérêt de permettre de tester, grâce aux simulations numériques, si la méthode de construction utilisée et la méthode du Hamiltonien moyen fonctionnent correctement.

Les simulations numériques présentées dans la prochaine section vont nous permettre de valider l'utilisation de la méthode du Hamiltonien moyen pour trouver des séquences permettant d'améliorer le sandwich magique.



FIGURE 5.2 – Six mains de trois physiciens discutant de RMN.

©1978 Argonne National Lab., High Energy Physics Div., Argonne, I11., États-Unis

5.2.5 Synthèse des différentes impulsions composites magiques présentées dans ce mémoire

Le tableau ci-dessous présente les différentes impulsions composites magiques d'intérêt pour la suite de ce mémoire. Leur nom est de la forme IC α Ma ce qui signifie impulsion composite magique d'angle α version a. Pour les séquences robustes vis-à-vis d'un désaccord par rapport à la fréquence de Larmor, la lettre L a été ajoutée au nom.

| Ordre | Propriété | Nom | Angle | Séquence | Référence |
|-------|----------------------|-------------------------|-----------------|---|---------------|
| 0 | | $IC_{\frac{\pi}{2}}Ma$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\pi_x, -\pi/2_{y,0.5}, \pi/2_{y,0.5}, \pi/2_y$ | (5.76) (5.76) |
| 0 | | $IC_{\frac{\pi}{2}}Mb$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\pi_x, \pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}$ | (5.76) (5.76) |
| 0 | | $IC_{\frac{\pi}{2}}Mc$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\pi_{x,0.5}, -\pi_{x,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}, \pi/2_{y,0.5}, \pi/2_y$ | (5.76) (5.76) |
| 0 | | $IC_{\frac{\pi}{2}}Md$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\pi_{x,0.5}, -\pi_{x,0.5}, \pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}$ | (5.76) (5.76) |
| 0 | | $IC_{\frac{\pi}{2}}Me$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\pi_{x,7/6}, -\pi/6_y, \pi/6_y, \pi/2_y, \pi/6_y, -\pi/6_y$ | (5.78) |
| 0 | robuste δB_0 | $IC_{\frac{\pi}{2}}MLa$ | $\frac{\pi}{2}$ | $2\pi_x, 3\pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}$ | (5.88) |
| 0 | robuste δB_0 | $IC_{\frac{\pi}{2}}MLb$ | $\frac{\pi}{2}$ | $(-\pi)_x, (-\pi)_y, \pi_x, (\pi/2)_y, (\pi/2)_{y,0.5}, (-\pi/2)_{y,0.5}$ | (5.89) |
| 0 | | $IC\pi Ma$ | π | $2\pi_{x,0.5}\pi_y$ | |
| 0 | robuste δB_0 | $IC\pi MLa$ | π | $2\pi_x, \pi_y, \pi_{y,0.5}, -\pi_{y,0.5}$ | (5.90) |
| 0 | robuste δB_0 | $IC\pi MLb$ | π | $\pi_{-\pi/3}, \pi_{\pi/3}, \pi_0$ | (5.91) |

5.3 Efficacité des séquences - Simulations numériques et tests expérimentaux

5.3.1 Introduction

Durant le développement des séquences d'impulsions composites magiques, les simulations numériques ont été intensivement utilisées pour essayer ces nouvelles séquences. Dans cette partie nous présentons une procédure de validation des impulsions composites magiques basée sur des simulations numériques (voir section 2.3). Au delà de la simple validation, nous verrons que les simulations numériques permettent de faire des prédictions quantitatives sur l'efficacité¹¹⁹ des différentes séquences.

Remarque

Dans ce chapitre, nous réalisons des simulations numériques pour déterminer des propriétés des impulsions composites. Ces simulations ne correspondent pas, la plupart du temps, à des expériences réalisables. Il n'est pas possible par exemple d'inverser exactement le champ dipolaire. En particulier, la durée des impulsions considérées dans ces simulations peut être extrêmement brève (jusqu'à 1 μs). Expérimentalement il n'est pas possible de réaliser des impulsions aussi brèves, car l'intensité du champ rf est telle que le champ magnétique principal est fortement perturbé (par ailleurs l'approximation de l'onde tournante n'a plus de sens pour des durées aussi courtes, voir §2.2.3.2).

5.3.2 Lien entre l'imperfection de l'écho du sandwich magique et l'impulsion composite $\pi/2$ utilisée

5.3.2.1 Constatations expérimentales et numériques

Nous avons pu observer expérimentalement [79] que les séquences de sandwich magique ne produisent pas un écho parfait. L'écho observé est atténué et retardé par rapport à l'écho théorique attendu.

La figure 5.3 représente le signal calculé numériquement pour un échantillon de taille finie (20/12) où seul le couplage dipolaire est pris en compte pour le calcul de l'évolution de l'aimantation ($F_{dip} = 30$ Hz). Un sandwich magique est appliqué après 90 ms d'évolution libre pendant 180 ms. Un écho est observé après le sandwich magique. Différents sandwiches ma-

119. et donc d'évaluer l'intérêt relatif des différentes séquences à notre disposition

giques ont été simulés afin de pouvoir comparer leurs capacités à produire un écho aussi fidèle que possible à l'écho attendu pour un renversement temporel parfait.

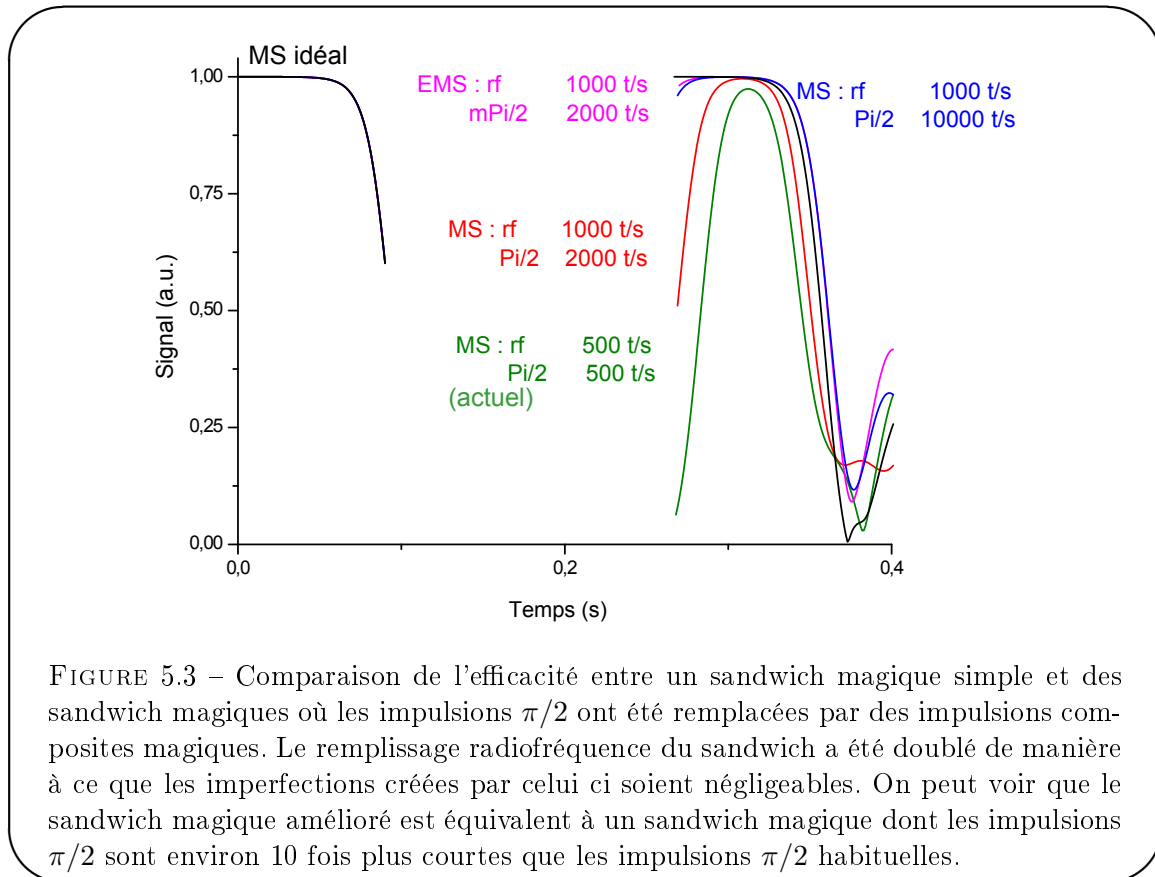


FIGURE 5.3 – Comparaison de l'efficacité entre un sandwich magique simple et des sandwich magiques où les impulsions $\pi/2$ ont été remplacées par des impulsions composites magiques. Le remplissage radiofréquence du sandwich a été doublé de manière à ce que les imperfections créées par celui ci soient négligeables. On peut voir que le sandwich magique amélioré est équivalent à un sandwich magique dont les impulsions $\pi/2$ sont environ 10 fois plus courtes que les impulsions $\pi/2$ habituelles.

On constate que la simulation numérique de l'effet d'un sandwich magique dans des conditions idéales (champs magnétique statique et excitateur parfaitement uniformes) reproduit le défaut de l'écho dipolaire observé expérimentalement. C'est pourquoi nous pensons que si une séquence est capable de produire, par simulation numérique, un meilleur écho dipolaire que le sandwich magique, alors cette séquence est digne d'intérêt expérimental et mérite d'être essayée¹²⁰. Sur la figure 5.3, on peut voir que l'écho dipolaire produit par un sandwich magique dont les $\pi/2$ initiaux et finaux ont été remplacés par des rotations instantanées est proche de l'écho attendu pour un renversement temporel parfait, ce qui signifie que le remplissage du sandwich magique ($2\pi, -2\pi$) a peu d'influence sur le défaut de l'écho dipolaire. La simulation numérique nous permet donc d'attribuer, dans le sandwich magique, l'origine des imperfections de l'écho dipolaire aux $\pi/2$ de début et de fin de séquence. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de concentrer notre recherche de nouvelles séquences pour l'obtention d'échos dipolaires vers une modification de ces impulsions initiales et finales du sandwich magique ; Travaux qui ont donné lieu à la découverte de ces impulsions composites magiques.

120. Nous verrons à la fin de ce chapitre que les perspectives d'applications de ces nouvelles séquences doivent être modérées à cause des conditions expérimentales imparfaites qui sont décrites dans le chapitre 6.

5.3.2.2 Simulations numériques dédiées à l'étude de l'effet des impulsions composites sur l'évolution dipolaire

Nous allons présenter des simulations numériques que nous avons utilisées pour étudier la perturbation de l'évolution introduite par l'utilisation des séquences réalisant un basculement $\pi/2$. Nous avons vu que le remplacement des paires d'impulsions $2\pi, -2\pi$ qui occupent la majeure partie du sandwich magique par un renversement temporel parfait n'affecte que très peu l'écho dipolaire comparé à l'impulsion $\pi/2$ initiale. Aussi avons-nous décidé de remplacer dans nos simulations les paires d'impulsions $2\pi, -2\pi$ du sandwich magique par un temps d'évolution libre pendant lequel le champ dipolaire est multiplié par un facteur $-1/2$. Pour que l'évolution effective corresponde bien à une évolution temporelle à rebours, nous supprimons la rotation globale de l'impulsion composite $\pi/2$ initiale en appliquant une rotation instantanée $-\pi/2$ juste après. Enfin, nous avons constaté lors des simulations numériques que l'écho dipolaire se formant *pendant* le sandwich magique présentait les mêmes défauts que l'écho dipolaire observé après le sandwich magique à la différence près que, l'évolution ayant lieu à rebours, la refocalisation se produisant pendant le sandwich magique est en avance par rapport à celle attendue tandis que l'écho dipolaire après le sandwich magique est retardé par rapport à l'écho attendu. Nous restreignons donc notre étude à l'imperfection de l'écho pendant le sandwich magique, écho qui n'est pas observable expérimentalement, à cause de la saturation du dispositif de détection par la rf, mais qui contient la même information sur la perturbation de l'évolution dipolaire par l'impulsion composite, que l'imperfection de l'écho dipolaire.

La figure 5.4 représente le chronogramme des simulations numériques utilisées pour tester les impulsions composites magiques. Plusieurs simulations sont réalisées pour différentes durées de l'impulsion composite testée. Le choix de la durée de l'évolution libre avant l'impulsion est déterminé par essais successifs, afin que l'évolution simulée dans le cas des impulsions composites magiques produise un écho dipolaire important (l'amplitude de l'écho doit être d'au moins 80% de l'amplitude initiale) mais pour lequel on peut clairement distinguer un défaut de l'écho par rapport à l'évolution sans perturbation. La comparaison des effets des impulsions composites n'est possible que pour une même durée d'évolution libre avant l'impulsion (300 ms pour les simulations tests de ce chapitre, sauf mention contraire).

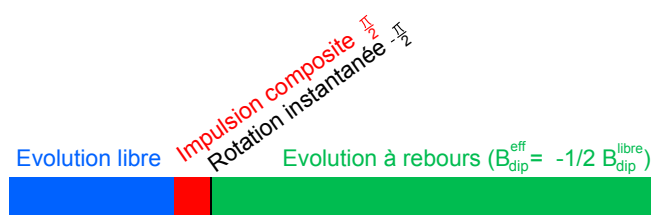


FIGURE 5.4 – Chronogramme des simulations d'impulsions composites magiques. L'aimantation à l'instant initial est transversale, après une phase d'évolution libre de durée fixée (300 ms dans tout ce chapitre), l'impulsion composite est appliquée et immédiatement après, la rotation globale produite par l'impulsion composite est compensée par une rotation instantanée opposée. L'aimantation évolue ensuite librement mais le champ dipolaire calculé est multiplié par $-1/2$ pour prendre en compte l'effet d'évolution à rebours qui aurait lieu lors d'un sandwich magique.

5.3.2.3 Interprétation qualitative des simulations numériques

La figure 5.5 représente l'écho dipolaire produit pendant l'évolution à rebours de la simulation test par des impulsions $\pi/2$ de plus en plus courtes.

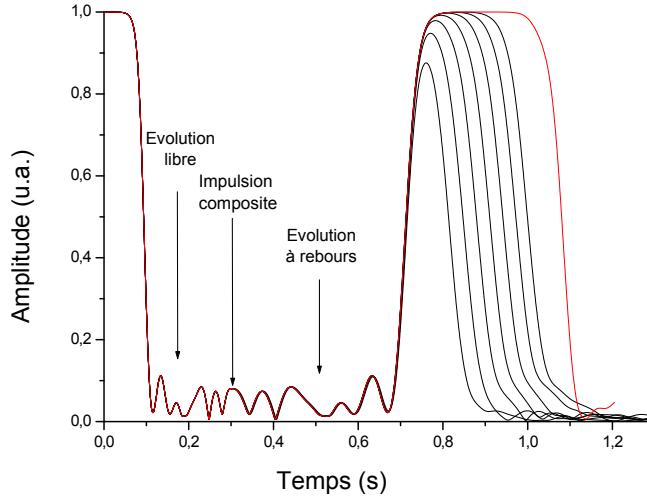


FIGURE 5.5 – Simulations tests d'impulsions composites. Les différentes courbes représentent les différentes simulations d'un échantillon cubique fini (40/24) réalisées pour différentes durées de l'impulsion composite $IC_{\frac{\pi}{2}}Ma$ ($\tau = 2$ ms, 1 ms, 0,5 ms, 0,25 ms, 0,125 ms, 0,0625 ms, 0,03125 ms). La courbe rouge représente l'évolution idéale prédite théoriquement par un renversement temporel parfait. La déviation observée est due à la perturbation de la carte d'aimantation locale produite par l'impulsion. Nous mesurons le temps auquel le signal tombe à 90% de l'amplitude initiale. L'instant de la chute de l'écho est une fonction décroissante de la durée de l'impulsion.

Les simulations numériques révèlent que, pour une impulsion composite donnée, plus la durée de l'impulsion est courte, plus l'écho dipolaire observé est proche de l'écho parfait. On en déduit que plus la durée de l'impulsion est courte, plus la perturbation de la carte d'aimantation locale par le champ dipolaire qui produit le défaut de l'écho observé est petite. Dans la limite où l'impulsion est instantanée, on retrouve l'évolution caractéristique d'une rotation instantanée. Si la condition générale d'impulsion magique (5.42) était respectée, $H^{\text{eff}} = kH_d^{\text{RWA}}$, l'écho produit ne serait pas déformé et seul l'instant de l'écho serait retardé d'un temps $k\tau$ où τ est la durée de l'impulsion composite. Le défaut de l'écho observé provient donc de la perturbation de l'évolution pendant l'impulsion composite par rapport à l'évolution dipolaire pure (à un facteur multiplicatif k près). Cela signifie que les performances des impulsions composites mesurées dans ces simulations numériques doivent avoir un lien avec l'ordre de "magie" obtenus par la méthode du Hamiltonien moyen.

Nous allons montrer qu'une analyse quantitative des résultats numériques permet de préciser ce lien avec les résultats obtenus par la méthode du Hamiltonien effectif.

5.3.3 Méthode d'analyse quantitative des simulations numériques

Dans cette partie, nous décrivons notre procédure de caractérisation quantitative utilisée pour évaluer l'efficacité des impulsions composites.

5.3.3.1 Mesure de l'instant de la chute de l'écho

On définit l'instant de la chute de l'écho comme le temps écoulé entre l'instant initial et l'instant où le signal de l'écho atteint une fraction préalablement définie de l'amplitude du signal initial (90% dans ce chapitre sauf mention contraire). Si l'amplitude de l'écho n'atteint pas le seuil fixé, l'instant de la chute de l'écho tel qu'il est ainsi défini n'existe pas.

Cette caractéristique de l'écho pour en mesurer les imperfections n'est pas le seul choix possible. Nous allons voir cependant qu'elle a l'intérêt d'être liée de manière simple à l'imperfection de l'impulsion composite magique.

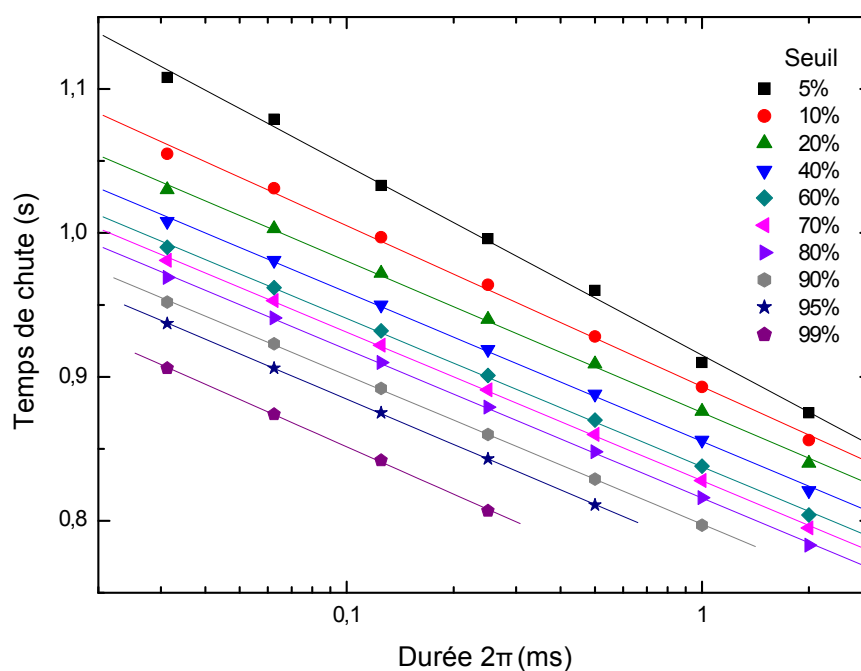


FIGURE 5.6 – Instant de la chute de l'écho en fonction du seuil choisi et de la durée de l'impulsion composite. Ces mesures sont réalisées à partir des évolutions présentées sur la figure 5.5, obtenues par simulations. Les pentes obtenus des instants de chutes sont quasiment identiques pour tous les seuils (hormis 5% et 99%)

La figure 5.6 représente l'instant de la chute de l'écho (s'il existe) en fonction du seuil et de la durée de l'impulsion composite en échelle semi-logarithmique. On constate que, pour la majorité des mesures, l'instant de la chute de l'écho dipolaire ainsi mesuré est une fonction affine du logarithme de la durée de l'impulsion composite. On a donc

$$T_c = A - B \ln \tau \quad (5.133)$$

La pente B dépend peu du seuil choisi. Des écarts sont observés par rapport à la loi (5.133). En particulier, lorsque l'amplitude de seuil choisie est trop importante (99% et 95%), l'instant de la chute de l'écho devient dépendant de l'évolution non-perturbée. Pour les seuils faibles (jusqu'à 20%), l'évolution dipolaire complexe diffère pour les différentes durées d'impulsions composites.

5.3.3.2 Evolution de l'aimantation locale pendant l'écho

La figure 5.7 représente l'aimantation locale dans le plan de coupe $z = 10$ d'un échantillon cubique fini (20/12) au moment du sommet de l'écho (850 ms) pour une impulsion $\pi/2$ de durée $1 \mu\text{s}$. On constate que l'aimantation est quasiment uniforme (la variation relative est de

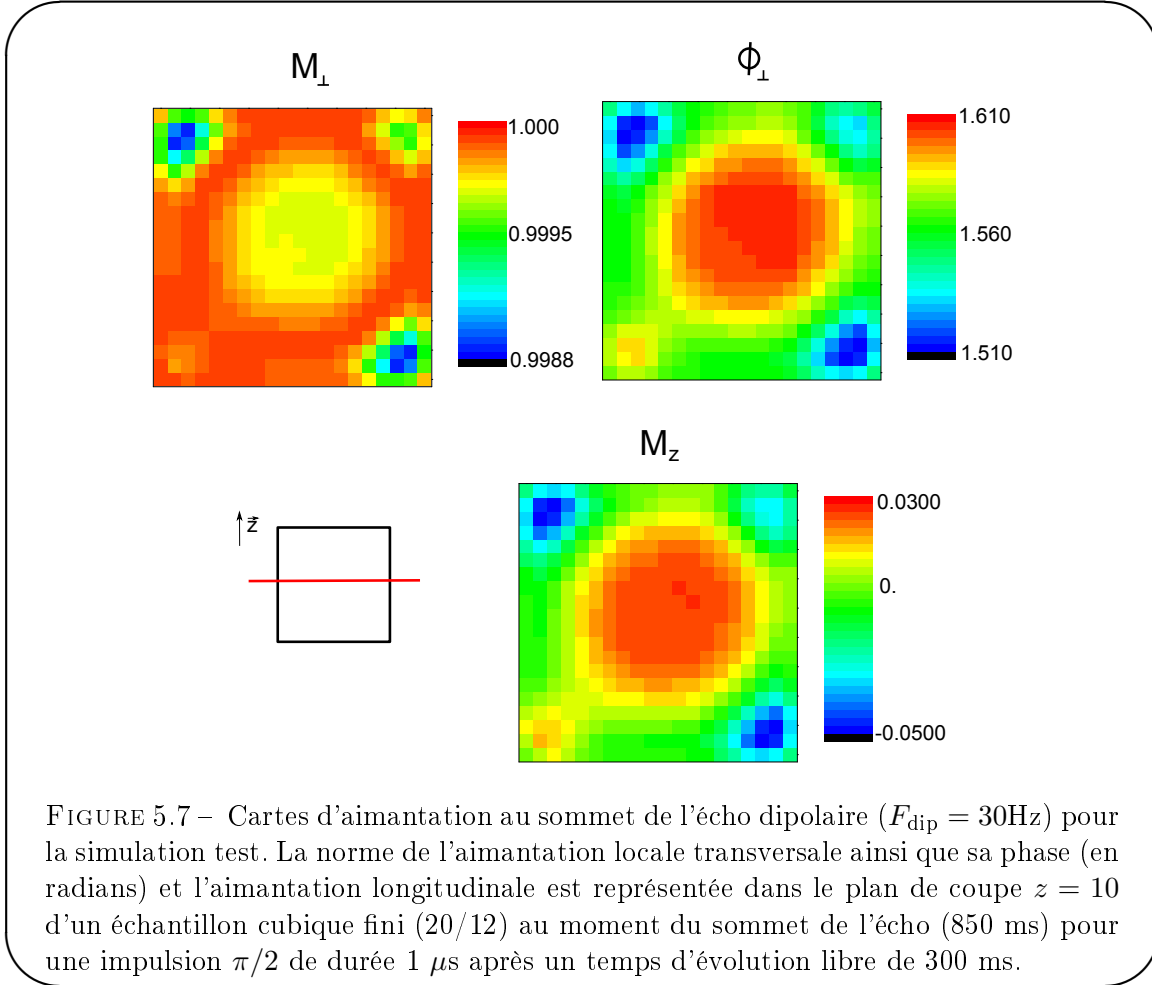


FIGURE 5.7 – Cartes d'aimantation au sommet de l'écho dipolaire ($F_{\text{dip}} = 30\text{Hz}$) pour la simulation test. La norme de l'aimantation locale transversale ainsi que sa phase (en radians) et l'aimantation longitudinale est représentée dans le plan de coupe $z = 10$ d'un échantillon cubique fini (20/12) au moment du sommet de l'écho (850 ms) pour une impulsion $\pi/2$ de durée $1 \mu\text{s}$ après un temps d'évolution libre de 300 ms.

l'ordre de 10^{-3}) à l'instant de l'écho (850 ms) et semblable à l'aimantation initiale.

Pour une impulsion réalisant un basculement instantané, on s'attend à obtenir à l'instant de l'écho la distribution d'aimantation de l'instant initial, c'est-à-dire une aimantation parfaitement uniforme. L'aimantation étant quasiment uniforme, nous pouvons utiliser les résultats connus sur l'évolution dipolaire instable de l'aimantation uniforme à l'évolution de l'aimantation pendant l'écho. Si le sommet de l'écho idéal a lieu au temps $T_{\text{écho}}$ et que sa durée (sa largeur à mi hauteur) est $\Delta T_{\text{écho}}$ et que l'aimantation uniforme est instable, le signal attendu pendant l'écho ($T_{\text{écho}} - \Delta T_{\text{écho}}/4 < t < T_{\text{écho}} + \Delta T_{\text{écho}}/4$) est du type

$$S(t) \simeq S(0)(1 - \alpha e^{\Gamma t}) \quad (5.134)$$

où Γ est le taux de croissance de l'instabilité qui se développe pendant l'écho à cause de la perturbation de l'évolution par l'impulsion composite, et α est un paramètre sans dimension représentant l'amplitude de la perturbation introduite par l'impulsion. On a donc

$$\alpha e^{\Gamma t} \simeq \left(1 - \frac{S(t)}{S(0)}\right) \quad (5.135)$$

Nous faisons à présent le lien avec la mesure réalisée sur les simulations numériques. Si l'instant de la chute de l'écho est mesuré pour un seuil de 90%, on a $\frac{S(t)}{S(0)} = 90\%$, soit

$$\alpha e^{\Gamma T_c} \simeq 0,1 \quad (5.136)$$

soit

$$T_c \simeq \frac{\ln 0,1}{\Gamma} - \frac{\ln \alpha}{\Gamma}. \quad (5.137)$$

Cette relation est bien semblable à celle obtenue pour les données obtenues par simulation entre l'instant de la chute de l'écho et la durée de l'impulsion composite (5.133) sous réserve que α soit directement liée à la durée de l'impulsion composite par une loi de puissance.

5.3.3.3 Evolution d'une petite perturbation de la carte d'aimantation

Lors de l'évolution dipolaire, la carte d'aimantation peut être quelconque et les résultats quantitatifs valides au moment de l'écho dipolaire ne sont pas applicables. En revanche, on peut procéder à un développement de l'aimantation en

$$\vec{M}^+(\tau) = \vec{M}^-(\tau) + \vec{m}^p(\tau) \quad (5.138)$$

où τ désigne l'instant où l'impulsion composite se termine, $\vec{M}^+(\tau)$ la carte d'aimantation juste après l'impulsion, $\vec{M}^-(\tau)$ la carte d'aimantation qui serait obtenue si l'impulsion ne perturbait pas l'évolution dipolaire (à un facteur multiplicatif près), et enfin $\vec{m}^p(\tau)$ la perturbation introduite par l'impulsion composite¹²¹. Après l'impulsion, l'équation d'évolution est

$$\frac{d\vec{M}^+}{dt} = -\frac{1}{2}\Omega_{\text{dip}}[\vec{M}^+] \times \vec{M}^+. \quad (5.139)$$

On peut développer cette équation, grâce à la décomposition (5.138), en :

$$\frac{d\vec{M}^-}{dt} = -\frac{1}{2}\Omega_{\text{dip}}[\vec{M}^-] \times \vec{M}^- \quad (5.140)$$

et

$$\frac{d\vec{m}^p}{dt} = -\frac{1}{2}\Omega_{\text{dip}}[\vec{M}^-] \times \vec{m}^p - \frac{1}{2}\Omega_{\text{dip}}[\vec{m}^p] \times \vec{M}^- - \frac{1}{2}\Omega_{\text{dip}}[\vec{m}^p] \times \vec{m}^p \quad (5.141)$$

Le dernier terme de cette équation est beaucoup plus petit que les autres et peut donc être légitimement négligé tant que $\|\vec{m}^p\| \ll \|\vec{M}^-\|$. Cette condition est vérifiée dès que l'instant de la chute de l'écho peut être mesuré par la méthode précédemment définie, car dans ce cas on a l'assurance que la perturbation \vec{m}^p est restée faible durant l'ensemble de l'évolution jusqu'à l'instant de l'écho.

En négligeant ce dernier terme, on constate que \vec{m}^p est régi par une équation différentielle linéaire pilotée par la carte d'aimantation principale évoluant sans perturbation. On en déduit qu'à l'instant de l'écho (instant où la taille de la perturbation α croissant exponentiellement durant l'écho est définie), la perturbation effective $\vec{m}^p(T_{\text{echo}})$ de l'aimantation varie linéairement avec la perturbation initiale $\vec{m}^p(\tau)$ créée par l'impulsion testée.

121. L'écriture de la dépendance spatiale est omise.

Nous avons vérifié cette approximation numériquement en comparant les cartes d'aimantation après l'impulsion pour une évolution idéale et des impulsions $\pi/2$ de différentes durées. La figure 5.8 représente l'écart entre la carte d'aimantation d'un échantillon cubique fini (20/12) en coupe (dans le plan $z=10$) 100 ms après l'impulsion $\pi/2$ et sans perturbation. On constate que les cartes d'aimantation sont identiques pour les impulsions $\pi/2$ de durée $10 \mu s$ et $5 \mu s$ ce qui valide l'évolution linéaire de la perturbation \vec{m}^p .

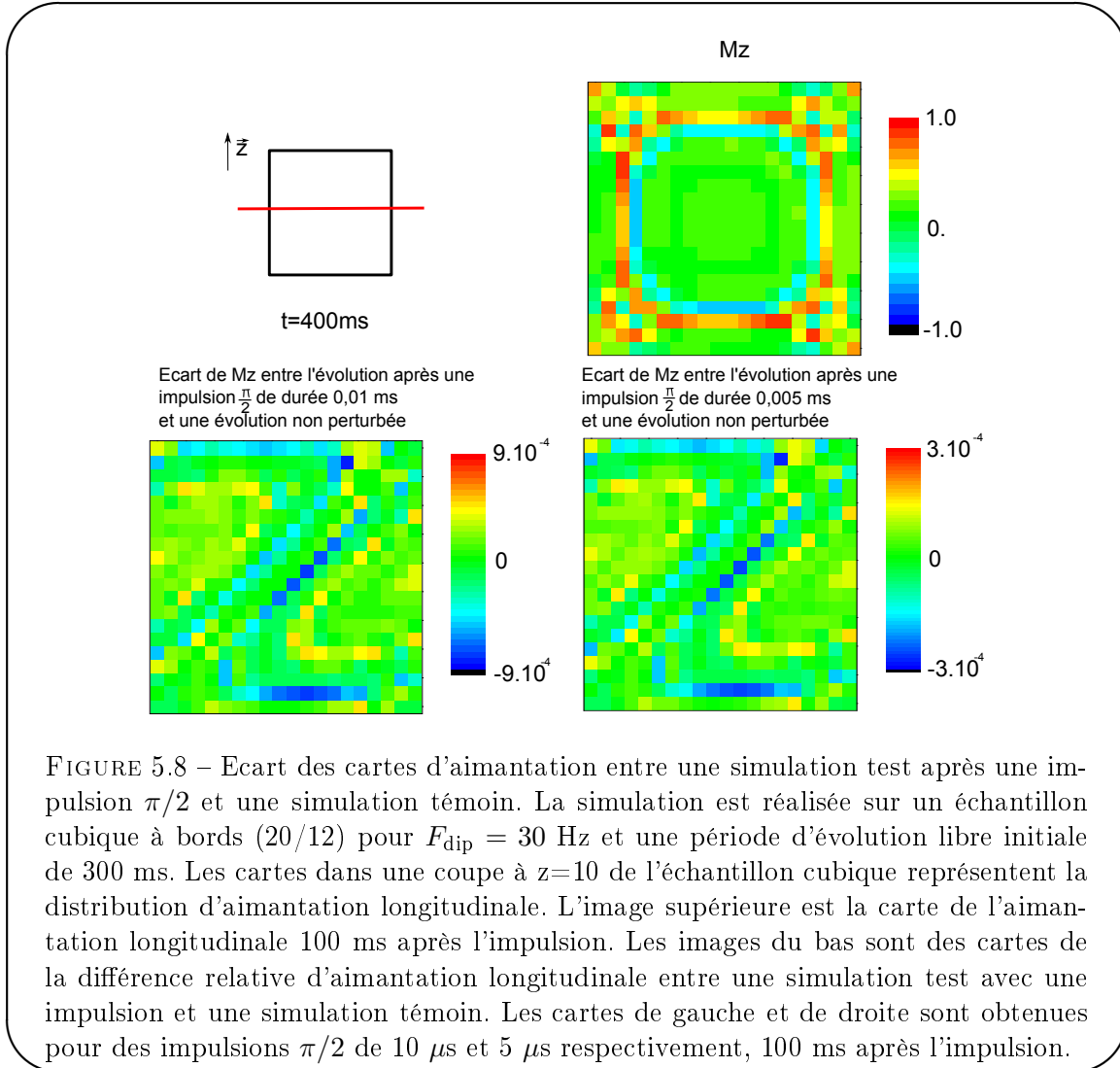


FIGURE 5.8 – Ecart des cartes d'aimantation entre une simulation test après une impulsion $\pi/2$ et une simulation témoin. La simulation est réalisée sur un échantillon cubique à bords (20/12) pour $F_{\text{dip}} = 30 \text{ Hz}$ et une période d'évolution libre initiale de 300 ms. Les cartes dans une coupe à $z=10$ de l'échantillon cubique représentent la distribution d'aimantation longitudinale. L'image supérieure est la carte de l'aimantation longitudinale 100 ms après l'impulsion. Les images du bas sont des cartes de la différence relative d'aimantation longitudinale entre une simulation test avec une impulsion et une simulation témoin. Les cartes de gauche et de droite sont obtenues pour des impulsions $\pi/2$ de $10 \mu s$ et $5 \mu s$ respectivement, 100 ms après l'impulsion.

À titre d'exemple, considérons une perturbation \mathbf{S} créée par une impulsion $\pi/2$ normale d'amplitude A . Si cette impulsion est suffisamment brève par rapport au taux dipolaire, on peut montrer par le calcul que la perturbation est approximativement du premier ordre en temps par rapport à la perturbation de l'aimantation lorsque l'impulsion commence. Si l'on réalise la rotation deux fois plus vite, la perturbation \mathbf{S} a la même variation temporelle mais elle est d'amplitude deux fois plus faible. A la fin de l'évolution linéaire inconnue, la perturbation a une forme différente \mathbf{S}' . Le rapport de la taille des perturbations entre les deux impulsions est maintenu constant à cause de l'évolution linéaire.

La figure 5.9 représente l'écart entre l'aimantation M_x et M_y moyenne pour des simulations tests d'impulsions $\pi/2$ de durée variable après 300 ms d'évolution libre et pour une évolution

sans perturbation.

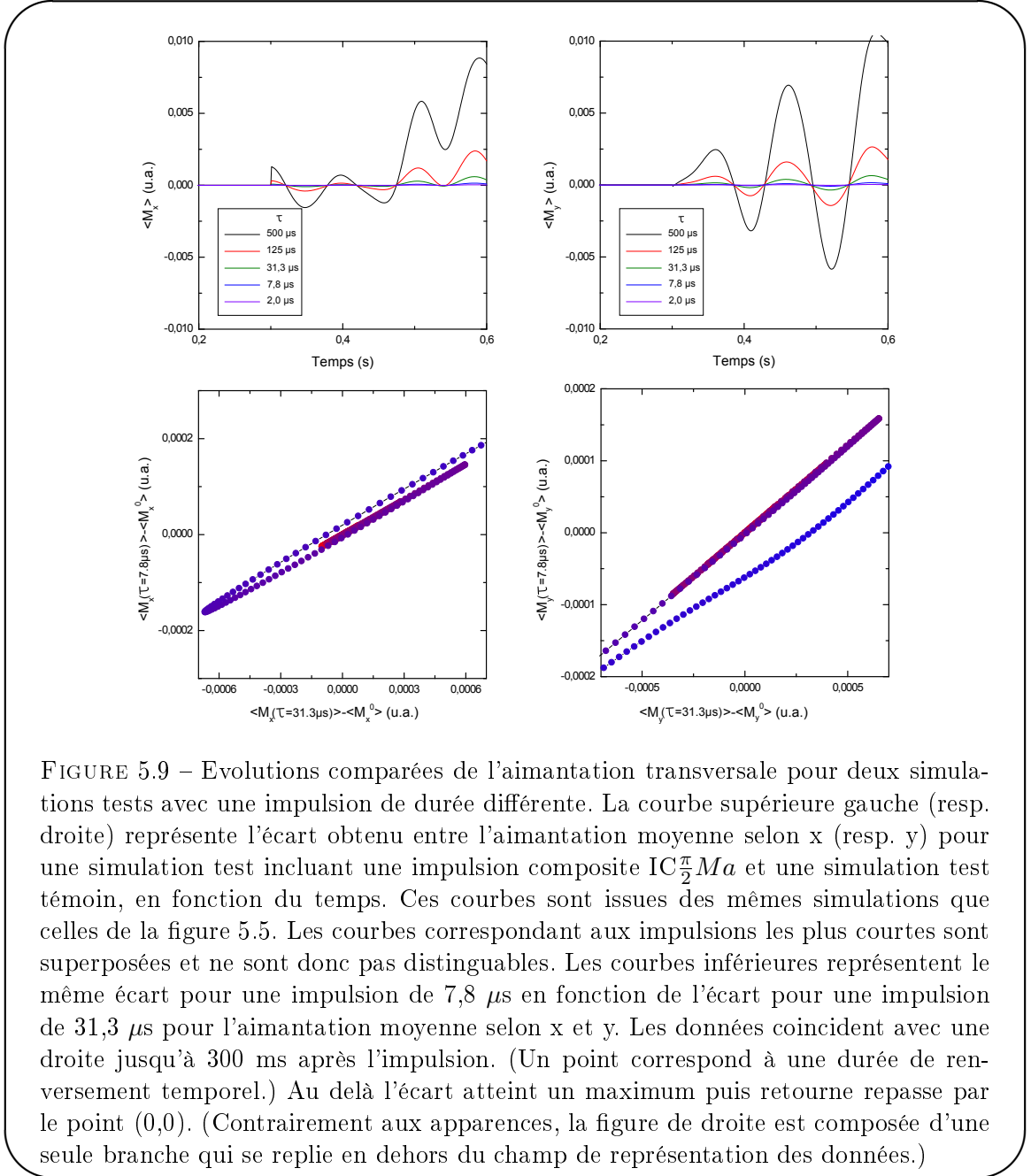


FIGURE 5.9 – Evolutions comparées de l'aimantation transversale pour deux simulations tests avec une impulsion de durée différente. La courbe supérieure gauche (resp. droite) représente l'écart obtenu entre l'aimantation moyenne selon x (resp. y) pour une simulation test incluant une impulsion composite $IC_{\frac{\pi}{2}}Ma$ et une simulation test témoin, en fonction du temps. Ces courbes sont issues des mêmes simulations que celles de la figure 5.5. Les courbes correspondant aux impulsions les plus courtes sont superposées et ne sont donc pas distinguables. Les courbes inférieures représentent le même écart pour une impulsion de 7,8 μs en fonction de l'écart pour une impulsion de 31,3 μs pour l'aimantation moyenne selon x et y. Les données coïncident avec une droite jusqu'à 300 ms après l'impulsion. (Un point correspond à une durée de renversement temporel.) Au delà l'écart atteint un maximum puis retourne repasse par le point (0,0). (Contrairement aux apparences, la figure de droite est composée d'une seule branche qui se replie en dehors du champ de représentation des données.)

On constate que dans les instants qui succèdent l'impulsion, l'écart suit une évolution similaire à un facteur d'échelle près pour les deux impulsions. La représentation de l'écart d'aimantation moyenne M_x (resp. M_y) pour une impulsion $\pi/2$ de durée 7,8 ms en fonction de l'écart d'aimantation moyenne M_x (resp. M_y) pour une impulsion $\pi/2$ de durée 31,3 ms permet d'illustrer la linéarité de l'évolution de la perturbation \vec{m}^p . L'ensemble des points (jusqu'à 300 ms environ après l'impulsion) s'alignent sur une droite dont la pente vaut 1/4, soit exactement le rapport de l'amplitude des perturbations introduites par les deux impulsions $\pi/2$ d'après la méthode du Hamiltonien moyen.

5.3.3.4 Taille de la perturbation introduite par une impulsion composite

Une impulsion composite magique d'ordre n est conçue de manière à ce que le Hamiltonien effectif jusqu'à l'ordre n soit nul (à l'exception de l'ordre 0, voir 5.2). La perturbation du Hamiltonien effectif intervient donc à l'ordre $n + 1$. Par ailleurs, pour une impulsion de durée τ , la perturbation est proportionnelle à $H^{\text{eff},(n+1)}\tau$ or pour cette même impulsion $H^{\text{eff},(n)} \propto \tau^n$. On en déduit que la taille de la perturbation produite par l'impulsion composite magique d'ordre n sera proportionnelle à τ^{n+2} .

A partir de ces considérations et des résultats présentés au paragraphe précédent, on obtient la loi d'échelle suivante pour la taille de la carte d'aimantation instable se développant durant l'écho dipolaire

$$\alpha_\tau = \alpha_{\tau_0} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{n+2}. \quad (5.142)$$

Remarque

Les séquences ne respectant pas le critère de magie à l'ordre 0 introduisent une perturbation de l'aimantation croissant linéairement avec la durée de la séquence. Afin d'harmoniser la description des séquences, nous dirons qu'une telle séquence est magique d'ordre -1. Les séquences pour lesquelles la rotation globale réalisée n'est pas la rotation souhaitée (par exemple dans le cas d'une inhomogénéité du champ B_1) introduisent une perturbation indépendante de leur durée, nous dirons qu'il s'agit de séquences magiques d'ordre -2. Cette terminologie est cohérente avec les résultats des mesures obtenues sur les simulations tests.

5.3.3.5 Mesure de l'ordre d'une impulsion composite

De la relation précédente, on déduit une relation entre l'instant de la chute de l'écho et la durée de l'impulsion rf :

$$T_c = \frac{\ln 0,1 - \ln \alpha_{\tau_0}}{\Gamma} - (n + 2) \frac{\ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\Gamma} \quad (5.143)$$

En mesurant la dépendance de l'instant de la chute de l'écho T_c en fonction de la durée de l'impulsion τ , il est donc possible d'avoir accès à l'ordre n de l'impulsion composite utilisée. C'est ce que nous faisons dans le reste de ce chapitre. Cette manière de trouver l'ordre d'une séquence s'est révélée à la fois précise et robuste. (Beaucoup de séquences présumées du premier ordre ont été analysées de cette manière comme étant d'ordre nul ; à chaque fois, nous avons pu constater qu'une erreur avait été faite dans la conception de la séquence et qu'elle était effectivement d'ordre nul. Cette méthode n'a jamais donné de faux positifs.)

En identifiant les termes de (5.143) avec les termes de la loi mesurée (5.133) on a :

$$A = \frac{\ln 0,1 - \ln \frac{\alpha_{\tau_0}}{\tau_0^{n+2}}}{\Gamma} \quad (5.144)$$

et

$$B = \frac{n + 2}{\Gamma} \quad (5.145)$$

Le terme B est indépendant de la carte d'aimantation perturbée, c'est pourquoi on peut déduire de B l'ordre de l'impulsion composite magique étudiée. On peut voir que le coefficient B est indépendant du seuil choisi pour l'instant de la chute de l'écho, comme nous avons pu le constater précédemment (voir figure 5.6) ainsi que du temps d'évolution libre avant l'impulsion

composite (nous avons vérifié ceci pour des simulations avec des temps d'évolution libre de 100 ms, 200 ms, 300 ms et 400 ms ; ces résultats ne sont pas reportés ici). Le terme A est plus complexe, cependant, pour l'évolution test de la simulation numérique, il permet de comparer le défaut d'écho produit par différentes impulsions composites magiques de même durée.

5.3.4 Vérification numérique de l'ordre de différentes impulsions composites

Nous allons mesurer l'ordre de plusieurs impulsions composites magiques grâce au test numérique que nous avons défini. Pour pouvoir déduire l'ordre des mesures de l'instant de la chute de l'écho en fonction de la durée de l'impulsion composite, il nous faut mesurer la pente B de la variation linéaire de l'instant de la chute de l'écho avec le logarithme de la durée de l'impulsion (5.133). Pour une séquence composite d'ordre n , ce paramètre est proportionnel à $n + 2$. Nous déterminons le coefficient de proportionnalité $1/\Gamma$ grâce à une série de simulations témoins pour lesquelles les impulsions composites utilisées sont d'ordre connu.

5.3.4.1 Simulations témoins

Afin de disposer d'une référence à laquelle comparer nos résultats de simulations, nous réalisons les tests numériques témoins sur les trois séquences suivantes qui nous servent de référence :

- une rotation $\pi/2_x$ qui introduit une perturbation d'ordre -1 ;
- une séquence π_x, π_y qui introduit une perturbation d'ordre 0 ;
- une séquence $\pi_x, \pi_y, \pi_{-y}, \pi_{-x}$ qui introduit une perturbation d'ordre 1.

La figure 5.10 représente l'instant de la chute de l'écho en fonction de la durée de l'impulsion 2π de même amplitude que l'impulsion étudiée. (Le temps d'évolution libre est constant, égal à 300 ms)

La figure 5.10 a été réalisée à partir des évolutions temporelles de l'aimantation moyenne de la même manière que la figure 5.6 a été déduite de la figure 5.5 à la section 5.3.3.1. Précisons qu'une correction a été ajoutée aux instants des chutes des échos pour la figure 5.10. Cette correction consiste à prendre en compte le retard de l'écho dû à la durée finie de l'impulsion. En effet, durant l'impulsion composite, l'interaction dipolaire effective n'étant pas nulle¹²², l'évolution dipolaire se poursuit. Pendant le renversement temporel il faut donc prendre en compte ce décalage temporel. Par exemple pour une impulsion composite magique d'ordre 0 pour laquelle $k = 1/2$ (le cas le plus fréquent), il faut soustraire à l'instant de la chute de l'écho mesuré la durée de la séquence τ et la durée d'évolution temporelle à rebours nécessaire pour défaire l'effet de l'impulsion composite (pendant la période d'évolution à rebours, $k = -1/2$ donc cette durée est de τ). La durée totale à soustraire à l'instant de la chute de l'écho mesuré dans ce cas est de 2τ . Cette correction est négligeable dans la plupart des cas par rapport aux instants des chutes des échos mesurés (de l'ordre de 0,9 s).

Les données de la figure 5.10 permettent de calculer le coefficient de proportionnalité B des différentes impulsions composites témoins. Le résultat est représenté sur la figure 5.11 en fonction de l'ordre théorique de la séquence composite considérée.

Les pentes représentées en fonction de l'ordre théorique sur la figure 5.11 nous serviront de références pour définir l'ordre mesuré des nouvelles séquences magiques élaborées.

Une quatrième séquence a été ajoutée sur la figure : une rotation π . Le coefficient B mesuré pour cette séquence est plus important que prévu (elle est plus efficace que ce que prédit la théorie). Cette impulsion d'ordre zéro donne une interaction dipolaire effective présentant plus de symétries que celle de la rotation $\pi/2$, ce qui explique probablement pourquoi le coefficient

¹²². Dans la plupart de nos impulsions composites magiques, l'interaction dipolaire effective pendant l'impulsion est la moitié de l'interaction dipolaire libre

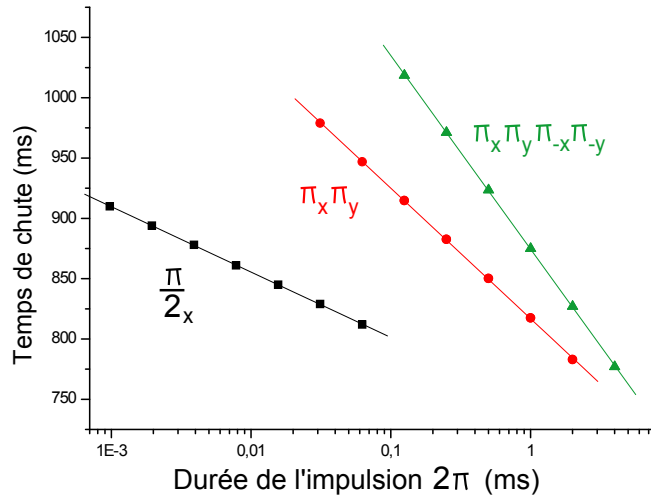


FIGURE 5.10 – Instant de la chute de l'écho pour différentes séquences composites magiques de référence. Les instants des chutes des échos sont mesurés pour des simulations tests sur un échantillon fini à bord (20/12) pour une fréquence dipolaire $F_{\text{dip}}=30\text{Hz}$ avec 300 ms d'évolution libre initiale. L'instant de la chute de l'écho est représenté en fonction de la durée de référence d'une impulsion 2π . Les symboles noirs, rouges et verts représentent respectivement les séquences $\pi/2_x$ (ordre -1), π_x, π_y (ordre 0) et $\pi_x, \pi_y, \pi_{-y}, \pi_{-x}$ (ordre 1). Les séquences ont été simulées pour des durées de l'impulsion 2π de référence de 0,5 ms, 0,25 ms, 0,125 ms, 0,0625 ms, 0,03125 ms et 0,015625 ms. La correction de l'instant de la chute de l'écho due à la durée de la séquence a été prise en compte.

B mesuré est plus important. Cette impulsion nous sert de guide pour estimer l'écart maximal entre les prédictions de la méthode du Hamiltonien moyen et la simulation test.

La figure 5.12 représente les coefficients A et B pour les quatre impulsions présentées dans la figure 5.11. Les lignes verticales représentent la correspondance entre l'ordre attendu d'une séquence et son coefficient B . Les coefficients sont mesurés par régression linéaire sur les données de la figure 5.10. La représentation de la figure 5.12 est la plus synthétique pour comparer différentes impulsions composites : le coefficient B permet de connaître l'ordre de la séquence et le coefficient A permet de comparer des séquences d'un ordre semblable.

5.3.4.2 Mesure de l'ordre de différentes impulsions composites

Les séquences composites magiques discutées ici sont celles rassemblées dans le tableau du paragraphe 5.2.5.

La figure 5.13 représente les résultats des tests numériques pour les séquences composites magiques suivantes :

- une impulsion $\pi/2$
 - les IC $\frac{\pi}{2}$ Ma-e décrites dans le tableau du paragraphe 5.2.5
 - l'impulsion composite magique d'ordre 1 décrite dans la section 5.2.4
- ainsi que les séquences témoins pour comparaison.

L'ordre déduit des mesures reportées sur la figure 5.13 pour les différentes séquences correspond à l'ordre obtenu par la méthode du Hamiltonien moyen. Le coefficient A reporté sur la figure 5.13 fournit des informations supplémentaires par rapport à la méthode du Hamiltonien moyen,

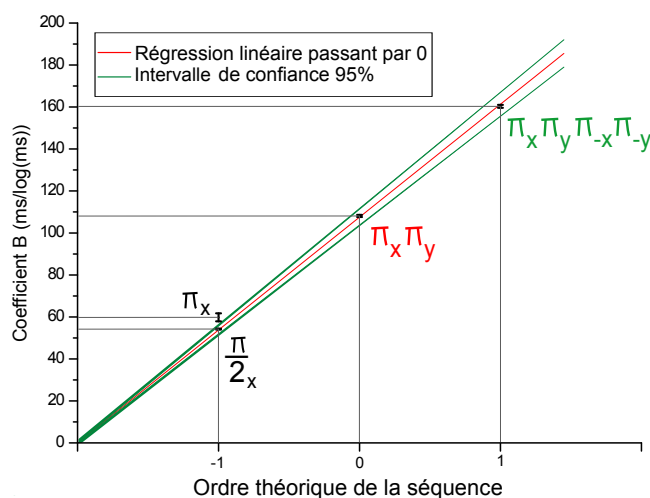


FIGURE 5.11 – Coefficient B en fonction de l'ordre des séquences composites magiques de référence. Cette figure représente les coefficients B (voir §5.3.3) mesurés à partir des courbes de la figure (5.10) en fonction de l'ordre théorique de la perturbation résiduelle. Comme attendu, les pentes croissent linéairement avec $(n + 2)$ où n est l'ordre théorique de l'impulsion composite magique. Cette série d'expériences témoins permet de déterminer la valeur de Γ , déduite de la pente de la droite obtenue (5.145), qui vaut ici $\Gamma = 18,8 \cdot 10^{-3} \text{ (2\%) s}^{-1}$.

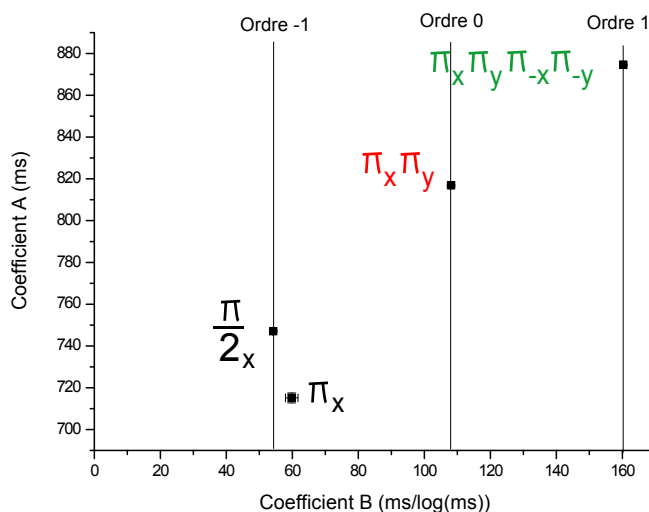


FIGURE 5.12 – Mesure des coefficients A et B des différentes séquences témoins par simulation numérique. Les coefficients reportés sur cette figure sont ceux mesurés sur les données de la figure 5.10.

puisqu'il permet de comparer l'efficacité des séquences du même ordre pour une intensité rf donnée. Pour un ordre donné, plus le coefficient A est élevé pour une impulsion composite, plus la perturbation de l'évolution dipolaire qu'elle produit lorsqu'elle est appliquée à intensité

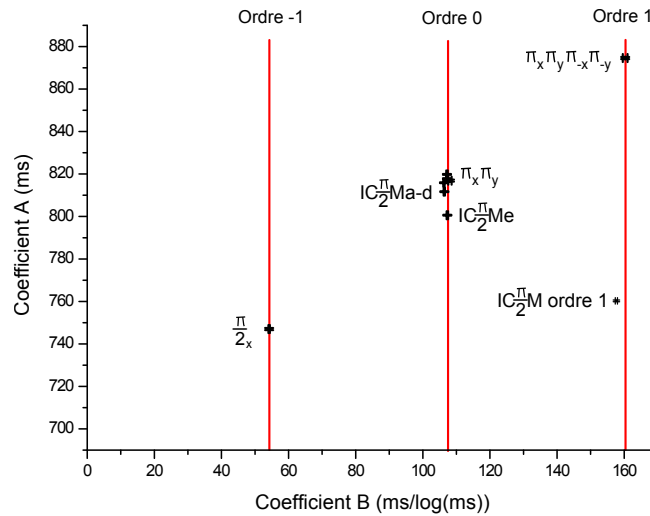


FIGURE 5.13 – Mesure de l’ordre des différentes impulsions composites magiques par simulation numérique. Les simulations sont réalisées sur un échantillon fini cubique à bords (20/12) pour une fréquence dipolaire $F_{dip}=30\text{Hz}$. Le traitement des données des simulations tests sont réalisées avec la méthode utilisée pour les impulsions témoins (§5.3.4.1).

de rf fixée est petite. Avec cette interprétation du coefficient A , les séquences d’ordre nul $IC_{\frac{\pi}{2}}Ma - d$ sont plus efficaces que la séquence exotique $IC_{\frac{\pi}{2}}Me$. Par ailleurs on constate que l’ $IC_{\frac{\pi}{2}}M$ d’ordre 1 est beaucoup moins efficace que la séquence de calibration $\pi_x, \pi_y, \pi_{-y}, \pi_{-x}$. Ceci est probablement dû à la durée totale beaucoup plus importante de la séquence $IC_{\frac{\pi}{2}}M$ d’ordre 1, pour une même intensité de rf.

Cette information qualitative est cependant à prendre avec prudence car elle n’est obtenue que pour une réalisation particulière de la simulation test. Elle est susceptible de varier si les conditions de la simulation test changeaient (pour un temps d’évolution libre différent de 300 ms par exemple). De plus, elle n’indique pas le comportement respectif des différentes séquences en conditions réelles (avec des champs B_0 et B_1 inhomogènes et un échantillon hémisphérique).

5.3.5 Choix d’une impulsion composite magique

Le choix d’une impulsion composite magique pour l’utilisation dans une séquence RMN en lieu et place des impulsions raccourcies est un problème complexe. En effet, il faut choisir parmi plusieurs candidats qui se distinguent¹²³ par

- l’ordre de l’impulsion
- la durée de l’impulsion
- la complexité de l’impulsion (certaines séquences peuvent être difficiles à implémenter sur des spectromètres commerciaux)
- la robustesse de l’impulsion par rapport à un désaccord de la rf ou à un changement de l’amplitude de B_1 .

123. Le cas considéré est celui d’un ensemble de spins identiques. Le choix est plus complexe si les spins ne le sont pas.

Le critère de choix entre deux impulsions composites magiques, toutes choses égales par ailleurs, est de retenir celle qui introduit la plus petite perturbation de la carte d'aimantation possible (à l'exception de la rotation globale) lorsqu'elle est appliquée. D'après les simulations numériques de test et l'étude basée sur la méthode du Hamiltonien moyen, plus une séquence composite est courte, plus la perturbation introduite est faible. Dans certains cas, on préférera donc utiliser une impulsion composite magique courte d'ordre zéro à une impulsion composite magique d'ordre un plus longue. La figure 5.14 représente l'instant de la chute de l'écho pour l'IC $\frac{\pi}{2}$ Ma d'ordre 0 et l'IC $\frac{\pi}{2}$ M d'ordre 1 en fonction de la durée d'une impulsion 2π de référence.

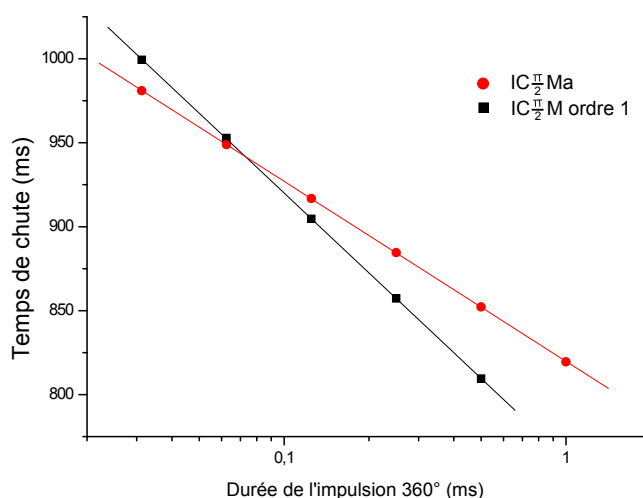


FIGURE 5.14 – Comparaison des instants des chutes des échos de l'IC $\frac{\pi}{2}$ Ma d'ordre 0 et de l'IC $\frac{\pi}{2}$ M d'ordre 1 en fonction de la durée de l'impulsion 2π de référence. La simulation test a été réalisée dans un échantillon fini (20/12) pour $F_{\text{dip}} = 30\text{Hz}$ et un temps d'évolution libre de 300 ms.

La séquence préférée sera celle pour laquelle l'instant de la chute de l'écho est le plus important. La séquence d'ordre 0 sera donc préférée à la séquence d'ordre 1 lorsque la durée d'une impulsion 2π de référence est supérieure à 0,06 ms. Ainsi, bien que d'un ordre plus faible, la séquence d'ordre 0 est plus utile dans les cas pratiques (durée du 2π de référence 2 ms) que la séquence d'ordre 1.

Il faut aussi signaler une deuxième difficulté dans le choix d'une impulsion composite : la méthode du Hamiltonien moyen est une méthode perturbative qui reste valide tant que la durée des impulsions composites magiques est suffisamment courte pour que la perturbation reste petite (voir §5.1.4). Mais dans une expérience réelle, la puissance rf utilisable peut être limitée. Pour les longues impulsions composites magiques, la méthode du Hamiltonien moyen atteint alors sa limite de validité et l'évolution n'est plus prédictible par cette méthode. La simulation numérique est alors un outil pratique pour vérifier que les impulsions composites magiques créées en utilisant la méthode du Hamiltonien moyen demeurent robustes à faible intensité de rf.

La simulation numérique est donc la méthode de choix pour déterminer parmi les différentes impulsions composites magiques laquelle est susceptible d'être la plus adaptée.

5.3.6 Le sandwich magique amélioré

Les impulsions composites magiques permettent d'améliorer les performances du sandwich magique en réduisant la perturbation introduite par les impulsions $\pi/2$ initiales et finales. La séquence du sandwich magique de Rhim que nous utilisons au chapitre 4 est la suivante :

$$\pi/2_y, (2\pi_x, -2\pi_x)_n, \pi/2_y$$

Nous remplaçons les impulsions $\pi/2$ de cette séquence par des impulsions composites magiques. Nous appelons la séquence résultante un sandwich magique amélioré (EMS¹²⁴).

$$\pi_x, \pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}, [(2\pi_x, -2\pi_x)_n], \pi/2_y, \pi/2_{y,0.5}, -\pi/2_{y,0.5}, \pi_x$$

5.4 Mise en oeuvre expérimentale des impulsions composites magiques

Nous avons réalisé des expériences pour mettre en oeuvre les impulsions composites magiques. Nous allons voir que ces séquences n'ont pas permis d'obtenir l'amélioration escomptée : les échos observés en utilisant celles-ci présentant plus de défauts que ceux obtenus avec le sandwich magique de Rhim. Cette dernière partie présente les résultats expérimentaux ainsi que les simulations numériques associées.

5.4.1 Essai du sandwich magique amélioré sur un échantillon d'³He-⁴He liquide

La figure 5.15 représente deux sandwiches magiques appliqués pendant 140 ms après une période d'évolution libre de 70 ms dont les rotations $\pi/2$ initiales et finales sont différentes. Le premier sandwich magique est un sandwich magique de Rhim qui nous servira de référence.

$$\frac{\pi}{2}_y, (2\pi_x, -2\pi_x)_{36}, \frac{\pi}{2}_y \quad (5.146)$$

Le deuxième est un sandwich magique amélioré (EMSL) robuste par rapport à un décalage de la fréquence de Larmor¹²⁵ :

$$2\pi_x, \frac{3\pi}{2}_y, \frac{\pi}{2}_{y,0.5}, -\frac{\pi}{2}_{y,0.5}, (2\pi_x, -2\pi_x)_{36}, -\frac{\pi}{2}_{y,0.5}, \frac{\pi}{2}_{y,0.5}, \frac{3\pi}{2}_y, 2\pi_x. \quad (5.147)$$

Les deux expériences ont été réalisées sur un échantillon d'³He-⁴He hyperpolarisé à 1,1 K pour des fréquences dipolaires identiques ($F_{\text{dip}} = 28\text{Hz}$).

L'amplitude de l'écho dipolaire observé après le sandwich magique amélioré est de 53% de l'amplitude du signal initial tandis que l'amplitude de l'écho du sandwich magique de Rhim est de 71% de l'amplitude du signal initial. Le sandwich amélioré utilisé perturbe donc plus l'évolution dipolaire que le sandwich magique de Rhim. Cela ne signifie pas cependant que les impulsions composites magiques n'ont pas les propriétés souhaitées car, comme nous l'avons vu au paragraphe 5.3.5, il est possible d'améliorer l'efficacité d'une impulsion composite en réduisant sa durée. Ceci n'est vrai que si la perturbation de l'évolution est due à l'effet du Hamiltonien moyen pendant l'impulsion composite. Si ce n'est pas le cas, la perturbation (due

124. Enhanced Magic Sandwich

125. Des essais préliminaires des impulsions composites magiques seules indiquaient une forte sensibilité de la rotation globale réalisée à l'accord de la fréquence de Larmor, c'est pourquoi nous avons utilisé un IC $\frac{\pi}{2}$ ML au lieu d'un IC $\frac{\pi}{2}$ Ma.

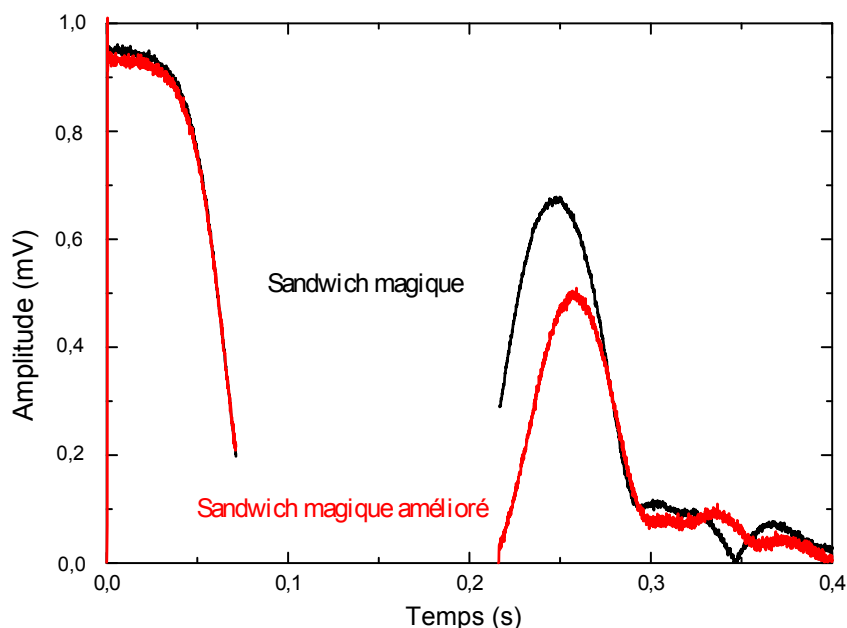


FIGURE 5.15 – Essai expérimental du sandwich magique amélioré. Le signal RMN pour un sandwich magique de Rhim (noir) ainsi que pour un sandwich magique amélioré (rouge, séquence donnée dans le texte) sont représentés. Les deux expériences sont réalisées dans un mélange de ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K pour un concentration d' ^3He de 3,3% et 2,44% respectivement et $F_{\text{dip}} = 28$ Hz.

à une erreur d'angle de basculement par exemple) est indépendante de la durée de l'impulsion composite (Ceci est confirmé par les simulations numériques décrites au §5.4.2). L'expérience suivante est destinée à vérifier si la perturbation de l'évolution RMN pendant le sandwich magique est liée ou non à la durée de l'impulsion composite.

La figure 5.16 représente le signal RMN obtenu pour deux sandwiches magiques de Rhim dont la durée des impulsions $\pi/2$ initiales et finales est différente. Cette expérience est destinée à vérifier que la durée des impulsions $\pi/2$ a bien un effet important sur l'écho dipolaire (voir §5.3.2.1). Le premier sandwich magique est le sandwich magique de Rhim. Le second est un sandwich magique de Rhim pour lequel la durée des impulsions $\pi/2$ a été divisée par 4. Les deux expériences ont été réalisées sur un échantillon d' ^3He - ^4He hyperpolarisé à 1,1 K pour des fréquences dipolaires légèrement différentes¹²⁶ ($F_{\text{dip}} = 29$ et 35Hz respectivement).

L'amplitude de l'écho dipolaire obtenu avec le MS atteint 58% de l'amplitude du signal initial tandis que pour le MS modifié, l'amplitude de l'écho dipolaire est de 47%. De plus, pour le MS modifié, l'évolution du signal est moins régulière. Il est difficile de tirer des conclusions claires à cause de la différence d'intensité du champ dipolaire lointain entre les deux expériences ($F_{\text{dip}} = 29$ et 35Hz). Dans ces conditions expérimentales, les impulsions $\pi/2$ raccourcies, supposées améliorer le sandwich magique, ne semblent pas modifier dramatiquement l'amplitude de l'écho.

Ces résultats expérimentaux remettent en question l'hypothèse que l'effet du champ dipolaire

¹²⁶. les conditions expérimentales s'étaient nettement dégradées au moment de cette expérience et nous avons tenté d'atteindre un niveau semblable d'interaction dipolaire sans y parvenir réellement.

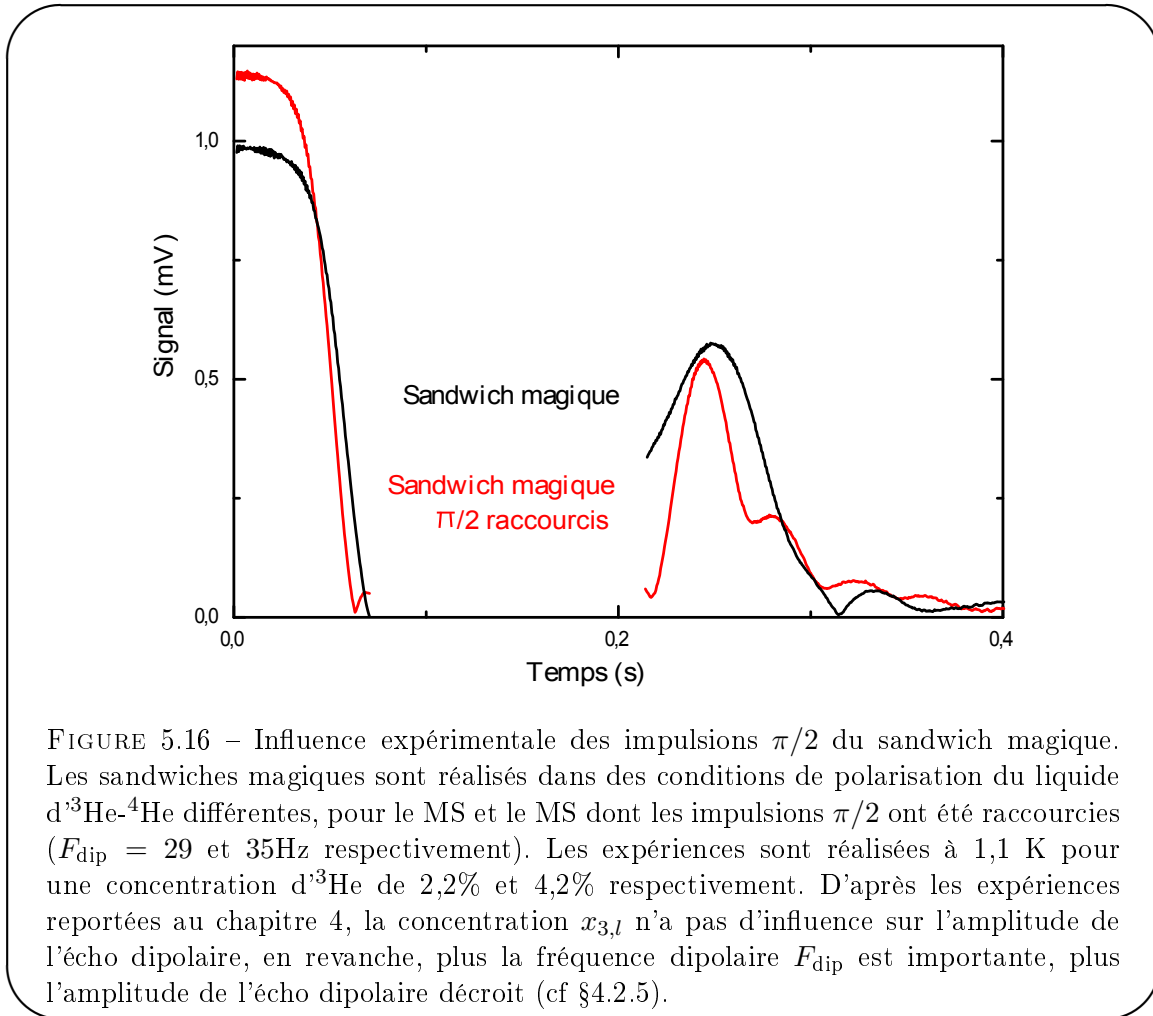


FIGURE 5.16 – Influence expérimentale des impulsions $\pi/2$ du sandwich magique. Les sandwiches magiques sont réalisés dans des conditions de polarisation du liquide d' ^3He - ^4He différentes, pour le MS et le MS dont les impulsions $\pi/2$ ont été raccourcies ($F_{\text{dip}} = 29$ et 35Hz respectivement). Les expériences sont réalisées à $1,1\text{ K}$ pour une concentration d' ^3He de $2,2\%$ et $4,2\%$ respectivement. D'après les expériences reportées au chapitre 4, la concentration $x_{3,l}$ n'a pas d'influence sur l'amplitude de l'écho dipolaire, en revanche, plus la fréquence dipolaire F_{dip} est importante, plus l'amplitude de l'écho dipolaire décroît (cf §4.2.5).

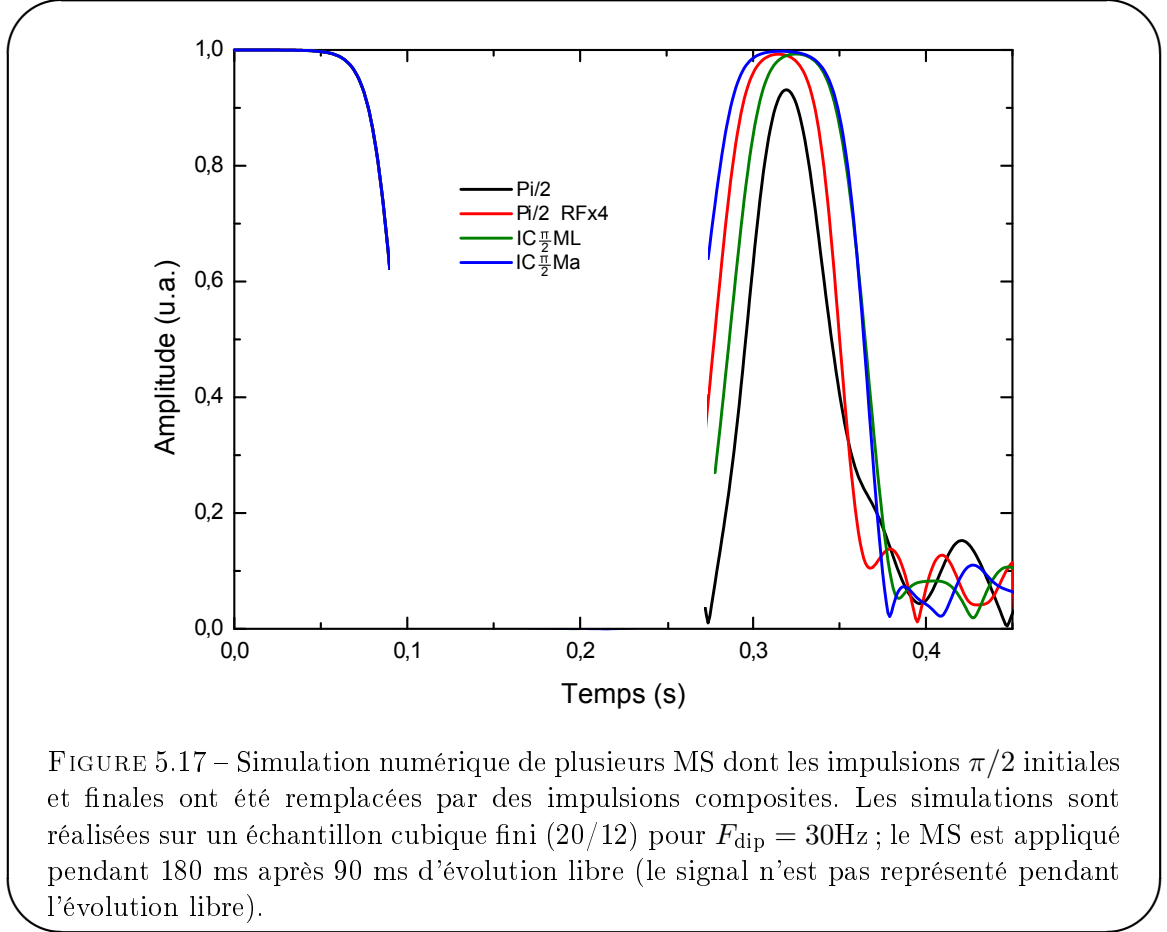
effectif pendant l'impulsion $\pi/2$ est la cause principale des défauts de l'écho dipolaire. La deuxième expérience indique que l'amplitude de l'écho dipolaire est indépendante de la durée des impulsions $\pi/2$ initiales et finales. Or on attend théoriquement un comportement de ce type lorsque, par exemple, une erreur est faite sur l'angle de basculement de l'aimantation lors des impulsions rf. Cette observation suggère plutôt que l'inhomogénéité du champ B_1 serait la cause principale du défaut de l'écho dipolaire. Nous verrons au chapitre 6 que plusieurs expériences indiquent que le champ B_1 est effectivement inhomogène. Par ailleurs, les simulations numériques que nous présentons dans la partie qui suit soutiennent l'idée que l'inhomogénéité du champ B_1 est la cause du défaut de l'écho dipolaire observé.

5.4.2 Simulations numériques de l'effet relatif des différentes imperfections expérimentales sur l'écho de sandwich magique

Nous avons réalisé des simulations numériques pour un échantillon cubique fini (20/12) avec $F_{\text{dip}} = 30\text{Hz}$ afin de déterminer la raison pour laquelle le sandwich magique amélioré ne produit pas un meilleur écho dipolaire que le sandwich magique de Rhim.

La figure 5.17 représente l'évolution de l'aimantation transversale moyenne pour plusieurs sandwiches magiques de Rhim (appliqués pendant 180 ms après une évolution libre de 90 ms) pour

lesquels seuls changent les $\pi/2$ initiaux et finaux. Ces simulations sont réalisées dans les conditions idéales pour lesquelles les champs magnétiques B_0 et B_1 sont parfaitement uniformes.



On constate que l'impulsion $\pi/2$ raccourcie, l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{Ma}}$ et l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{ML}}$ améliorent l'amplitude de l'écho dipolaire (99,8%) par rapport au $\pi/2$ normal (amplitude de l'écho 93%). On remarque cependant que l'instant du sommet de l'écho dépend de l'impulsion composite employée pour remplacer les $\pi/2$ initiaux et finaux. En particulier l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{ML}}$ retarde l'écho par rapport à l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{Ma}}$ (327 ms au lieu de 317 ms). Ce retard est dû, en grande partie, à la durée des impulsions composites (4 ms pour l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{ML}}$ au lieu de 2 ms pour l' $\text{IC}_{\pi/2}^{\text{Ma}}$). Le retard attendu à cause de la durée des impulsions composites est donc de 8 ms. Ces simulations numériques ont été réalisées dans des conditions idéales. Il apparaît clairement, en rapprochant ces simulations des expériences présentées à la section précédente, qu'elles ne permettent pas d'expliquer le défaut de l'écho observé expérimentalement.

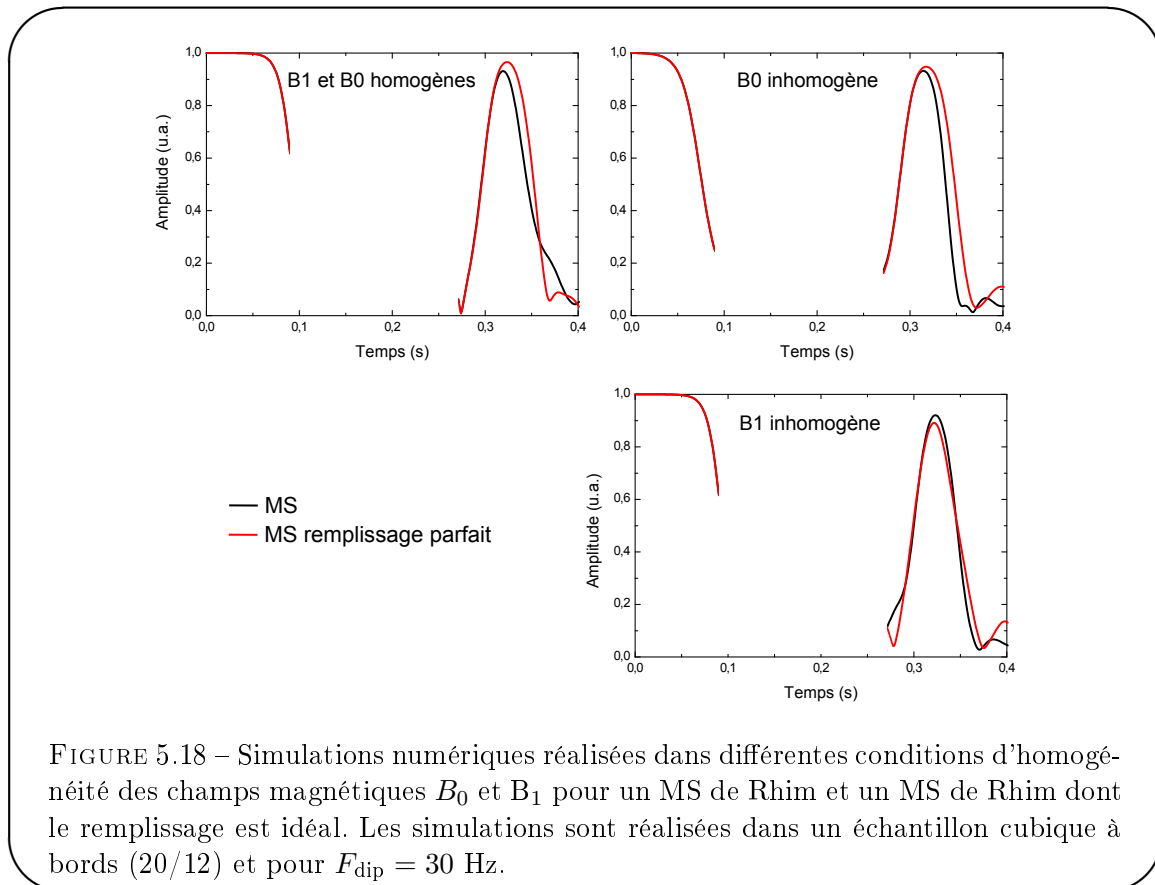
Nous allons maintenant présenter les résultats numériques concernant les impulsions composites magiques dans le cas où les champs B_0 et B_1 sont inhomogènes.

La figure 5.18 représente l'évolution de l'aimantation transversale moyenne dans différentes conditions d'homogénéité des champs magnétiques B_1 et B_0 pour un sandwich magique de Rhim réel et pour le même sandwich magique dans lequel le remplissage du sandwich magique est parfait. Les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ constituant le remplissage sont destinées à renverser le Hamiltonien moyen ($H^{\text{eff}} = -1/2H_d$). La durée finie des impulsions introduit une perturbation du Hamiltonien effectif idéal. Le remplissage parfait est donc obtenu lorsque la

durée des paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ tend vers zéro. Dans la simulation, nous supprimons les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ et appliquons un facteur $-1/2$ au calcul du champ dipolaire pendant le remplissage (les inhomogénéités du champ magnétique B_0 sont de surcroît supprimées pendant le remplissage).

L'inhomogénéité du champ statique utilisée dans la simulation est un gradient de champ statique G_{zz} de 1,6 Hz uniforme sur la longueur de l'échantillon, de sorte que l'évolution libre sans interaction dipolaire donne un signal d'une durée de vie de l'ordre de 0,5 s (telle que ce qui est observé expérimentalement pour un petit angle de basculement dans l' ^3He gazeux hyperpolarisé à 1,1 K). L'inhomogénéité du champ B_1 utilisé dans ces simulations est décrite par l'équation (6.35) dont l'origine est expliquée au chapitre 6. Le diamètre du fil choisi est de 0,08 mm et la distance entre le fil et l'échantillon est de 0,5 mm. Ces paramètres ne correspondent pas aux valeurs expérimentales mais sont du même ordre de grandeur¹²⁷. Ils ont été choisis pour reproduire une perte d'amplitude du signal de l'ordre de 30% pour 10 impulsions 2π .

Ces simulations sont destinées à déterminer l'influence du remplissage du sandwich magique sur le défaut de l'écho dipolaire en fonction des conditions d'homogénéité des champs.



L'amplitude des échos dipolaires diminue légèrement pour le sandwich magique réel lorsque le champ B_1 n'est pas uniforme. Lorsque le champ B_0 est uniforme, l'amplitude de l'écho est de 93% pour le MS contre 96,5% pour le MS avec un remplissage parfait.

127. Ce qui n'est pas choquant si l'on considère que l'échantillon expérimental est sphérique ou hémisphérique et l'échantillon de simulation est cubique.

En revanche lorsque le champ B_1 est inhomogène l'amplitude de l'écho du MS (92%) est plus important que l'amplitude de l'écho du MS avec remplissage parfait (89%). Le sommet de l'écho a aussi lieu plus tôt pour le sandwich magique réel (3 ms entre les sommets des échos dans les conditions idéales, 2,5 ms pour B_0 inhomogène et 1 ms pour B_1 inhomogène) Nous concluons de cette observation que l'effet du remplissage sur l'écho dipolaire est faible (atténuation relative observée de l'amplitude de l'écho de 4% au maximum). D'autres simulations numériques pour lesquelles les impulsions composites sont modifiées et le remplissages des MS est identique confirment que la majeure partie du défaut de l'écho provient de la perturbation due aux impulsions composites magiques.

La figure 5.19 représente l'évolution de l'aimantation transversale moyenne pour plusieurs sandwichs magiques appliqués pendant 180 ms après une évolution libre de 90 ms pour lesquels seuls changent les $\pi/2$ initiaux et finaux. Ces simulations sont réalisées dans des conditions proches des conditions expérimentales pour lesquelles les champs B_0 et B_1 sont inhomogènes.

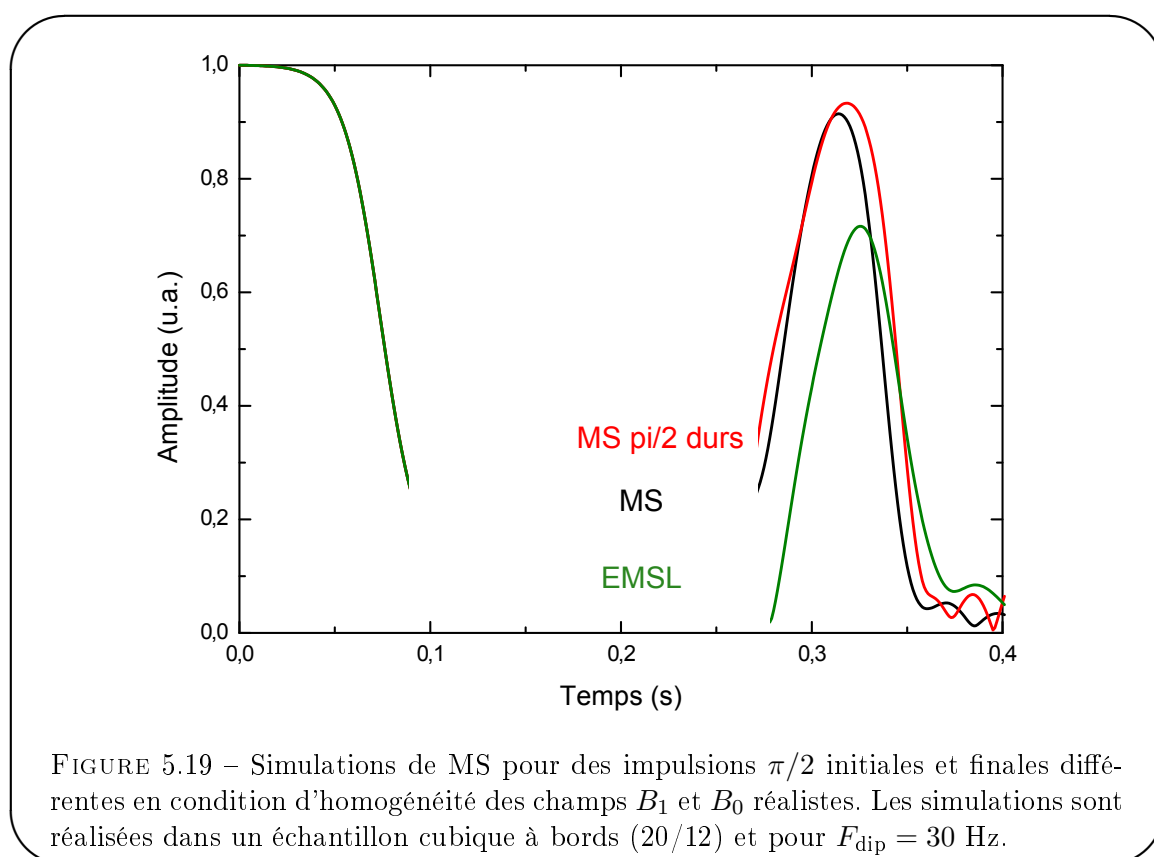


FIGURE 5.19 – Simulations de MS pour des impulsions $\pi/2$ initiales et finales différentes en condition d'homogénéité des champs B_1 et B_0 réalistes. Les simulations sont réalisées dans un échantillon cubique à bords (20/12) et pour $F_{\text{dip}} = 30$ Hz.

On remarque que l'amplitude de l'écho dipolaire pour un MS dont l'impulsion $\pi/2$ est raccourcie (93%) est semblable à l'amplitude de l'écho dipolaire pour un MS de Rhim (91,5%). Ce résultat de simulation est cohérent avec l'observation expérimentale de la figure 5.16. Nous avons donc fait la démonstration, grâce aux simulations numériques, que pour un champ exciteur B_1 inhomogène, le défaut de l'écho dipolaire dépend peu de la durée de l'impulsion $\pi/2$ utilisée¹²⁸.

Par ailleurs, on constate que l'EMS utilisé en champ B_0 et B_1 inhomogènes produit un écho

128. D'autres simulations de vérifications, non présentées ici, ont été réalisées pour un champ inhomogène B_0 seulement et pour un champ exciteur B_1 inhomogène seulement. Elles confirment ce résultat.

nettement atténué par rapport au MS de Rhim (l'amplitude de l'écho est de 71,5% de l'amplitude du signal initial pour l'EMS et 91,5% pour le MS). L'inhomogénéité de B_1 est responsable de cette dégradation de l'écho dipolaire dans le cas de l'EMS, probablement car les impulsions composites sont plus complexes et donc plus sensibles à l'inhomogénéité du champ B_1 que les impulsions $\pi/2$.

Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons présenté une catégorie d'impulsions composées susceptibles d'améliorer l'efficacité des sandwiches magiques lorsqu'elles sont utilisées à la place des $\pi/2$ initiaux et finaux des sandwiches magiques. Ces impulsions composites magiques réalisent une rotation globale contrôlée de l'aimantation tout en limitant la perturbation de l'évolution dipolaire lorsqu'elles sont appliquées. Nous les avons construites en choisissant des combinaisons d'impulsions vérifiant un ensemble de conditions trouvées à l'aide de la méthode du Hamiltonien moyen appliqué à l'évolution dipolaire.

Nous avons ensuite montré que la simulation numérique de l'évolution RMN en présence du champ dipolaire permet de s'assurer que ces impulsions composites magiques possèdent bien les propriétés attendues d'après la méthode du Hamiltonien moyen, ce qui nous a permis de vérifier la qualité de nos impulsions composites magiques.

Nous avons enfin présenté des expériences mettant en œuvre ces impulsions composites magiques, qui se sont soldées par l'absence d'amélioration notable de l'écho dipolaire après le sandwich magique. Des simulations numériques pour des conditions d'inhomogénéités des champs B_1 et B_0 comparables aux conditions expérimentales nous ont permis d'en déduire que l'efficacité de nos séquences est limitée par l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 et non par l'effet de l'interaction du champ dipolaire pendant l'impulsion composite. Ces séquences n'ont donc pas trouvé d'application directe dans notre expérience jusqu'à présent, mais devraient être utiles lorsque nous aurons réduit l'inhomogénéité du champ B_1 . Nous pensons par ailleurs qu'elles peuvent être utiles dans d'autres expériences où le contrôle de l'interaction dipolaire est crucial (en RMN du solide par exemple).

Chapitre 6

L'inhomogénéité du champ B_1

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | Cause de l'inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.1 | Observations expérimentales indiquant une importante inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.2 | Expériences de RMN caractérisant l'inhomogénéité du champ B_1 | 215 |
| 6.1.3 | Modèle simple pour expliquer les pertes relatives d'aimantation observées lors d'une séquence $(2\pi)_N$ | 219 |
| 6.1.4 | Effet de la distance entre la source de l'inhomogénéité du champ B_1 et l'échantillon sur la perte d'aimantation pour les séquences de réglages $(2\pi)_N$ | 221 |
| 6.1.5 | Inhomogénéité du champ B_1 induite par le fil de thermalisation. | 222 |
| 6.2 | Solutions pour réduire l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 | 230 |
| 6.2.1 | Modification de la thermalisation pour réduire l'inhomogénéité du champ B_1 | 231 |
| 6.2.2 | Utilisation d'impulsions robustes vis-à-vis de l'inhomogénéité de B_1 | 231 |

Introduction du chapitre 6

Plusieurs indices suggèrent que l'inhomogénéité du champ excitateur B_1 est la cause de différents défauts des signaux RMN observés expérimentalement.

Dans une première partie nous rappelons les observations expérimentales qui nous ont amenées à cette conclusion et montrons que l'inhomogénéité du champ B_1 est vraisemblablement due à l'effet des courants rf induits par le champ B_1 oscillant dans le fil de thermalisation en contact avec le volume expérimental.

Dans une deuxième partie, nous indiquons deux techniques susceptibles de réduire l'impact de l'inhomogénéité du champ B_1 : La modification de la position du fil de thermalisation ou l'utilisation de séquences composites robustes vis-à-vis d'une inhomogénéité de B_1 . Pour cette deuxième option, nous présentons une méthode numérique pour obtenir des séquences composites robustes vis-à-vis d'une inhomogénéité du champ B_1 pour toutes les composantes de l'aimantation ainsi que les séquences obtenues grâce à cette méthode.

6.1 Cause de l'inhomogénéité du champ B_1

6.1.1 Observations expérimentales indiquant une importante inhomogénéité du champ B_1

Au cours de ce mémoire, nous avons eu l'occasion de rapporter plusieurs résultats expérimentaux dont l'origine pouvait être un défaut d'homogénéité du champ B_1 . Nous les rappelons brièvement ici.

Sandwiches magiques

Lors des expériences de sandwich magique nous avons observé que la refocalisation de l'aimantation transversale était imparfaite, que l'amplitude de l'écho obtenue était plus faible que l'amplitude attendue et que sa forme était altérée par rapport à celle de l'écho attendu. Des expériences et des simulations numériques nous ont amenés à la conclusion que le défaut de l'écho de sandwich magique était probablement dû à l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 pendant les impulsions $\pi/2$ en début et fin de sandwich magique (voir 5.4).

Sandwiches magiques répétés

Lors des expériences avec des séquences multi-sandwiches (section 4.3), nous avons montré que la séquence RMS produit une stabilisation dynamique de l'aimantation. On observe alors que le signal RMN décroît lentement, et que la durée de vie du signal peut atteindre 40 s. Cette décroissance résiduelle n'est pas retrouvée par simulation numérique d'un échantillon cubique en présence de diffusion dans un champ statique inhomogène du même ordre de grandeur que l'inhomogénéité expérimentale. Une étude approfondie (cf §4.3.4) montre que la décroissance du signal est indépendante de la période du RMS utilisé, mais dépend de la concentration d' ^3He dans l' ^4He liquide (donc du coefficient de diffusion). Par ailleurs, le taux de relaxation du signal ne dépend pas de la densité d'aimantation. Ces éléments indiquent que la diffusion est probablement la cause de la décroissance du signal obtenu en appliquant un RMS, mais que les structures inhomogènes d'aimantation atténuées par diffusion ne sont produites ni par un effet dipolaire (sinon le taux d'atténuation dépendrait de la densité d'aimantation), ni par l'inhomogénéité du champ statique (sinon le taux d'atténuation dépendrait de la période du RMS cf §4.3.6.1). Le mécanisme le plus probable est donc que les structures inhomogènes d'aimantation atténuées par diffusion sont produites par l'inhomogénéité du champ B_1 pendant les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ du sandwich magique.

Ces deux éléments nous ont amenés à étudier en détail l'ampleur et l'origine de l'inhomogénéité de B_1 et de rechercher les manières d'en réduire l'impact. En particulier, nous savons que l'inhomogénéité du champ B_1 statique produit par l'antenne émettrice est de l'ordre de $\frac{\delta B_{1x}}{B_1} \sim 0,5\%$ sur le volume de l'échantillon (2.2.3.3). Dans ce chapitre, nous décrivons une mesure de l'inhomogénéité du champ B_1 à 74 kHz qui s'avère incompatible avec la mesure statique.

6.1.2 Expériences de RMN caractérisant l'inhomogénéité du champ B_1

Comme nous avons eu l'occasion de le mentionner au chapitre 2, nous avons observé des pertes inattendues de l'aimantation après l'application de séquences de réglage des impulsions RMN. Les séquences de réglage utilisées sont au nombre de deux :

- les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ répétées, qui ne doivent produire aucune rotation globale. Ces séquences permettaient d'ajuster le gain relatif des voies x et -x sur l'ancien dispositif de génération des impulsions rf (2.2.2.1). Cette technique de réglage n'est plus utilisée depuis que nous utilisons le séquenceur commercial TecMag (2.2.2.2).
- les séquences $(2\pi)_N$ qui doivent produire un nombre entier de rotations ramenant l'aimantation dans son état initial. Ces séquences servent à déterminer l'angle réalisé par une impulsion

de durée et d'amplitude donnée.

Nous avons constaté lorsque nous mesurons l'aimantation longitudinale¹²⁹ avant et après une séquence $(2\pi)_N$ qu'il y avait systématiquement une perte d'aimantation, d'autant plus grande que le nombre de répétitions N est important. Nous avons réalisé des expériences dans l' ^3He pur gazeux à 4,2 K et à 1,1 K, ainsi que dans les solutions liquides d' ^3He - ^4He à 1,1 K pour différentes concentrations d' ^3He . Nous présentons ci-après les résultats concernant les séquences $(2\pi)_N$ dans les solutions liquides d' ^3He - ^4He .

6.1.2.1 Pertes relatives lors de séquences $(2\pi)_N$

On réalise des mesures de la perte d'aimantation engendrée par l'application d'une séquence $(2\pi)_N$ dans une solution d' ^3He - ^4He liquide à 1,1 K pour différents nombres de répétitions N . En réalisant ces mesures dans une solution d' ^3He - ^4He liquide, on est assuré que le coefficient de diffusion de spin est faible (de l'ordre de 10^{-3} cm²/s) ce qui garantit que le résultat observé sur l'échelle de temps de l'expérience (20 ms au maximum) n'est pas le fait de la diffusion. Les résultats sont présentés dans la figure 6.1.

Chaque point de la figure est obtenu à partir de trois mesures consécutives :

- une mesure de l'aimantation initiale M_i (déduite de l'amplitude initiale du signal après un petit angle de basculement de $\theta = 9^\circ$);
- une mesure de l'amplitude du signal résiduel S_r enregistré après l'application de la séquence $(2\pi)_N$ pour estimer la perte d'aimantation due au défaut d'ajustement;
- une mesure de l'aimantation finale M_f .

La perte d'aimantation pour la séquence $(2\pi)_N$ considérée est alors donnée par $P = 1 - rM_f/M_i$ où r est un facteur de correction pris égal à 1 pour un traitement rapide des données. Un traitement plus complet est possible en prenant en compte les pertes dues à la mesure d'aimantation et au défaut d'ajustement des impulsions 2π de la séquence $(2\pi)_N$. On utilise dans ce cas

$$r = \frac{1}{(1 - \cos \theta)} \cdot \frac{1}{(1 - \cos \theta_r)}, \quad (6.1)$$

avec

$$\theta_r \simeq \frac{S_r}{M_f}. \quad (6.2)$$

L'expression (6.2) est valide si $\theta_r \ll \pi/2$. Le premier terme de r permet de prendre en compte la perte d'aimantation dû au petit angle de basculement θ qui sert à mesurer l'aimantation initiale. Le deuxième terme de r permet de prendre en compte la perte d'aimantation due à l'erreur d'angle dans le réglage de l'impulsion 2π , estimée à partir de l'angle de basculement effectif θ_r donné par l'expression (6.2). Dans nos expériences $r \gtrsim 1$, la méthode simple qui consiste à prendre $r = 1$ donne donc une estimation de la perte légèrement surévaluée. Les incertitudes sont déduites des écarts-types sur les mesures d'amplitude des signaux. La figure 6.1 de gauche est obtenue en prenant en compte la petite correction du facteur r .

On constate que cette perte d'aimantation est compatible avec une variation linéaire en fonction du nombre de tours. La figure de droite représente la perte d'aimantation pour différentes concentration d' ^3He dilué dans l' ^4He liquide (on prend ici $r \equiv 1$). On constate que la perte est indépendante de la concentration en ^3He du mélange et donc du coefficient de diffusion à 2% près.

Des expériences réalisées avec une amplitude de radiofréquence B_1 double donnent la même perte par nombre de tours. La perte attendue pour une inhomogénéité du champ statique δB_0

129. en enregistrant le signal après un petit angle de basculement de 9°

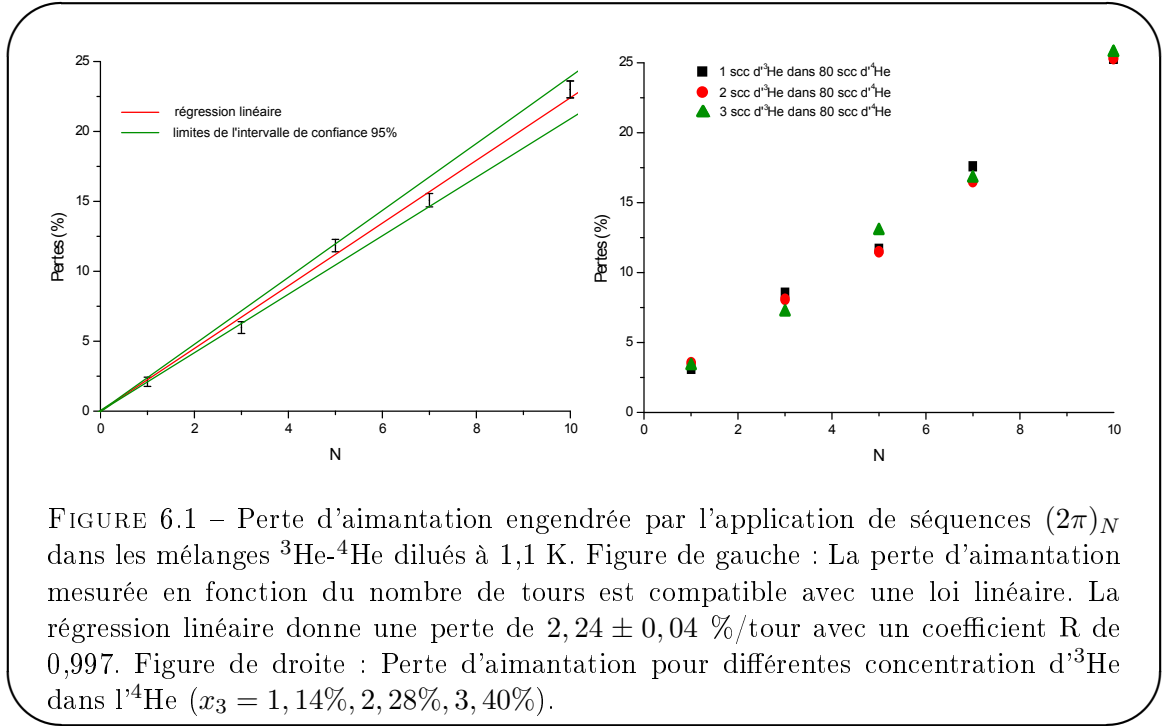


FIGURE 6.1 – Perte d’aimantation engendrée par l’application de séquences $(2\pi)_N$ dans les mélanges ^3He - ^4He dilués à 1,1 K. Figure de gauche : La perte d’aimantation mesurée en fonction du nombre de tours est compatible avec une loi linéaire. La régression linéaire donne une perte de $2,24 \pm 0,04$ %/tour avec un coefficient R de 0,997. Figure de droite : Perte d’aimantation pour différentes concentration d’ ^3He dans l’ ^4He ($x_3 = 1, 14\%, 2, 28\%, 3, 40\%$).

en fonction de l’amplitude B_1 du champ rf croît avec l’amplitude de l’inhomogénéité du champ excitateur effectif B_1^{eff} qui vaut (cf. §1.1.3.1) :

$$B_1^{\text{eff}} = \sqrt{B_1^2 + (\delta B_0)^2} \simeq B_1 + \frac{(\delta B_0)^2}{2B_1} \quad (6.3)$$

car $B_1 \gg \delta B_0$. L’inhomogénéité du champ B_1^{eff} vaut donc $\frac{(\delta B_0)^2}{2B_1}$. Lorsque l’amplitude B_1 du champ rf est multipliée par deux, l’amplitude de l’inhomogénéité du champ B_1^{eff} est divisée par deux et la perte attendue doit donc être plus faible. La perte d’aimantation observée n’est donc pas due à l’inhomogénéité du champ statique. On conclut là encore que la perte d’aimantation observée est probablement due à l’inhomogénéité du champ B_1 .

Il est possible de calculer un ordre de grandeur de l’inhomogénéité du champ B_1 dans cette expérience de perte après une séquence $(2\pi)_N$. Pour cela, on considère un modèle unidimensionnel, pour lequel l’inhomogénéité de l’amplitude du champ B_1 varie linéairement avec la coordonnée x : $\delta B_1(\vec{r}) = G_1 \vec{r} \cdot \hat{x}$ (La valeur centrale du champ B_1 n’est pas pertinente pour le problème qui nous intéresse, seule l’inhomogénéité nous importe). La norme de l’aimantation moyenne en fonction du temps évolue en :

$$S(t) \propto \text{sinc}(\gamma G_1 \frac{a}{2} t) \quad (6.4)$$

où a est la longueur de l’échantillon. On obtient la perte en fonction du nombre de tours par développement limité de cette expression pour les temps courts :

$$P(N) \simeq \frac{1}{6} (\gamma G_1 \frac{a}{2} N \tau)^2 \quad (6.5)$$

où τ la durée d’une impulsion 2π qui vaut $\tau = 2\pi/\gamma \bar{B}_1$. On définit l’amplitude δB_1 de l’inhomogénéité du champ rf comme l’écart entre le champ \bar{B}_1 moyen et le champ le plus fort sur le

volume de l'échantillon, soit pour notre modèle unidimensionnel :

$$\delta B_1 = G_1 \frac{a}{2}. \quad (6.6)$$

On a donc

$$P(N) \simeq \frac{4\pi^2}{6} \left(\frac{\delta B_1}{B_1} \right)^2 N^2 \quad (6.7)$$

Cette perte est quadratique dans le nombre de tour ce qui ne correspond pas à la variation linéaire des pertes expérimentales avec le nombre de tours. On peut cependant utiliser (6.7) pour faire une estimation du scénario le plus défavorable à partir de la perte mesurée pour un tour ($N = 1$), égale à 4% : On en déduit que l'inhomogénéité relative du champ B_1 serait dans ce cas de l'ordre de $\frac{\delta B_1}{B_1} = 8\%$. L'estimation à partir de la perte mesurée pour $N = 10$ conduit à $\frac{\delta B_1}{B_1} = 2,5\%$. Ces valeurs sont beaucoup plus importantes que l'ordre de grandeur de l'inhomogénéité relative de 0,5% mesurée pour les bobines B_1 alimentées en courant continu (§2.2.3.3).

Le comportement linéaire de la perte d'aimantation en fonction du nombre de tours est un résultat très intéressant. En effet, comme nous le verrons à l'aide d'un modèle simple au paragraphe 6.1.4 si la source de l'inhomogénéité du champ B_1 était lointaine on observerait une perte d'aimantation quadratique dans le nombre de tours.

6.1.2.2 Pertes relatives lors de séquences $(2\pi)_N$ robustes par rapport à une inhomogénéité du champ B_1

Afin de s'assurer que l'inhomogénéité du champ B_1 est bien responsable de la perte d'aimantation observée expérimentalement lors de l'application d'une séquence $(2\pi)_N$, nous avons appliqué une séquence réalisant également un nombre entier de tours mais robuste vis-à-vis d'un défaut d'homogénéité de B_1 .

La séquence que nous avons employée est

$$\left(\frac{\pi}{2x}, \pi_y, \pi_x, -\pi_y, \frac{\pi}{2x} \right)_N \quad (6.8)$$

Elle est basée sur une séquence proposée par Levitt [104] : $\frac{\pi}{2x}, \pi_y, \frac{\pi}{2x}$ qui est robuste par rapport à l'inhomogénéité du champ B_1 et réalise une rotation globale π . Pour réaliser une rotation 2π , nous répétons une fois cette séquence¹³⁰. Nous obtenons la séquence (6.8), robuste par rapport à un décalage de la fréquence de Larmor d'après le critère établi au paragraphe 5.2.3.5.

Les mesures de pertes sont réalisées avec le même protocole que pour les séquences $(2\pi)_N$ mais dans l'³He gazeux hyperpolarisé¹³¹ à 1,1 K (à 0,9 Torr). Après 10 tours, la perte mesurée pour cette séquence est inférieure à 4% (la même expérience pour 20 tours donne aussi une perte inférieure à 4%) alors qu'elle est de 30% pour la séquence $(2\pi)_N$ dans les mêmes conditions¹³² (³He gazeux hyperpolarisé à 1,1 K). Cette expérience de vérification confirme que le défaut d'inhomogénéité de B_1 est la cause principale de la perte d'aimantation mesurée.

130. La phase de l'impulsion centrale a été renversée pour améliorer la robustesse de cette séquence par rapport à l'inhomogénéité du champ B_1 , mais cette inversion n'est pas indispensable.

131. Cette expérience de vérification a été réalisée dans l'³He gazeux à 1,1 K et contrairement aux expériences de perte $(2\pi)_N$ réalisées dans une solution d'³He-⁴He liquide à 1,1 K.

132. Cette expérience n'est pas présentée dans ce mémoire. Les résultats sont semblables à ceux de la figure 6.1 dans l'³He gazeux, mais les pertes relatives sont plus importantes (3,0%/tour)

6.1.2.3 Pertes relatives lors de séquences $(2\pi, -2\pi)_N$

Des pertes d'aimantation ont aussi été observées pour des paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ répétées. Pour l' ^3He hyperpolarisé gazeux à 1,1 K (à 0,9 Torr), les pertes relatives d'aimantation mesurées varient linéairement avec le nombre de tours et sont relativement faibles (environ 0,15% par paire pour une expérience $(2\pi, -2\pi)_{100}$ par rapport aux pertes relatives engendrées par les séquences $(2\pi)_N$ (environ 2,2% par tour, voir figure 6.1)

Nous avons vu que les pertes linéaires observées lors des séquences de réglage des impulsions $(2\pi)_N$ peuvent être imputées à la défocalisation de l'aimantation dans le champ B_1 inhomogène. Les pertes linéaires observées lors des séquences de réglage $(2\pi, -2\pi)_N$ peuvent, elles, être expliquées par l'effet croisé de la diffusion et de l'inhomogénéité d'aimantation moyenne créée par l'inhomogénéité du champ B_1 . En effet, dans le référentiel tournant l'évolution de l'aimantation sous l'effet d'un champ B_1 inhomogène d'amplitude constante et de signe périodiquement inversé est équivalente dans le référentiel fixe à l'évolution de l'aimantation sous l'effet d'un champ B_0 inhomogène (dont l'inhomogénéité considérée est celle du champ B_1). On peut donc utiliser les résultats connus sur les échos de gradients et rappelés en section 4.3.6.1 pour déterminer la perte d'aimantation sur une période 2τ sous l'effet de la paire $(2\pi, -2\pi)$ dans le cadre du modèle unidimensionnel précédent (cf. §6.1.2.1) :

$$P(t) = 1 - \exp\left(-\frac{D(\gamma G_1 2\tau)^2 t}{12}\right), \quad (6.9)$$

où D est le coefficient de diffusion et G_1 est l'amplitude du gradient de champ équivalent à l'inhomogénéité de B_1 sur l'échantillon.

La durée d'une paire $(2\pi, -2\pi)$ est $2\tau = 4\pi/\gamma\bar{B}_1$ donc

$$P(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2}{3}D\frac{G_1^2}{\bar{B}_1^2}t\right) \simeq \frac{4\pi^2}{3}D\frac{G_1^2}{\bar{B}_1^2}t \quad (6.10)$$

Le temps t écoulé pour N paires $(2\pi, -2\pi)$ est $4N\pi/\gamma\bar{B}_1$, l'expression de la perte relative d'aimantation après N paires $(2\pi, -2\pi)$ est donc :

$$P(N) \simeq \frac{16\pi^3}{3}D\frac{G_1^2}{\gamma\bar{B}_1^3}N \quad (6.11)$$

Dans les conditions expérimentales (^3He hyperpolarisé gazeux à 1,1 K) le coefficient de diffusion vaut $D \simeq 0,17 \text{ cm}^2/\text{s}$ [105] et $\gamma\bar{B}_1/2\pi = 500 \text{ Hz}$. La perte par paire d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ étant de 0,15%, on en déduit le gradient linéaire équivalent : $G_1 = 6,31 \mu\text{T}/\text{cm}$. On peut alors estimer l'inhomogénéité de l'amplitude du champ B_1 : $\delta B_1 = G_1 a/2 = 2,52 \mu\text{T}$ avec a la taille de l'échantillon de l'ordre de 0,8 cm soit une inhomogénéité relative de l'amplitude du champ B_1 de l'ordre de $\delta B_1/\bar{B}_1 = 16,4 \%$. On constate que cette valeur est différente de la valeur estimée à partir des mesures de pertes effectuées par la séquence $(2\pi)_N$ qui étaient comprises entre 2,5 et 8% mais que l'ordre de grandeur est similaire. Par ailleurs, cette valeur est elle aussi beaucoup plus importantes que l'ordre de grandeur de l'inhomogénéité relative de 0,5% mesurée pour les bobines B_1 alimentées en courant continu (§2.2.3.3).

6.1.3 Modèle simple pour expliquer les pertes relatives d'aimantation observées lors d'une séquence $(2\pi)_N$

Dans cette partie, nous allons montrer avec un modèle simple que la loi de la variation en N des pertes relatives d'aimantation mesurées pour des séquences $(2\pi)_N$ est liée à la distribution de l'amplitude du champ B_1 sur le volume de l'échantillon.

6.1.3.1 Expression de la perte d'aimantation pour une distribution donnée

$B_{1,x}(\vec{r})$

Considérons une inhomogénéité de l'amplitude de $B_{1,x}$ sur le volume de l'échantillon en supposant négligeables les effets de la diffusion et de l'inhomogénéité du champ statique. La pulsation de précession forcée pour le champ rf local est alors dans le référentiel tournant :

$$\Omega_1(\vec{r}) = \gamma B_{1,x}(\vec{r}) \quad (6.12)$$

La norme de l'aimantation moyenne à un instant donné de l'évolution forcée pour une durée t d'application de la rf vaut

$$M(t) = \frac{M(0)}{V} \left\| \int_V e^{i\Omega_1(\vec{r})t} d^3\vec{r} \right\| \quad (6.13)$$

où V est le volume de l'échantillon On définit $f(\Omega_1)$ la fonction de densité de la pulsation Ω_1 sur le volume de l'échantillon comme suit :

$$f(\Omega_1) = \int_V \delta(\Omega_1(\vec{r}) - \Omega_1) d^3\vec{r} \quad (6.14)$$

où δ est la distribution de Dirac. L'intégrale précédente peut alors être réécrite ainsi :

$$M(t) = \frac{M(0)}{V} \left\| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega_1 t} f(\Omega_1) d\Omega_1 \right\| \quad (6.15)$$

ce qui permet de calculer la perte relative d'aimantation :

$$P(t) = \frac{M(0) - M(t)}{M(0)} \quad (6.16)$$

6.1.3.2 Modèle unidimensionnel en $1/x$

Considérons un modèle unidimensionnel pour lequel la pulsation de la précession forcée en fonction de la coordonnée vaut

$$\Omega_1(x) = \bar{\Omega}_1 + \Delta \left(\frac{x_0}{x} \right) \quad (6.17)$$

On considère un échantillon s'étendant sur un intervalle $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$ avec $0 < x_{\text{inf}} < x_{\text{sup}}$.

Dans ce cas

$$M(t) = \frac{M(0)}{x_{\text{sup}} - x_{\text{inf}}} \left\| \int_{x_{\text{inf}}}^{x_{\text{sup}}} e^{i\Omega_1(x)t} dx \right\| = \frac{M(0)}{x_{\text{sup}} - x_{\text{inf}}} \left\| \int_{x_{\text{inf}}}^{x_{\text{sup}}} e^{i\Delta \left(\frac{x_0}{x} \right) t} dx \right\| \quad (6.18)$$

En effet, la quantité $\bar{\Omega}_1$ n'est plus prise en compte dans l'expression car il s'agit d'un déphasage global qui n'a pas d'effet sur la norme.

La figure 6.2 représente la perte attendue $P(t)$ (cf éq. 6.16) en choisissant une distribution de champ B_1 le long d'un axe 1D de type (6.17) pour $x_0 = 1$ et $\delta = 10$ Hz et en calculant numériquement le signal sur un intervalle spatial 1D $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$.

On peut constater qu'il y a trois régimes : aux temps courts, la perte est quadratique et provient des contributions des fréquences les plus éloignées de la fréquence moyenne. La perte

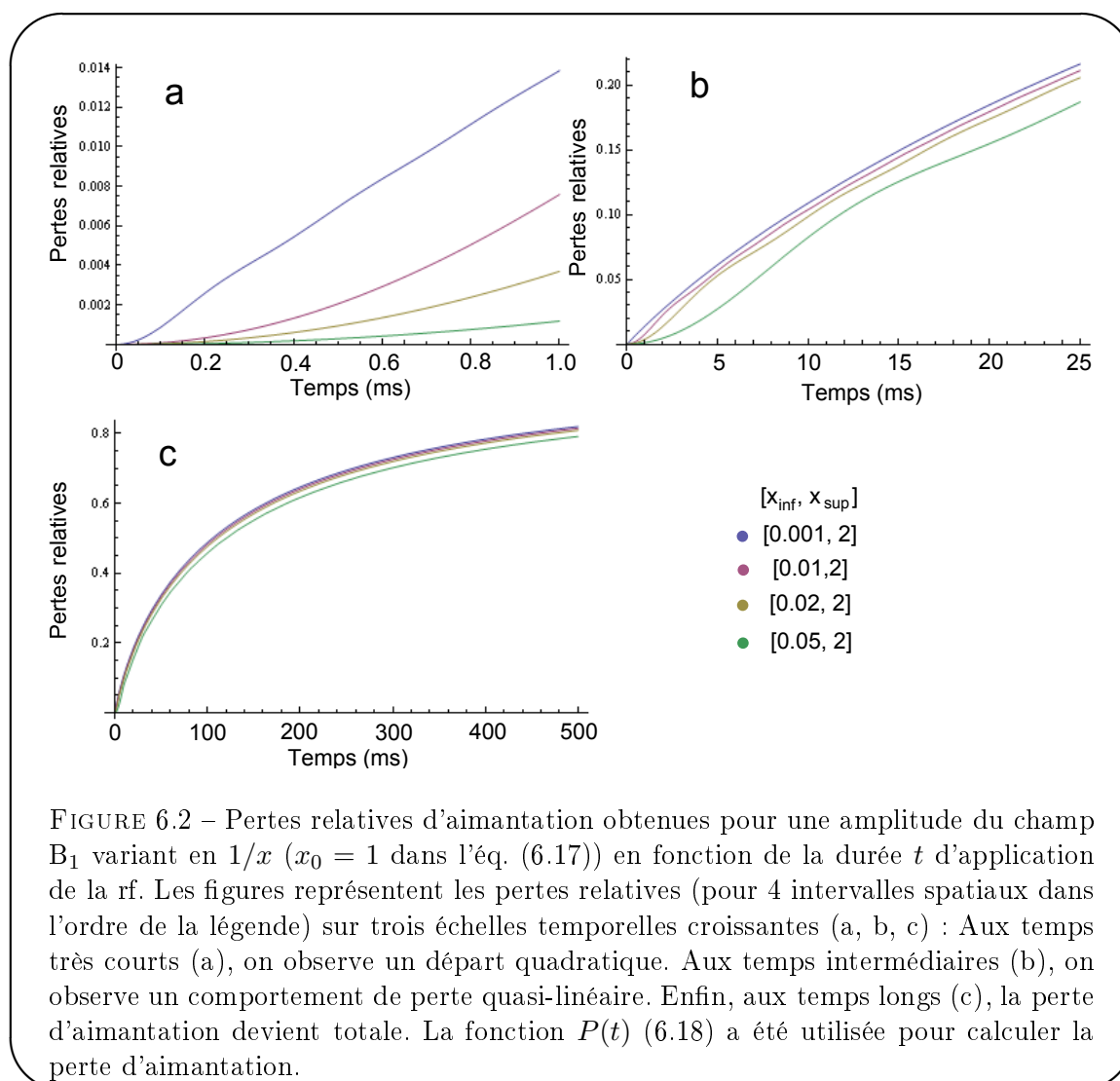


FIGURE 6.2 – Pertes relatives d’aimantation obtenues pour une amplitude du champ B_1 variant en $1/x$ ($x_0 = 1$ dans l’éq. (6.17)) en fonction de la durée t d’application de la rf. Les figures représentent les pertes relatives (pour 4 intervalles spatiaux dans l’ordre de la légende) sur trois échelles temporelles croissantes (a, b, c) : Aux temps très courts (a), on observe un départ quadratique. Aux temps intermédiaires (b), on observe un comportement de perte quasi-linéaire. Enfin, aux temps longs (c), la perte d’aimantation devient totale. La fonction $P(t)$ (6.18) a été utilisée pour calculer la perte d’aimantation.

devient ensuite linéaire en temps. Enfin aux temps longs la perte relative tend vers 1. On retrouve donc une perte variant à peu près linéairement en fonction du temps (et donc aussi en fonction du nombre de tours N) pour les pertes comprises entre 2% et 20 % avec cette distribution modèle de l’amplitude du champ B_1 .

Ce modèle unidimensionnel ne correspond pas à une situation physique réaliste mais il montre qu’il est effectivement possible d’observer une perte d’aimantation variant linéairement avec le nombre de tours sur un ordre de grandeur pour une distribution de champ B_1 particulière sur le volume de l’échantillon. Ce résultat est confirmé par le calcul par éléments finis présenté dans la section 6.1.5.3 de l’évolution de l’aimantation sous l’effet de l’inhomogénéité du champ statique induit par le fil de thermalisation.

6.1.4 Effet de la distance entre la source de l’inhomogénéité du champ B_1 et l’échantillon sur la perte d’aimantation pour les séquences de réglages $(2\pi)_N$

Interrogeons-nous à présent sur la position de la source de l’inhomogénéité du champ B_1 . Si cette source d’inhomogénéité du champ B_1 est lointaine, le champ B_1 varie lentement et

régulièrement sur le volume de l'échantillon. En première approximation, on peut considérer dans ce cas que le champ B_1 varie de manière linéaire avec les différentes coordonnées de l'espace. En reprenant l'analyse unidimensionnelle présentée à la section 6.1.3 appliquée à une variation modèle du champ B_1 du type

$$B_{1,x} = \bar{B}_1 + G_1 x \quad (6.19)$$

La fonction de densité de la pulsation Ω_1 est uniforme sur l'échantillon et vaut :

$$f(\Omega_1) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_1^{\text{sup}} - \Omega_1^{\text{inf}}} & \text{si } \Omega_1^{\text{inf}} < \Omega_1 < \Omega_1^{\text{sup}} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.20)$$

En appliquant (6.15) à la fonction de densité (6.20), on trouve que le signal temporel évolue comme un sinus cardinal de la durée de l'impulsion, et la perte d'aimantation varie quadratiquement avec le nombre de tours effectué dans les premiers instants. L'observation d'une perte linéaire en temps exclut donc une inhomogénéité du champ causée par un objet loin de l'échantillon.

6.1.5 Inhomogénéité du champ B_1 induite par le fil de thermalisation.

Nous avons pu voir au paragraphe 6.1.2.1 que l'amplitude de l'inhomogénéité mesurée du B_1 oscillant (quelques %) est plus importante que celui du champ B_1 statique (0,5%) d'un ordre de grandeur. Ce résultat nous a amené à penser que les courants rf de surface induits par le champ B_1 oscillant sur le fil de thermalisation collé à l'échantillon sont responsables de la forte inhomogénéité du champ B_1 présente dans notre expérience. Dans cette section, nous montrons que ceci est plausible et calculons la carte de la perturbation rf induite pour en déduire les pertes imputables à ce fil dont nous connaissons la géométrie et les caractéristiques.

La thermalisation de l'échantillon est réalisée par 1 tour de fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre en contact direct avec le verre de l'échantillon. On peut aisément estimer la profondeur de pénétration des courants rf induits par le champ B_1 oscillant dans le fil de thermalisation à 4,2 K.

Application numérique

La conductivité du cuivre σ à 4,2 K vaut $5 \cdot 10^{10} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [106]. Pour un champ B_1 oscillant à une fréquence $f = 74$ kHz, l'épaisseur de peau δ vaut $1/\sqrt{\pi f \mu_0 \sigma} \simeq 8 \mu\text{m}$ ($\mu_0 \simeq 4\pi 10^{-7}$ est la perméabilité magnétique du vide) soit $1/50^{\text{e}}$ du diamètre du fil de cuivre.

La profondeur de pénétration étant petite devant le diamètre d'un fil de cuivre, on considérera que le champ magnétique est entièrement rejeté en dehors du fil de thermalisation (le cuivre se comporte comme un diamagnétique parfait pour la rf).

6.1.5.1 Mise en équations du problème

L'équation régissant la distribution du champ magnétique est l'équation de Maxwell :

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (6.21)$$

puisque le champ oscillant forcé le long de l'axe \hat{x} (créé par les bobines B_1) ne pénètre pas dans le fil de thermalisation. En définissant \vec{n} la normal à la surface du fil, la condition aux limites à la surface du fil de thermalisation s'écrit :

$$\vec{B} \cdot \vec{n} = 0 \quad (6.22)$$

À longue distance du fil, on considérera que le champ magnétique \vec{B}_1 est égal au champ imposé $\vec{B}_1^0 = B_1^0 \hat{x}$ par le courant circulant dans la bobine inductrice.

6.1.5.2 Analogie avec l'écoulement d'un fluide visqueux incompressible et l'équation de la chaleur

L'analogie avec d'autres problèmes de physique bien connus permet de résoudre le système (6.21) et (6.22) ou d'établir des méthodes pour le résoudre.

On remarque par exemple que notre problème est similaire à celui du calcul de l'écoulement d'un fluide parfait incompressible circulant autour du fil de thermalisation sans y pénétrer, qui est décrit par

$$\text{div} \vec{v} = 0 \quad (6.23)$$

(le champ de vitesse \vec{v} est incompressible)
avec, à la surface de l'obstacle :

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = 0 \quad (6.24)$$

et à longue distance $\vec{v} = \vec{v}_0$ où \vec{v}_0 désigne la vitesse d'écoulement du fluide imposée. La résolution du problème fait intervenir un intermédiaire de calcul, le potentiel ϕ défini par

$$\vec{v} = \vec{\nabla} \phi \quad (6.25)$$

La condition d'incompressibilité du fluide (6.23) est alors remplacée par l'équation de Laplace pour le potentiel ϕ :

$$\Delta \phi = 0 \quad (6.26)$$

Cette équation est aussi celle qui décrit la distribution stationnaire de température dans un objet en remplaçant ϕ par la température. Dans le cas d'un problème thermique, les conditions aux limites sont

- des températures fixées et homogènes avant et après le fil,
- le gradient de température (flux de chaleur) est nul à la surface du fil considéré.

6.1.5.3 Simulation numérique par la méthode des éléments finis

Afin de calculer la carte de champ B_1 créé par l'effet des courants rf induits dans le fil de thermalisation en cuivre à basse température sous l'effet du champ exciteur à 74 kHz, nous avons utilisé le logiciel de simulation numérique **Cast3M** développé par le CEA pour la résolution de problèmes par la méthode des éléments finis¹³³. La méthode des éléments finis consiste à discrétiser spatialement un échantillon continu et à étudier numériquement pour trouver une solution approchée du problème physique considéré. Le programme **Champdip** que nous avons beaucoup utilisé durant cette thèse est un exemple de programme de résolution d'équation par une méthode simple d'éléments finis. Cependant, dans le problème du calcul du champ B_1 , certains points de la géométrie considérée jouent un rôle particulier, une discrétisation uniforme de l'espace mène à des solutions approchant mal la solution réelle. Il est donc nécessaire de faire appel à un maillage plus complexe de l'espace en prenant en compte les spécificités

133. Ce logiciel est disponible sur demande au CEA gratuitement.

attendues de la solution pour optimiser le temps de calcul et la précision du résultat (en augmentant la densité du maillage au voisinage des régions où la solution peut varier rapidement). Dans ce cas, il est plus rapide de se tourner vers un code numérique existant comme Cast3M que d'écrire soi-même un code d'éléments finis.

La modélisation choisie consiste à considérer un fil en forme de tore parfait pour représenter la thermalisation (visible sur la photographie de la figure 2.10). Deux paramètres géométriques sont donc nécessaires à la description du problème : le diamètre de l'anneau (D) et le celui du fil ($2R$, où R est le rayon du fil). Par ailleurs, on souhaite calculer la carte de champ sur l'ensemble de notre échantillon, c'est à dire au moins sur une sphère de diamètre égal au diamètre du pied de la cellule. Pour calculer correctement la distribution du champ B_1 autour du fil de thermalisation, le diamètre du volume sur lequel le champ est calculé doit être supérieur au diamètre du tore formé par le fil de thermalisation (nous avons choisi un volume dont le diamètre est deux fois celui du diamètre de tore).

La résolution de l'équation de la chaleur statique est intégrée dans le logiciel Cast3M, nous avons donc utilisé cette fonctionnalité en se servant de l'équivalence entre le problème thermique et le problème magnétique pour calculer le champ magnétique dans notre échantillon (§6.1.5.2).

Les codes d'éléments finis supportent mal les maillages dont les éléments sont trop asymétriques. Par ailleurs, pour que la résolution soit correcte les éléments définis ne doivent pas être dégénérés (un élément fini dont une arête est de longueur nulle est un élément dégénéré). Ainsi, les éléments de l'axe central doivent être traités différemment (car l'axe de rotation coïncide avec une des arêtes de ces éléments). Les éléments constituant le maillage sont des polyèdres irréguliers à 5 ou 6 faces (5 pour les éléments dont une arête est sur l'axe central, 6 pour les autres).

Le champ ϕ est symétrique par réflexion sur le plan xOz , on peut donc calculer le champ sur un des demi-espaces et déduire la solution complète par réflexion. En procédant ainsi, il faut définir la condition au bord sur le plan de réflexion : on impose simplement que le gradient de champ orthogonal à la normale de ce plan est nul (la direction du champ B_1 est contenue dans le plan xOz pour tout point appartenant à ce plan.) Sur le plan de symétrie xOz on a

$$\vec{\nabla}\phi \cdot \hat{y} = 0 \quad (6.27)$$

Le plan xOy est aussi un plan de symétrie, on peut donc procéder de la même manière. Sur le plan de symétrie xOy on a

$$\vec{\nabla}\phi \cdot \hat{z} = 0 \quad (6.28)$$

Enfin le plan yOz est un plan d'antisymétrie, on peut donc calculer le champ dans un demi-espace et déduire le champ total par antisymétrie. L'antisymétrie impose la condition aux limites suivante sur le plan yOz :

$$\vec{\nabla}\phi - (\vec{\nabla}\phi \cdot \hat{z})\hat{z} = 0 \quad (6.29)$$

Ces considérations de symétrie permettent donc de réduire le volume de calcul par un facteur 8. Le volume considéré pour la simulation est l'enveloppe convexe d'un tore¹³⁴ contenant le volume expérimental et le tore formé par le fil de thermalisation, le volume de calcul représente un huitième de ce volume.

Le maillage est réalisé par rotation d'une structure génératrice autour de l'axe vertical sur un quart de tour. La figure 6.3 représente un patron typique de la structure génératrice.

134. Ce qui correspond au volume d'un babybel.

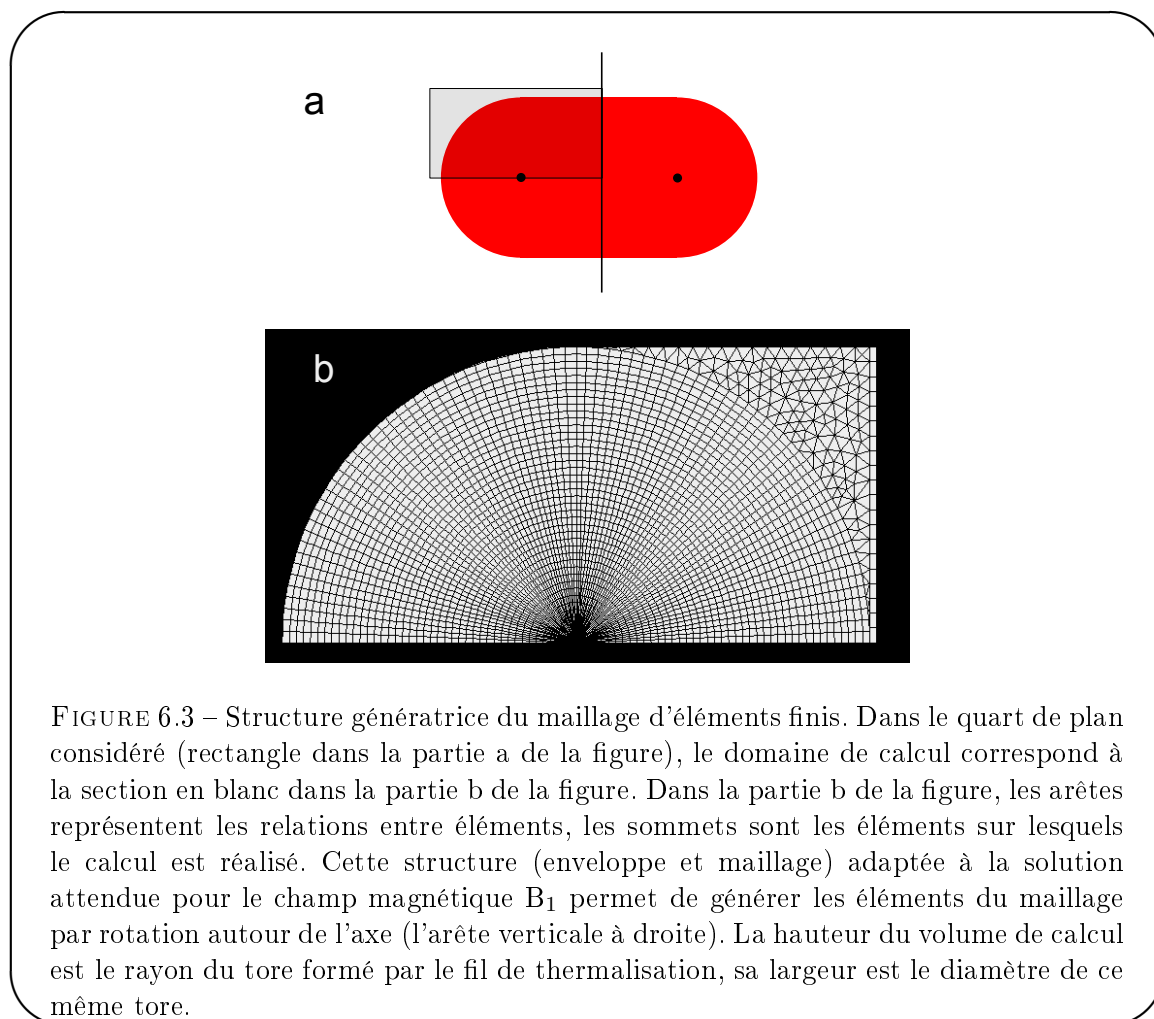


FIGURE 6.3 – Structure génératrice du maillage d'éléments finis. Dans le quart de plan considéré (rectangle dans la partie a de la figure), le domaine de calcul correspond à la section en blanc dans la partie b de la figure. Dans la partie b de la figure, les arêtes représentent les relations entre éléments, les sommets sont les éléments sur lesquels le calcul est réalisé. Cette structure (enveloppe et maillage) adaptée à la solution attendue pour le champ magnétique B_1 permet de générer les éléments du maillage par rotation autour de l'axe (l'arête verticale à droite). La hauteur du volume de calcul est le rayon du tore formé par le fil de thermalisation, sa largeur est le diamètre de ce même tore.

La figure 6.4 représente l'amplitude du champ B_1 selon les plans de coupes xOy , xOz , yOz , obtenue pour un anneau de thermalisation de 5 mm de rayon, et un fil de rayon 0,2 mm.

Le champ est bien inhomogène au voisinage du fil qu'il est contraint à contourner. De plus on peut voir que la perturbation est très importante lorsque le fil est en travers du champ excitateur appliqué et beaucoup plus faible lorsque le fil longe les lignes de ce champ. La forme en anneau produit une petite perturbation supplémentaire par rapport au fil infini qui correspond à la possibilité pour le champ de contourner le fil latéralement. Cette perturbation est d'autant plus faible que le rapport du diamètre du fil sur le diamètre de la spire est faible. Dans le cas limite où $D \gg 2R$ on retrouve le résultat du fil infini rectiligne.

Les composantes du champ rf excitateur sont donc principalement selon \hat{x} et \hat{z} . Or la composante longitudinale du champ rf n'a aucune influence sur l'évolution de l'aimantation transversale, par conséquent nous ne sommes intéressés que par la dispersion de l'amplitude B_{1x} du champ qui détermine la vitesse de précession forcée instantanée de l'aimantation.

La simulation fournit la valeur du champ ϕ sur le maillage. Nous souhaitons calculer à partir de cette quantité la distribution de l'intensité du champ sur le volume de l'échantillon sphérique qui nous intéresse. Dans un premier temps, Cast3M est programmé pour calculer sur chaque nœud du maillage le gradient du champ ϕ ce qui donne le champ magnétique B_1 (définition (6.31)). Puis la liste des polyèdres délimités par le maillage ainsi que leurs positions et la

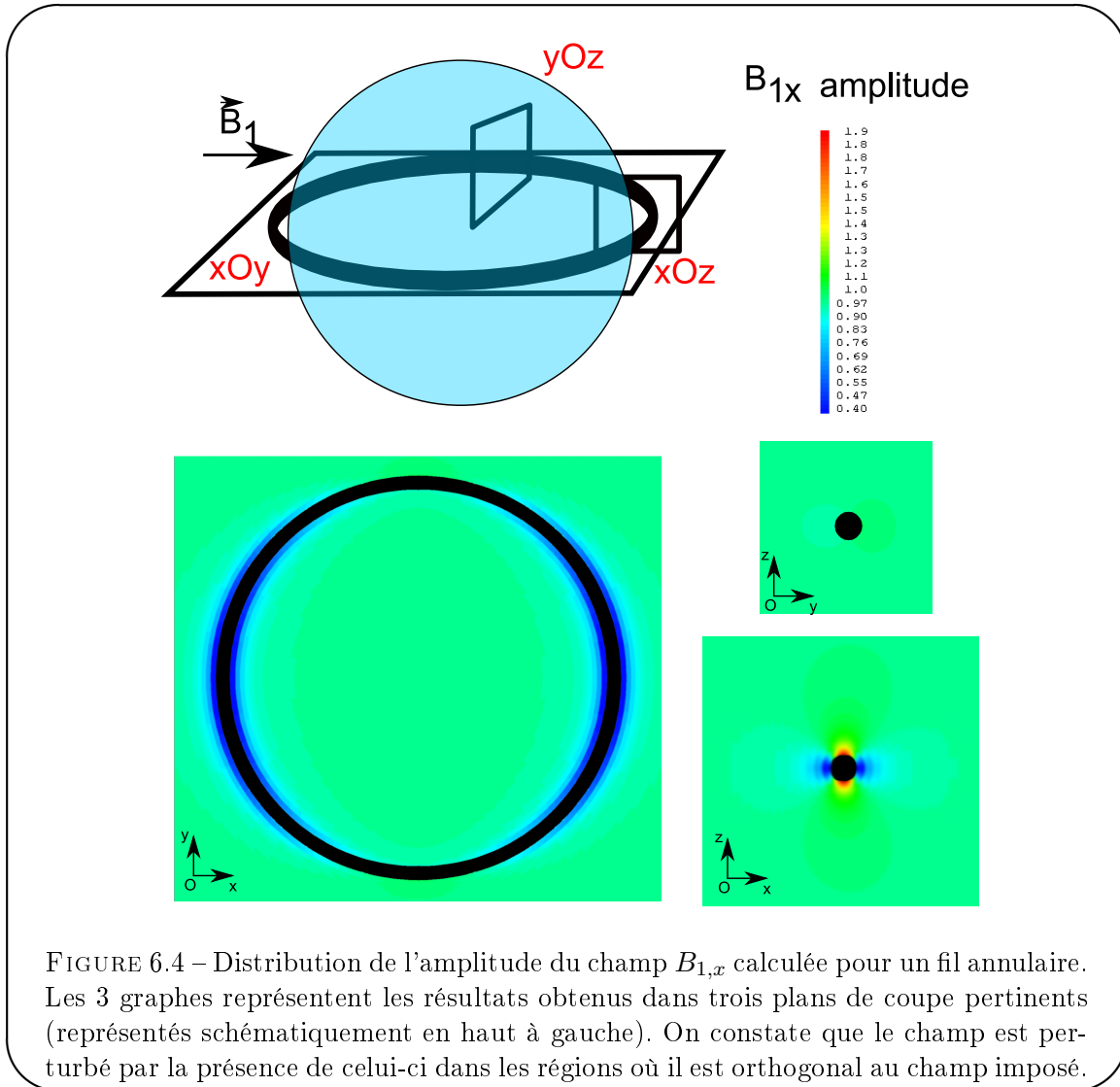


FIGURE 6.4 – Distribution de l'amplitude du champ $B_{1,x}$ calculée pour un fil annulaire. Les 3 graphes représentent les résultats obtenus dans trois plans de coupe pertinents (représentés schématiquement en haut à gauche). On constate que le champ est perturbé par la présence de celui-ci dans les régions où il est orthogonal au champ imposé.

valeur des gradients de champ à leurs sommets est enregistrée dans un fichier de données. Nous employons ensuite une application C (programmée à cette fin) qui utilise ce fichier de données et détermine pour chaque polyèdre s'il faut le considérer comme appartenant à l'échantillon ou non. Si le polyèdre n'appartient pas à l'échantillon il n'est pas pris en compte. Si le polyèdre appartient à l'échantillon, le champ $\bar{B}_{1x,i}$ moyen et l'écart type de ce champ $\sigma_{B_{1x,i}}$ sont calculés sur le volume de ce polyèdre, ainsi que le volume de ce polyèdre ; Ces résultats sont ensuite stockés en mémoire. Une fois l'ensemble des polyèdres analysés, le programme construit la densité de probabilité d'observer un champ d'intensité B_1 donné dans l'échantillon en utilisant l'ensemble des valeurs $\bar{B}_{1x,i}$ obtenues et les écarts-type associés $\sigma_{B_{1x,i}}$ d'après la formule suivante :

$$\rho(B_{1x}) \propto \sum_i V_i \bar{B}_{1x,i} e^{-\left(\frac{B_{1x} - \bar{B}_{1x,i}}{\alpha \sigma_{B_{1x,i}}}\right)^2} \quad (6.30)$$

où α est un facteur d'échelle que l'on peut modifier.

L'utilisation d'une convolution par une distribution gaussienne pondérée permet de reconsti-

tuer une distribution continue à partir d'une distribution discrète de données. Bien évidemment, le résultat obtenu est un résultat approché, mais nous avons pu vérifier qu'il n'est pas sensible à une variation de l'influence de l'écart-type via le facteur α (la distribution la plus pertinente, au sens où la dispersion du champ pour chaque polyèdre est la largeur de la gaussienne correspondante dans le produit de convolution, est obtenue pour $\alpha \simeq 1$).

La figure 6.5 représente la densité calculée en utilisant la méthode que nous venons de décrire du champ B_{1x} sur le volume de l'échantillon pour la distribution spatiale de champ obtenue par le calcul par éléments finis.

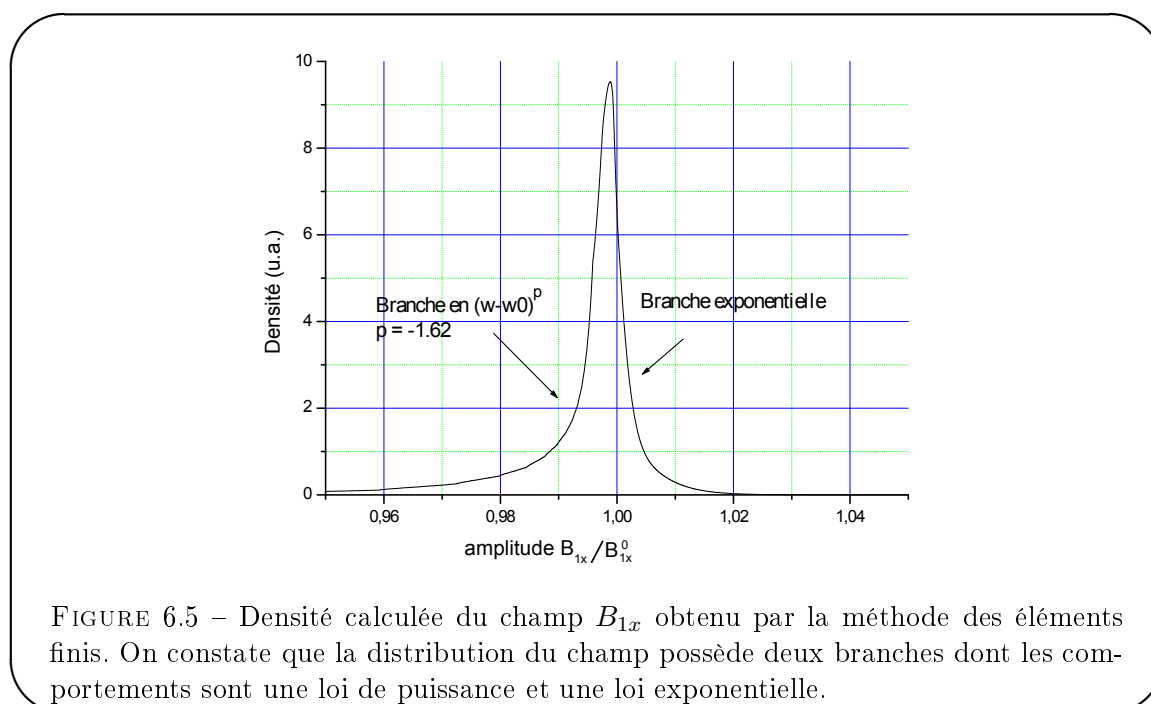


FIGURE 6.5 – Densité calculée du champ B_{1x} obtenu par la méthode des éléments finis. On constate que la distribution du champ possède deux branches dont les comportements sont une loi de puissance et une loi exponentielle.

La perte représentée sur la figure 6.6 est ensuite calculée en utilisant les relations (6.15) et (6.16) à partir de la distribution du champ B_{1x} représenté sur la figure 6.5 et confirme que la perte attendue est approximativement linéaire dans les premiers instants (pour les pertes relatives entre 0 et jusqu'à environ 30%).

La perte obtenue pour cette géométrie simplifiée est de l'ordre de 11%/tour, c'est à dire cinq fois plus importante que la perte mesurée expérimentalement (cf 6.1.2.1). Cette différence quantitative peut être due au fait que l'échantillon remplit un espace en forme de calotte sphérique lorsque le liquide ne remplit pas toute la cellule sphérique dans l'expérience¹³⁵. Il est aussi possible que les valeurs des paramètres géométriques d'entrée du programme (le rayon du fil R , le diamètre de l'anneau D , le rayon de l'échantillon sphérique) diffèrent des valeurs expérimentales. La perte relative par tour engendrée par l'inhomogénéité du champ rf créée par le fil de thermalisation est indépendant de l'intensité de la rf car l'inhomogénéité de champ rf est proportionnel au champ rf appliqué.

135. Nous ne l'avons pas fait, mais il est possible de calculer la distribution du champ B_1 sur un volume plus proche du volume de liquide expérimental.

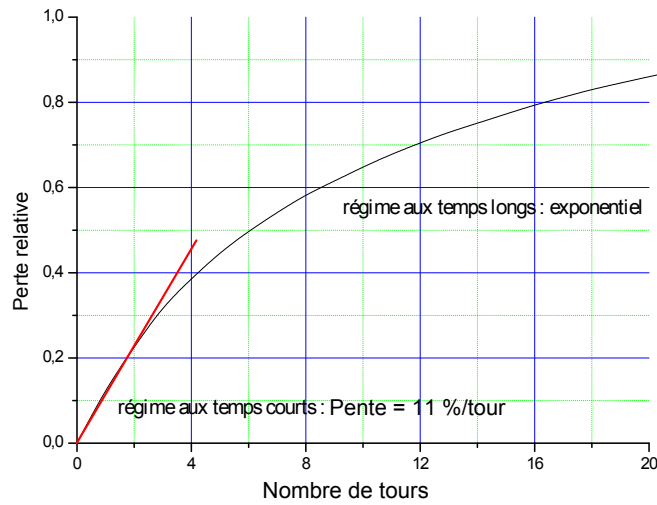


FIGURE 6.6 – Perte d'aimantation induite par la distribution de champ B_{1x} calculée par la méthode des éléments finis en fonction du nombre de tours pour un champ appliqué B_{1x}^0 tel qu'un basculement d'angle 2π est réalisé en 2 ms. On constate que la perte est quasi-linéaire dans les premiers instants dans le cas du modèle de perturbation du champ B_1 par l'effet des courants rf induits par le champ B_1 oscillant dans le fil de thermalisation.

6.1.5.4 Interprétation des observations expérimentales selon l'hypothèse faite pour le défaut d'homogénéité du champ B_1

Revenons à présent sur les différentes observations expérimentales mentionnées au début de ce chapitre à la lumière d'une perte calculée pour une perturbation du champ B_1 due aux courants rf induits par le champ B_1 dans le fil de thermalisation.

Mesures de l'homogénéité du champ B_1

L'effet des courants rf induits par le champ B_1 oscillant dans le fil de thermalisation explique évidemment que l'inhomogénéité du champ B_1 mesurée par pertes des $(2\pi)_N$ sur un échantillon hémisphérique à la fréquence de travail (74 kHz) soit plus importante que celle mesurée en statique due aux seules imperfections de la bobine B_1 . Le calcul par la méthode des éléments finis en fournit un bon ordre de grandeur. (§6.1.5)

Sandwiches magiques

Le défaut des échos des sandwichs magiques peut être expliqué par l'effet de la perturbation introduite par l'inhomogénéité du champ B_1 . En effet, si le champ B_1 est inhomogène, alors une impulsion $\pi/2$ ne réalise pas une rotation $\pi/2$ parfaite en tout point de l'échantillon et ce indépendamment de la durée de l'impulsion et de l'intensité de l'interaction dipolaire. Le défaut introduit par cette rotation inhomogène perturbe la remontée temporelle, comme nous l'avons montré par simulation numérique dans la section 5.4.2.

Pertes inhabituelles lors du réglage des impulsions B_1

Nous avons montré que les pertes linéaires dans le nombre de tours observées pour la séquence de réglage $(2\pi)_N$ proviennent de la distribution inhabituelle de l'amplitude du champ rf sur le volume de l'échantillon. Ces pertes sont bien reproduites par un calcul de la perte sur une géométrie simplifiée par la méthode des éléments finis (§6.1.5) ; la perte obtenue par ce calcul étant linéaire et du même ordre de grandeur que les pertes observées expérimentalement (à un

facteur 5 près). Cependant, une série d'expériences similaires à celles présentées dans (6.1.2.1) pour différentes quantités de liquide condensé (1/3, 1/2, 2/3 de l'intégralité du volume de la cellule) ont donné une perte linéaire indépendante (à 15% près) du niveau du liquide dans le volume sphérique de la cellule. Or on s'attend à ce que la perte soit plus faible quand le volume de l'échantillon est éloigné du fil de thermalisation, ce qui est le cas lorsque la cellule est remplie au tiers. Nous restons donc prudents et nous nous abstenons d'affirmer que l'inhomogénéité du champ B_1 créée par les courants induits dans le fil de thermalisation expliquent la totalité des caractéristiques des pertes $(2\pi)_N$ observées.

Les pertes linéaires en N observées lors des séquences de réglage $(2\pi, -2\pi)_N$ peuvent être expliquées par l'effet croisé de la diffusion et de l'inhomogénéité moyenne créée par l'inhomogénéité du champ B_1 . (voir §6.1.2.3)

Décroissance de l'aimantation stabilisée par un sandwich magique répété

Au chapitre 4, nous avons pu observer une lente décroissance de l'aimantation stabilisée par le sandwich magique répété. Les expériences complémentaires présentées dans le chapitre 4 montrent que le taux de perte du signal est indépendant à la fois de la période du sandwich magique utilisé et de l'intensité de la rf. En revanche, il varie avec la fraction $x_{3,l}$ d' ^3He dans l' ^4He et donc avec le coefficient de diffusion de spin. Pendant la séquence de sandwich magique répété, les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ occupent les 2/3 du temps de l'évolution. Or nous avons vu (voir §6.1.2.3) dans l' ^3He gazeux hyperpolarisé que les paires d'impulsions $(2\pi, -2\pi)$ produisent une perte d'aimantation et que cette perte est due à la perte par diffusion attendue dans l'écho de gradient effectif du champ B_1 . Les pertes de signal subies pendant le sandwich magique répété pourraient donc être le fait de la diffusion pendant la série des impulsions $(2\pi, -2\pi)$ répétées avec un champ B_1 inhomogène.

Dans cette hypothèse, nous allons utiliser les mesures réalisées au §6.1.2.3 sur les pertes relatives d'aimantation lorsqu'une séquence $(2\pi, -2\pi)_N$ est appliquée pour évaluer le taux de décroissance attendu pour le RMS. Dans l' ^3He gazeux à 1,15 K, nous avons vu que la perte relative par paire $(2\pi, -2\pi)$ était de 0,15 % pour un coefficient de diffusion de spin de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Avec ce mécanisme de dissipation de l'aimantation le taux de perte est proportionnel au coefficient de diffusion de spin. Considérons un échantillon d' ^3He - ^4He à 1,15 K semblable à celui utilisé dans l'expérience de la figure 4.13 dont la fraction molaire d' ^3He est $x_{3,l} \simeq 4,1 \%$, le coefficient de diffusion de spin pour cette solution est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. On en déduit dans ce cas que le taux de perte relative d'aimantation pendant le sandwich magique est de 17,6 ppm/paire. Une paire d'impulsion $(2\pi, -2\pi)$ durant approximativement 4 ms, on en déduit une perte relative de 4,41 %/s. Pendant le RMS, les paires sont appliquées pendant les 2/3 du temps, si le mécanisme dissipatif est dû à la diffusion des structures d'aimantation créées par l'inhomogénéité du champ B_1 appliqué, la perte relative de signal pour le RMS doit être 2/3 de la perte de signal obtenue pour une $(2\pi, -2\pi)_N$. On en déduit donc que le taux d'amortissement du signal pendant le RMS doit être de 2,94 %/s ce qui correspond à un temps de vie du signal de 34 s. Cette valeur est remarquablement en accord avec le temps de vie du signal de 40 s observé pour la stabilisation dynamique du RMS sur la figure 4.13.

Par ailleurs, ce modèle permet de retrouver la dépendance observée du temps caractéristique de décroissance avec le coefficient de diffusion et l'indépendance entre l'intensité de la rf et le temps d'atténuation caractéristique (cf §4.3.4) (Le temps caractéristique de décroissance ne dépend que du coefficient de diffusion et de l'inhomogénéité relative du champ B_1).

6.1.5.5 Carte de champ B_1 utilisée dans les simulations

Dans les simulations numériques, l'échantillon simulé n'est pas sphérique mais cubique pour faciliter le calcul de la diffusion. En conséquence, on utilise une perturbation modèle du champ

B_1 correspondant à celle induite par deux fils infinis tangents à l'échantillon et parallèles à l'axe \hat{y} .

Nous allons établir le résultat analytique connu le plus proche de notre situation expérimentale à savoir la carte de champ autour d'un fil rectiligne infini (il s'agit d'un exemple classique d'hydrodynamique [107]). On peut en effet définir un potentiel ϕ tel que

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\phi \quad (6.31)$$

En prenant comme origine le centre du fil qui est parallèle à \hat{y} , et en introduisant le rayon du fil R , la distance r du point considéré au centre du fil en coordonnées polaires et l'angle θ entre l'axe \hat{x} et la direction définie par l'axe reliant l'origine au point considéré, la solution du problème est :

$$\phi(r, \theta) = B_1^0 \left(r + \frac{R^2}{r} \right) \cos \theta \quad (6.32)$$

On en déduit l'amplitude du champ $B_{1,x}$:

$$B_{1,x}^{\pi/2}(\vec{r}) = \frac{\partial \phi}{\partial x} = B_1^0 \left(1 + R^2 \frac{z^2 - x^2}{(x^2 + z^2)^2} \right) \quad (6.33)$$

Il est aussi possible de calculer le champ autour d'un fil dont la direction n'est pas perpendiculaire au champ B_1 en utilisant la linéarité de l'équation de Laplace. En effet, si le fil est dans le sens du champ (c'est à dire parallèle à \hat{x}) la paroi du fil est orthogonale au champ en tout point, le fil ne perturbe donc pas le champ $B_{1,x}$.

On en déduit par linéarité que pour un fil faisant un angle ψ avec l'axe \hat{x} du champ forcé par la bobine B_1 , l'amplitude du champ $B_{1,x}$ vaut

$$B_{1,x}^\psi(\vec{r}) = B_{1,x}^{\pi/2}(\vec{r}) \sin \psi. \quad (6.34)$$

Lorsque le fil de thermalisation suit les lignes du champ B_1 forcé, il n'a pas d'effet sur le champ B_1 ressenti par l'échantillon. Nous verrons dans la partie qui suit que cette propriété peut être utilisée pour réduire l'inhomogénéité de champ B_1 induite par le fil de thermalisation.

Le champ considéré pour les simulations numériques d'échantillons cubiques est calculé à partir de celui qui est créé par un champ autour d'un fil infini donné par l'équation (6.33), et vaut :

$$B_{1,x}(\vec{r}) = B_1^0 \left(1 + R^2 \frac{z^2 - x_1^2}{2r_1^4} + R^2 \frac{z^2 - x_2^2}{2r_2^4} \right) \quad (6.35)$$

où B_1^0 est ici encore l'amplitude du champ B_1 appliqué, R est le rayon du fil de thermalisation, x_1 et r_1 (resp. 2) sont la coordonnée x et la distance r entre le point où le champ est calculé et le centre du fil 1 (resp. 2). Cette carte de champ de l'amplitude de B_1 est utilisée au chapitre 5 pour étudier l'effet d'une inhomogénéité de champ B_1 sur l'écho de sandwich magique.

6.2 Solutions pour réduire l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1

Concentrons-nous à présent sur les solutions possibles pour réduire l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 . Nous avons envisagé deux solutions, décrites ci-après :

- La modification de la thermalisation qui, au voisinage de l'échantillon, perturbe le champ B_1 oscillant appliqué. En déplaçant ou en supprimant cette thermalisation on s'attend à une amélioration immédiate de l'homogénéité du champ B_1 sur le volume de l'échantillon.

- L'utilisation de séquences composites robustes par rapport à une inhomogénéité du champ B_1 .

6.2.1 Modification de la thermalisation pour réduire l'inhomogénéité du champ B_1

6.2.1.1 Décalage de la thermalisation au dessus de l'échantillon

Une solution simple pour s'affranchir de l'effet des courants rf induits dans la thermalisation consiste à éloigner la thermalisation de l'échantillon. La figure 6.7 représente schématiquement une option possible pour la mise en application de cette idée (configuration b). Cette solution souffre d'un défaut majeur cependant : il se peut que la répartition de température dans la cellule soit perturbée par ce changement de configuration et insuffisamment efficace pour permettre une liquéfaction de l' ^4He dans l'échantillon propice au POEM¹³⁶.

Nous n'avons pas mis en œuvre cette solution simple car elle nécessite le démontage de l'insert du cryostat et il existe un risque de casser la double cellule au cours de la manœuvre. Disposant d'une unique double cellule de rechange prête à l'emploi mais dont on ne peut garantir la qualité pour la préservation de l'aimantation accumulée, nous avons décidé de ne pas prendre ce risque.

6.2.1.2 Utilisation d'un ancrage thermique suivant les lignes de champ B_1

Afin de garder un pouvoir de réfrigération important, il est souhaitable de garder une thermalisation directement en contact avec l'échantillon. Il est par ailleurs souhaitable d'utiliser le cuivre pour le contact thermique entre le pot à 1 K et l'échantillon car il s'agit d'un conducteur thermique à basse température et qu'il est facilement déformable (on peut donc ajuster sa forme pour être au contact du pyrex). Il existe d'autres matériaux bon conducteurs thermiques à basse température (comme le saphir) mais, à ma connaissance il ne sont pas maléables ce qui complique la mise en œuvre du contact thermique. Sachant que la perturbation du champ B_1 est introduite par l'effet des courants induits dans le fil de thermalisation, on peut utiliser notre compréhension de cet effet pour la minimiser. En particulier, si le fil de thermalisation suit les lignes du champ B_1 appliqué, il ne le perturbe pas. La figure 6.7 représente schématiquement une implémentation possible de cette solution (configuration c).

Il est aussi possible de recourir à un échangeur de chaleur non métallique tel qu'un "heatpipe". Une implémentation réaliste pourrait être réalisé en entourant la cellule d'un petit tube en verre connecté au pot à 1 K par un contact metal-verre en dehors de la zone où l'homogénéité du champ est cruciale. En remplissant ce tube d'une quantité suffisante d' ^4He puis en le fermant, on fait alors jouer à cet hélium piégé le rôle de fluide caloporteur.

6.2.2 Utilisation d'impulsions robustes vis-à-vis de l'inhomogénéité de B_1

6.2.2.1 Les séquences proposées dans la littérature

Dans notre expérience, nous souhaitons contrôler l'aimantation aussi précisément que possible, en dépit de l'amplitude et de l'orientation du champ B_1 (et dans une moindre mesure du champ statique B_0) qui varient de manière non simplement mesurable sur le volume de l'échantillon.

136. pour une discussion de l'influence de la position du fil de thermalisation sur l'efficacité de la thermalisation, voir 2.1.4.5

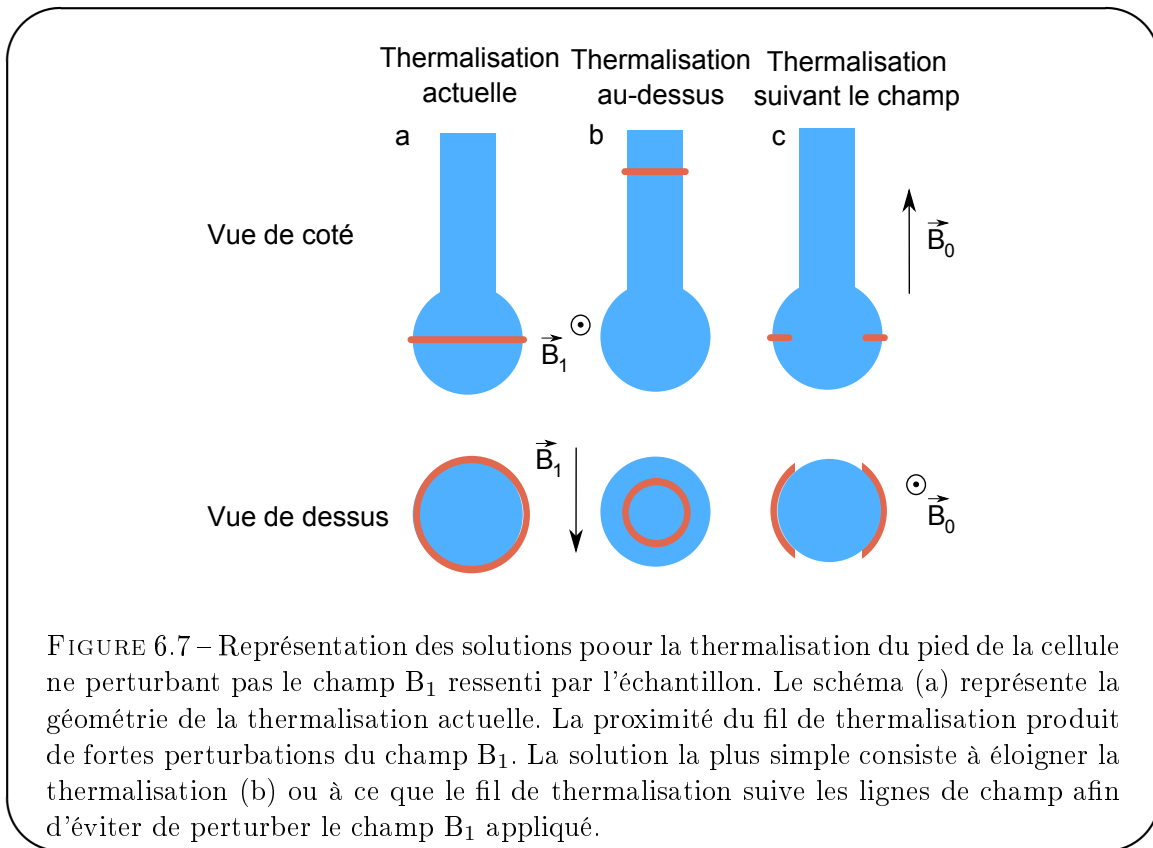


FIGURE 6.7 – Représentation des solutions pour la thermalisation du pied de la cellule ne perturbant pas le champ B_1 ressenti par l'échantillon. Le schéma (a) représente la géométrie de la thermalisation actuelle. La proximité du fil de thermalisation produit de fortes perturbations du champ B_1 . La solution la plus simple consiste à éloigner la thermalisation (b) ou à ce que le fil de thermalisation suive les lignes de champ afin d'éviter de perturber le champ B_1 appliqué.

Remarque

A l'exception des impulsions π , il ne semble pas possible de corriger les problèmes liés à la dispersion de l'orientation du champ B_1 . En effet, le repère dans lequel évolue l'aimantation locale est entièrement déterminé par la direction du champ statique et celle du champ B_1 . Si la direction du champ B_1 varie spatialement, les repères d'évolution locale ne se superposent pas. Si on prend dans ce cas l'exemple d'une impulsion $\pi/2$, pour laquelle l'aimantation selon l'axe du champ statique est intégralement amenée dans le plan transverse et orientée le long de l'axe orthogonal à l'axe du champ B_1 , l'aimantation initialement homogène devient inhomogène. Remarquons ici que l'amplitude B_1 et la direction \hat{b}_1 du champ magnétique \vec{B}_1 sont liés par l'équation de Maxwell $\text{div} \vec{B}_1 = 0$, ce qui donne explicitement $\vec{\nabla} B_1 \cdot \hat{b}_1 + B_1 \text{div} \hat{b}_1 = 0$. Ainsi, si l'amplitude B_1 du champ varie spatialement, sa direction \hat{b}_1 varie aussi. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de référence apportant une solution à cet intéressant problème. (Je pense d'ailleurs qu'il n'en existe pas.)

La solution habituellement adoptée pour résoudre le problème de l'inhomogénéité de l'amplitude du champ rf consiste à utiliser des impulsions adiabatiques [108]. Différentes versions ont été proposées, et les deux séquences les plus intéressantes sont à mon avis les suivantes :

- BIR-1 (B_1 insensitive rotation) permet de contrôler le basculement d'une aimantation initialement longitudinale [109] ; en revanche la rotation subie par une composante transversale initiale de l'aimantation n'est pas contrôlée durant cette séquence.

– BIR-4 permet de contrôler le basculement de n'importe quelle aimantation initiale [110]. Ces séquences sont robustes contre un décalage de la fréquence de Larmor et sont donc largement utilisées par les communautés de RMN et d'IRM (en particulier pour l'imagerie avec des antennes locales pour lesquelles le champ B_1 est très inhomogène).

Cependant, ces impulsions adiabatiques ne peuvent pas fonctionner si les conditions d'adiabaticité ne sont pas respectées. La condition stipule que le produit de la durée de l'impulsion par la pulsation de la précession forcée pendant celle-ci doit être grande devant un ¹³⁷, c'est pour cela que les impulsions adiabatiques sont bien plus longues que les impulsions composites et par conséquent déposent une quantité de chaleur beaucoup plus grande dans l'échantillon que les impulsions dures. Ceci est problématique dans les expériences à basse température ou lorsque les impulsions sont supposées être courtes par rapport au temps d'évolution libre (pour le sandwich magique par exemple).

Nous avons réalisé quelques essais expérimentaux des séquences BIR-1 et BIR-4 sur des échantillons d'³He gazeux hyperpolarisé à 4 K et n'avons pas obtenu le basculement attendu : l'amplitude du signal après l'application d'une séquence BIR était incompatible avec l'angle de basculement programmé (Pour un basculement d'angle π , l'amplitude du signal mesuré après la séquence correspondait à une erreur sur l'angle de basculement de l'ordre de 50°). La cause de cet échec n'est pas encore identifiée.

Nous avons renoncé à utiliser les séquences BIR et nous avons décidé de rechercher des impulsions composites avec les mêmes caractéristiques globales que les séquences BIR-4.

6.2.2.2 Algorithme de recherche systématique de séquences simples

Remarque

Les séquences composites robustes par rapport à une inhomogénéité du champ B_1 sont également robustes par rapport à un mauvais réglage de l'amplitude du champ B_1 pour un champ B_1 homogène.

Nous avons écrit un programme en C (décrit dans l'annexe H) pour rechercher automatiquement de nouvelles séquences possédant ces propriétés particulières. Dans un premier temps, pour que le temps de recherche soit court, nous nous sommes contentés d'étudier uniquement les impulsions composites composées d'impulsions $\pi/2$ (entre 1 et 20 impulsions) et avec des phases x, y, -x ou -y.

Dans l'annexe H, nous montrons en utilisant un argument de parité que les impulsions composites ainsi formées et robustes vis-à-vis de l'inhomogénéité du champ B_1 pour toutes les composantes de l'aimantation, réalisant une rotation globale d'angle quelconque, n'existent que pour un angle de rotation multiple de π .

Le principe du programme consiste à énumérer les différentes séquences possibles (commençant par $\pi/2_y$ pour éviter les redondances) et à tester chacune de ces séquences vis-à-vis de l'aimantation selon z et de sa robustesse vis-à-vis d'une inhomogénéité de B_1 . Pour les séquences considérées il est très simple de calculer la perturbation due à un mauvais réglage de B_1 en remplaçant l'évaluation de la matrice de perturbation par un problème d'arithmétique (cf. annexe H).

Sur un PC standard (Core2Duo), le programme peut tester chaque séquence comportant entre 1 et 20 impulsions $\pi/2$ en 20 minutes (ce qui correspond à 275 milliards de séquences testées).

¹³⁷. L'ordre de grandeur de l'erreur relative sur l'angle de basculement total θ réalisé par la séquence adiabatique est $\frac{\theta}{\Omega_1 \tau}$ où Ω_1 est la pulsation de la précession forcée sous l'effet du champ B_1 oscillant et τ est la durée de l'impulsion [108].

Nous avons ainsi trouvé une impulsion π composite robuste contre les défauts de B_1 pour toutes les composantes de l'aimantation, dont voici quatre équivalents :

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x} \\ & \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x}, -\frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x} \\ & \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}, -\frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x} \\ & \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x} \end{aligned}$$

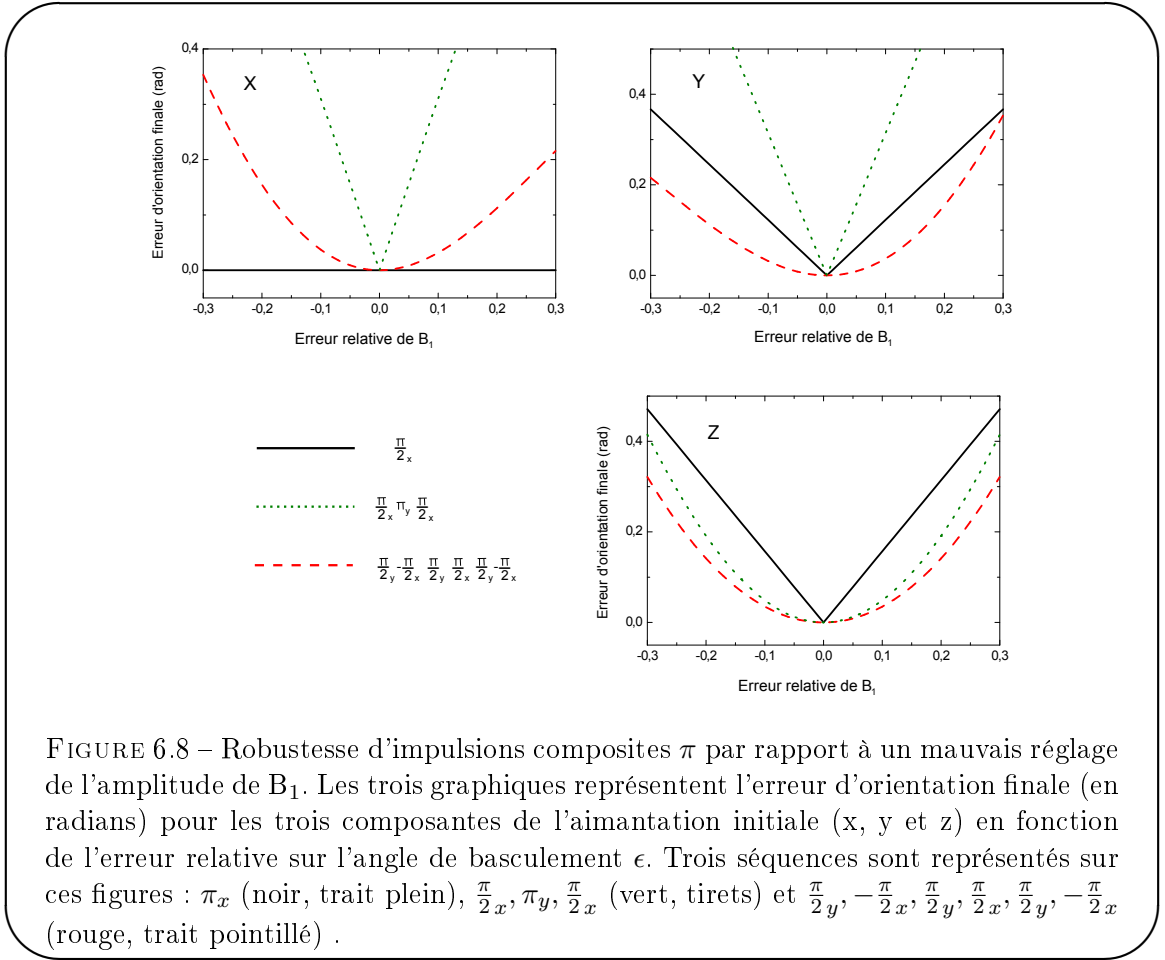
Remarque

La séquence $\frac{\pi}{2_x}, \pi_y, \frac{\pi}{2_x}$ utilisée dans la séquence $(2\pi)_N$ robuste (6.8) [104] permet de compenser l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 uniquement sur le basculement de l'aimantation initialement longitudinale. Elle n'est donc pas comparable à ces séquences qui permettent le contrôle du basculement de toutes les composantes de l'aimantation malgré l'inhomogénéité du champ B_1 .

Les performances des impulsions composites robustes par rapport à un mauvais réglage de l'amplitude du champ B_1 ont été estimées à l'aide d'un programme en [Scilab](#). Le principe du programme consiste à calculer la matrice de passage classique entre l'aimantation initiale et finale pour l'impulsion composite considérée, en fonction de l'erreur relative ϵ du champ B_1 . L'amplitude du champ B_1 utilisé est $B_1 = B_1^0(1 + \epsilon)$ où B_1^0 est l'amplitude nominale ajustée du champ B_1 . Dans le calcul de la matrice, l'amplitude du champ B_1 intervient via l'angle de basculement réalisé par chaque impulsion. Pour déterminer la performance de l'impulsions pour une erreur ϵ déterminée, la matrice de passage (\mathbf{R}) est calculée avec l'erreur de basculement ϵ et sans l'erreur de basculement (\mathbf{R}^0) pour déterminer la rotation globale de référence. L'écart entre \mathbf{R} et \mathbf{R}^0 est l'erreur sur l'orientation finale due à l'erreur de basculement ϵ . La comparaison de matrices n'étant pas aisée, nous représentons les quantités $\arccos(\mathbf{R}\hat{x} \cdot \mathbf{R}^0\hat{x})$, $\arccos(\mathbf{R}\hat{y} \cdot \mathbf{R}^0\hat{y})$ et $\arccos(\mathbf{R}\hat{z} \cdot \mathbf{R}^0\hat{z})$ qui correspondent à l'écart angulaire en radians entre la direction de l'aimantation avec et sans erreur de basculement pour la composante de l'aimantation initialement selon \hat{x} (resp. \hat{y} et \hat{z}) en fonction de l'erreur de basculement ϵ .

La figure 6.8 représente l'erreur angulaire calculée pour les composantes de l'aimantation initialement selon x, y et z pour les séquences π_x , puis $\frac{\pi}{2_x}, \pi_y, \frac{\pi}{2_x}$, et enfin $\frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, \frac{\pi}{2_x}, \frac{\pi}{2_y}, -\frac{\pi}{2_x}$ pour une erreur relative de l'angle de basculement ϵ .

- Pour la séquence π_x , le réglage de l'amplitude de B_1 n'a aucun effet sur la composante initialement selon \hat{x} (puisque l'axe de rotation est selon cet axe), en revanche l'erreur d'angle pour les composantes initialement selon \hat{y} et \hat{z} varie linéairement avec l'erreur de réglage ϵ de l'amplitude du champ B_1 . Cette impulsion nous servira de référence pour la comparaison des résultats obtenus pour les autres séquences.
- L'impulsion composite $\frac{\pi}{2_x}, \pi_y, \frac{\pi}{2_x}$ qui réalise un basculement d'angle π de l'aimantation initialement longitudinale introduit une erreur d'orientation finale pour l'aimantation initialement longitudinale qui ne croît que quadratiquement avec l'erreur d'angle de basculement ϵ . En revanche, pour les autres composantes initiales, l'erreur d'orientation finale varie linéairement avec l'erreur d'angle de basculement ϵ . Ceci confirme que l'impulsion composite $\frac{\pi}{2_x}, \pi_y, \frac{\pi}{2_x}$ n'est robuste par rapport à un mauvais réglage de B_1 que pour la composante initialement longitudinale de l'aimantation.



- La séquence que nous avons trouvé par recherche numérique $\frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, \frac{\pi}{2}_y, \frac{\pi}{2}_x, \frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x$ introduit une erreur d'orientation finale quadratique avec l'erreur relative ϵ pour toutes les composantes de l'aimantation. Il s'agit donc d'une séquence robuste effectivement par rapport à un mauvais réglage de B_1 pour toute orientation de l'aimantation.

6.2.2.3 Rendre la séquence robuste vis-à-vis d'un décalage à Larmor

Nous prenons pour base la 3^e séquence, la plus robuste vis-à-vis de l'inhomogénéité du champ B_1 :

$$\frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, -\frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, \frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x \quad (6.36)$$

Nous avons calculé la direction moyenne de la composante z de l'aimantation sur la durée de la séquence :

$$\langle M_z \rangle \propto \left(\frac{2}{\pi} + 1\right)(\vec{x} + \vec{y}) + \frac{2}{\pi}\vec{z}$$

La méthode du Hamiltonien moyen appliquée au terme de décalage à la fréquence de Larmor nous permet de savoir qu'une telle séquence est robuste au décalage à la fréquence de Larmor à l'ordre 0 pour chaque composante de l'aimantation si et seulement si la moyenne de la direction de l'aimantation initialement longitudinale est nulle sur la durée de la séquence (5.2.3.5).

Nous adjoignons une séquence $(\theta_\varphi, -\theta_\varphi)_T$ (où l'angle de basculement θ , la phase φ et la durée totale de ce fragment de séquence T , doivent être déterminés) à la séquence précédente pour la rendre robuste vis-à-vis d'un décalage de la fréquence de Larmor (Un tel fragment de séquence ne changeant pas les propriétés de robustesse vis-à-vis de B_1).

En utilisant l'information de l'orientation moyenne de l'aimantation z de la séquence précédente, on trouve que $\varphi = -\pi/4$, $\theta = 2 \arctan \frac{1}{1+\pi/2} \simeq 0,742$ radians et $T = \frac{\sqrt{(\pi/2)^2 + (1+\pi/2)^2}}{4 \int_0^{\theta/2} \cos \xi d\xi} T_{\pi/2} \simeq \frac{3,013}{1,500} T_{\pi/2} \simeq 2,009 T_{\pi/2}$

Nous aboutissons à la séquence optimale suivante :

$$\frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, -\frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, \frac{\pi}{2}_y, -\frac{\pi}{2}_x, (0, 742_{-\pi/4}, -0, 742_{-\pi/4})_{2,009 T_{\pi/2}}$$

qui est robuste à la fois vis-à-vis des défauts de B_1 et d'un décalage de la fréquence de Larmor

6.2.2.4 Algorithme de recherche de séquence complexe

L'algorithme de recherche simple pour les séquences constituées exclusivement de $\pi/2$ a l'avantage d'être léger en terme de charge de calcul mais comme nous l'avons mentionné il est inutile dès que l'on désire trouver des séquences dont la rotation globale n'est pas un multiple de π . C'est pour résoudre ce problème que nous avons créé un deuxième algorithme qui calcule exactement la perturbation au premier ordre due à l'inhomogénéité du champ B_1 pour une séquence quelconque à résonance.

À une séquence RMN $\theta_{1\phi_1}, \theta_{2\phi_2}, \dots, \theta_{n\phi_n}$ est associée une série de rotations $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n$. L'expression de \mathbf{R}_i fonction des paramètres θ_i (angle de basculement) et ϕ_i (phase de la rf, $\phi = 0$ pour une impulsion selon \hat{x}) est

$$\mathbf{R}_i = \begin{pmatrix} (1 - \cos \theta_i) \cos^2 \phi_i + \cos \theta_i & (1 - \cos \theta_i) \cos \phi_i \sin \phi_i & \sin \theta_i \sin \phi_i \\ (1 - \cos \theta_i) \cos \phi_i \sin \phi_i & (1 - \cos \theta_i) \sin \phi_i + \cos \theta_i & -\sin \theta_i \cos \phi_i \\ -\sin \theta_i \sin \phi_i & \sin \theta_i \cos \phi_i & \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (6.37)$$

En faisant le produit de ces matrices, on calcule la rotation globale due à la séquence RMN pour un champ exciteur homogène B_1^0 :

$$\mathbf{R}^{(0)} = \mathbf{R}_n \mathbf{R}_{n-1} \dots \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_1 \quad (6.38)$$

Si l'amplitude du champ B_1 est mal réglée, il est aussi possible de calculer l'évolution exacte, en effet la rotation associée à une impulsion i n'est plus \mathbf{R}_i mais $\mathbf{R}'_i \simeq \mathbf{R}_i + \epsilon \mathbf{D}_i$, pour un petit écart ϵ du réglage de l'amplitude B_1 .

L'expression de \mathbf{D}_i fonction des paramètres θ_i et ϕ_i est

$$\mathbf{D}_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\theta_i \sin \phi_i \\ 0 & 0 & \theta_i \cos \phi_i \\ \theta_i \sin \phi_i & -\theta_i \cos \phi_i & 0 \end{pmatrix} \quad (6.39)$$

La rotation globale est alors

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R}'_n \mathbf{R}'_{n-1} \dots \mathbf{R}'_2 \mathbf{R}'_1 = (\mathbf{R}_n + \epsilon \mathbf{D}_n)(\mathbf{R}_{n-1} + \epsilon \mathbf{D}_{n-1}) \dots (\mathbf{R}_2 + \epsilon \mathbf{D}_2)(\mathbf{R}_1 + \epsilon \mathbf{D}_1) \quad (6.40)$$

On peut développer cette rotation aux ordres successifs en ϵ :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R}^{(0)} + \epsilon \mathbf{R}^{(1)} + \dots + \epsilon^n \mathbf{R}^{(n)} \quad (6.41)$$

où les termes successifs de ce développement sont de plus en plus faibles
Le terme qui nous intéresse est celui de la perturbation à l'ordre le plus bas

$$\mathbf{R}^{(1)} = \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_n \mathbf{R}_{n-1} \dots \mathbf{R}_{i+1} \mathbf{D}_i \mathbf{R}_{i-1} \dots \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_1 \quad (6.42)$$

En déterminant une recherche sur des séquences dont la forme est définie (les séquences symétriques par exemple ou les séquences de 3 impulsions uniquement), on peut réaliser une recherche en parcourant une partie de l'espace des phases et en mesurant l'écart aux caractéristiques recherchées. Pour la perturbation $\mathbf{R}^{(1)}$ on mesure l'écart à l'idéalité grâce à la norme $\|\cdot\|_{\max}$ définie comme

$$\|\mathbf{R}\|_{\max} = \max_{i,j} \|\mathbf{R}_{i,j}\| \quad (6.43)$$

Pour une séquence donnée, la mesure de $\|\mathbf{R}^{(1)}\|_{\max}$ permet de déterminer l'écart à une impulsion robuste par rapport à B_1 . Si des solutions existent, en partant d'une séquence pour laquelle $\|\mathbf{R}^{(1)}\|_{\max} \ll 1$ un algorithme d'optimisation des paramètres (dans notre cas un algorithme de dichotomie) permet de trouver les minima locaux de $\|\mathbf{R}^{(1)}\|_{\max}$ dont ceux étant nuls sont les solutions recherchées. En ajoutant des critères de sélectivité des séquences, on oriente la recherche de séquences vers celles possédant les caractéristiques souhaitées de rotation globale. Par exemple en recherchant les séquences telles que $\mathbf{R}^{(0)}_{z,z} = 0$ on sélectionne les séquences basculant l'aimantation longitudinale dans le plan transverse.

Le programme peut être utilisé pour balayer l'espace des phases à la recherche de la séquence minimisant un critère global. Les premières séquences non triviales robustes pour toutes les composantes de l'aimantation par rapport à une inhomogénéité de l'amplitudes du champ B_1 contiennent trois impulsions¹³⁸. Nous avons donc concentré nos recherches sur ces séquences les plus simples. Par essais successifs, nous sommes arrivés à deux conclusions essentielles :

1. Les explorations successives nous ont montré que les solutions trouvées prenaient systématiquement la forme suivante :

$$\theta_{1\phi_1}, (n\pi)_x, \theta_{3\phi_3} \quad (6.44)$$

où n est un nombre entier (positif ou négatif) non nul (pour $n = 0$ les solutions trouvées sont toutes de la forme $\theta_{1\phi_1}, -\theta_{1\phi_1}$ et ne possèdent donc pas d'intérêt).

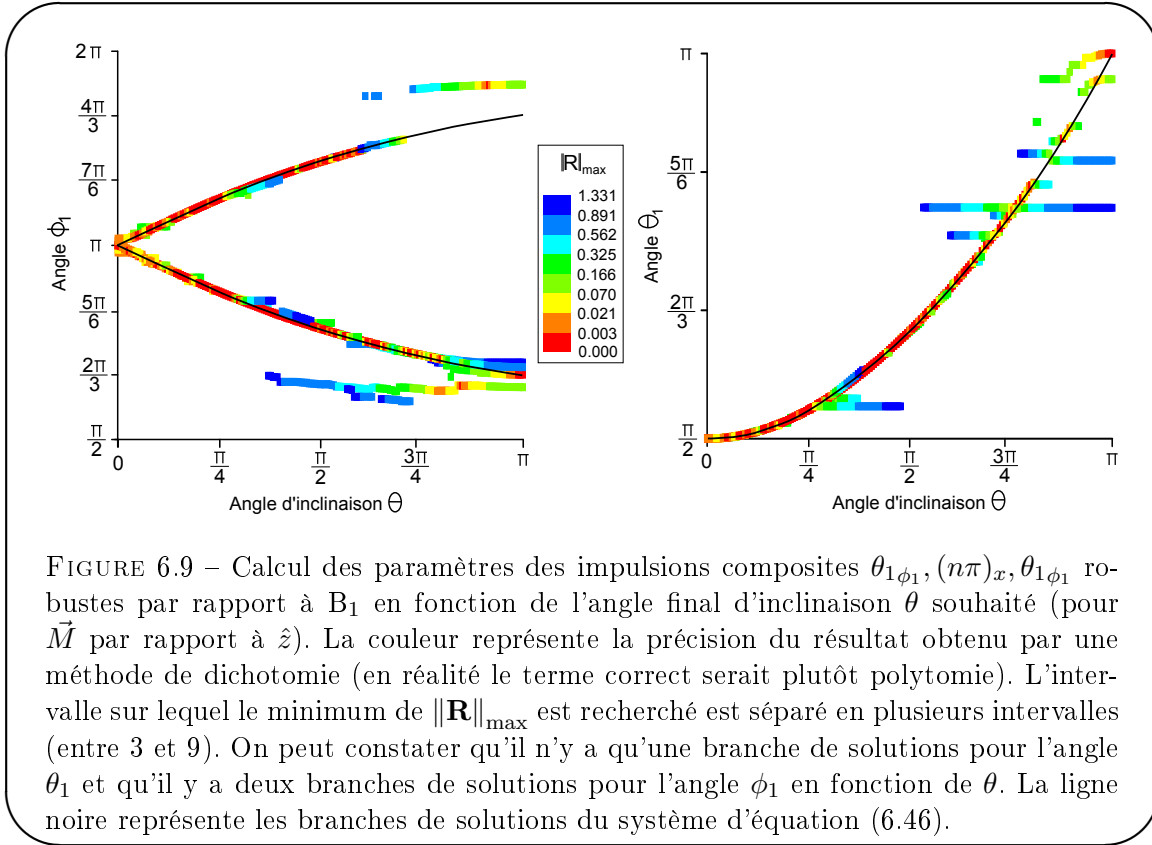
2. Parmi l'ensemble des solutions, nous avons pu constater qu'il en existait une classe particulière qui peut se mettre sous la forme :

$$\theta_{1\phi_1}, (n\pi)_x, \theta_{1\phi_1} \quad (6.45)$$

c'est à dire un ensemble de séquences ne fournissant plus que deux degrés de liberté.

En imposant qu'une aimantation initialement longitudinale fasse après la séquence, un angle θ avec l'axe \hat{z} , nous avons réalisé une recherche pour trouver les angles θ_1 et ϕ_1 solutions (pour une impulsion centrale π_x). La figure 6.9 représente les solutions obtenues en utilisant le programme.

138. La seule séquence à une impulsion possédant cette propriété est l'impulsion nulle. Les séquences composées de deux impulsions et vérifiant cette propriétés sont les paires $\theta_\phi, -\theta_\phi$. Ces séquences simples ne réalisent pas de rotation globale.



On distingue clairement deux familles de solutions. Dans le cas de la séquence (6.45), il est possible d'écrire explicitement les conditions que doivent satisfaire θ_1 et ϕ_1 pour un angle de rotation globale θ :

$$\begin{cases} \operatorname{sinc} \theta_1 &= \frac{2}{\pi} \cos \frac{\theta}{2} \\ \cos \phi_1 &= -\frac{\pi}{2\theta_1} \end{cases} \quad (6.46)$$

Ce système d'équation est résolu et la solution est représentée sur la figure 6.9. Les branches de solutions du système d'équation (6.46) correspondent bien aux branches de solutions obtenues à l'aide du programme.

Pour un angle de basculement global θ nul, on obtient la séquence $-\frac{\pi}{2}_x, \pi_x, -\frac{\pi}{2}_x$ qui est trivialement insensible à tout écart de l'amplitude du champ B_1 par rapport à sa valeur nominale. Pour un angle de basculement global $\theta = \pi$, on trouve la séquence $\pi_{2\pi/3}, \pi_x, \pi_{2\pi/3}$ déjà mentionnée dans la littérature [111].

Pour $\theta_1 = 2,010$ et $\phi_1 = 2,44$, la séquence $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ réalise un basculement de $\theta = \pi/2$ pour une aimantation initialement selon \hat{z} .

La figure 6.10 représente la trajectoire de l'aimantation initialement longitudinale sur la sphère de Bloch. On constate que les trajectoires de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ B_1 diffèrent durant l'évolution, cependant, à la fin de la séquence, l'aimantation est bien refocalisée.

Nous avons réalisé un test numérique pour déterminer la robustesse de cette nouvelle séquence $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ selon la même procédure que celle décrite au paragraphe 6.2.2.2. La figure 6.11 représente l'erreur angulaire pour les composantes de l'aimantation initialement selon x, y et z pour les séquences $\pi/2_x$, et $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ avec $\theta_1 = 2,010$ et $\phi_1 = 2,44$ pour une erreur

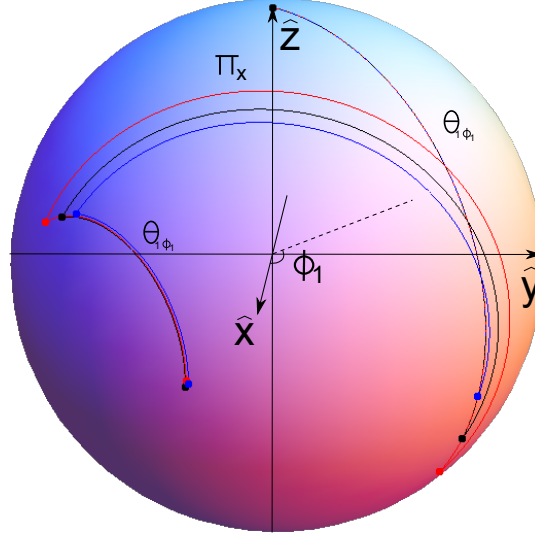


FIGURE 6.10 – Schéma de la trajectoire de l'aimantation dans l'espace des phases pour une séquence $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ robuste par rapport à B_1 et de rotation globale $\theta = \pi/2$. Nous avons choisi $\theta_1 = 2,010$ et $\phi_1 = 2,44$. Les lignes représentent les trajectoires sur la sphère de Bloch de l'aimantation initialement selon \hat{z} pour un champ B_1 idéal (ligne noire), sous évalué de 10% (ligne bleue), sur évalué de 10% (ligne rouge). L'aimantation initialement homogène est refocalisée par la structure même de la séquence.

relative de l'angle de basculement ϵ . On constate que l'erreur de l'orientation finale par rapport à $\theta = \pi/2$ des composantes de l'aimantation initialement selon x , y ou z est bien du second ordre en ϵ (erreur relative de l'amplitude de B_1). L'impulsion composite $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ est donc plus performante qu'une impulsion $\pi/2$ dure ce qui en fait un substitut intéressant pour les $\pi/2$ initiaux et finaux du sandwich magique.

Une autre impulsion composite robuste permettant de faire un basculement d'angle $\pi/2$ a été obtenue de la même façon :

$$\pi_{\phi_1}, \pi_{\phi_2}, \frac{\pi}{2}_x \quad (6.47)$$

avec $\phi_1 = 0,8133$ et $\phi_2 = 4,4593$. Elle a déjà été publiée dans [112], ce que nous avons malheureusement découvert après avoir recherché nos propres séquences robustes. En revanche, nous n'avons pas trouvé les séquences $\theta_{1\phi_1}, \pi_x, \theta_{1\phi_1}$ présentées ici dans la littérature.

Conclusion du chapitre 6

Nous avons présenté deux stratégies possibles pour réduire l'effet néfaste de l'inhomogénéité de B_1 . Tout d'abord, il est envisageable de supprimer ou modifier la position du fil de cuivre de thermalisation autour du volume de verre contenant l'échantillon. En adoptant une configuration géométrique adaptée à la carte de champ B_1 appliquée, il est possible de minimiser l'inhomogénéité du champ B_1 issue des courants rf induits par la rf appliquée dans le cuivre du fil de thermalisation. Ensuite, on peut utiliser des impulsions composites adaptées afin de basculer l'aimantation de manière précise pour toutes les composantes de l'aimantation malgré l'inhomogénéité du champ B_1 . Les séquences adiabatiques BIR-1 et BIR-4 étant inadaptées

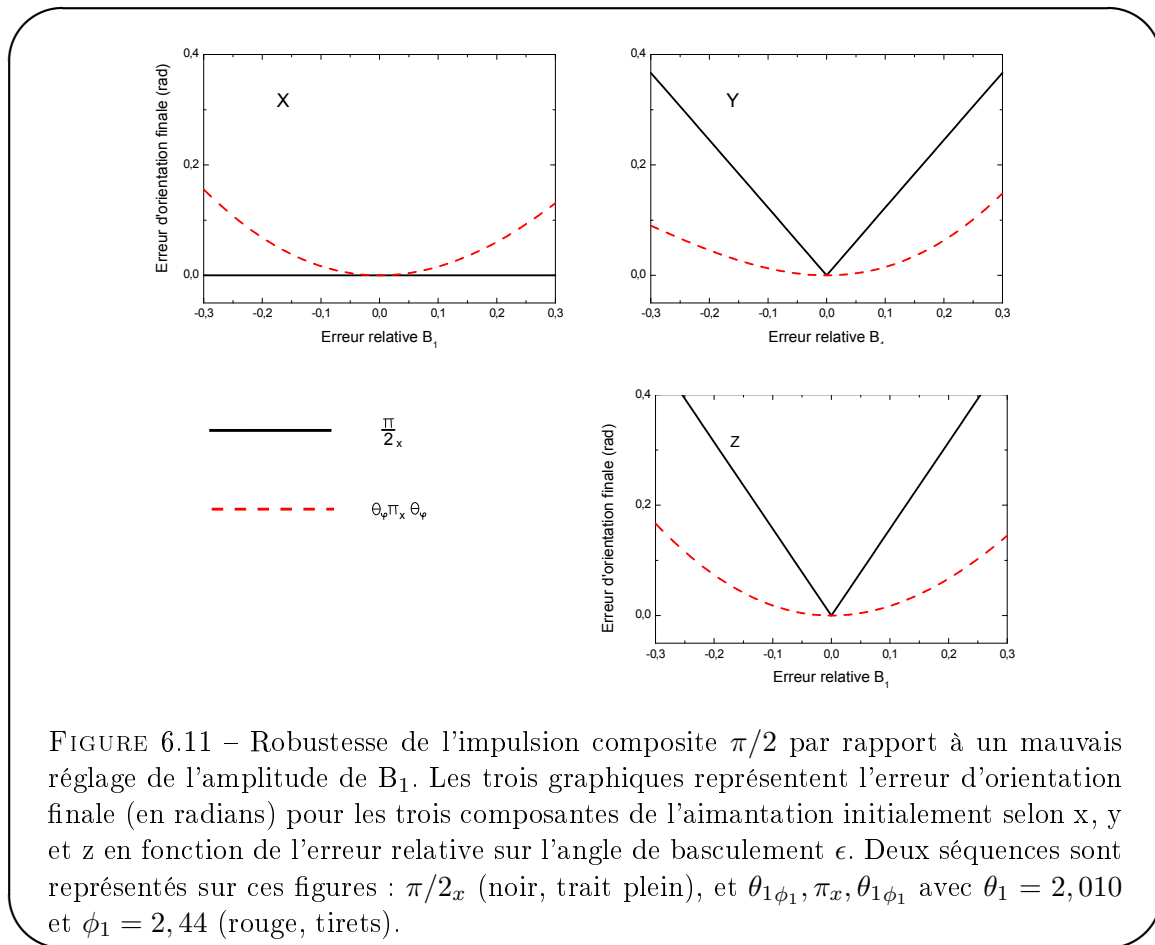


FIGURE 6.11 – Robustesse de l'impulsion composite $\pi/2$ par rapport à un mauvais réglage de l'amplitude de B_1 . Les trois graphiques représentent l'erreur d'orientation finale (en radians) pour les trois composantes de l'aimantation initialement selon x, y et z en fonction de l'erreur relative sur l'angle de basculement ϵ . Deux séquences sont représentés sur ces figures : $\pi/2_x$ (noir, trait plein), et $\theta_1 \pi_x \theta_1$ avec $\theta_1 = 2,010$ et $\phi_1 = 2,44$ (rouge, tirets).

à la réalisation de cet objectif, nous avons identifié à l'aide de codes numériques une série d'impulsions composites susceptibles de remplir ce rôle. A l'heure où nous écrivons ces lignes, ces impulsions composites sont en cours d'étude expérimentale.

Conclusion

L'objectif poursuivi dans cette thèse était la caractérisation et l'étude des effets sur la dynamique de l'aimantation en RMN des liquides du champ dipolaire distant et du couplage entre l'échantillon et la circuit de détection. Nous avons utilisé des mélanges d'He3-He4 hyperpolarisés à basse température qui constituent un système modèle pour l'étude de ces effets (le champ dipolaire distant et le couplage échantillon/circuit de détection dominant la dynamique de l'aimantation dans le référentiel tournant dans ces mélanges).

Nous avons adapté le dispositif expérimental réalisé pendant la thèse de N. Piégay afin de pouvoir utiliser des séquences RMN complexes : Une bobine excitatrice écranée a été spécialement conçue pour les expériences à basse température et nous avons fait l'acquisition d'une console de génération d'impulsions radiofréquence commerciale versatile permettant la programmation de séquences RMN complexes.

Pendant ce travail de thèse différents défauts, associés a posteriori aux effets de l'inhomogénéité du champ B_1 oscillant, ont été observés expérimentalement. Nous avons montré que l'induction de courants rf dans le fil de thermalisation en contact avec l'échantillon permet d'expliquer l'inhomogénéité anormalement importante du champ B_1 oscillant. Nous avons proposé deux stratégies destinées à réduire l'effet de l'inhomogénéité du champ :

- La modification de la thermalisation.
- L'utilisation de séquences composites peu sensibles aux erreurs de réglage de l'amplitude de B_1 que nous avons développées et présentées.

Pour contrôler le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection, nous avons ajouté un dispositif de rétroaction au circuit de détection RMN selon le schéma proposé à l'université libre de Bruxelles. Nous avons fait la démonstration que le contrôle de ce couplage, via le réglage de l'amplitude et de la phase de la rétroaction, permet de réduire ou d'exacerber les effets d'amortissement cohérent et que la réponse du système est comprise quantitativement dans le cas où l'interaction dipolaire est négligeable. Le dispositif de rétroaction permet notamment de réduire significativement le couplage entre l'échantillon et le circuit de détection tout en préservant le rapport signal à bruit de la détection contrairement aux méthodes habituelles de réduction du couplage entre l'échantillon et le circuit de détection.

Lorsque les champs dipolaires distants dominent l'évolution libre, une aimantation transversale parfaitement uniforme est un équilibre instable de l'évolution dipolaire. Toute perturbation autour de cet état d'équilibre, aussi petite soit-elle, constitue un germe d'inhomogénéité qui croît exponentiellement avec un taux de croissance observé Γ_S proportionnel à l'intensité du champ dipolaire lointain F_{dip} . Nous avons montré à l'aide de simulations numériques que le rapport Γ_S/F_{dip} devrait dépendre du germe d'inhomogénéité initialement présent et que, lorsque la norme du vecteur d'onde spatial k du germe d'inhomogénéité est grande par rapport à l'inverse de la taille de l'échantillon, on devrait retrouver la valeur attendue en milieu infini $\Gamma_S/F_{\text{dip}} \sim 3.0$. Nous proposons une expérience pour vérifier cette dépendance du taux de croissance Γ_S de l'inhomogénéité instable avec la fréquence spatiale du germe qui consiste à forcer la préparation d'un germe d'inhomogénéité initial avant de réaliser le basculement $\pi/2$ et d'observer l'évolution libre instable de l'aimantation. Ces nouveaux résultats numériques montrent que l'instabilité dipolaire en milieu fini est encore mal comprise.

Pour étudier les effets du champ dipolaire distant sur l'évolution de l'aimantation, nous avons

utilisé une séquence adaptée du domaine de la RMN du solide : le sandwich magique. Cette séquence produit une interaction dipolaire effective opposée à l'interaction dipolaire libre et d'amplitude moitié pendant son application ce qui, pour un échantillon dominé par l'interaction dipolaire, est équivalent à une évolution à rebours à mi-vitesse. Le sandwich magique a été appliqué avec succès dans nos échantillons liquides et a permis de mettre en évidence une évolution à rebours, lorsque l'évolution libre est dominée par l'interaction dipolaire, grâce à l'observation d'un écho du signal initial. Le succès de la transposition du sandwich magique de la RMN du solide à la RMN des liquides n'allait pas de soi, les deux systèmes étant différents par plusieurs aspects :

- l'état solide est un état ordonné tandis que l'état liquide est désordonné ;
- en RMN des liquides la contribution dominante au champ dipolaire provient des spins lointains alors qu'en RMN du solide ce sont les proches voisins qui dominent le champ dipolaire ;
- dans le liquide, la diffusion de spin peut avoir un rôle important sur la dynamique.

La refocalisation de l'aimantation sous l'effet du sandwich magique a cependant montré des limites, qui se manifestent par un défaut croissant de l'écho dipolaire lorsque le champ dipolaire devient intense ou la durée du sandwich magique est trop longue. Nous avons montré que le défaut de l'écho n'était pas le fait de la diffusion, mais dû aux erreurs de basculement introduites à cause de l'inhomogénéité spatiale du champ rf excitateur. Pour le moment nous n'avons donc pas pu caractériser les échelles spatiales qui se développent pendant l'évolution dipolaire en mesurant l'atténuation de l'écho dipolaire dû à leur atténuation par diffusion. En nous basant sur la méthode du Hamiltonien moyen, nous avons développé un ensemble de séquences composites, que nous avons appelé impulsions composites magiques, destinées à améliorer le sandwich magique en remplaçant ses impulsions $\pi/2$ initiales et finales. Ces nouvelles séquences composites réalisent un basculement global de l'aimantation et perturbent beaucoup moins l'évolution dipolaire libre que les impulsions $\pi/2$ normales. Expérimentalement les impulsions composites magiques n'améliorent pas le sandwich magique à cause de l'erreur sur l'angle de basculement due à l'inhomogénéité du champ B_1 . Ce nouvel outil ne nous a donc pas servi, mais il trouvera certainement des applications intéressantes en RMN du solide. Il pourra être employé dans notre expérience lorsque l'effet de l'inhomogénéité du champ B_1 aura été réduit.

En répétant périodiquement le sandwich magique pour contenir le développement des instabilités, nous avons réussi à contrôler le développement de l'instabilité dipolaire en stabilisant dynamiquement l'aimantation. Le temps de demi-vie du signal observé expérimentalement a ainsi pu être augmenté de façon spectaculaire (jusqu'à trois ordres de grandeurs dans certaines expériences). La stabilisation dynamique de l'aimantation grâce au sandwich magique répété permet une application intéressante : la mesure du coefficient de diffusion de spin dans des solutions dont l'évolution libre est instable à cause de l'interaction dipolaire distante.

Nous disposons à présent de l'expertise sur la conception de séquences robustes par rapport aux inhomogénéités du champ statique, à celles du champ excitateur, et des impulsions composites pour lesquels nous savons contrôler l'interaction dipolaire moyenne. Ces séquences présentent un intérêt pour l'amélioration du sandwich magique : Dans un premier temps en utilisant de courtes impulsions composites $\pi/2$ robustes par rapport aux inhomogénéités de B_1 . Puis en développant des impulsions composites magiques robustes par rapport aux inhomogénéités de B_1 . Précisons que les séquences découvertes pendant cette thèse ne sont pas restreintes à notre système expérimental. Il est possible en particulier de les utiliser en traitement de l'information quantique, en RMN du solide et des liquides et en IRM.

L'étude expérimentale de la turbulence de spin est un véritable défi car les échelles spatiales en jeu sont très petites : Il est illusoire de penser que l'on pourrait mesurer la carte d'aimantation

à un instant donné de l'évolution turbulent par une technique d'IRM (en utilisant le RMS par exemple pour figer l'évolution dipolaire) car si la résolution spatiale du signal n'est pas suffisante par rapport à la taille de la plus petite échelle spatiale en jeu dans la carte d'aimantation, l'image obtenue sera inexploitable. Par ailleurs, en IRM, la diffusion empêche d'atteindre les petites échelles spatiales. L'utilisation du sandwich magique pour la mesure de la taille des structures spatiales moyennes mises en jeu via l'information de la perte d'aimantation due à la diffusion est probablement la seule méthode permettant d'obtenir une information macroscopique exploitable à partir des cartes d'aimantation à l'échelle microscopique. Lorsque l'homogénéité du champ B_1 aura été améliorée, la compréhension accrue acquise grâce à ce travail des limites de ces outils devrait permettre de les mettre en œuvre pour caractériser quantitativement les échelles spatiales apparaissant lors de l'évolution instable.

Annexe A

Le théorème de réciprocité et le facteur de remplissage en RMN

A.1 Introduction

Dans cette annexe, nous allons montrer que l'existence d'une inductance mutuelle entre le primaire et le secondaire d'un transformateur est liée aux capacités d'émission et de réception d'une antenne. Pour cela, nous allons utiliser le théorème de réciprocité. Nous présentons d'abord le théorème dans le cas bien connu du transformateur. Nous montrerons ensuite comment une série de considérations simples permettent de traiter le problème du couplage entre l'échantillon et la bobine PU.

A.2 Le cas du transformateur

Le théorème de réciprocité peut s'énoncer simplement en remarquant qu'un dispositif émetteur/récepteur peut être modélisé par un transformateur.

Pour un transformateur, l'inductance mutuelle M implique que le flux magnétique produit dans la bobine 2 par le courant circulant dans la bobine 1 est $\Phi_2 = Mi_1$ et inversement, le flux magnétique produit dans la bobine 1 par le courant circulant dans la bobine 2 est $\Phi_1 = Mi_2$. Par conséquent, une paire d'antenne émettrice-réceptrice aura la même performance si l'antenne émettrice et l'antenne réceptrice sont échangées.

A.3 Le cas de l'antenne RMN

Quelle performance peut-on attendre en réception d'une antenne dont on connaît les caractéristiques en émission ?

Nous supposons que l'antenne RMN en question est la bobine 1. L'échantillon est modélisé par la bobine 2. Au niveau de l'échantillon, on peut donc considérer que le flux magnétique créé par l'antenne 1 vaut $\Phi_2 = Mi_1$. Le coefficient β de l'antenne 1 représente l'amplitude du champ magnétique au niveau de l'échantillon lorsqu'un courant i_1 unitaire traverse la bobine 1 ($B_2 = \beta i_1$). On suppose à présent que la bobine modélisant l'échantillon est une petite boucle de surface S dont l'axe est orienté selon le champ créé par la bobine 1. L'échantillon a une petite taille devant les dimensions de l'antenne 1, le champ magnétique est donc homogène au niveau de l'échantillon ce qui implique que le flux magnétique Φ_2 vaut SB_2 .

On en déduit $M = S\beta$.

La tension développée aux bornes de l'antenne par l'oscillation du dipôle est

$$U_1 = j\omega\Phi_1. \quad (\text{A.1})$$

Or $\Phi_1 = Mi_2$ d'après le théorème de réciprocité et $M = S\beta$. On a donc

$$U_1 = j\omega S\beta i_2 = j\beta\omega M_s \quad (\text{A.2})$$

où $M_s = Si_2$ est le moment magnétique de l'échantillon.

Le paramètre β de l'antenne décrit donc le couplage à l'échantillon en émission et en réception.

A.4 La relation entre le facteur de remplissage et le coefficient β

D'après le principe de réciprocité, le filling factor (facteur de remplissage) pour un ensemble échantillon-bobine peut s'écrire :

$$\eta = \frac{\int_V \|\vec{B}_\perp\|^2 d^3\vec{r}}{\int_{\mathbb{R}^3} \|\vec{B}\|^2 d^3\vec{r}} \quad (\text{A.3})$$

où V est le volume de l'échantillon et \vec{B}_\perp est la composante transversale du champ magnétique \vec{B} qui serait produit par un courant I passant dans les bobines de détection. Pour un petit échantillon (par rapport à la taille des bobines de détection), le champ magnétique est homogène sur le volume de l'échantillon, le numérateur peut alors être approché par $(\beta I)^2 V$. Le dénominateur quant à lui peut être relié simplement à l'énergie magnétique de la bobine définie par :

$$U_m = \frac{1}{2\mu_0} \int_{\mathbb{R}^3} \|\vec{B}\|^2 d^3\vec{r} = \frac{1}{2} LI^2 \quad (\text{A.4})$$

où L est l'auto-inductance de la bobine. On en déduit une formule simplifiée pour le facteur de remplissage :

$$\eta = \frac{\beta^2 V}{\mu_0 L} \quad (\text{A.5})$$

Les calculs pour la géométrie de la paire de bobine de détection donnent $L = 350\mu\text{H}$. On en déduit le filling factor calculé *ab initio* pour la paire de bobine de détection de $2.206 \cdot 10^{-2}$.

Une mesure de la figure de résonance de la paire de bobines de détection donne une inductance $L = 384\mu\text{H}$. En utilisant cette inductance et le β mesuré précédemment on trouve un filling factor de $2.281 \cdot 10^{-2}$.

Annexe B

L'équation de Bloch dans le référentiel tournant

Dans cette annexe, nous allons calculer l'équation d'évolution sans relaxation de l'aimantation en présence du champ dipolaire lointain (cf. §1.2.2.1) dans le référentiel tournant à partir de son expression dans le référentiel fixe. Les notations utilisées sont celles du chapitre 1.

B.1 Expression du champ dipolaire dans le référentiel fixe

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r})[\vec{M}] = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \{3(\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k})\hat{k} - \vec{M}(\vec{r}')\} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\hat{k} = \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

B.2 Passage dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor

L'équation de BLOCH pour l'aimantation locale pour un champ \vec{B}_0 uniforme dans le référentiel du laboratoire est :

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r})}{dt} = \gamma \vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_0 + \gamma \vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_{dip}(\vec{r})[\vec{M}] \quad (\text{B.2})$$

On définit le référentiel tournant à la fréquence du générateur rf (supposé réglé sur la fréquence de Larmor $\gamma B_0/2\pi$) par la relation suivante :

$$\vec{M}(\vec{r}) = \mathbf{R} \vec{M}(\vec{r}) \quad (\text{B.3})$$

où \mathbf{R} est la matrice de rotation autour du champ \vec{B}_0 à la pulsation rf ω :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t & 0 \\ \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

et $\vec{M}(\vec{r})$ est la densité d'aimantation dans le référentiel tournant.

Pour alléger l'écriture des équations dans la suite de cette annexe nous ferons la substitution de notation suivante :

$$\begin{cases} c = \cos \omega t \\ s = \sin \omega t \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

En appliquant ce changement de variables à l'équation précédente on trouve (les variables de position \vec{r} sont omises) :

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt}\vec{M} + \mathbf{R}\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{R}\vec{M}) \times \vec{B}_0 + \gamma(\mathbf{R}\vec{M}) \times \vec{B}_{dip}[\mathbf{R}\vec{M}] \quad (\text{B.6})$$

Or $\frac{d\mathbf{R}}{dt}\vec{M} = \gamma(\mathbf{R}\vec{M}) \times \vec{B}_0$, on peut donc simplifier (B.6) et écrire :

$$\mathbf{R}\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{R}\vec{M}) \times \vec{B}_{dip}[\mathbf{R}\vec{M}] \quad (\text{B.7})$$

En faisant disparaître l'opérateur de rotation du membre de gauche on obtient :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\mathbf{R}^{-1}((\mathbf{R}\vec{M}) \times \vec{B}_{dip}[\mathbf{R}\vec{M}]) \quad (\text{B.8})$$

qui se simplifie en

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times (\mathbf{R}^{-1}\vec{B}_{dip}[\mathbf{R}\vec{M}])). \quad (\text{B.9})$$

On définit alors le champ dipolaire tournant comme suit :

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r})[\vec{M}] = \langle \mathbf{R}^{-1}\vec{B}_{dip}(\vec{r})[\mathbf{R}\vec{M}] \rangle \quad (\text{B.10})$$

Calculons à présent l'expression du champ dipolaire tournant :

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \langle \mathbf{R}^{-1} \{ 3(\mathbf{R}\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k})\hat{k} - \mathbf{R}\vec{M}(\vec{r}') \} \rangle \quad (\text{B.11})$$

soit en simplifiant

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \{ 3\langle (\mathbf{R}\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k})(\mathbf{R}^{-1}\hat{k}) \rangle - \vec{M}(\vec{r}') \} \quad (\text{B.12})$$

Il faut donc calculer le terme suivant :

$$T = \langle (\mathbf{R}\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k})(\mathbf{R}^{-1}\hat{k}) \rangle = \langle \left(\begin{pmatrix} c & s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \right) \left(\begin{pmatrix} c & -s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \right) \rangle \quad (\text{B.13})$$

ce qui fait

$$T = \langle ((cM_x + sM_y)k_x + (-sM_x + cM_y)k_y + M_zk_z) \begin{pmatrix} ck_x - sk_y \\ sk_x + ck_y \\ k_z \end{pmatrix} \rangle \quad (\text{B.14})$$

Nous appliquons à présent l'approximation de l'onde tournante (ou approximation séculaire) qui consiste à prendre la moyenne temporelle à temps court dans l'équation précédente (seuls les termes résonnants sont conservés). Les termes c , s et cs sont donc moyennés à zéro tandis que les termes c^2 et s^2 sont moyennés à $1/2$:

$$T = \begin{pmatrix} \frac{M_x}{2}(k_x^2 + k_y^2) \\ \frac{M_y}{2}(k_x^2 + k_y^2) \\ M_z k_z^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{M_x}{2}(1 - k_z^2) \\ \frac{M_y}{2}(1 - k_z^2) \\ M_z k_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

On insère la quantité T dans \vec{B}_{dip} :

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \left\{ 3 \begin{pmatrix} \frac{M_x}{2}(1 - k_z^2) \\ \frac{M_y}{2}(1 - k_z^2) \\ M_z k_z^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \right\} \quad (\text{B.16})$$

Ce qui, en simplifiant, donne la formule suivante :

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} (3k_z^2 - 1) \left(\vec{M}_z(\vec{r}') - \frac{\vec{M}_\perp(\vec{r}')}{2} \right). \quad (\text{B.17})$$

Remarque

Nous venons de réaliser le passage dans le référentiel tournant à la fréquence de la rf $\omega/2\pi$ de l'équation de Bloch. Il est intéressant de constater que l'équation finale est indépendante de la fréquence de la rf. La validité de ce passage dans le référentiel tournant n'est assurée que si

$$F_{dip} \ll \frac{\omega}{2\pi} \sim \frac{\Omega_0}{2\pi} \quad (\text{B.18})$$

où Ω_0 est la pulsation de Larmor qui est proche de la pulsation de la rf.

Remarque

Le passage dans le référentiel tournant change la dépendance géométrique du champ dipolaire dans l'aimantation locale. On remarque en particulier, que le champ dans le référentiel fixe dépend de l'aimantation en r' comme

$$(\vec{M}(\vec{r}') \cdot \hat{k}) \hat{k} - \vec{M}(\vec{r}') \quad (\text{B.19})$$

On constate donc que pour une aimantation homogène transversale, le champ dipolaire résultant peut être dirigé selon n'importe quelle direction.

Or, après le passage dans le référentiel tournant et l'approximation de l'onde tournante, la dépendance géométrique du champ dipolaire dans l'aimantation locale devient

$$\vec{M}_z(\vec{r}') - \frac{\vec{M}_\perp(\vec{r}')}{2} \quad (\text{B.20})$$

et pour une aimantation homogène transversale on constate que le champ dipolaire est contraint à être dans la même direction que l'aimantation (mais son intensité peut varier spatialement).

La conséquence de ce fait est que l'aimantation transversale pure est un point d'équilibre instable du système dans le référentiel tournant alors qu'elle n'est pas un point d'équilibre dans le référentiel fixe. Ceci est dû au fait que les termes anti-résonnants que l'on a négligé lors de l'approximation de l'onde tournante contiennent toute la dépendance géométrique complexe.

Remarque

On décrit souvent le passage dans le référentiel tournant en invoquant un observateur qui tournerait autour de l'échantillon à la fréquence de la radiofréquence. Cette description est trompeuse, car si tel était le cas, l'échantillon tournerait sur son axe dans le référentiel tournant. En réalité, on peut constater que les matrices de passage du référentiel fixe au référentiel tournant n'agissent que sur les composantes de l'aimantation et jamais sur les positions. Aussi, si on prend l'exemple d'un échantillon cubique dans le référentiel fixe, l'échantillon est toujours cubique et fixe lorsqu'on l'observe depuis le référentiel tournant, mais les composantes de l'aimantation observée, elles, sont modifiées.

Annexe C

L'équation de Bloch dans l'espace réciproque

Dans cette annexe, nous présentons l'expression de l'équation de Bloch sans relaxation ainsi que du champ dipolaire dans l'espace de Fourier.

C.1 Philosophie du calcul

Nous allons réaliser la transformée de Fourier (TF) de l'équation de Bloch avec champ dipolaire. Cette transformation présente un intérêt essentiellement lorsque le milieu considéré est infini. En effet, on montre dans ce cas que

- le calcul du champ dipolaire associé à une carte d'aimantation est une opération locale dans l'espace réciproque. C'est le principe à la base du calcul du champ dipolaire dans nos simulations numériques où les effets de taille finie de l'échantillon physique sont pris en compte en répétant périodiquement l'échantillon qui n'occupe qu'une fraction de la cellule élémentaire du réseau (cf. annexe G et §2.3).
- dans les premiers instants suivant le basculement de l'aimantation, l'équation de Bloch est approximativement locale dans l'espace réciproque. Il est alors possible d'établir l'existence de modes d'aimantation stables et instables au début de l'évolution.¹³⁹

Afin d'obtenir l'expression du champ dipolaire dans l'espace réciproque, nous allons suivre la méthode décrite par Leggett [113].

Nous partons de l'équation du champ dipolaire dans le référentiel fixe car la transformée de Fourier est plus simple à réaliser lorsque l'expression considérée ne contient pas d'axe privilégié. Nous réalisons le passage dans le référentiel tournant une fois la TF effectuée.

C.2 Transformée de Fourier de l'équation de Bloch dipolaire

On part de l'équation de Bloch dans le référentiel fixe :

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r})}{dt} = \gamma\vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_0 + \gamma\vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_{dip}(\vec{r}) \quad (\text{C.1})$$

où

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r})[\vec{M}] = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \{3(\vec{M}(\vec{r}') \cdot (\hat{r} - \hat{r}'))(\hat{r} - \hat{r}') - \vec{M}(\vec{r}')\} \quad (\text{C.2})$$

On définit la transformée de Fourier :

139. Attention, la notion de mode est à prendre au sens faible : il ne peut être défini que dans l'équation linéarisée, les modes n'existent pas aux temps longs au sens où ils ne sont pas des états propres de l'équation d'évolution. Si l'on veut continuer à les utiliser, il faut considérer qu'ils sont couplés par les interactions dipolaires et faire une théorie de perturbation à l'ordre nécessaire.

$$\vec{M}_{\vec{k}} = \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{M}(\vec{r}) \quad (\text{C.3})$$

et la transformée de Fourier inverse

$$\vec{M}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{M}_{\vec{k}} \quad (\text{C.4})$$

On applique la transformée de Fourier à l'équation de Bloch :

$$\frac{d\vec{M}_{\vec{k}}}{dt} = \gamma \vec{M}_{\vec{k}} \times \vec{B}_0 + \gamma \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{M}(\vec{r}) \times \vec{B}_{dip}(\vec{r}) \quad (\text{C.5})$$

Rappelons la propriété remarquable de la transformée de Fourier qui fait passer d'un produit (noté \cdot) de fonctions à un produit de convolution (noté $*$) des transformées de Fourier :

$$\mathbf{TF}[f \cdot g] = \mathbf{TF}[f] * \mathbf{TF}[g]$$

Cette propriété appliquée à l'éq. (C.4) donne

$$\frac{d\vec{M}_{\vec{k}}}{dt} = \gamma \vec{M}_{\vec{k}} \times \vec{B}_0 + \gamma \int d\vec{k}' \vec{M}_{\vec{k}-\vec{k}'} \times \vec{B}_{dip,\vec{k}'}. \quad (\text{C.6})$$

Il nous faut maintenant calculer $\vec{B}_{dip,\vec{k}'}$

C.3 Calcul de $\vec{B}_{dip,\vec{k}'}$

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{B}_{dip}(\vec{r}) \quad (\text{C.7})$$

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} \{3(\vec{M}(\vec{r}') \cdot (\hat{r}-\hat{r}'))(\hat{r}-\hat{r}') - \vec{M}(\vec{r}')\} \quad (\text{C.8})$$

On remplace $\vec{M}(\vec{r}')$ par sa transformée de Fourier :

$$\vec{M}(\vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}' e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} \vec{M}_{\vec{k}'} \quad (\text{C.9})$$

ce qui donne

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\vec{k}' e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} \{3(\vec{M}_{\vec{k}'} \cdot (\hat{r}-\hat{r}'))(\hat{r}-\hat{r}') - \vec{M}_{\vec{k}'}\} \quad (\text{C.10})$$

On fait un changement de variable dans l'intégration en $d\vec{r}d\vec{r}'$:
 $\vec{\sigma} = \vec{r} + \vec{r}'$ et $\vec{\Delta} = \vec{r} - \vec{r}'$:

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \frac{d\vec{\sigma}d\vec{\Delta}}{2} \int d\vec{k}' e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\cdot\vec{\Delta}/2} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{\sigma}/2} \frac{1}{|\Delta|^3} \{3(\vec{M}_{\vec{k}'} \cdot \hat{\Delta})\hat{\Delta} - \vec{M}_{\vec{k}'}\} \quad (\text{C.11})$$

On réalise l'intégration sur $\vec{\sigma}$:

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d\vec{\Delta} \int d\vec{k}' e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\cdot\vec{\Delta}/2} \delta_{\vec{k}-\vec{k}'}^{(3)} \frac{1}{|\Delta|^3} \{3(\vec{M}_{\vec{k}'} \cdot \hat{\Delta})\hat{\Delta} - \vec{M}_{\vec{k}'}\} \quad (C.12)$$

on réalise maintenant l'intégration sur \vec{k}' :

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d\vec{\Delta} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}}}{|\Delta|^3} \{3(\vec{M}_{\vec{k}} \cdot \hat{\Delta})\hat{\Delta} - \vec{M}_{\vec{k}}\} \quad (C.13)$$

Soit

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \mathbf{T}_{\vec{k},ij} M_{\vec{k},j} \quad (C.14)$$

avec $i, j = x, y, z$ et

$$\mathbf{T}_{\vec{k},ij} = \int d\vec{\Delta} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}}}{|\Delta|^3} \{3\hat{\Delta}_i \hat{\Delta}_j - \delta_{ij}\} \quad (C.15)$$

Le tenseur \mathbf{T} est symétrique et diagonal (par symétrie de l'intégration). L'axe \hat{z} est choisi comme étant la direction de \hat{k} et l'angle θ est l'angle entre $\vec{\Delta}$ et \vec{k} . Les composantes du tenseur $\mathbf{T}_{\vec{k},ij}$ valent :

$$\mathbf{T}_{zz} = -2\mathbf{T}_{xx} = -2\mathbf{T}_{yy} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty d\Delta \frac{e^{ik\Delta \cos\theta}}{\Delta} (3\cos^2\theta - 1) \quad (C.16)$$

Il suffit donc de calculer \mathbf{T}_{zz} pour connaître tout le tenseur :

$$\mathbf{T}_{zz} = 2\pi \int_0^\infty \frac{d\Delta}{\Delta} \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{ik\Delta \cos\theta} (3\cos^2\theta - 1) \quad (C.17)$$

On réalise l'intégration sur la variable θ par intégration par parties :

$$\mathbf{T}_{zz} = 4\pi \int_0^\infty \frac{d\Delta}{\Delta} \left(\frac{\sin(k\Delta)}{k\Delta} + 3 \frac{\cos(k\Delta)}{(k\Delta)^2} - 3 \frac{\sin(k\Delta)}{(k\Delta)^3} \right) \quad (C.18)$$

ce qui, une fois le changement de variable $z = k\Delta$ appliqué et l'expression intégrée donne :

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \frac{\mu_0}{3} \{3(\vec{M}_{\vec{k}} \cdot \hat{\Delta})\hat{\Delta} - \vec{M}_{\vec{k}}\}. \quad (C.19)$$

La dernière étape consiste à faire le passage dans le référentiel tournant (même démarche que dans l'annexe B, pour passer de l'intégrand de (B.1) à celui de (B.17)) :

$$\vec{B}_{dip,\vec{k}} = \mu_0 \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} (3\vec{M}_{z,\vec{k}} - \vec{M}_{\vec{k}}) \quad (C.20)$$

Annexe D

Modèle de l'instabilité de la précession de l'aimantation en milieu infini

D.1 Théorie en milieu infini

On part de l'équation de Bloch dans le référentiel tournant et l'espace réciproque :

$$\frac{d\vec{M}_{\vec{k}}}{dt} = \gamma \int d\vec{k}' \vec{M}_{\vec{k}-\vec{k}'} \times \vec{B}_{\text{dip},\vec{k}'} \quad (\text{D.1})$$

avec

$$\vec{B}_{\text{dip},\vec{k}} = \mu_0 \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} (3\vec{M}_{z,\vec{k}} - \vec{M}_{\vec{k}}) \quad (\text{D.2})$$

et

$$\vec{B}_{\text{dip},0} = 0 \quad (\text{D.3})$$

la situation initiale est une aimantation homogène faisant un angle α avec \vec{B}_0 :

$$\vec{M}(t=0, \vec{r}) = M_0 \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

Ce qui donne dans l'espace réciproque

$$\vec{M}_{\vec{k}}(t=0) = M_0 \delta^{(3)}(\vec{k}) \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

Le champ dipolaire de cette distribution d'aimantation est nul.

On considère à présent une petite perturbation $\vec{m}_{\vec{k}}$, excitation infinitésimale de l'un des modes. Je linéarise l'équation différentielle au voisinage de l'aimantation homogène initiale afin d'obtenir l'évolution dans les premiers instants.

$$\dot{\vec{m}}_{\vec{k}} = \gamma \vec{M}_0 \times \vec{B}_{\text{dip},\vec{k}} \quad (\text{D.6})$$

On supposera pour calculer l'évolution de l'inhomogénéité que \vec{M}_0 ne varie pas. Cette hypothèse de calcul peut paraître abusive, il n'en est rien, en effet lorsque \vec{M}_0 est trop importante pour que ce traitement soit correct, l'influence des non linéarités entre germes ne peut plus être négligée elle non plus. Aussi cette approximation est elle auto-consistante. Une fois connue l'évolution de $\vec{m}_{\vec{k}}$, nous en déduisons l'évolution de \vec{M}_0 et le signal mesuré. Pour calculer $\vec{M}_0(t)$ on utilisera la conservation locale de l'aimantation.

L'équation d'évolution de $\vec{m}_{\vec{k}}$ est :

$$\dot{\vec{m}}_{\vec{k}} = \gamma M_0 \mu_0 \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} \begin{pmatrix} 0 & -\cos \alpha & 0 \\ \cos \alpha & 0 & 2 \sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{\vec{k},x} \\ m_{\vec{k},y} \\ m_{\vec{k},z} \end{pmatrix} \quad (\text{D.7})$$

Cette équation différentielle linéaire du premier ordre se résout en diagonalisant la matrice \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\cos \alpha & 0 \\ \cos \alpha & 0 & 2 \sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.8})$$

dont l'équation caractéristique est

$$\lambda(\lambda^2 - (3 \sin^2 \alpha - 1)) = 0 \quad (\text{D.9})$$

On distingue deux cas selon l'angle de basculement α :

- Pour les angles $\alpha < \alpha_C = \arcsin(1/\sqrt{3}) \simeq 35.3^\circ$ les valeurs propres de la matrice \mathbf{A} sont 0 et deux nombres imaginaires purs conjugués. Une perturbation initiale du type onde plane oscille périodiquement perturbant peu l'aimantation totale de l'échantillon.
- Pour les angles $\alpha \geq \alpha_C$ les valeurs propres de la matrices sont réelles. Dans ce cas on observe le développement d'une instabilité, une perturbation initiale explose exponentiellement.

Dans la suite, nous nous intéresserons au régime instable $\alpha \geq \alpha_C$. Les valeurs propres de la matrice \mathbf{A} sont 0, $\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1}$, et $-\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1}$. On note ces deux dernières valeurs propres ainsi :

$$\gamma_{\pm} = \pm \omega(\hat{k}) \sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1} \quad (\text{D.10})$$

où on a posé :

$$\omega(\hat{k}) = \gamma \mu_0 M_0 \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} = 2\pi F_{\text{dip}} \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6}. \quad (\text{D.11})$$

les vecteurs propres associés à ces trois valeurs propres sont respectivement

$$\vec{V}_0 = \begin{pmatrix} -2 \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix}, \vec{V}_+ = \begin{pmatrix} -\cos \alpha \\ \sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1} \\ \sin \alpha \end{pmatrix}, \vec{V}_- = \begin{pmatrix} -2 \sin \alpha \\ -\sqrt{3 \sin^2 \alpha - 1} \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{D.12})$$

On décompose la condition initiale sur ces modes propres :

$$\vec{m}_{\vec{k}}(0) = \beta_{\vec{k}}^0 \vec{V}_0 + \beta_{\vec{k}}^+ \vec{V}_+ + \beta_{\vec{k}}^- \vec{V}_- \quad (\text{D.13})$$

On obtient l'évolution temporelle du mode aux temps courts :

$$\vec{m}_{\vec{k}}(t) = \beta_{\vec{k}}^0 \vec{V}_0 + \beta_{\vec{k}}^+ e^{\gamma_+ t} \vec{V}_+ + \beta_{\vec{k}}^- e^{\gamma_- t} \vec{V}_- \quad (\text{D.14})$$

A présent, nous allons nous restreindre au cas où l'on ne considère que la composante instable du mode : $\beta_{\vec{k}}^+ \vec{V}_+$. Le défaut d'aimantation évolue donc ainsi :

$$\vec{m}_{\vec{k}}(t) = \beta_{\vec{k}}^+ e^{\gamma_+ t} \vec{V}_+ \quad (\text{D.15})$$

On utilise à présent la conservation de l'aimantation locale qui implique que :

$$\|\vec{M}_0(t) + \vec{m}_{\vec{k}}(t)\|^2 = M_0^2 \quad (\text{D.16})$$

que l'on peut réécrire :

$$(\|\vec{M}_0(t)\| + \hat{M}_0(t)/\|\vec{M}_0(t)\|)^2 + \|\vec{m}_{\vec{k}}(t) - \hat{M}_0(t)(\hat{M}_0(t) \cdot \vec{m}_{\vec{k}}(t))\|^2 = M_0^2 \quad (\text{D.17})$$

En supposant que $\vec{M}_0(t)$ ne change pas d'orientation, on constate que $\vec{V}_+ \cdot \vec{M}_0 = 0$ et donc que l'expression précédente se simplifie pour le cas qui nous intéresse :

$$\|\vec{M}_0(t)\|^2 + \|\vec{m}_{\vec{k}}(t) - \hat{M}_0(t)(\hat{M}_0(t) \cdot \vec{m}_{\vec{k}}(t))\|^2 = M_0^2 \quad (\text{D.18})$$

On se restreint maintenant au cas où $\alpha = \pi/2$, on a donc $\hat{M}_0 = \hat{x}$ et

$$(M_0(t))^2 + \|\vec{m}_{\vec{k}}(t) - \hat{x}(\hat{x} \cdot \vec{m}_{\vec{k}}(t))\|^2 = M_0^2 \quad (\text{D.19})$$

ce qui fait

$$(M_0(t))^2 + 3\|\beta_{\vec{k}}^+\|^2 e^{2\gamma+t} = M_0^2 \quad (\text{D.20})$$

On en déduit :

$$M_0(t) = \sqrt{M_0^2 - 3\|\beta_{\vec{k}}^+\|^2 e^{2\gamma+t}} \quad (\text{D.21})$$

soit dans les premiers instants :

$$M_0(t) \simeq M_0 - \frac{3}{2}\|\beta_{\vec{k}}^+\|^2 e^{2\gamma+t} \quad (\text{D.22})$$

Le taux d'instabilité pour un basculement initial de $\pi/2$ est donc $(2\pi\sqrt{2}/3)F_{\text{dip}} \simeq 2,96 F_{\text{dip}}$

D.1.1 Taux d'instabilité expérimental et numérique

Lors d'une expérience de RMN, on mesure le taux d'instabilité en réalisant une régression non linéaire sous Origin avec pour fonction modèle :

$$f(t) = \frac{A_0}{2}(1 - \tanh(\frac{\Gamma}{2}(t - t_i))) \quad (\text{D.23})$$

L'amplitude A_0 est proche de l'amplitude du signal, le temps t_i est proche du temps de demi-vie $T_{1/2}$, et enfin Γ est le taux d'instabilité expérimental.

Comme expliqué au chapitre 4, cette forme tend vers l'expression analytique ci-dessus aux instants initiaux. On peut mesurer Γ/F_{dip} pour plusieurs expériences ce qu'a fait Nathalie Piégay durant sa thèse, on obtient un rapport qui vaut $2,3 \pm 0.1$ pour une sphère d'hélium à comparer au rapport 2,96 obtenu pour le modèle en milieu infini et par simulation sur réseau en milieu infini. [2]

Annexe E

Un équivalent classique de la méthode du Hamiltonien moyen : l'interaction dipolaire moyenne classique.

Remarque

Dans l'ensemble de cette annexe nous appliquerons comme convention qu'il y a sommation implicite sur un indice répété.

Dans cette annexe, nous présentons l'équivalent de la théorie du Hamiltonien moyen dans le formalisme classique. La méthode est basée sur le calcul de l'interaction dipolaire moyenne et est, à notre connaissance, originale.

E.1 Méthode de l'interaction dipolaire moyenne

Nous partons de l'équation de Bloch avec champ dipolaire sans relaxation dans le référentiel tournant à la fréquence de la rf (dans cet exposé on supposera pour simplifier que la fréquence de la rf correspond à la fréquence de précession de Larmor) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \lambda \vec{\Omega}_{dip}[\vec{M}] \times \vec{M}(t) + \vec{\Omega}_1(t) \times \vec{M}(t) \quad (\text{E.1})$$

où λ est un paramètre sans dimension égal à 1 qui va nous permettre d'identifier les différents ordres du développement perturbatif. On définit la matrice de rotation \mathbf{R}_1 autour du champ effectif instantané $\vec{\Omega}_1(t)$:

$$\vec{M}(t) = \mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t) \quad (\text{E.2})$$

$\vec{M}^*(t)$ est l'aimantation dans le double référentiel tournant.

On a l'équation suivante pour \mathbf{R}_1 :

$$\frac{d\mathbf{R}_1}{dt} \vec{M}^*(t) = \vec{\Omega}_1(t) \times (\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t)) \quad (\text{E.3})$$

On a alors :

$$\mathbf{R}_1 \frac{d\vec{M}^*}{dt} = \lambda \vec{\Omega}_{dip}[\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t)] \times (\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t)) \quad (\text{E.4})$$

$$\frac{d\vec{M}^*}{dt} = \lambda \mathbf{R}_1^{-1} (\vec{\Omega}_{dip}[\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t)] \times (\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t))) \quad (\text{E.5})$$

$$\frac{d\vec{M}^*}{dt} = \lambda \vec{\Omega}_{dip}^*[\vec{M}^*(t)] \times \vec{M}^*(t) \quad (\text{E.6})$$

$$\vec{\Omega}_{dip}^*(t)[\vec{M}^*(t)] = \mathbf{R}_1^{-1} \vec{\Omega}_{dip}[\mathbf{R}_1 \vec{M}^*(t)] \quad (\text{E.7})$$

La solution de l'équation différentielle (E.6) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{M}^*(\vec{r}, t) = \mathbf{U}(\vec{r}, t) \vec{M}^*(\vec{r}, 0) \quad (\text{E.8})$$

où $\mathbf{U}(\vec{r}, t)$ est l'opérateur d'évolution pour l'aimantation locale entre l'instant 0 et l'instant t .

On peut écrire explicitement cet opérateur comme la composition de l'ensemble des rotations infinitésimales locales définies par $\vec{\Omega}_{dip}^*(t)[\vec{M}^*(t)]$:

$$\mathbf{U}_{i,k}(\vec{r}, t) = \exp\left(\lambda \int_0^t dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^*(t_1) [\vec{M}^*(t_1)]\right) \quad (\text{E.9})$$

Remarque

À ce stade, nous n'écrivons plus la dépendance spatiale des opérateurs pour ne pas alourdir les expressions manipulées.

L'expression (E.9) ne fournit pas une solution explicite de l'équation différentielle (E.6) mais une reformulation de celle-ci sous une forme intégrale que l'on peut réécrire :

$$\mathbf{U}_{i,k}(t) = \exp\left(\lambda \int_0^t dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^*(t_1) [\mathbf{U}(t_1) \vec{M}^*(0)]\right) \quad (\text{E.10})$$

On remarque alors que l'aimantation locale est, comme il se doit, conservée (car il n'y a pas de relaxation dans (E.1)), en effet, si on calcule l'évolution de \vec{M}^{*2} on a :

$$\frac{d\vec{M}^{*2}}{dt} = 2 \frac{d\vec{M}^*}{dt} \cdot \vec{M}^* = 2\lambda \left[\vec{\Omega}_{dip}^*[\vec{M}^*(t)] \times \vec{M}^*(t) \right] \cdot \vec{M}^* = 0 \quad (\text{E.11})$$

On s'intéresse à l'état de l'aimantation au temps τ , la conservation de l'aimantation exprimée par cette équation indique que l'opérateur $\mathbf{U}(\tau)$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\mathbf{U}_{i,k}(\tau) = \exp(\lambda \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^{eff} \tau) \quad (\text{E.12})$$

L'intérêt de cette solution formelle est qu'elle intègre automatiquement la conservation de l'aimantation locale. On remarquera par ailleurs la similarité de la méthode ci-dessus avec celle qui permet de dériver le Hamiltonien moyen en mécanique quantique (où la contrainte de la conservation de l'aimantation est remplacée par l'unitarité de l'opérateur d'évolution quantique).

On définit l'opérateur effectif d'évolution $\bar{\mathbf{U}}_{i,k}(t)$ satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\bar{\mathbf{U}}_{i,k}(0) = \mathbf{U}_{i,k}(0) \quad (\text{E.13})$$

et

$$\bar{\mathbf{U}}_{i,k}(\tau) = \mathbf{U}_{i,k}(\tau) \quad (\text{E.14})$$

et correspondant à la solution formelle

$$\bar{\mathbf{U}}(t) = \exp\left(\lambda \int_0^t dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^{eff} [\bar{\mathbf{U}}(t_1) \vec{M}^*(0)]\right) \quad (\text{E.15})$$

La condition (E.13) est automatiquement vérifiée par la solution modèle.

La condition (E.14) peut être exprimée ainsi

$$\exp\left(\lambda \int_0^\tau dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^{eff} [\bar{\mathbf{U}}(t_1) \vec{M}^*(0)]\right) = \exp\left(\lambda \int_0^\tau dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^*(t_1) [\mathbf{U}(t_1) \vec{M}^*(0)]\right) \quad (\text{E.16})$$

On développe alors le champ de pulsation dipolaire effectif en série de λ :

$$\lambda \Omega_{dip}^{eff} [\vec{M}] = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Omega_{dip}^{eff,(n)} [\vec{M}] \quad (\text{E.17})$$

On peut alors trouver l'expression du champ de pulsation dipolaire moyen à l'ordre n en identifiant dans (E.16) les termes correspondant aux différentes puissances de λ .

E.2 Conditions de magicité à l'ordre 0 et à l'ordre 1

À l'ordre 0 en λ , la condition classique (E.16) est trivialement vérifiée.

E.2.1 Conditions de magicité à l'ordre 0

À l'ordre 1 en λ , on trouve l'expression du champ de pulsation dipolaire effectif à l'ordre 0.

$$\lambda \int_0^\tau dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] = \lambda \int_0^\tau dt_1 \varepsilon_{ijk} \Omega_{dip,j}^*(t_1) [\vec{M}^*(0)] \quad (\text{E.18})$$

soit

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{M}^*(0)] \quad (\text{E.19})$$

On pose :

$$\vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{M}^*(0)] = \int d\vec{r}' F(\vec{r}, \vec{r}') \mathbf{A}'(t_1) \vec{M}^*(0) \quad (\text{E.20})$$

alors

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} = \int d\vec{r}' F(\vec{r}, \vec{r}') \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 \mathbf{A}'(t_1) \right] \vec{M}^*(0) \quad (\text{E.21})$$

La condition de magicité d'ordre 0 étant $\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} = k \vec{\Omega}_{dip}$, elle est vérifiée si et seulement si

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_1 \mathbf{A}'(t_1) = k \mathbf{A} \quad (\text{E.22})$$

On retrouve donc bien la condition géométrique (Diag0) de la section §?? dans un formalisme classique.

E.2.2 Conditions de magie à l'ordre 1

Le développement à l'ordre 2 en λ de (E.16) permet de trouver l'expression du champ de pulsation dipolaire effectif à l'ordre 1.

$$\begin{aligned} \lambda^2 \int_0^\tau dt_1 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} \left[\int_0^{t_1} dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0) \right] + \lambda^2 \int_0^\tau dt_1 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)} [\vec{M}^*(0)] = \\ \lambda^2 \int_0^\tau dt_1 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) \left[\int_0^{t_1} dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_2) [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0) \right] \end{aligned} \quad (E.23)$$

soit

$$\begin{aligned} \tau \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)} [\vec{M}^*(0)] = \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{\Omega}_{dip}^*(t_2) [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] - \\ \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] \end{aligned} \quad (E.24)$$

or

$$\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] = \frac{1}{2} \int_0^\tau \int_0^\tau dt_1 dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] \quad (E.25)$$

et

$$\int_0^\tau \int_0^\tau dt_1 dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(0)} [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] = \int_0^\tau \int_0^\tau dt_1 dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{\Omega}_{dip}^*(t_2) [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] \quad (E.26)$$

par conséquent le champ de pulsation dipolaire effectif à l'ordre 1 peut s'écrire :

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)} [\vec{M}^*(0)] = \frac{1}{\tau} \left[\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 - \frac{1}{2} \int_0^\tau \int_0^\tau dt_1 dt_2 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{\Omega}_{dip}^*(t_2) [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] \right] \quad (E.27)$$

En réorganisant les bornes d'intégration on obtient :

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)} [\vec{M}^*(0)] = \frac{1}{2\tau} \left[\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 - \int_0^\tau dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \vec{\Omega}_{dip}^*(t_1) [\vec{\Omega}_{dip}^*(t_2) [\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] \right] \quad (E.28)$$

Soit en permutant les variables muettes d'intégration

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)}[\vec{M}^*(0)] = \frac{1}{2\tau} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (\vec{\Omega}_{dip}^*(t_1)[\vec{\Omega}_{dip}^*(t_2)[\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)] - \vec{\Omega}_{dip}^*(t_2)[\vec{\Omega}_{dip}^*(t_1)[\vec{M}^*(0)] \times \vec{M}^*(0)) \quad (E.29)$$

Intéressons nous à présent à la condition nécessaire et suffisante de magie à l'ordre 1. Elle s'écrit

$$\vec{\Omega}_{dip}^{eff,(1)}[\vec{M}^*(0)] = 0 \quad (E.30)$$

En changeant les variables muettes d'intégration, cette condition se réécrit

$$\int d\vec{r}' F(\vec{r}, \vec{r}') \int d\vec{r}'' F(\vec{r}', \vec{r}'') \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [\mathbf{A}'(t_1)((\mathbf{A}'(t_2)\vec{M}^*(0)) \times \vec{M}^*(0)) - \mathbf{A}'(t_2)((\mathbf{A}'(t_1)\vec{M}^*(0)) \times \vec{M}^*(0))] = 0 \quad (E.31)$$

Cette condition devant être vraie pour n'importe quelle distribution d'aimantation, elle est satisfaite si

$$\int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \varepsilon_{b,c,e} (\mathbf{A}'_{a,b}(t_1)\mathbf{A}'_{c,d}(t_2) - \mathbf{A}'_{a,b}(t_2)\mathbf{A}'_{c,d}(t_1)) = 0 \quad (E.32)$$

Condition qui se réécrit

$$\varepsilon_{b,c,e} \bar{\mathbf{B}}_{a,b,c,d} = 0 \quad (E.33)$$

La condition classique nécessaire et suffisante de magie à l'ordre 1 est donc moins restrictive que la condition quantique (Diag1) nécessaire et suffisante de magie à l'ordre 1 qui est

$$\bar{\mathbf{B}}_{a,b,c,d} = 0. \quad (E.34)$$

On constate que la condition quantique (Diag1) est une condition suffisante de magie pour l'évolution classique¹⁴⁰ et que la condition classique (E.33) est une condition nécessaire de magie pour l'évolution quantique.

Remarque

Le fait que les conditions classiques et quantiques diffèrent est très intéressant car il peut permettre de mettre en évidence le comportement classique ou quantique du système. En effet, en considérant une impulsion magique vérifiant la condition (E.33) mais pas la condition (E.34), on doit pouvoir mesurer l'ordre effectif de la séquence expérimentalement en suivant une méthode similaire à celle présentée au chapitre 5, et ainsi déterminer si les caractéristiques quantiques du fluide jouent un rôle déterminant sur le signal observé. Une comparaison des équations issues du critère classique et semi-classique à l'aide d'un algorithme dédié et programmé sous Mathematica a permis de montrer que celles-ci sont strictement équivalentes jusqu'à l'ordre 3 inclus.

140. ce qui est bien observé dans les simulations numériques du chapitre 5

Annexe F

Une remarque utile pour la construction des impulsions magiques

Afin de calculer le Hamiltonien moyen de perturbation utilisé lors de l'élaboration des séquences d'impulsions magiques, nous devons calculer les valeurs de la matrice suivante :

$$\bar{\mathbf{A}}' = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \mathbf{R}^{-1}(\theta(t)) \mathbf{A} \mathbf{R}(\theta(t)) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \mathbf{A}'(t) \quad (\text{F.1})$$

Or on sait que la matrice \mathbf{A}' peut s'écrire en fonction du vecteur $\hat{u}(t)$:

$$\mathbf{A}'(t) = 1 - 3 \hat{u}(t) \cdot^t \hat{u}(t) \quad (\text{F.2})$$

où $\hat{u}(t)$ suit la loi d'évolution suivante :

$$\vec{u}(t) = \mathbf{R}^{-1}(\theta(t)) \hat{u}(0) = \mathbf{R}^{-1}(\theta(t)) \hat{z} \quad (\text{F.3})$$

Dès lors, on a simplement pour $\bar{\mathbf{A}}'$:

$$\bar{\mathbf{A}}' = 1 - \frac{3}{\tau} \int_0^{\tau} dt \hat{u}(t) \cdot^t \hat{u}(t) \quad (\text{F.4})$$

Or pour une précession¹⁴¹ autour de \hat{x} , $\hat{u}(t)$ s'écrit :

$$\hat{u}(t) = \cos \theta(t) \hat{z} - \sin \theta(t) \hat{y} \quad (\text{F.5})$$

ce qui donne

$$\bar{\mathbf{A}}' = 1 - \frac{3}{\tau} \int_0^{\tau} dt (\cos \theta(t) \hat{z} - \sin \theta(t) \hat{y}) \cdot^t (\cos \theta(t) \hat{z} - \sin \theta(t) \hat{y}) \quad (\text{F.6})$$

$$\bar{\mathbf{A}}' = 1 - \frac{3}{\tau} \int_0^{\tau} dt (\cos^2 \theta(t) \hat{z} \cdot^t \hat{z} + \sin^2 \theta(t) \hat{y} \cdot^t \hat{y} + \cos \theta(t) \sin \theta(t) (\hat{y} \cdot^t \hat{z} + \hat{z} \cdot^t \hat{y})) \quad (\text{F.7})$$

On définit

$$\eta(\theta) = \left(\frac{1}{\int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta)} \right) \frac{1}{\tau} \frac{1}{\dot{\theta}(t)}, \quad (\text{F.8})$$

en changeant de variable d'intégration, l'équation précédente se réécrit alors :

141. la démonstration reste valide pour l'axe \hat{y}

$$\bar{\mathbf{A}}' = 1 - 3 \int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta) (\cos^2 \theta \hat{z} \cdot \hat{z} + \sin^2 \theta \hat{y} \cdot \hat{y} + \cos \theta \sin \theta (\hat{y} \cdot \hat{z} + \hat{z} \cdot \hat{y})) \quad (\text{F.9})$$

qui se simplifie en

$$\bar{\mathbf{A}}' = 1 - \frac{3}{2} (\hat{z} \cdot \hat{z} + \hat{y} \cdot \hat{y}) - \frac{3}{2} \int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta) (\cos 2\theta (\hat{z} \cdot \hat{z} - \hat{y} \cdot \hat{y}) + \sin 2\theta (\hat{y} \cdot \hat{z} + \hat{z} \cdot \hat{y})) \quad (\text{F.10})$$

La matrice d'interaction effective $\bar{\mathbf{A}}'$ est proportionnelle (à une permutation d'axes près) à la matrice d'interaction libre si et seulement si les moyennes angulaires de $\cos 2\theta$ et $\sin 2\theta$ sont nulles, ce qui peut être résumé par la condition :

$$\int_0^{2\pi} d\theta \eta(\theta) e^{2i\theta} = 0 \quad (\text{F.11})$$

Pour une impulsion standard (telle qu'une impulsion π_x pour laquelle la rotation est homogène et $\eta(\theta) = \eta_0$ sur $[0, \pi]$, 0 sinon, la matrice d'interaction moyenne est bien magique faible à l'ordre zéro (voir §5.2.2). On peut résumer l'équation (F.11) par le critère géométrique suivant : à l'ordre zéro, la condition "magique" faible est remplie si et seulement si le barycentre de $\eta(\theta)e^{2i\theta}$ est nul. Cette interprétation géométrique est utile pour construire des séquences magiques.

Annexe G

Etude théorique de l'effet des répliques dans une simulation sur réseau

G.1 Introduction

Dans cette annexe, nous nous intéressons à l'influence des répliques dans une simulation sur réseau. Nous allons montrer que la simulation d'un échantillon fini dans laquelle le calcul du champ dipolaire est réalisé par passage dans l'espace réciproque est possible à condition de laisser un espace suffisant entre les répliques¹⁴². F. Marion a étudié l'influence des répliques en analysant la variation de l'évolution de l'aimantation obtenue numériquement en fonction de l'espace laissé entre les répliques [2].

G.2 Calcul du champ dipolaire dans l'espace réciproque pour des conditions aux limites périodiques

Commençons par rappeler l'expression de l'équation de Bloch avec champ dipolaire dans le référentiel tournant :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}_{dip} \times \vec{M} \quad (\text{G.1})$$

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}_p) = \gamma\mu_0 \sum_{\vec{r}_q} \frac{3 \cos^2 \theta_{\vec{r}_p, \vec{r}_q} - 1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_q|^3} (2\vec{M}_z(\vec{r}_q) - \vec{M}_\perp(\vec{r}_q)) \quad (\text{G.2})$$

On constate que le champ dipolaire (G.2) est un produit de convolution de l'aimantation locale et d'une fonction de l'espace. Comme nous l'avons vu dans l'annexe C, dans l'espace réciproque, le champ dipolaire est un simple produit de l'aimantation locale par une fonction :

$$\vec{\Omega}_{dip}(\vec{k}) = \gamma\mu_0 \omega(\hat{k}) (3 \vec{m}_{\vec{k}} \cdot \hat{z} - \vec{m}_{\vec{k}}) \quad (\text{G.3})$$

avec

$$\omega(\hat{k}) = \frac{3(\hat{k} \cdot \hat{z})^2 - 1}{6} \quad (\text{G.4})$$

et $\omega(0) = 0$.

Il est donc possible de calculer l'évolution efficacement en passant de l'espace réel à l'espace réciproque pour calculer le champ dipolaire, puis en repassant dans l'espace réel pour calculer l'évolution infinitésimale. [2, 68]

142. Les répliques apparaissent à cause des conditions aux limites périodiques nécessaires pour réaliser la transformée de Fourier utilisée pour le calcul du champ dipolaire.

G.3 Pathologies des évolutions observées pour les simulations "à répliques"

Dans un algorithme de simulation sur réseau, l'espace est discrétisé. Afin de pouvoir utiliser une transformée de Fourier, le volume étudié est répété périodiquement. Dans la pratique on travaille sur un réseau cubique de $N_x \times N_y \times N_z$ sites. L'application de la FFT à ce cube permet de calculer l'aimantation dans l'espace réciproque de l'aimantation périodisée. Cette opération a pour effet que le champ dipolaire calculé est la somme du champ dipolaire de l'échantillon et de celui de toutes ses répliques sur un réseau cubique infini.

Afin de s'affranchir du couplage entre répliques, on place des sites vides entre les répliques. F. Marion a observé [2] dans les simulations que les évolutions obtenues pour un nombre de sites vides suffisamment importants ($N_e < 3/4N$ où N_e est le nombre de pas du réseau compris dans un échantillon et N est le nombre de pas entre répliques) sont indépendantes du nombre de sites vides, ce qui indique que le champ dipolaire provenant des répliques peut être négligé.

Cependant, le champ dipolaire créé par l'aimantation moyenne est nul avec cette méthode de calcul (le mode $\vec{k} = 0$ apporte une contribution nulle). Or on sait que le champ dipolaire produit par l'aimantation uniforme dans un échantillon cubique n'est pas nul aux bords de l'échantillon¹⁴³. Le champ dipolaire obtenu pour un échantillon et ses répliques est donc différent du champ dipolaire obtenu pour l'échantillon seul et ce indépendamment de la distance entre les répliques.

Le problème vient bien du fait que le mode nul a une portée infinie, il n'est donc pas possible en espaçant les répliques de différentier la contribution au champ dipolaire de l'échantillon et de ses répliques.

G.4 Solutions apportées au problème du mode $\vec{k} = 0$ dans la littérature

Le problème des répliques a déjà été rencontré par différents auteurs dans la littérature. Dans [68], le groupe de Warren décrit le principe de l'algorithme utilisé ici pour calculer le champ dipolaire. Les auteurs sont confrontés au problème lié au mode nul, ils considèrent que pour un échantillon cubique, l'approximation consistant à calculer le champ dipolaire de l'échantillon et de ses répliques à la place du champ dipolaire de l'échantillon seul est suffisante (à condition de ne pas laisser d'aimantation au bord du cube)¹⁴⁴ :

“The singularity at $k = 0$ must still be handled carefully, since the volume element at the origin after the transformation to k-space in fact includes all possible directions. If the physical dimension of the calculated array of points is cubical, the DDF field from k=0 component is essentially zero except at the edges, and if the actual magnetization vanishes at the edges of the computed array this point can be ignored. For other geometries (e.g. a thin slab) the k=0 component generates a readily calculated DDF, which should be added back after Fourier transformation. Thus the DDF field from the k=0 component (a sample with uniform magnetization everywhere on the calculated array) should be calculated separately, and this field should be multiplied by the amplitude of the k=0 component to correct the calculation of $\vec{B}_d(\vec{r})$.”

143. Le champ dipolaire d'une aimantation uniforme contenue dans un cube est nul au centre et se distord aux bords de l'échantillon. [114]

144. On retrouve une stratégie similaire pour traiter le cas du mode nul dans [114].

L'aimantation à grande échelle est soustraite de l'aimantation locale, l'aimantation locale est alors presque nulle aux bords. Le champ dipolaire créé par l'aimantation à grande échelle est calculé (dans l'espace réel) indépendamment du champ dipolaire créé par l'aimantation locale¹⁴⁵.

G.5 Calcul du champ dipolaire dans l'espace réciproque pour un échantillon cubique en milieu infini

G.5.1 Echantillon cubique de taille finie

Le problème du calcul du champ dipolaire associé à l'aimantation de mode $k = 0$ est donc bien identifié et discuté. Comme nous allons le voir par un traitement rigoureux, les champs dipolaires associés aux autres modes d'aimantation sont aussi contaminés par des termes parasites par le traitement avec répliques. A notre connaissance, aucun auteur ne discute ce problème. Pour traiter le problème rigoureusement, nous allons partir du calcul du champ dipolaire dans l'espace réel et établir l'expression du champ dipolaire dans l'espace réciproque en fonction de l'aimantation dans l'espace réciproque. Cette pratique est à rapprocher de la démarche suivie dans l'annexe C (qui établit l'expression théorique pour un échantillon fini dans un volume infini). Les expressions obtenues ici sont plus complexes car l'on se restreint au cas d'un échantillon discrétisé et périodique sur l'espace.

Dans l'espace réel, on a

$$\Omega_{dip,i}(\vec{r}) = \alpha_i \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' F_{\infty}(\vec{r}, \vec{r}') M_i(\vec{r}') \quad (\text{G.5})$$

où $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = (-1, -1, 2) \times \gamma\mu_0$

La fonction $F_{\infty}(\vec{r}, \vec{r}')$ décroît en $1/|\vec{r} - \vec{r}'|^3$, le champ dipolaire agit donc à longue portée. Cette dépendance spatiale empêche de calculer efficacement (cf. 2.3) le champ dipolaire dans l'espace réel : pour un échantillon cubique composé de N^3 sites cela représente $3N^6$ opérations.

Pour un réseau de spins infini, l'expression du champ dipolaire dans l'espace réciproque en fonction de l'aimantation dans l'espace réciproque est :

$$\tilde{\Omega}_{dip,i}(\vec{k}) = \alpha_i \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}' \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}, \vec{k}') \tilde{M}_i(\vec{k}') \quad (\text{G.6})$$

où $\tilde{F}_{\infty}(\vec{k}, \vec{k}') = \omega(\hat{k})\delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}')$. Il est donc possible de calculer efficacement le champ dipolaire dans l'espace réciproque : pour un échantillon composé de N^3 sites ce calcul représente $3N^3$ opérations.

Nous nous restreignons à présent à une portion cubique de l'espace. Nous définissons la fonction porte $\Pi(x)$ telle que

$$\Pi(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } -1/2 \leq x \leq 1/2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{G.7})$$

L'expression de l'aimantation locale pour un volume cubique de côté 1 est alors

$$\Pi^{(3)}(\vec{r}') \vec{M}(\vec{r}') \quad (\text{G.8})$$

145. La référence [114] présente deux autres méthodes pour calculer l'évolution dipolaire.

Le champ dipolaire obtenu s'étend dans tout l'espace, mais il n'est requis que sur le volume cubique pour notre calcul, par conséquent, le champ dipolaire qui nous intéresse est

$$\Pi^{(3)}(\vec{r})\vec{\Omega}_{dip}(\vec{r}) \quad (\text{G.9})$$

Nous en déduisons, dans le cas particulier d'un échantillon fini compris dans le cube de coté 1, que l'expression du champ dipolaire dans l'espace réel prend la forme particulière suivante :

$$\Omega_{dip,i}(\vec{r}) = \alpha_i \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \Pi^{(3)}(\vec{r}) F_{\infty}(\vec{r}, \vec{r}') \Pi^{(3)}(\vec{r}') M_i(\vec{r}') \quad (\text{G.10})$$

En posant $F_{\square}(\vec{r}, \vec{r}') = \Pi^{(3)}(\vec{r}) F_{\infty}(\vec{r}, \vec{r}') \Pi^{(3)}(\vec{r}')$ on obtient

$$\Omega_{dip,i}(\vec{r}) = \alpha_i \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' F_{\square}(\vec{r}, \vec{r}') M_i(\vec{r}') \quad (\text{G.11})$$

On a donc

$$\tilde{\Omega}_{dip,i}(\vec{k}) = \alpha_i \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}' \tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') \tilde{M}_i(\vec{k}') \quad (\text{G.12})$$

où

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} d\vec{r}' F_{\square}(\vec{r}, \vec{r}') e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} + \vec{k}'\cdot\vec{r}')} \quad (\text{G.13})$$

Nous allons calculer \tilde{F}_{\square} :

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} d\vec{r}' \Pi^{(3)}(\vec{r}) F_{\infty}(\vec{r}, \vec{r}') \Pi^{(3)}(\vec{r}') e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} + \vec{k}'\cdot\vec{r}')} \quad (\text{G.14})$$

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = (2\pi)^{-6} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} d\vec{r}' \Pi^{(3)}(\vec{r}) \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' d\vec{k}''' \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}'', \vec{k}''') e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r} + \vec{k}'''\cdot\vec{r}')} \Pi^{(3)}(\vec{r}') e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} + \vec{k}'\cdot\vec{r}')} \quad (\text{G.15})$$

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = (2\pi)^{-6} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} d\vec{r}' \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' d\vec{k}''' \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}'', \vec{k}''') \Pi^{(3)}(\vec{r}) \Pi^{(3)}(\vec{r}') e^{i((\vec{k} - \vec{k}'')\cdot\vec{r} + (\vec{k}' - \vec{k}''')\cdot\vec{r}')} \quad (\text{G.16})$$

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' d\vec{k}''' \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}'', \vec{k}''') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}''') \quad (\text{G.17})$$

En remplaçant $\tilde{F}_{\infty}(\vec{k}'', \vec{k}''')$ par sa valeur on obtient :

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' d\vec{k}''' \omega(\hat{k}'') \delta^{(3)}(\vec{k}'' - \vec{k}''') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}''') \quad (\text{G.18})$$

Ce qui donne

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' \omega(\vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}'') \quad (\text{G.19})$$

Pour un calcul explicite on utilise l'expression de $\tilde{\Pi}^{(3)}$ la transformée de Fourier de la fonction porte unitaire tridimensionnelle :

$$\tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}) = \text{sinc}(k_x) \text{sinc}(k_y) \text{sinc}(k_z) \quad (\text{G.20})$$

où la fonction sinc est la fonction sinus cardinal définie avec la convention :

$$\text{sinc}(k) = \frac{\sin(\pi k)}{\pi k} \quad (\text{G.21})$$

On peut interpréter la différence entre l'expression de l'interaction dipolaire pour un milieu fini et infini dans l'espace de Fourier comme un effet de diffraction par la forme de l'échantillon. Dans un échantillon fini, les vecteurs \vec{k} et \vec{k}' prennent des valeurs discrètes appartenant à \mathbb{Z}^3 , en revanche l'intégrale est réalisée sur l'ensemble \mathbb{R}^3

Si $|\vec{k}| \gg 1$ et $|\vec{k}'| \gg 1$ (remarque : $|\vec{k}|$ à la dimension de l'inverse d'une longueur et est comparé au coté du volume qui vaut une unité de longueur) on peut faire l'approximation $\tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}) \rightarrow \delta^{(3)}(\vec{k})$, ce qui donne $\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') \rightarrow \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}, \vec{k}')$. On interprète facilement ceci comme la limite des petites longueurs d'onde. La diffraction de ces modulations de grand vecteur d'onde par l'échantillon est négligeable. L'existence de cette limite justifie l'utilisation du modèle à répliques avec trous, elle indique qu'en n'utilisant qu'une fraction du volume de la cellule élémentaire, l'aimantation est principalement composée de modulations de petite longueur d'ondes qui ne sont pas affectées par les effets de taille finie et de répliques. En revanche, le cas du mode $k = 0$ ne rentre pas dans le cadre de cette limite.

La quantité fondamentale de cette annexe, définie par l'équation (G.19), n'est pas calculable analytiquement à notre connaissance. Cependant, on peut montrer que (G.19) est bien intégrable. Le calcul numérique de la valeur de (G.19) est long. Nous allons montrer qu'il est possible de calculer analytiquement l'intégrale selon k_z . Le problème du calcul de \tilde{F}_{\square} est alors réduit au calcul numérique d'une intégrale sur \mathbb{R}^2 , beaucoup moins gourmande en temps de calcul (Pour $\vec{k} = 10\hat{z}$, une implémentation en C utilisant un algorithme d'intégration de Gauss Kondro à pas adaptatif sur un intervalle infini met 35 s sur \mathbb{R}^3 et 0.3 s sur \mathbb{R}^2).

L'intégration selon \hat{z} , réalisée en utilisant la méthode des résidus [115], conduit à

$$\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{k}''_{\perp} G(k_z, k'_z, |\vec{k}''_{\perp}|) \tilde{\Pi}^{(2)}(\vec{k}_{\perp} - \vec{k}''_{\perp}) \tilde{\Pi}^{(2)}(\vec{k}'_{\perp} - \vec{k}''_{\perp}) \quad (\text{G.22})$$

où

$$G(k_z, k'_z, k''_{\perp}) = \frac{\pi(k''_{\perp})^2(k_z^2 + k'_z{}^2) + 2k_z^2 k'_z{}^2 \text{sinc}(k_z - k'_z) + k''_{\perp}(k''_{\perp}{}^2 - k_z k'_z) \cos(\pi(k_z - k'_z))}{2\pi(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)(k'_z{}^2 + k''_{\perp}{}^2)} + k''_{\perp} e^{-2\pi k''_{\perp}} \frac{(k_z + k'_z) \sin(\pi(k_z + k'_z)) - (k''_{\perp}{}^2 - k_z k'_z) \cos(\pi(k_z + k'_z))}{2\pi(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)(k'_z{}^2 + k''_{\perp}{}^2)}. \quad (\text{G.23})$$

Les k_z et k'_z que nous utilisons appartiennent à \mathbb{Z}^{146} , ce qui permet de simplifier l'expression ci-dessus :

146. Cette contrainte provient de la restriction au volume de l'échantillon, on peut alors supposer qu'il est répété périodiquement dans l'espace ce qui fait apparaître un peigne de Dirac qui contraint les valeurs possibles pour \vec{k} et \vec{k}' à \mathbb{Z}^3

$$G(k_z, k'_z, k''_{\perp}) = \frac{k''_{\perp}(k''_{\perp}{}^2 - k_z k'_z)(1 - e^{-2\pi k''_{\perp}}) \cos(\pi(k'_z - k_z)) + 2\pi k_z^2 (k''_{\perp}{}^2 + k_z^2) \delta(k'_z - k_z)}{2\pi(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)}. \quad (\text{G.24})$$

G.5.2 Propriétés mathématiques de la relation entre le champ dipolaire et l'aimantation pour un volume fini dans l'espace de Fourier

On peut utiliser l'équation (G.22) pour majorer les termes de \tilde{F}_{\square} . En effet

$$|\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}')| \leq \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{k}''_{\perp} |G(k_z, k'_z, |\vec{k}''_{\perp}|)| |\tilde{\Pi}^{(2)}(\vec{k}_{\perp} - \vec{k}''_{\perp})| |\tilde{\Pi}^{(2)}(\vec{k}'_{\perp} - \vec{k}''_{\perp})| \quad (\text{G.25})$$

On cherche un majorant de la fonction $G(k_z, k'_z, k''_{\perp})$ à partir de (G.24) :

$$|G(k_z, k'_z, k''_{\perp})| \leq \left| \frac{k''_{\perp}(k''_{\perp}{}^2 - k_z k'_z)}{2\pi(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)(k_z^2 + k''_{\perp}{}^2)} \right| \leq \frac{1}{2\pi|k''_{\perp}|} + \left| \frac{k_z k'_z}{2\pi k''_{\perp}{}^3} \right| = O\left(\frac{1}{|k''_{\perp}|}\right) \quad (\text{G.26})$$

Or $k''_{\perp} = \sqrt{k_x''{}^2 + k_y''{}^2}$, et on sait que quels que soient k_x'' et k_y'' , $k_x'' + k_y'' \geq |k_x'' k_y''|$, on a donc

$$|G(k_z, k'_z, k''_{\perp})| \leq O\left(\frac{1}{\sqrt{|k_x''|}} \frac{1}{\sqrt{|k_y''|}}\right) \quad (\text{G.27})$$

Pour les sinus cardinaux on utilise les majorants suivants :

$$|\text{sinc}(k)| < \sqrt{\frac{2}{1 + \pi^2 k^2}} \quad (\text{G.28})$$

On a alors une séparation des intégrations des majorants selon les directions x et y :

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}} dk_i'' O\left(\frac{1}{\sqrt{|k_i''|}}\right) \sqrt{\frac{2}{1 + \pi^2(k_i - k_i'')^2}} \sqrt{\frac{2}{1 + \pi^2(k_i' - k_i'')^2}} \quad (\text{G.29})$$

En posant $\delta_i = k_i' - k_i$, on obtient :

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}} dk_i'' O\left(\frac{1}{\sqrt{|k_i''|(1 + \pi^2(k_i - k_i'')^2)(1 + \pi^2(\delta_i + k_i - k_i'')^2)}}\right) \quad (\text{G.30})$$

On change la variable d'intégration pour $q_i = k_i - k_i''$:

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}} dq_i O\left(\frac{1}{\sqrt{|(k_i - q_i)(1 + \pi^2 q_i^2)(1 + \pi^2(\delta_i + q_i)^2)|}}\right) \quad (\text{G.31})$$

Ce qui donne en majorant à nouveau

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}} dq_i O\left(\frac{1}{\sqrt{|q_i^3(\delta_i + q_i)^2|}}\right) \quad (\text{G.32})$$

On a alors par changement de variable dans l'intégrale

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = O\left(\frac{1}{\delta_i^{3/2}}\right) \int_{\mathbb{R}} d\xi O\left(\frac{1}{\sqrt{|\xi^3(1+\xi)^2|}}\right) \quad (\text{G.33})$$

Ce qui finalement donne après l'intégration

$$\tilde{f}_{i,\square}^{maj}(\vec{k}, \vec{k}') = O\left(\frac{1}{\delta_i^{3/2}}\right) \quad (\text{G.34})$$

On conclut que

$$|\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}')| \leq O\left(\frac{1}{\delta_x^{3/2} \delta_y^{3/2} \delta_z}\right) \quad (\text{G.35})$$

Nous avons réalisé quelques essais d'intégration numérique de (G.22), et nous avons bien observé une dépendance de $|\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}')|$ en $1/\delta_z$ et en $1/\delta_x^{3/2}$ et $1/\delta_y^{3/2}$.

Les figures G.2, G.3, G.4, G.5 et G.6 représentent des coupes de la matrice $|\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}')|$ dans le plan yOz. On constate effectivement que les contributions sont plus intenses le long des axes. On peut aussi voir que la contribution selon l'axe z décroît moins vite que les contributions des axes transverses comme cela est indiqué par le majorant. Enfin, on constate que plus la norme du mode considéré est importante, plus la portée des contributions est importantes.

G.6 Effet de l'espace entre répliques

On peut utiliser l'équation (G.19) pour calculer le champ dipolaire dans le cas où l'aimantation est répétée périodiquement comme c'est le cas dans la simulation. On suppose que l'aimantation est répétée sur un réseau cubique dans les directions x, y et z avec des pas p_x, p_y, p_z dans les différentes directions. Sans refaire l'ensemble du calcul, on peut voir que la périodicité introduit un peigne de Dirac tridimensionnel convolué avec le volume de l'échantillon :

Définition du peigne de Dirac :

$$\mathfrak{m}_p(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - np) \quad (\text{G.36})$$

Définition du peigne de Dirac à 3 dimensions :

$$\mathfrak{m}_{\vec{p}}^{3D}(\vec{r}) = \mathfrak{m}_{p_x}(x) \mathfrak{m}_{p_y}(y) \mathfrak{m}_{p_z}(z) \quad (\text{G.37})$$

Transformée de Fourier du peigne de Dirac à 3 dimensions :

$$\tilde{\mathfrak{m}}_{\vec{p}}^{3D}(\vec{k}) = \frac{1}{p_x p_y p_z} \mathfrak{m}_{1/p_x}(k_x) \mathfrak{m}_{1/p_y}(k_y) \mathfrak{m}_{1/p_z}(k_z) \quad (\text{G.38})$$

Dans les simulations numériques on a

$$\tilde{F}_{\text{rep}}(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}'' \mathfrak{m}_{\vec{p}}^{3D}(\vec{k}'') \omega(\vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}'') \quad (\text{G.39})$$

Quand l'échantillon est répété sans trou, on a $\vec{p} = (1, 1, 1)$ ce qui donne pour l'expression ci-dessus :

$$\tilde{F}_{\text{rep}}(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_{\vec{k}'' \in \mathbb{Z}^3} \omega(\vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}'') \quad (\text{G.40})$$

Qui donne une fois la somme effectuée

$$\tilde{F}_{\text{rep}}(\vec{k}, \vec{k}') = \omega(\vec{k}) \delta_{\vec{k}-\vec{k}'}^{(3)} = \tilde{F}_{\infty}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\text{G.41})$$

Où $\delta_{\vec{k}}^{(3)}$ est le symbole de Kronecker à trois dimensions. L'expression ci-dessus est similaire à $\tilde{F}_{\infty}(\vec{k}, \vec{k}')$ si l'on remplace le symbole de Kronecker par un pic de Dirac : son équivalent continu.

En revanche si on a laissé des trous alors $(p_{x_i}, p_y, p_z) \geq (1, 1, 1)$ et dans ce cas on a

$$\tilde{F}_{\text{rep}}(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{1}{p_x p_y p_z} \sum_{\vec{k}'' \in \frac{\mathbb{Z}}{p_x} \times \frac{\mathbb{Z}}{p_y} \times \frac{\mathbb{Z}}{p_z}} \omega(\vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}'') \quad (\text{G.42})$$

Si on fait tendre la période des répliques vers l'infini, on obtient l'expression suivante :

$$\tilde{F}_{\text{rep}}(\vec{k}, \vec{k}') = \lim_{p_x \rightarrow \infty} \lim_{p_y \rightarrow \infty} \lim_{p_z \rightarrow \infty} \frac{1}{p_x p_y p_z} \sum_{\vec{k}'' \in \frac{\mathbb{Z}}{p_x} \times \frac{\mathbb{Z}}{p_y} \times \frac{\mathbb{Z}}{p_z}} \omega(\vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}'') \tilde{\Pi}^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}'') \quad (\text{G.43})$$

qui est une somme de Riemann tendant vers $\tilde{F}_{\square}(\vec{k}, \vec{k}')$ pour tout couple $(\vec{k}, \vec{k}') \neq (0, 0)$. L'espace entre répliques permet donc bien d'isoler artificiellement les répliques. Dans le cas $(\vec{k}, \vec{k}') = (0, 0)$ la limite de $\tilde{F}_{\text{rep}}(0, 0)$ ne tend pas vers $\tilde{F}_{\square}(0, 0) = 0$ mais vers une constante (sauf dans le cas d'un cube où la limite est bien 0) dans le cas général, c'est pourquoi il faut traiter le champ moyen du mode nul séparément comme l'ont constaté plusieurs auteurs. [68] La figure G.1 représente $\tilde{F}_{\text{rep}}(0, 0)$ en fonction du facteur de forme pour un échantillon parallélépipède rectangle de base carrée.

Dans le cas où nous n'avons pas à faire à un volume élémentaire de calcul cubique, mais à un parallélépipède rectangle, le champ dipolaire moyen dû à l'aimantation moyenne (dans les conditions de réplique) n'est pas nul. Dans les simulations, on résout ce problème en remplaçant $\tilde{F}_{\text{rep}}(0, 0)$ par 0.

G.7 Conclusion

Nous avons vu le lien entre les simulations d'évolution RMN en présence du champ dipolaire pour un milieu infini à répliques et pour un milieu fini. Il est connu depuis longtemps que le traitement à répliques introduit des différences avec la situation finie (plus proche de la situation expérimentale). En particulier la contribution au champ dipolaire de l'aimantation moyenne a été identifiée comme problématique par différents auteurs qui calculent cette contribution indépendamment de celle des autres modes. Nous avons montré rigoureusement qu'il est possible de dériver l'opérateur exact donnant le champ dipolaire dans l'espace réciproque. L'opérateur dipolaire est 'plus local' dans l'espace réciproque que dans l'espace réel et donc que dans l'optique d'une simulation numérique approchée d'un échantillon fini à une précision donnée, le passage dans l'espace réciproque est toujours plus intéressant que le calcul du champ dipolaire dans l'espace réel. Nous avons montré que, contrairement à ce qui est suggéré dans la littérature, le mode nul n'est pas le seul affecté par la présence des répliques, tous les autres modes sont affectés, mais l'effet sur le mode nul est le plus visible. Enfin, nous avons montré théoriquement que l'utilisation de trous entre les répliques permet de s'affranchir des répliques dans une certaine mesure (comme prévu, l'influence des réplique décroît lorsque le

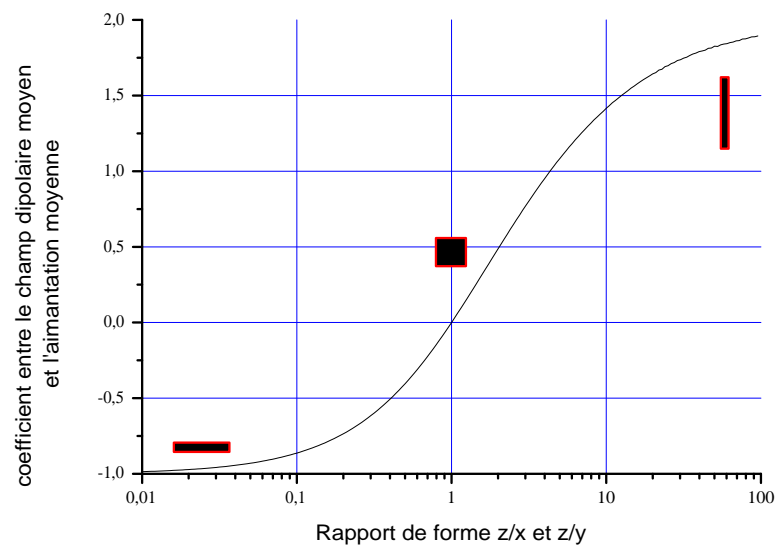


FIGURE G.1 – Contribution du mode nul en fonction du facteur de forme pour un échantillon parallélépipédique rectangle de base carrée. L'abscisse est le facteur de forme de l'échantillon, donné par le rapport de la hauteur du parallélépipède divisée par le coté de sa base.

volume élémentaire de calcul augmente) et que l'on retrouve l'expression du couplage dipolaire en milieu infini lorsque la taille de l'échantillon tend vers l'infini.

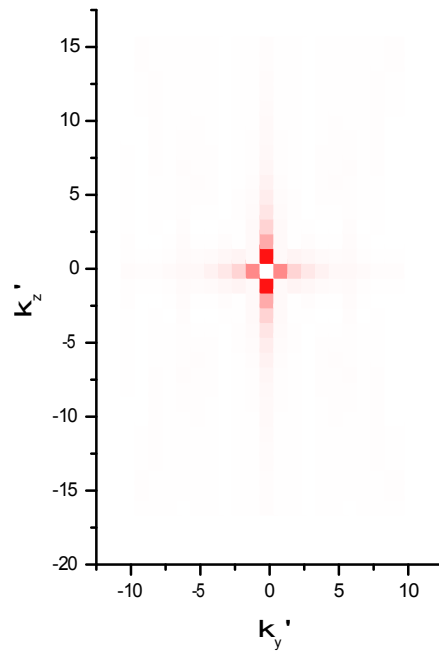


FIGURE G.2 – Contribution due au mode nul. Ce graphe représente la contribution (représentée par la densité de rouge en échelle linéaire normalisée) au champ dipolaire de mode (k'_y, k'_z) du mode d'aimantation de vecteur nul pour un échantillon cubique fini. Comme on peut le constater le champ dipolaire de mode nul n'est pas influencé par l'aimantation de mode nul (Ce qui correspond à l'affirmation : le champ dipolaire d'une aimantation uniforme de volume infini est nul en tout point.). En revanche, on constate que les modes non nuls d'aimantation contribuent au mode nul du champ dipolaire. Ce sont les effets de bord, ce calcul confirme donc que pour un échantillon de forme allongée dans une simulation à répliques, il faut tenir compte de la contribution du mode d'aimantation nul pour le calcul du champ dipolaire de mode nul comme l'ont déjà constaté plusieurs auteurs.

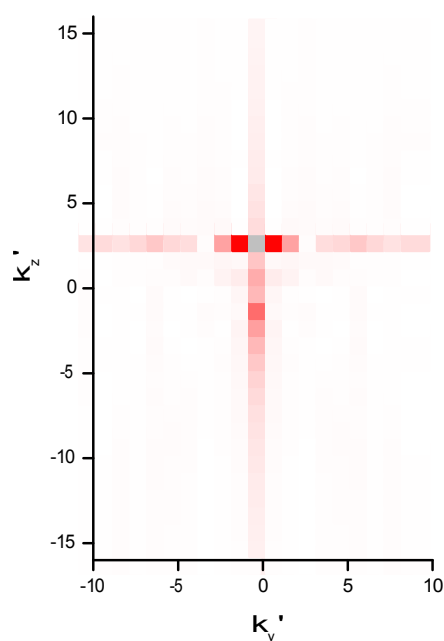


FIGURE G.3 – Contribution due au mode 3z. Ce graphe représente la contribution (représentée par la densité de rouge en échelle linéaire normalisée) au champ dipolaire de mode (k'_y, k'_z) du mode d'aimantation de vecteur $\vec{k} = 3k_0\hat{z}$ pour un échantillon cubique fini. Sans surprise le mode d'aimantation contribue principalement au mode de champ dipolaire 2z (le gris indique une saturation de l'échelle). On constate par ailleurs que pour un échantillon de taille fini, il contribue aussi aux autres modes du champ dipolaire. La forme particulière de cette contribution fait penser à un effet de diffraction par la forme de l'échantillon.

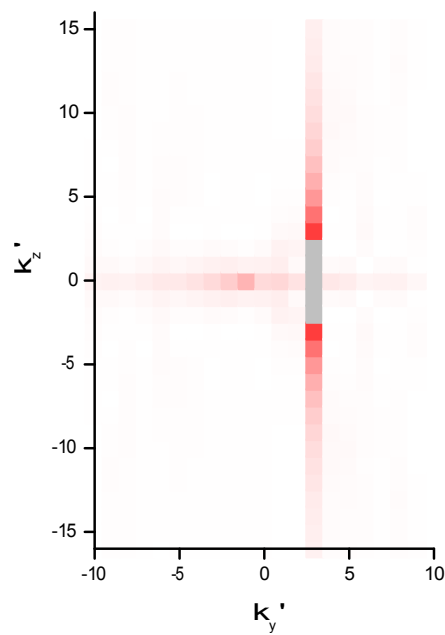


FIGURE G.4 – Contribution due au mode $3y$. Ce graphe représente la contribution (représentée par la densité de rouge en échelle linéaire normalisée) au champ dipolaire de mode (k'_y, k'_z) du mode d'aimantation de vecteur $\vec{k} = 3k_0\hat{y}$ pour un échantillon cubique fini. Constat similaire à celui de la figure G.3, mais la distribution verticale semble plus étalée confirmant l'étalement calculé à l'équation G.35.

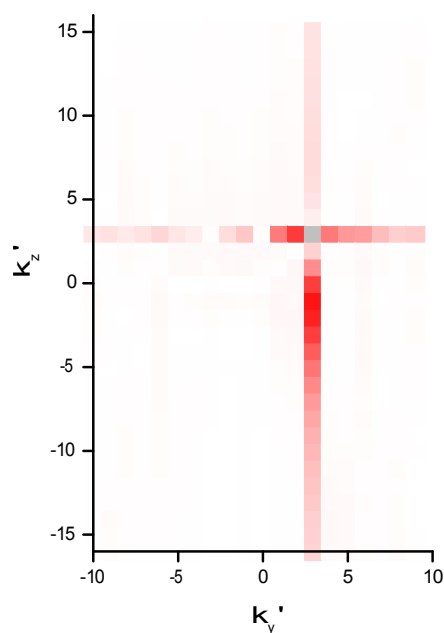


FIGURE G.5 – Contribution due au mode 3y3z. Ce graphe représente la contribution (représentée par la densité de rouge en échelle linéaire normalisée) au champ dipolaire de mode (k'_y, k'_z) du mode d'aimantation de vecteur $\vec{k} = 3k_0(\hat{y} + \hat{z})$ pour un échantillon cubique fini.

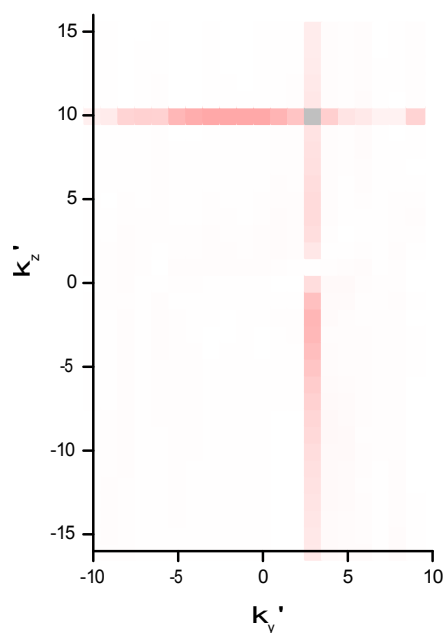


FIGURE G.6 – Contribution due au mode 3y10z. Ce graphe représente la contribution (représentée par la densité de rouge en échelle linéaire normalisée) au champ dipolaire de mode (k'_y, k'_z) du mode d'aimantation de vecteur $\vec{k} = 3k_0(\hat{y} + 10\hat{z})$ pour un échantillon cubique fini.

Annexe H

Algorithme de recherche simple des séquences robustes vis à vis d'un défaut d'amplitude de B_1

Dans cette annexe nous décrivons le principe de l'algorithme permettant de rechercher les impulsions composites robustes vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1 au premier ordre et composées d'impulsions $\pi/2$ dont les phases sont x , y , $-x$ ou $-y$.

Nous commençons par décrire le critère permettant de déterminer si une séquence donnée de ce type est robuste vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1 au premier ordre. Nous allons voir que la restriction aux impulsions $\pi/2_x$, $\pi/2_y$, $-\pi/2_x$ et $-\pi/2_y$ permet d'établir un critère simplifié. Nous décrivons ensuite comment la recherche est effectuée. Enfin, nous montrons qu'il n'existe pas d'impulsion composite de ce type pour laquelle l'aimantation initialement longitudinale est amenée dans le plan transverse.

H.1 Critère simplifié de robustesse vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1

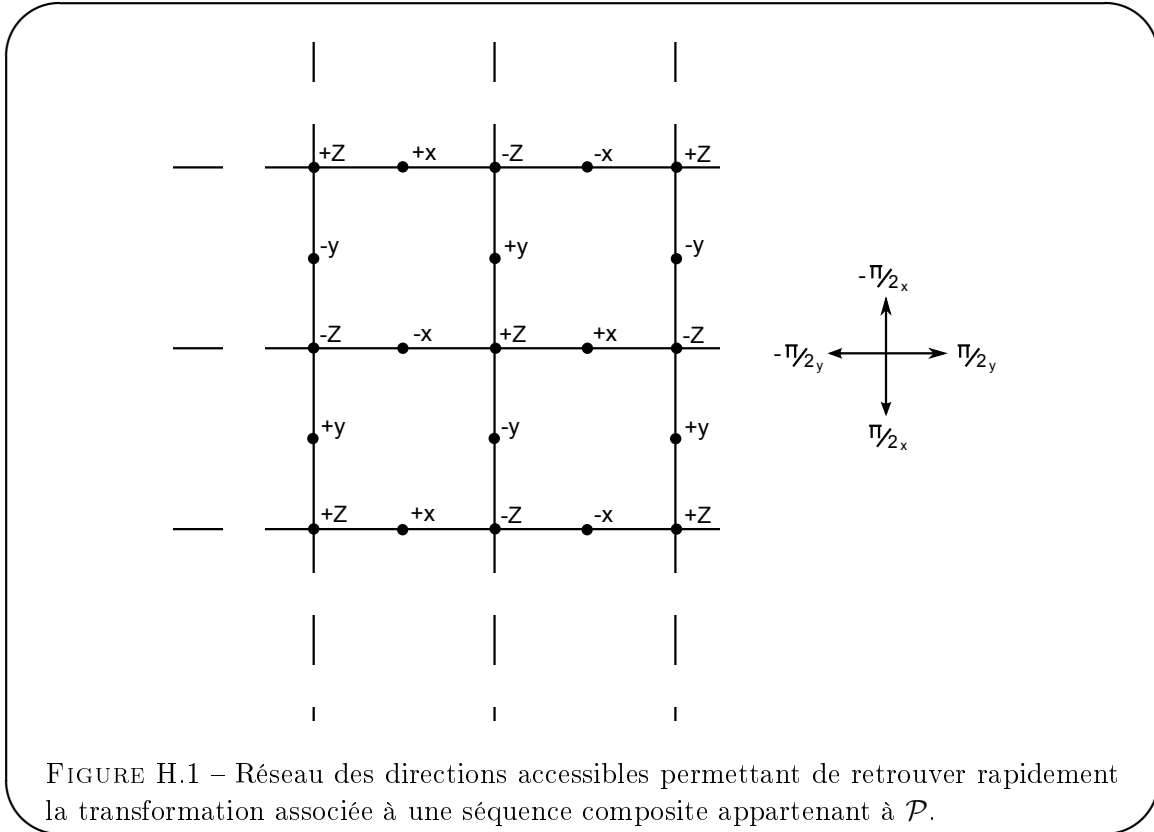
Si nous montrons qu'une impulsion composite donnée est robuste vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1 pour chaque composante M_x , M_y et M_z , par linéarité l'impulsion composite sera robuste pour n'importe quelle aimantation initiale \vec{M} , car \vec{M} peut être décomposée en $\vec{M} = M_x\hat{x} + M_y\hat{y} + M_z\hat{z}$. Nous allons donc nous restreindre à l'étude de la perturbation introduite par le défaut d'amplitude de B_1 pour chacune des composantes de l'aimantation initiale.

Définissons l'ensemble des axes $\mathcal{D} = \{+x, +y, +z, -x, -y, -z\}$ et l'ensemble \mathcal{P} des séquences composées uniquement d'impulsions $\pi/2$ de phases $\pm x$ et $\pm y$. Le tableau ci-dessous indique comment se transforme une composante donnée sous l'effet d'une impulsion.

| Direction initiale | +z | -z | +x | -x | +y | -y |
|--------------------|----|----|----|----|----|----|
| $\pi/2_x$ | -y | +y | +x | -x | +z | -z |
| $-\pi/2_x$ | +y | -y | +x | -x | -z | +z |
| $\pi/2_y$ | +x | -x | -z | +z | +y | -y |
| $-\pi/2_y$ | -x | +x | +z | -z | +y | -y |

On montre alors que quelque soit l'axe $d \in \mathcal{D}$ et quelle que soit la séquence appliquée $p \in \mathcal{P}$, l'aimantation initialement selon l'axe d est sur un axe appartenant à \mathcal{D} après la séquence p . C'est pourquoi, pour décrire l'évolution de la direction de l'une des composantes initiales de l'aimantation, on peut se restreindre aux seules directions de \mathcal{D} . La figure H.1 représente schématiquement les transformations subies par \mathcal{D} après application d'une impulsion $\pi/2$ appliquée selon $\pm x$ ou $\pm y$, qui se traduit par une translation d'un point à l'autre le long de l'axe indiqué par les flèches données à droite.

Pour déterminer l'orientation finale d'une composante initiale M_i , il suffit d'appliquer la série



de transformations définie par la séquence en se référant à ce tableau. Par exemple, pour la composante initialement longitudinale de l'aimantation, la séquence $\pi/2_x, \pi/2_y, \pi/2_y, \pi/2_x$ produit la transformation suivante de la composante $+z$:

$$+z \rightarrow -y \rightarrow -y \rightarrow -y \rightarrow -z \tag{H.1}$$

L'aimantation initialement longitudinale est donc globalement basculée d'un angle π par cette séquence.

Il est possible de se passer du tableau de transformation ci-dessus pour déterminer la rotation de l'aimantation sous l'effet des impulsions en s'aidant du schéma de la figure H.1 : pour une orientation donnée, à chaque impulsion de la séquence on se déplace d'un site du réseau au suivant dans le sens de la direction donnée par la phase de l'impulsion. Si la phase de l'impulsion indique une direction qui n'est pas accessible d'après le réseau de lignes de la figure H.1, l'aimantation reste dans la même direction. Cette méthode graphique permet une analyse rapide de la transformation effectuée.

L'écart entre la valeur de l'amplitude de B_1 et sa valeur nominale se traduit par un écart angulaire entre la direction de l'aimantation observée et la direction visée. Nous appellerons cet écart une dispersion. Supposons que cet écart angulaire soit petit devant 1 (une hypothèse nécessaire pour que le développement limité au premier ordre de l'erreur angulaire soit pertinent). Sous cette hypothèse, il est alors possible de travailler sur une carte représentant localement la sphère de Bloch. Cette carte plane (bidimensionnelle) est obtenue par la projection de la sphère de Bloch sur son plan tangent au point donné par la direction visée.

Remarque

C'est la conservation de la norme de l'aimantation lors des rotations qui impose une dispersion bidimensionnelle.

La dispersion est alors repérée par les coordonnées de la direction de l'aimantation obtenue sur cette carte. La dispersion est nulle si et seulement si ces coordonnées pointent l'origine de la carte (qui est la direction visée).

Deux cas de figure sont possibles :

- L'axe de rotation est parallèle à la direction de l'aimantation : dans ce cas la rotation ne produit pas de dispersion de l'aimantation au premier ordre mais la dispersion déjà existante est basculée d'un angle $\pm\pi/2$ par la rotation.
- L'axe de rotation est orthogonal à la direction de l'aimantation : dans ce cas les composantes déjà présentes de la dispersion sont basculées et l'aimantation est dispersée par la rotation. Etant donné que nous nous restreignons aux rotations d'angle $\pi/2$, la dispersion croît par incrément d'une quantité proportionnelle à l'erreur d'angle. Il est donc possible de quantifier la dispersion comme le nombre d'incrément (la dispersion est donc représentée par un triplet de nombres appartenant à \mathbb{Z}^3)

Pour une composante donnée i de l'aimantation initiale, sa dispersion peut donc être caractérisée par trois nombres entiers relatifs : N_i^x , N_i^y et N_i^z . Initialement, l'aimantation n'est pas dispersée et donc $N_i^x = N_i^y = N_i^z = 0$. À chaque impulsion $\pi/2$, la dispersion de l'aimantation est modifiée.

Le tableau ci-dessous indique quel incrément appliquer au triplet (N_i^x, N_i^y, N_i^z) (après avoir appliqué la rotation correspondant à l'impulsion) en fonction de l'orientation de l'aimantation au moment de l'impulsion et de la phase de l'impulsion appliquée.

| Position initiale | +z | -z | +x | -x | +y | -y |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|
| $\pi/2_x$ | -z | z | 0 | 0 | -y | y |
| $-\pi/2_x$ | -z | z | 0 | 0 | -y | y |
| $\pi/2_y$ | -z | z | -x | x | 0 | 0 |
| $-\pi/2_y$ | -z | z | -x | x | 0 | 0 |

Un résultat +x (resp. -x) signifie que N_i^x doit être augmenté de 1 (resp. diminué).

Illustrons cette méthode sur la séquence suivante (découverte grâce au programme de recherche décrit ci-après) :

$$\begin{matrix} \frac{\pi}{2}_y, & -\frac{\pi}{2}_x, & \frac{\pi}{2}_y, & \frac{\pi}{2}_x, & \frac{\pi}{2}_y, & -\frac{\pi}{2}_x \\ \textcircled{1} & \textcircled{2} & \textcircled{3} & \textcircled{4} & \textcircled{5} & \textcircled{6} \end{matrix} \quad (\text{H.2})$$

Les impulsions sont numérotées de ① à ⑥. En utilisant la figure H.1 on en déduit facilement que cette séquence réalise la même rotation globale qu'une impulsion π_y .

La transformation de la dispersion (N_i^x, N_i^y, N_i^z) pour cette séquence est la suivante :

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} N_x^x \\ N_y^x \\ N_z^x \end{pmatrix} &: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{1}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{4}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{6}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} N_x^y \\ N_y^y \\ N_z^y \end{pmatrix} &: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{1}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{4}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{6}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} N_x^z \\ N_y^z \\ N_z^z \end{pmatrix} &: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{1}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{4}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\textcircled{6}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{H.3}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que la séquence considérée soit robuste au premier ordre vis-à-vis d'un défaut de l'inhomogénéité du champ B_1 est $N_i^x = N_i^y = N_i^z = 0$ pour les trois composantes $i = x, y, z$. On constate donc que le critère de robustesse au premier ordre peut être transformé en une opération d'arithmétique alors que le critère habituellement utilisé pour une séquence quelconque consiste à calculer un produit de matrices de rotation (décrit au chapitre 6). Le choix d'un ensemble de séquences appartenant à \mathcal{P} a donc permis de simplifier le critère de robustesse au premier ordre.

H.2 Programme de balayage

Pour trouver les séquences appartenant à \mathcal{P} robustes au premier ordre vis-à-vis d'une inhomogénéité de B_1 , il suffit de tester le critère défini ci-dessus sur un grand nombre de séquences. Nous avons donc réalisé un programme qui énumère les différentes séquences appartenant à \mathcal{P} et test le critère de robustesse au premier ordre. Pour réaliser le balayage sur l'ensemble des séquences, l'énumération est réalisée en base 4. À chaque nombre en base 4 est associée une séquence unique grâce à la règle suivante :

$$\begin{aligned}
 0 &= \pi/2_x \\
 1 &= \pi/2_y \\
 2 &= -\pi/2_x \\
 3 &= -\pi/2_y
 \end{aligned} \tag{H.4}$$

La séquence correspondante est ensuite testée en utilisant le critère simplifié défini précédemment.

H.3 Une propriété des séquences robustes appartenant à \mathcal{P}

Nous allons montrer qu'il n'existe pas d'impulsion composite appartenant à \mathcal{P} robustes vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1 pour laquelle l'aimantation initialement longitudinale est amenée dans le plan transverse.

En effet, considérons la dispersion de la composante initialement longitudinale (N_z^x, N_z^y, N_z^z) . Le critère simplifié est vérifié si et seulement si à la fin de la séquence $(N_z^x, N_z^y, N_z^z) = (0, 0, 0)$. De cette condition nécessaire et suffisante, on déduit la condition nécessaire suivante :

$$\text{À la fin de la séquence } S = N_z^x + N_z^y + N_z^z \text{ est un nombre pair.} \tag{H.5}$$

Séparons l'ensemble \mathcal{D} en deux sous-ensembles $\mathcal{D}_p = \{+z, -z\}$ et $\mathcal{D}_i = \{+x, -x, +y, -y\}$ de sorte que $\mathcal{D} = \mathcal{D}_p \cup \mathcal{D}_i$. On montre à partir du tableau de transformation de la dispersion

(N_z^x, N_z^y) que toute transformation faisant passer la composante de l'aimantation étudiée d'un sous-ensemble à l'autre change la parité de S et que les transformations pour lesquelles la composante de l'aimantation reste dans le même sous-ensemble ne changent pas la parité de S . À l'instant initial $S = 0$. Nous en déduisons que lorsque la composante de l'aimantation est selon un axe appartenant à \mathcal{D}_p c'est à dire longitudinal, S reste paire, alors que lorsque la composante de l'aimantation est amenée selon un axe appartenant à \mathcal{D}_i , S devient impaire. Il n'existe donc pas d'impulsion composite appartenant à \mathcal{P} robustes vis-à-vis d'un défaut d'amplitude de B_1 pour laquelle l'aimantation initialement longitudinale est amenée dans le plan transverse.

Remarque

La méthode présentée ici (qui est intéressante, rappelons le, parce qu'elle permet de tester la robustesse d'un grand nombre de séquences rapidement) dans le cas de directions formant un octaèdre sur la sphère de Bloch peut être généralisée aux 4 autres polyèdres réguliers convexes (les solides de Platon), c'est à dire le tétraèdre, le cube, le dodécaèdre et l'icosaèdre. Les impulsions rf sont évidemment plus complexes à générer (elles doivent être désaccordées pour respecter les angles du solide correspondant), ces cas ne sont donc intéressants que d'un point de vue strictement théorique.

Bibliographie

Dans la version pdf, les numéros de page sont des liens qui renvoient à l'occurrence de la citation dans le texte.

- [1] E. STOLTZ, *Etude thermodynamique et de R.M.N. des mélanges liquides d'hélium 3 polarisé dans l'hélium 4*, Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel (1996). (Pages 1, 25, 35 et 37.)
- [2] F. MARION, *Effets des couplages dipolaires sur la précession RMN des liquides hyperpolarisés Observations expérimentales dans le Xénon et études numériques de modèles*, Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel (2002). (Pages 1, 25, 30, 92, 124, 125, 127, 128, 129, 132, 148, 257, 267 et 268.)
- [3] D. CANET, *La RMN*, InterEditions (1991). (Page 7.)
- [4] T. SLEATOR, E. L. HAHN, C. HILBERT et J. CLARKE, "Nuclear-spin noise", *Phys. Rev. Lett.* **55**, n° 17, 1742–1745 (Oct 1985). (Page 7.)
- [5] H. DESVAUX, D. MARION, G. HUBER et P. BERTHAULT, "Nuclear Spin-Noise Spectra of Hyperpolarized Systems", *Angew. Chem. Int. Edit.* **48**, 4341–4343 (2009). (Page 7.)
- [6] I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN et P. KUSCH, "A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment", *Phys. Rev.* **53**, n° 4, 318 (Feb 1938). (Page 8.)
- [7] I. I. RABI, S. MILLMAN, P. KUSCH et J. R. ZACHARIAS, "The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments The Magnetic Moments of *Li63*, *Li73* and *F199*", *Phys. Rev.* **55**, n° 6, 526–535 (Mar 1939). (Page 8.)
- [8] F. BLOCH, W. W. HANSEN et M. PACKARD, "Nuclear Induction", *Phys. Rev.* **69**, n° 3-4, 127 (Feb 1946). (Page 8.)
- [9] F. BLOCH, "Nuclear Induction", *Phys. Rev.* **70**, n° 7-8, 460–474 (Oct 1946). (Page 8.)
- [10] E. M. PURCELL, H. C. TORREY et R. V. POUND, "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid", *Phys. Rev.* **69**, n° 1-2, 37–38 (Jan 1946). (Page 8.)
- [11] C. GORTER et L. BROER, "Negative result of an attempt to observe nuclear magnetic resonance in solids", *Physica* **9**, n° 6, 591–596 (Jun 1942). (Page 8.)
- [12] H. C. TORREY, "Transient Nutations in Nuclear Magnetic Resonance", *Phys. Rev.* **76**, n° 8, 1059–1068 (Oct 1949). (Page 8.)
- [13] E. L. HAHN, "Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession", *Phys. Rev.* **77**, n° 2, 297–298 (Jan 1950). (Page 8.)
- [14] P. LAUTERBUR, "Image formation by induced local interactions ; examples of employing nuclear magnetic resonance", *Nature* **242**, 190 (1973). (Page 8.)
- [15] A. GARROWAY, P. GRANNELL et P. MANSFIELD, "Image formation in NMR by a selective irradiative process", *J. Phys. C : Solid State Phys.* **7**, n° 24, L457 (Dec 1974). (Page 8.)
- [16] R. R. ERNST et W. A. ANDERSON, "Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance", *Review of Scientific Instruments* **37**, n° 1, 93–102 (1966). (Page 8.)

- [17] W. P. AUE, E. BARTHOLDI et R. R. ERNST, "Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance", *The Journal of Chemical Physics* **64**, n° 5, 2229–2246 (1976). (Page 8.)
- [18] A. KASTLER, "Méthodes optiques d'étude de la résonance magnétique", *Physica* **17**, n° 3-4, 191–204 (Mar-Apr 1951). (Page 9.)
- [19] T. WALKER et W. HAPPER, "Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei", *Rev. Mod. Phys.* **69**, n° 2, 629–642 (Apr 1997). (Page 9.)
- [20] F. COLEGROVE, L. SCHEARER et G. WALTERS, "Polarization of He3 Gas by Optical Pumping", *Phys. Rev.* **132**, n° 6, 2561–2572 (Aug. 1963). (Pages 9 et 31.)
- [21] A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford at the Clarendon Press (1961). (Pages 9, 11, 17 et 64.)
- [22] T. MALY, G. DEBELOUCHINA, V. BAJAJ, K. HU, C. JOO, M. MAK-JURKAUSKAS, J. SIRIGIRI, P. VAN DER WEL, J. HERZFELD, R. TEMKIN et R. GRIFFIN, "Dynamic nuclear polarization at high magnetic fields", *J. Chem. Phys.* **128**, n° 5, 052211–052230 (2008). (Page 9.)
- [23] A. OVERHAUSER, "Polarization of Nuclei in Metals", *Phys. Rev.* **92**, n° 2, 411–415 (1953). (Page 9.)
- [24] J. JEENER, "Moving bases as an alternative to 'interaction representations'", *Comptes Rendus Physique* **5**, n° 3, 393 – 406 (2004), ISSN 1631-0705, highly polarized nuclear spin systems and dipolar interactions in NMR. (Page 10.)
- [25] M. LEVITT, *Spin Dynamics*, Wiley (2008). (Pages 13, 16 et 22.)
- [26] M. ALLA et E. LIPPMAA, "Intermolecular relaxation processes in high resolution NMR spectra", *J. Magn. Reson.* **4**, n° 2, 241–248 (1971). (Pages 13 et 22.)
- [27] D. TRAFICANTE, "Can T2 be longer than T1?", *Concepts in Magn. Reson. Part A* **3**, n° 3, 171–177 (1991). (Page 13.)
- [28] M. GOLDMAN, *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Oxford University Press (2001). (Pages 13 et 15.)
- [29] J. JEENER et F. HENIN, "A presentation of pulsed nuclear magnetic resonance with full quantization of the radio frequency magnetic field", *J. Chem. Phys.* **116**, n° 18, 8036–8047 (2002). (Page 15.)
- [30] L. HANSON, "Is Quantum Mechanics Necessary for Understanding Magnetic Resonance?", *Concepts In Magn. Reson. Part A* **32A**, n° 5, 329–340 (Sep 2008). (Page 16.)
- [31] J. JEENER, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Volume 9 : Advances in NMR*, John Wiley & Sons (2002). (Pages 16, 21, 101 et 163.)
- [32] N. BLOEMBERGEN et R. V. POUND, "Radiation Damping in Magnetic Resonance Experiments", *Phys. Rev.* **95**, n° 1, 8–12 (1954). (Page 17.)
- [33] S. BLOOM, "Effects of Radiation Damping on Spin Dynamics", *J. Appl. Phys.* **28**, 800–806 (1957). (Page 19.)
- [34] D. ABERGEL, "Chaotic solutions of the feedback driven Bloch equations", *Phys. Lett. A* **302**, n° 1, 17–22 (Sep 2002). (Page 20.)
- [35] H. SCHUSTER, *Deterministic Chaos : An Introduction*, VCH Publishers (1989). (Page 20.)

-
- [36] D. ABERGEL et A. LOUIS-JOSEPH, “Generating spin turbulence through nonlinear excitation in liquid-state NMR”, *Jour. of Magn. Res.* **196**, 115–118 (2009). (Page 20.)
- [37] J. JEENER, A. VLASSENBROECK et P. BROEKAERT, “Unified derivation of the dipolar field and relaxation terms in the Bloch-Redfield equations of liquid NMR”, *J. Chem. Phys.* **103**, n° 4, 1309–1333 (1995). (Page 23.)
- [38] B. VILLARD, *Contributions à l'étude expérimentale de l'hélium-3 liquide polarisé*, Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel (1999). (Page 23.)
- [39] J. OSBORN, “Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid”, *Phys. Rev.* **67**, n° 11-12, 351–357 (1945). (Page 24.)
- [40] J. JEENER, “Dynamical Effects of the Dipolar Field Inhomogeneities in High-Resolution NMR : Spectral Clustering and Instabilities”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, n° 8, 1772–1775 (1999). (Pages 25 et 127.)
- [41] J. JEENER, “Dynamical instabilities in liquid nuclear magnetic resonance experiments with large nuclear magnetization, with and without pulsed field gradients”, *J. Chem. Phys.* **116**, n° 19, 8439–8447 (2002). (Page 25.)
- [42] Y.-Y. LIN, N. LISITZA, S. AHN et W. WARREN, “Resurrection of Crushed Magnetization and Chaotic Dynamics in Solution NMR Spectroscopy”, *Science* **290**, n° 5489, 118–121 (2000). (Page 27.)
- [43] P. MANNEVILLE, *Dissipative structures and weak turbulence*, Springer (2000). (Page 27.)
- [44] N. MORDANT, “Are There Waves in Elastic Wave Turbulence?”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 234505–234509 (2008). (Page 27.)
- [45] N. PIÉGAY, *Dynamique de l'aimantation dans les solutions Hélium3-Hélium4 hyperpolarisées*, Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel (2002). (Pages 30, 35, 43, 51, 59, 60, 61, 62, 63, 124, 125, 128 et 129.)
- [46] P.-J. NACHER et M. LEDUC, “Optical pumping in 3He with a laser”, *J. Physique* **46**, 2057–2073 (1985). (Page 31.)
- [47] M. LEDUC, S. CRAMPTON, P.-J. NACHER et F. LALOË, “Nuclear polarization in gaseous He-3 by optical pumping”, *Nucl. Sci. Appl.* **1**, 1–20 (1983). (Page 34.)
- [48] C. LARAT, *Laser LNA de puissance, application au pompage optique de l'hélium-3 et des mélanges hélium-3/hélium-4*, Thèse de doctorat, Laboratoire Kastler Brossel (1991). (Pages 34 et 35.)
- [49] R. BARBÉ, M. LEDUC et F. LALOË, “Résonance magnétique en champ de radiofréquence inhomogène. 1ere partie : Étude théorique”, *J. Phys. France* **35**, n° 10, 699–725 (Oct 1974). (Page 34.)
- [50] R. BARBÉ, M. LEDUC et F. LALOË, “Résonance magnétique en champ de radiofréquence inhomogène - 2 e partie : Vérifications expérimentales ; mesure du coefficient de self-diffusion de 3He”, *J. Phys. France* **35**, n° 12, 935–951 (Dec 1974). (Page 34.)
- [51] G. TASTEVIN, S. GROT, E. COURTADE, S. BORDAIS et P.-J. NACHER, “A broadband ytterbium-doped tunable fiber laser for 3He optical pumping at 1083 nm”, *App.Phys. B* **78**, 145–156 (2004). (Page 35.)
- [52] E. COURTADE, *Pompage optique de l'hélium dans des conditions non-standard*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2001). (Page 36.)

- [53] M. PAVLOVIC et F. LALOË, “Étude d’une nouvelle méthode permettant d’orienter, par pompage optique, des niveaux atomiques excités. Application à la mesure de la structure hyperfine de niveaux 1D de ^3He ”, *J. Phys. France* **31**, 173 (1970). (Page 36.)
- [54] E. STOLTZ, M. MEYERHOFF, N. BIGELOW, M. LEDUC, P.-J. NACHER et G. TASTEVIN, “High nuclear polarization in ^3He and ^3He - ^4He gas mixtures by optical pumping with a laser diode”, *Appl. Phys. B* **63**, 629–633 (1996). (Page 36.)
- [55] N. P. BIGELOW, P. J. NACHER et M. LEDUC, “Accurate optical measurement of nuclear polarization in optically pumped He gas”, *J. Physique II* **2**, n° 12, 2159–2179 (December 1992), ISSN 1155-4312. (Page 37.)
- [56] G. TASTEVIN, *Hélium trois polarisé : ondes de spin et liquéfaction du gaz*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l’ENS (1987). (Pages 37, 43 et 65.)
- [57] V. LEFEVRE-SEGUIN, *Contribution à l’étude de l’hélium-3 polarisé gazeux. I. Relaxation à la surface de H_2 solide. II. Relaxation en volume : effets quantiques d’indiscernabilité*, Thèse de doctorat, LSH-ENS (1984). (Page 37.)
- [58] P.-J. NACHER, *Observations d’ondes de spin dans un gaz d’hélium-3 polarisé par pompage optique laser*, Thèse de doctorat, LSH-ENS (1985). (Page 37.)
- [59] G. TASTEVIN, “Investigation of adsorption and wetting of ^3He on cesium and cesiated glass”, *J. Low Temp. Phys.* **89**, n° 3-4, 669–672 (Nov 1992). (Page 46.)
- [60] P. NACHER, M. CORNUT et M. HAYDEN, “Compression of ^3He by refluxing ^4He : A model for computing HEVAC effects in ^3He - ^4He mixtures”, *J. Low Temp. Phys.* **97**, n° 3-4, 417–443 (Nov 1994). (Page 52.)
- [61] C. BIDINOSTI, I. KRAVCHUK et M. HAYDEN, “Active shielding of cylindrical saddle-shaped coils : Application to wire-wound RF coils for very low field NMR and MRI”, *J. Magn. Reson.* **177**, n° 1, 31–43 (Nov 2005). (Pages 54 et 77.)
- [62] G. CHAUDHRY et J. BRISSON, “Thermodynamic properties of liquid ^3He - ^4He mixtures between 0.15 K and 1.5 K”, *Transactions of the cryogenic engineering conferecence* **1218**, n° 1, 1562–1569 (2010). (Page 56.)
- [63] R. RADEBAUGH, *Thermodynamic properties of He_3 - He_4 solutions with applications to the He_3 - He_4 dilution refrigerator* (1967). (Page 56.)
- [64] V. LEFÈVRE, P. NACHER et F. LALOË, “Relaxation nucléaire de ^3He dans un champ magnétique inhomogène”, *J. Phys. France* **43**, n° 5, 737–755 (May 1982). (Page 64.)
- [65] D. M. GINSBERG et M. J. MELCHNER, “Optimum geometry of saddle shaped coils for generating a uniform magnetic field”, *Review of Scientific Instruments* **41**, 122–+ (1970). (Page 81.)
- [66] H. OTT, *Noise reduction techniques in electronic systems* (1988). (Pages 90, 91 et 92.)
- [67] H. NYQUIST, “Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors”, *Phys. Rev.* **32**, n° 1, 110–113 (1928). (Page 90.)
- [68] T. ENSS, S. AHN et S. W. WARREN, “Visualizing the dipolar field in solution NMR and MR imaging : three-dimensional structure simulations”, *Chem. Phys. Lett.* **305**, n° 1-2, 101–108 (May 1999). (Pages 92, 267, 268 et 274.)
- [69] *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press (2007). (Pages 93 et 94.)
- [70] D. J.-Y. MARION, G. HUBER, P. BERTHAULT et H. DESVAUX, “Observation of Noise-Triggered Chaotic Emissions in an NMR-Maser”, *Chem. Eur. J. of Chem. Phys* **9**, 1349 (2008). (Page 95.)

-
- [71] D. I. HOULT, “Fast recovery, high sensitivity NMR probe and preamplifier for low frequencies”, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, n° 2, 193–200 (1979). (Page 101.)
- [72] A. LOUIS-JOSEPH, D. ABERGEL et J.-Y. LALLEMAND, “Neutralization of Radiation Damping by selective feedback on a 400-MHz NMR Spectrometer”, *J. Biomol. NMR* **5**, n° 2, 212–216 (Feb 1995). (Page 101.)
- [73] P. BROEKAERT et J. JEENER, “Suppression of Radiation Damping in NMR in Liquids by active electronic Feedback”, *J. Magn. Reson. A* **113**, n° 1, 60–64 (Mar 1995). (Page 101.)
- [74] G. FRANKLIN, J. POWELL et A. EMAMI-NAEINI, *Feedback Control of Dynamic Systems*, Assison-Wesley Publishing Company (1991). (Pages 106 et 107.)
- [75] F. GROVER, *Inductance calculation*, Dover Publications Inc. (1946). (Page 108.)
- [76] P. HOROWITZ et W. HILL, *The Art of Electronics*, Cambridge University Press (1989). (Page 110.)
- [77] S. DATTA, S. HUANG et Y. LIN, “Understanding spin turbulence in solution magnetic resonance through phase space dynamics and instability”, *Concepts In Magn. Reson.* **28A**, n° 6, 410–421 (Nov 2006). (Page 127.)
- [78] P. NACHER, N. PIEGAY, F. MARION et G. TASTEVIN, “NMR Instabilities in Highly Magnetized Liquid Helium Solutions”, *J. Low Temp. Phys.* **126**, n° 1-2, 145–150 (Jan 2002). (Pages 127, 129, 134 et 153.)
- [79] M. HAYDEN, E. BAUDIN, G. TASTEVIN et P. NACHER, “NMR Time Reversal as a Probe of Incipient Turbulent Spin Dynamics”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, n° 13, 137602 (Sep 2007). (Pages 134 et 191.)
- [80] W.-K. RHIM, A. PINES et J. WAUGH, “Time-Reversal Experiments in Dipolar-Coupled Spin Systems”, *Phys. Rev. B* **3**, n° 3, 684–696 (1971). (Pages 134, 139, 140, 143, 162 et 174.)
- [81] A. REDFIELD, “Nuclear Magnetic Resonance Saturation and Rotary Saturation in Solids”, *Phys. Rev.* **98**, n° 6, 1787–1809 (1955). (Page 139.)
- [82] E. STEJSKAL et J. TANNER, “Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient”, *J. Chem. Phys.* **42**, n° 1, 288–293 (1965). (Pages 151, 155 et 156.)
- [83] J. POWLES et J. STRANGE, “Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids”, *Proc. Phys. Soc.* **82**, n° 1, 6 (1963). (Page 152.)
- [84] S. MEIBOOM et D. GILL, “Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times”, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, n° 8, 688–691 (1958). (Page 153.)
- [85] N. PIEGAY et G. TASTEVIN, “Measurement of intrinsic longitudinal spin relaxation in ^3He - ^4He solutions”, *Physica B* **284-288**, n° Part 1, 315 – 316 (2000), ISSN 0921-4526. (Pages 153, 155 et 156.)
- [86] J. OPFER, K. LUSZCZYNSKI et R. NORBERG, “Diffusion Coefficients and Nuclear Magnetic Susceptibility of Dilute ^3He - ^4He II Solutions”, *Phys. Rev.* **172**, n° 1, 192–198 (1968). (Pages 156 et 158.)
- [87] R. WILCOX, “Exponential Operators and Parameter Differentiation in Quantum Physics”, *J. Math. Phys.* **8**, n° 4, 962–983 (1967). (Pages 162 et 167.)
- [88] W. MAGNUS, “On the exponential solution of differential equations for a linear operator”, *Commun. Pure Appl. Math.* **7**, 649 (1954). (Pages 163 et 167.)

- [89] J. A. OTEO et J. ROS, "From time-ordered products to Magnus expansion", *J. Math. Phys.* **41**, n° 5, 3268–3277 (2000). (Pages 163, 167 et 168.)
- [90] W. EVANS et J. POWLES, "A time-dependent Dyson expansion - the nuclear resonance signal in a rotating single crystal", *Proc. Phys. Soc.* **92**, n° 4, 1046 (1967). (Pages 163 et 164.)
- [91] J. WAUGH, C. WANG, L. HUBER et R. VOLD, "Multiple-Pulse NMR Experiments", *J. Chem. Phys.* **48**, 662–670 (1968). (Page 163.)
- [92] J. WAUGH, L. HUBER et U. HAEBERLEN, "Approach to high-resolution NMR in solids", *Phys. Rev. Lett.* **20**, n° 5, 180182 (1968). (Page 163.)
- [93] W.-K. RHIM, D. ELLEMAN et R. VAUGHAN, "Analysis of multiple pulse NMR in solids", *J. Chem. Phys.* **59**, n° 7, 3740–3750 (1973). (Page 164.)
- [94] W.-K. RHIM, D. ELLEMAN, L. SCHREIBER et R. VAUGHAN, "Analysis of multiple pulse NMR in solids. II", *J. Chem. Phys.* **60**, n° 11, 4595–4605 (1974). (Page 164.)
- [95] U. HAEBERLEN et J. S. WAUGH, "Coherent Averaging Effects in Magnetic Resonance", *Phys. Rev.* **175**, n° 2, 453–467 (Nov 1968). (Pages 164 et 167.)
- [96] M. M. MARICQ, "Application of average Hamiltonian theory to the NMR of solids", *Phys. Rev. B* **25**, n° 11, 6622–6632 (Jun 1982). (Page 167.)
- [97] P. C. MOAN, J. A. OTEO et J. ROS, "On the existence of the exponential solution of linear differential systems", *Journal of Physics A : Mathematical and General* **32**, n° 27, 5133 (1999). (Page 168.)
- [98] M. LEVITT, "Composite pulses", *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **18**, n° 2, 61 – 122 (1986), ISSN 0079-6565. (Page 171.)
- [99] D. BURUM, M. LINDER et R. ERNST, "Low-power multipulse line narrowing in solid-state NMR", *Jour. of Magn. Res.* **44**, n° 1, 173–188 (Jul 1981). (Page 172.)
- [100] R. TYCKO, E. SCHNEIDER et A. PINES, "Broadband population inversion in solid state NMR", *J. Chem. Phys.* **81**, n° 2, 680–688 (1984). (Page 172.)
- [101] D. LI, A. E. DEMENTYEV, Y. DONG, R. G. RAMOS et S. E. BARRETT, "Generating Unexpected Spin Echoes in Dipolar Solids with pi Pulses", *Phys. Rev. Lett.* **98**, n° 19, 190401 (May 2007). (Page 180.)
- [102] Y. DONG, R. G. RAMOS, D. LI et S. E. BARRETT, "Controlling Coherence Using the Internal Structure of Hard π Pulses", *Phys. Rev. Lett.* **100**, n° 24, 247601 (Jun 2008). (Page 180.)
- [103] A. J. SHAKA, "Composite pulses for ultra-broadband spin inversion", *Chem. Phys. Lett.* **120**, n° 2, 201 – 205 (1985), ISSN 0009-2614. (Page 183.)
- [104] M. H. LEVITT et R. FREEMAN, "Compensation for pulse imperfections in NMR spin-echo experiments", *J. Magn. Reson.* **43**, n° 1, 65 – 80 (1981), ISSN 0022-2364. (Pages 218 et 234.)
- [105] M. HIMBERT, J. DUPONT-ROC, M. LEDUC et P.-J. NACHER, "Measurement of Spin-Diffusion Coefficient in Gaseous Helium between 2 K and 0.5 K", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26S3**, n° Supplement 26-3-1, 211–212 (1987). (Page 219.)
- [106] R. A. MATULA, "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **8**, n° 4, 1147–1298 (1979). (Page 222.)
- [107] E. GUYON, J.-P. HULIN et L. PETIT, *Hydrodynamique Physique*. (Page 230.)

-
- [108] R. D. GRAAF et K. NICOLAY, “Adiabatic rf pulses : Applications to in vivo NMR”, *Concepts in Magn. Reson.* **9**, n° 4, 247–268 (1997). (Pages 232 et 233.)
- [109] K. UGURBIL, M. GARWOOD et R. BENDALL, “Amplitude- and Frequency-Modulated Pulses to Achieve 90° Plane Rotations with Inhomogeneous B1 Fields”, *J. Magn. Reson.* **72**, 177–185 (1986). (Page 232.)
- [110] M. GARWOOD et Y. KE, “Symmetric pulses to induce arbitrary flip angles with compensation for rf inhomogeneity and resonance offsets”, *J. Magn. Reson. (1969)* **94**, n° 3, 511 – 525 (1991), ISSN 0022-2364. (Page 233.)
- [111] R. TYCKO et A. PINES, “Iterative schemes for broad-band and narrow-band population inversion in NMR”, *Chem. Phys. Lett.* **111**, n° 4-5, 462 – 467 (1984), ISSN 0009-2614. (Page 238.)
- [112] S. WIMPERIS, “Broadband and narrowband composite excitation sequences”, *J. Magn. Reson. (1969)* **86**, n° 1, 46 – 59 (1990), ISSN 0022-2364. (Page 239.)
- [113] A. LEGGETT, “A theoretical description of the new phases of liquid 3He”, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331–414 (1975). (Page 251.)
- [114] M. LEDBETTER, I. SAVUKOV, L.-S. BOUCHARD et M. ROMALIS, “Numerical and Experimental studies of long-range magnetic dipolar interactions”, *J. Chem. Phys.* **121**, n° 3, 1454–1466 (2004). (Pages 268 et 269.)
- [115] A. ANGOT, *Compléments de Mathématiques à l’usage des ingénieurs de l’électrotechnique et des télécommunications*, Masson (1982). (Page 271.)

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude et le contrôle des effets sur la dynamique de précession en résonance magnétique nucléaire (RMN) dus aux couplages non linéaires entre l'échantillon et la bobine d'une part (amortissement cohérent) et à l'interaction dipolaire longue distance au sein d'un échantillon liquide hyperpolarisé d'autre part.

En RMN conventionnelle, l'influence des effets collectifs peut être négligée et l'évolution de l'aimantation locale est décrite par l'équation de Bloch habituelle. Cette approche, justifiée pour un échantillon faiblement aimanté, se révèle inappropriée dans un liquide fortement aimanté. Les interactions dipolaires magnétiques d'un tel système apportent une contribution non linéaire et non locale à l'équation de Bloch et induisent en particulier l'apparition d'instabilités de précession à grand angle de basculement.

Les expériences de RMN sont réalisées sur le spin de ^3He à faible champ magnétique (2mT). L'échantillon étudié est un mélange liquide d' ^3He hyperpolarisé (polarisé nucléairement à température ambiante par pompage optique en phase gazeuse) et d' ^4He superfluide à 1.1K. Pour une faible concentration d' ^3He , le temps de relaxation intrinsèque est de plusieurs heures. Dans ce mélange, le champ dipolaire peut atteindre quelques μT (ce qui est bien supérieur aux quelques nT obtenus en RMN du proton à 12T). Dans de telles conditions, au-delà de la précession dans le champ principal, l'évolution RMN est dominée par l'effet de l'interaction dipolaire magnétique. Les conditions expérimentales (température, concentration et polarisation nucléaire) offrent une grande liberté dans le contrôle des paramètres expérimentaux (coefficient de diffusion, champ dipolaire), ce qui fait de ce système un outil de choix pour l'étude de la dynamique de la précession RMN non linéaire. Un code de simulation numérique de la dynamique RMN non linéaire a été utilisé en complément des expériences pour apporter un éclairage plus large sur notre compréhension des phénomènes en jeu.

Les principaux points abordés dans ce travail sont

- L'étude et le contrôle des effets du couplage échantillon/antenne (amortissement cohérent, cavity pulling) à l'aide d'un dispositif de rétroaction.
- L'étude de l'écho dipolaire produit par une séquence appelée sandwich magique adaptée du domaine de la RMN du solide et utilisée pour la première fois sur un échantillon liquide durant cette thèse. Cette séquence a la propriété d'inverser l'interaction dipolaire effective pendant qu'elle est appliquée et donc de forcer une évolution à rebours.
- Le contrôle et la suppression de l'instabilité dipolaire grâce à l'utilisation de sandwiches magiques ; Le temps de vie du signal peut ainsi être augmenté de 3 ordres de grandeur.
- La conception de séquences composites réalisant le même type de Hamiltonien effectif que le sandwich magique, et notamment des impulsions composites "magiques" susceptibles d'améliorer l'efficacité du sandwich magique.

Les outils développés au cours de ce travail devraient permettre un meilleur contrôle de la dynamique RMN dans les systèmes liquides où les effets dipolaires jouent un rôle notable.

Mots-clés: Interactions dipolaires, Physique non linéaire, Instabilité, Turbulence, ^4He - ^3He à basse température

