



**HAL**  
open science

# Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 par impulsion de champ radiofréquence -Vérifications expérimentales

Maude Ferrari

► **To cite this version:**

Maude Ferrari. Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 par impulsion de champ radiofréquence -Vérifications expérimentales. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lorraine, 2008. Français. NNT : . tel-01481910

**HAL Id: tel-01481910**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01481910>**

Submitted on 3 Mar 2017

**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.

**U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaire  
Département de Formation Doctorale de Chimie et Physico-Chimie Moléculaires**

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré-Nancy I**  
en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par **Maude FERRARI**

# **Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 par impulsion de champ radiofréquence - Vérifications expérimentales**

Sous la direction de D. CANET, Professeur à l'Université Henri Poincaré Nancy I

Soutenue le 29 octobre 2008 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. Jacques FRAISSARD	Professeur Emérite, Université P. et M. Curie, Paris VI
Rapporteurs :	M. Christian BONHOMME	Professeur, Université P. et M. Curie, Paris VI
	M. Janez SELIGER	Professeur, Université de Ljubljana, Slovénie
Examineurs :	M. Guy JACOB	Docteur, S.N.P.E., Vert le Petit
	M. Xavier ASSFELD	Professeur, U.H.P., Nancy I
	M. Daniel CANET	Professeur, U.H.P., Nancy I

*A mon papa et à ma maman,*

*A mon compagnon Antoni*

*Avec une pensée pour Martine*

*qui aurait pu vivre encore un peu...*

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Christian Bonhomme, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie de Paris ainsi que Monsieur Janez Seliger, Professeur de l'université de Ljubljana en Slovénie pour avoir acceptés de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. La pertinence de leurs suggestions m'a donné l'occasion d'améliorer mon manuscrit.

Le Professeur Jacques Fraissard, de l'université Pierre et Marie Curie de Paris m'a fait l'honneur de présider cette commission d'examen et je voudrais en profiter pour le remercier de m'avoir permis de donner ma première conférence lors du congrès international EUROMAR qui s'est tenu à Saint Petersburg en juillet 2008.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de thèse du Professeur Xavier Assfeld de l'université Henri Poincaré de Nancy. Il a toujours été disponible et j'ai pu profiter de ses connaissances en chimie quantique pour enrichir mon travail de thèse. Je remercie également Monsieur Guy Jacob de la S.N.P.E. de Vert le Petit pour son accueil chaleureux lors de mon séjour au sein de son laboratoire. Sans cette collaboration, la détection et la caractérisation d'explosifs n'auraient pu être envisageable.

Les recherches effectuées ces trois dernières années n'auraient pas été aussi fournies si je n'avais pas été aussi bien encadrée au sein de l'équipe de méthodologie RMN. Je suis particulièrement reconnaissante envers Mr Marchal puis Mr Marande qui exercent tout deux la mécanique de façon précise et appliquée bien qu'étant souvent amenés à travailler dans l'urgence. Tout ce que j'ai appris en électronique je le dois à Mr Retournard, disponible, polyvalent, toujours de bonne humeur, ce fut un bonheur de travailler à ses côtés.

Je n'oublie pas bien sûr tous les autres membres de l'équipe de méthodologie qui, par leur bonne humeur, leur gentillesse et leur disponibilité, ont largement participé à ce travail. Je pense particulièrement à Sabine qui est devenue une très bonne amie mais aussi à Jean Brondeau, Elisabeth Dumas, Jean-Marie Escanyé, Denis Grandclaude, Pierre Mutzenhardt, Benoit, Christie, Diana, Emilie, Jérôme, Greg, Mehdi, Nicolas et Seb.

"Last but not least", j'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Daniel Canet qui m'a fait passer mes trois plus belles années de mon cursus universitaire. Sans jamais compter son temps, il m'a guidé au quotidien et m'a transmis sa passion pour la recherche. Il a du aussi faire preuve parfois de patience face à ma forte tête et mes exigences (la réciproque est vraie aussi). C'est ainsi qu'après 4 années passées ensemble, bien plus qu'un directeur de thèse, c'est aujourd'hui avec un pincement au cœur, l'équivalent d'un grand-père que je quitte.

Le bon déroulement d'une thèse n'est pas seulement dû à la qualité de l'encadrement scientifique. Dans mon cas, une grande partie revient à ma famille. Je pense bien entendu à mon papa et à ma maman mais aussi à Audrey, Aurélien et Antoni qui m'ont toujours apporté leur soutien et leurs encouragements.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>CHAPITRE 1. HISTORIQUE – RQN VS. RMN</b> .....	<b>12</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 1. ....	13
<b>1. CONFRONTATION DE CES DEUX METHODES SPECTROSCOPIQUES</b> .....	<b>14</b>
1.1. <i>Deux découvertes à quatre ans d'intervalle</i> .....	14
1.2. <i>Principe général: ressemblances et différences</i> .....	15
1.3. <i>Deux évolutions très différentes</i> .....	20
1.4. <i>Les limites de la RMN face aux noyaux quadripolaires</i> .....	23
<b>2. POURQUOI L'AZOTE-14 ?</b> .....	<b>27</b>
2.1. <i>Les méthodes de détection des mines antipersonnel</i> .....	27
2.2. <i>La RQN pour la détection des mines antipersonnel</i> .....	29
2.3. <i>La RQN va plus loin</i> .....	33
<b>3. DIFFERENTES TECHNIQUES DE RQN</b> .....	<b>35</b>
3.1. <i>Par impulsions de champ radiofréquence</i> .....	35
3.2. <i>Les alternatives</i> .....	36
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 1.</b> .....	<b>42</b>
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1. ....	43
<b>CHAPITRE 2. LES FONDEMENTS THEORIQUES DE LA RQN</b> .....	<b>45</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 2. ....	46
<b>1. L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE</b> .....	<b>47</b>
1.1. <i>Les noyaux quadripolaires</i> .....	47
1.2. <i>L'interaction quadripolaire</i> .....	48
1.3. <i>L'Hamiltonien quadripolaire</i> .....	49
<b>2. LES RESONANCES QUADRIPOLAIRES NUCLEAIRES : CAS D'UN SPIN 1</b> .....	<b>51</b>
2.1. <i>Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire</i> .....	51
2.1.1. <i>Cas où le paramètre d'asymétrie est nul</i> .....	52
2.1.2. <i>Cas où le paramètre d'asymétrie est non nul</i> .....	53
2.2. <i>Transitions permises</i> .....	54
2.3. <i>Les diagrammes d'énergie associés</i> .....	56
<b>3. LA MATRICE DENSITE POUR ETUDIER L'EFFET D'UNE IMPULSION RF</b> .....	<b>57</b>
3.1. <i>Rappel des propriétés de la matrice densité</i> .....	57
3.1.1. <i>Définition de la matrice densité</i> .....	57
3.1.2. <i>Quelques propriétés la matrice densité</i> .....	59
3.1.3. <i>Introduction de l'équation de Liouville-von Neumann</i> .....	60
3.2. <i>Résolution de l'équation de Liouville-von Neumann</i> .....	62
3.3. <i>Introduction des matrices de rotation</i> .....	68

<b>4. D'UNE MICRO-CRISTALLITE A LA POUDRE</b> .....	69
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 2.</b> .....	72
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2.</b> .....	73
<b>CHAPITRE 3. INSTRUMENTS ET METHODES DE MESURE</b> .....	<b>74</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 3. ....	75
<b>1. VUE D'ENSEMBLE DES SPECTROMETRES UTILISES.</b> .....	77
1.1. <i>Le spectromètre RQN construit au laboratoire.</i> .....	77
1.2. <i>Conditions particulières pour l'analyse des explosifs.</i> .....	79
1.2.1. <i>L'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis (ISL).</i> .....	79
1.2.2. <i>La Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE)</i> .....	80
1.3. <i>Le spectromètre RMN : un électro-aimant à champ variable</i> .....	81
<b>2. VUE DETAILLEE DU SPECTROMETRE RQN</b> .....	82
2.1. <i>Les différentes parties électroniques du spectromètre RQN</i> .....	82
2.1.1. <i>Le synthétiseur de fréquence</i> .....	82
2.1.2. <i>Le module « pulser »</i> .....	84
2.1.3. <i>L'amplificateur de puissance</i> .....	84
2.1.4. <i>Le circuit d'aiguillage - Sonde</i> .....	84
2.1.5. <i>Le pré-amplificateur</i> .....	85
2.1.6. <i>L'unité Emission-Réception</i> .....	86
2.1.7. <i>L'unité basse fréquence</i> .....	88
2.1.8. <i>L'unité acquisition</i> .....	88
2.2. <i>Le logiciel adapté aux expériences de RQN.</i> .....	88
2.2.1. <i>La gestion des paramètres d'acquisition</i> .....	89
2.2.2. <i>La gestion des paramètres de séquence</i> .....	90
2.2.3. <i>Le traitement du signal</i> .....	92
2.3. <i>Conception et construction de sondes</i> .....	93
2.3.1. <i>La bobine d'émission réception</i> .....	93
2.3.2. <i>Le circuit d'accord.</i> .....	94
<b>3. DISPOSITIF DE REGULATION EN TEMPERATURE</b> .....	96
3.1. <i>Expériences à température ambiante</i> .....	96
3.2. <i>Expériences à hautes et basses températures (<math>\pm 100^{\circ}\text{C}</math>)</i> .....	98
3.3. <i>Expériences à très basse température (<math>-196^{\circ}\text{C}</math>)</i> .....	99
<b>4. ENSEMBLES DES COMPOSES AZOTES ETUDIES.</b> .....	100
4.1. <i>Composés azotés inertes.</i> .....	100
4.2. <i>Composés azotés explosifs</i> .....	103
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 3.</b> .....	105
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3.</b> .....	106
<b>CHAPITRE 4. METHODES POUR DES MESURES RAPIDES ET FIABLES EN RQN</b> .....	<b>107</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 4. ....	108
<b>1. COURBES DE NUTATION EN RQN (CAS D'UN SPIN 1)</b> .....	109
1.1. <i>Approche théorique</i> .....	110
1.2. <i>Vérifications expérimentales</i> .....	111
1.2.1. <i>Courbes de nutation du HMT</i> .....	112
1.2.2. <i>Courbes de nutation du nitrite de sodium</i> .....	112
1.3. <i>Comparaison des courbes de nutation RQN et RMN.</i> .....	114

<b>2. CONDITIONS OPTIMALES D'ACCUMULATION EN RQN (SEQUENCE A UNE IMPULSION)</b> .....	118
2.1. <i>Approche théorique</i> .....	119
2.2. <i>Vérifications expérimentales</i> .....	128
<b>3. ETUDE DES SEQUENCES A DEUX IMPULSIONS</b> .....	132
3.1. <i>Développements théoriques associés à une séquence à deux impulsions</i> .....	132
3.2. <i>Comment mesurer les temps de relaxation en RQN ?</i> .....	136
3.2.1. <i>Mesure du temps de relaxation longitudinale</i> .....	136
3.2.2. <i>Mesure du temps de relaxation transversale</i> .....	137
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 4.</b> .....	145
<i>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4.</i> .....	146
<b>CHAPITRE 5. APPLICATIONS DE LA RQN DU SPIN 1 A DES COMPOSES AZOTES</b> .....	148
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 5. ....	149
<b>1. DETECTION ET CARACTERISATION D'UN EXPLOSIF : LE RDX</b> .....	150
1.1. <i>Détection des neuf résonances du RDX</i> .....	150
1.2. <i>Caractérisation de différents échantillons de RDX</i> .....	154
<b>2. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES SPECTRES DE RQN DU NANO<sub>2</sub> ET DU HMT</b> .....	156
2.1. <i>Variation de la fréquence de résonance avec la température</i> .....	156
2.1.1. <i>Cas du HMT</i> .....	156
2.1.2. <i>Cas du nitrite de sodium</i> .....	157
2.1.3. <i>Approche qualitative et quantitative pour l'interprétation des résultats</i> .....	161
2.2. <i>Expériences à très basse température : « effet Ferrari »</i> .....	171
<b>3. MESURES DES TEMPS DE RELAXATION EN RQN</b> .....	176
3.1. <i>Mesure du temps de relaxation longitudinale</i> .....	176
3.2. <i>Mesure du temps de relaxation transversale</i> .....	182
3.3. <i>Dépendance en température des temps de relaxation longitudinale et transversale</i> .....	190
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 5.</b> .....	192
<i>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5.</i> .....	194
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	196
<b>ANNEXE. DETERMINATION DES ELEMENTS DU TENSEUR DE GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE PAR CALCULS QUANTIQUES</b> .....	199
<i>BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE.</i> .....	210

# **INTRODUCTION**

Pour bien comprendre l'intérêt du travail qui a été effectué durant ces trois années, il faut resituer cette thèse dans son contexte. Bien que la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) ait été découverte en 1950, elle est peu répandue à l'heure actuelle, ceci étant dû essentiellement à sa faible sensibilité. Cependant, cette méthode spectroscopique connaît depuis quelques années un regain d'intérêt. En effet, la RQN semble être une technique de choix pour la détection et la caractérisation de composés azotés et en particulier des drogues et explosifs, mais nous sommes encore loin de son utilisation effective. L'équipe de Méthodologie RMN de Nancy a commencé à s'intéresser à la Résonance Quadripolaire Nucléaire en 2002 et les travaux ont débuté par la construction d'un spectromètre RQN complet. En effet, il n'existe pas actuellement de solution commerciale. En 2005, lorsque cette thèse a débuté, nous nous sommes intéressés, à l'aide d'instruments mis au point au laboratoire, à la détection des composés azotés par RQN. Il se trouve que la littérature comporte assez peu de publications fondamentales concernant la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 et, en particulier, il n'existe aucune théorie pouvant être appliquées de façon systématique. Il nous a donc semblé important de combler cette lacune afin de pouvoir utiliser cette méthode spectroscopique dans des conditions optimales et pallier ainsi à sa faible sensibilité intrinsèque, d'où l'intitulé de cette thèse : « Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 par impulsions de champ radiofréquence-Vérifications expérimentales ».

Le début de ce mémoire définit les termes qui constituent le titre de cette thèse en procédant par comparaison avec la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Nous rappelons aussi que la RQN se pratique exclusivement sur des échantillons solides et qu'elle repose sur l'observation de transitions entre niveaux d'énergie éclatés par l'interaction quadripolaire. Celle-ci a pour origine une répartition non sphérique des charges électriques nucléaires, ce qui conduit à l'existence d'un moment quadripolaire nucléaire interagissant avec le gradient de champ électrique dû aux charges électriques dans l'environnement du noyau considéré. La RQN permet ainsi la détection sélective d'un noyau quadripolaire (noyau dont le spin est supérieur à  $\frac{1}{2}$ ) dans un environnement chimique donné d'où les multiples applications à la détection de molécules azotées. Bien que toutes les expériences de cette thèse aient été réalisées par impulsions de champ radiofréquence, il existe d'autres techniques de mesure et ce premier chapitre se termine par une liste non exhaustive de ces différentes méthodes.

Après avoir campé le décor de cette thèse, nous mettons en place, dans le deuxième chapitre, les outils fondamentaux devant nous conduire aux développements théoriques exposés plus loin. Une première approche, assez usuelle, consiste à déterminer les règles de sélection et calculer les fréquences de transition. Pour traiter l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence, il faut recourir à des calculs plus élaborés faisant intervenir la matrice densité. Une des difficultés qui apparaît dans ces calculs, réside dans le fait, que contrairement à la RMN, il n'existe pas de direction privilégiée en RQN (absence de champ magnétique statique). Il faut donc après chaque quantité calculée effectuer une « moyenne de poudre » permettant de prendre en compte toutes les orientations possibles de toutes micro-cristallites constituant l'échantillon.

Dans le troisième chapitre de ce mémoire sont décrits les instruments et les méthodes de mesures. Le spectromètre construit y est décrit en mettant l'accent sur certaines réalisations effectuées ces trois dernières années, comme les sondes, les antennes et le dispositif de régulation en température. Par ailleurs, au cours de cette thèse, nous avons été amenés à procéder à de la détection et la caractérisation d'explosifs. Ces expériences ont été réalisées à Vert-le-Petit au sein de la Société Nationale de Poudres et Explosifs sur un explosif : le RDX connu aussi sous le nom de cyclonite et nous verrons également dans ce chapitre, les conditions particulières qu'il a fallu respecter pour sa manipulation.

Le chapitre 4 est quant à lui consacré à la mise en œuvre de méthodes de mesures fiables et rapides en RQN. Du fait de la faible sensibilité de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14, il est impératif de déterminer les conditions qui conduisent au signal d'intensité maximale. Nous constaterons que la durée de l'impulsion n'est pas le seul paramètre jouant sur la hauteur des raies et qu'il faut réduire au maximum le temps entre deux expériences consécutives. A la fin de ce chapitre, nous nous intéressons aux séquences à deux impulsions en vue de déterminer en toute confiance les temps de relaxation en RQN dans le cas d'un noyau de spin égal à 1. Nous verrons que, du fait des propriétés de la RQN, il n'est pas possible de transposer directement les méthodes de RMN utilisées en routine pour ce type de mesures. Cependant, nos développements théoriques nous montrent que, moyennant quelques précautions, nous pouvons envisager de mesurer le temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ) à l'aide d'une séquence de type inversion-récupération et le temps de relaxation transversale ( $T_2$ ) grâce à une séquence de type écho de spin de Hahn.

Toutes ces considérations théoriques ont été bien évidemment vérifiées expérimentalement, ce qui fait l'objet du dernier chapitre de ce mémoire avec la présentation de différentes applications menées d'une part sur deux échantillons inertes : le nitrite de sodium et le HMT et d'autre part sur le RDX. Nous présentons tout d'abord la détection des neuf fréquences de résonance du RDX. Outre la détection, nous montrerons que la RQN permet aussi de caractériser les explosifs. Par une simple étude de spectre, il est possible de différencier deux échantillons de RDX de qualité cristalline différente. La deuxième application présentée correspond à une étude menée à différentes températures, permettant d'appréhender les effets de la température sur les paramètres d'un spectre de RQN (intensité, largeur à mi-hauteur, fréquence de résonance). Enfin, nous terminons par la mesure des temps de relaxation grâce aux recettes mises au point dans le chapitre précédent, avec une amorce de réflexion sur l'origine des phénomènes de relaxation en RQN.

# **Chapitre 1. Historique – RQN vs. RMN**

# Table des matières Chapitre 1.

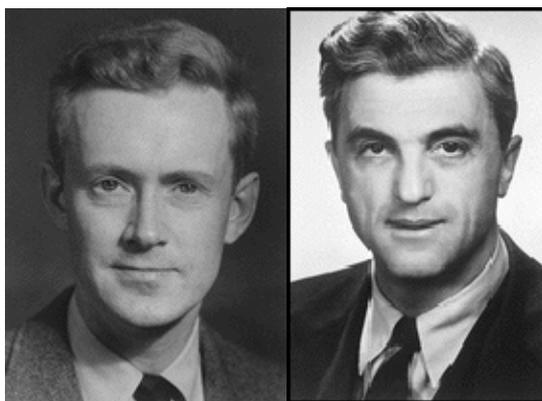
<b>CHAPITRE 1. HISTORIQUE – RQN VS. RMN .....</b>	<b>12</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 1. ....	13
<b>1. CONFRONTATION DE CES DEUX METHODES SPECTROSCOPIQUES .....</b>	<b>14</b>
<i>1.1. Deux découvertes à quatre ans d'intervalle.....</i>	<i>14</i>
<i>1.2. Principe général: ressemblances et différences.....</i>	<i>15</i>
<i>1.3. Deux évolutions très différentes.....</i>	<i>20</i>
<i>1.4. Les limites de la RMN face aux noyaux quadripolaires.....</i>	<i>23</i>
<b>2. POURQUOI L'AZOTE-14 ? .....</b>	<b>27</b>
<i>2.1. Les méthodes de détection des mines antipersonnel .....</i>	<i>27</i>
<i>2.2. La RQN pour la détection des mines antipersonnel.....</i>	<i>29</i>
<i>2.3. La RQN va plus loin.....</i>	<i>33</i>
<b>3. DIFFERENTES TECHNIQUES DE RQN .....</b>	<b>35</b>
<i>3.1. Par impulsions de champ radiofréquence.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2. Les alternatives .....</i>	<i>36</i>
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 1.....</b>	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1. ....</b>	<b>43</b>

Cette entrée en matière explique ce qui se cache derrière « Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) de l'azote-14 par impulsion de champ radiofréquence – Vérifications expérimentales » et lève ainsi le voile sur la problématique de cette thèse. Dans ce premier chapitre, nous allons tenter de répondre à trois questions : « Quel est le principe de la RQN ? », « Pourquoi l'azote-14 ? » et enfin « Qu'est ce que l'excitation par impulsions de champ radiofréquence ? ». La Résonance Quadripolaire Nucléaire n'étant pas très répandue, nous commençons par une comparaison avec la Résonance Magnétique Nucléaire, car il est toujours plus facile de comprendre une nouvelle notion en partant de ce que l'on connaît déjà.

## **1. Confrontation de ces deux méthodes spectroscopiques**

### 1.1. Deux découvertes à quatre ans d'intervalle

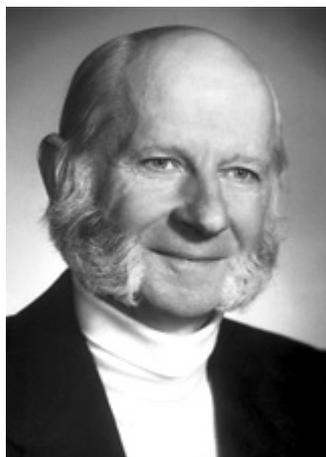
Seulement quatre années séparent les découvertes de ces deux méthodes spectroscopiques. Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire est découvert simultanément et indépendamment par deux équipes américaines (figure 1) en 1946. D'une part E.M. Purcell à Harvard [1] montre la présence d'une absorption résonnante des protons de la paraffine solide placés dans un champ magnétique statique et d'autre part F. Bloch à Stanford [2,3] l'existence d'une induction nucléaire induite dans une bobine réceptrice par les protons de l'eau liquide soumis à un champ magnétique statique et à un champ magnétique alternatif de fréquence appropriée. Ces travaux leur ont valu le Prix Nobel de Physique en 1952.



**Figure 1** : Photographies de E.M.Purcell (1912-1997) et F.Bloch (1905-1983)  
Prix Nobel de physique en 1952 pour la découverte de la RMN

Quelques années plus tard, on commence à s'intéresser aux interactions quadripolaires qui ne concernent que les noyaux de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ . R.V.Pound, à Harvard publie en 1950, par exemple, une étude sur ces interactions dans des solides tels que  $\text{LiSO}_4$  (spin du  ${}^7\text{Li} = 3/2$ ) ou

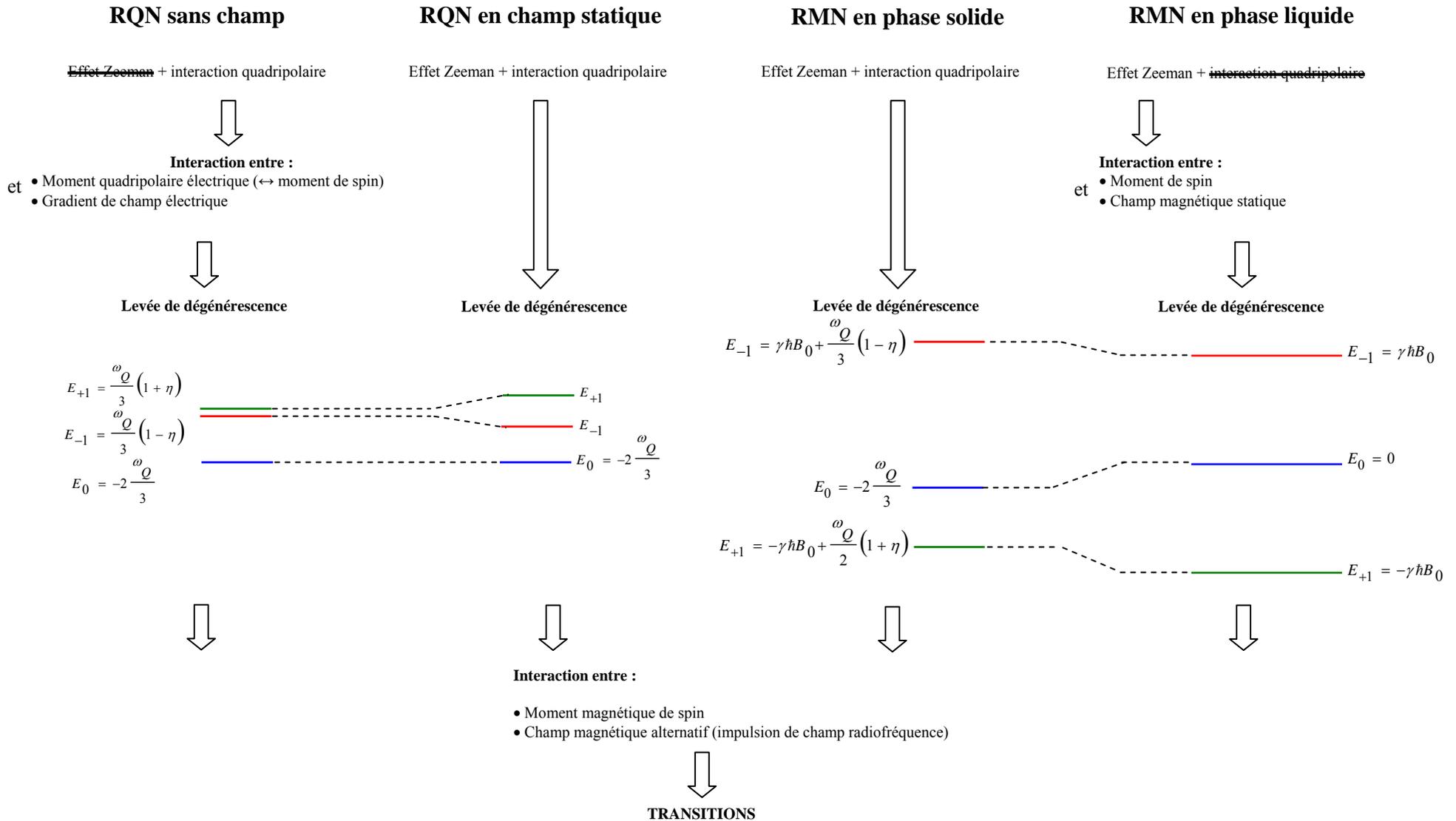
$\text{NaNO}_3$  (spin du  $^{23}\text{Na} = 3/2$ ) [4]. Mais on doit la découverte de la Résonance Quadripolaire Nucléaire à H.G. Dehmelt (figure 2) en 1950 qui prépare sa thèse à l'université de Göttingen sous la direction de H. Krüger. Assistant à de nombreux séminaires sur les travaux de RMN de Bloch et de Purcell, il rivalise avec les chercheurs de Harvard et découvre la RQN en s'intéressant à des composés iodés (spin de  $^{127}\text{I} = 5/2$ ) à l'état solide à 77 K [5,6]. Il poursuit ses recherches et multiplie la détection d'autres noyaux quadripolaires (chlore, bore, aluminium...) [7]. Il termine sa thèse intitulée "*Kernquadrupolfrequenzen in kristallinen Jodverbindungen*" et émigre définitivement aux Etats-Unis pour faire un post-doctorat à l'université de Duke abandonnant ainsi le domaine de la RQN. Il obtient le Prix Nobel de physique en 1989 pour le développement de la technique de capture d'ions ; ce Professeur de 86 ans est toujours en activité à la faculté de Washington.



**Figure 2 :** Hans.G. Dehmelt (1922-)

### 1.2. Principe général: ressemblances et différences

De manière générale, la Résonance Magnétique Nucléaire, permet de détecter dans un composé, liquide ou solide, les noyaux de spin non nul [8]. L'application de la Résonance Quadripolaire Nucléaire est, quant à elle, plus restreinte puisqu'elle est utilisée pour la détection des noyaux quadripolaires exclusivement dans des composés solides. Ces deux techniques spectroscopiques reposent sur l'observation de transitions entre niveaux d'énergie (figure 3) induites par un champ magnétique alternatif (appelé champ radiofréquence). Dans la pratique, on procède de nos jours par impulsions de ce champ radiofréquence. La principale différence entre ces deux méthodes vient de l'origine de l'éclatement de ces niveaux d'énergie.



**Figure 3 :** Comparaison du principe de la RQN à celui de la RMN, cas d'un noyau de spin 1

(avec  $\omega_Q$  la fréquence de résonance quadripolaire,  $\eta$  le paramètre d'asymétrie (défini plus loin),  $\gamma$  rapport gyromagnétique,  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $B_0$  le champ magnétique statique)

Les noyaux quadripolaires sont dotés d'un moment quadripolaire électrique résultant de la répartition non sphérique de ses charges électriques (positives). Ce moment quadripolaire électrique nucléaire est en interaction avec le gradient de champ électrique créé par les charges électriques entourant le noyau (essentiellement les charges négatives des électrons et, dans une moindre mesure, les charges positives des autres noyaux). Cette interaction quadripolaire provoque un éclatement des niveaux d'énergie entre lesquels peuvent avoir lieu des transitions. Un champ magnétique statique en RQN n'est donc d'aucune utilité (pas d'effet Zeeman, voir figure 3). Précisons tout de suite que le gradient de champ électrique est en fait un tenseur et que, par effet de moyenne, sa trace devient nulle en phase liquide (réorientation rapide des molécules). La Résonance Quadripolaire Nucléaire ne peut donc s'appliquer qu'à des composés solides comme des poudres ou des monocristaux.

La levée de dégénérescence en RMN est quant à elle induite par l'interaction entre le champ magnétique statique et le moment magnétique associé au moment de spin. En phase solide, pour le calcul de l'énergie des niveaux d'un noyau quadripolaire, il faut prendre en compte l'effet Zeeman et l'interaction quadripolaire. En phase liquide par contre, l'interaction quadripolaire s'annule par effet de moyenne tout comme l'interaction dipolaire, par conséquent seul l'effet Zeeman subsiste auquel il faut ajouter un terme de couplage indirect (J) spin-spin (généralement beaucoup plus faible).

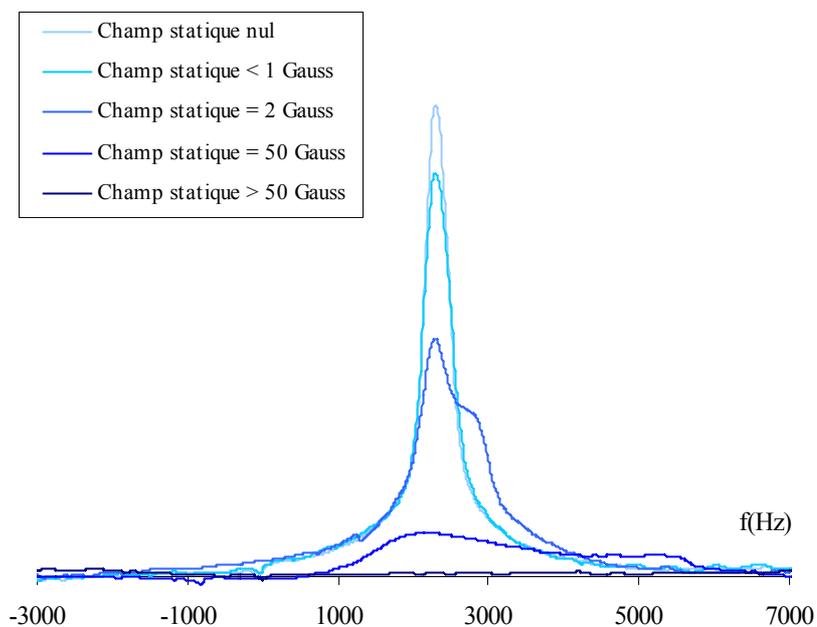
Comme le montre la figure 3, dans le cas d'un noyau de spin 1, la levée de dégénérescence, en RMN et en RQN, conduit à l'apparition de trois niveaux d'énergie :  $E_0$ ,  $E_1$  et  $E_{-1}$  mais dans des ordres différents. En RMN, par exemple, le niveau de plus basse énergie correspond au niveau  $E_{-1}$  alors qu'en RQN il s'agit du niveau  $E_0$ . A noter que la différence d'énergie entre les niveaux n'est pas du même ordre de grandeur en RMN et en RQN. L'utilisation de champs statiques élevés en RMN génère des transitions de l'ordre de quelques centaines de MHz alors qu'en RQN on parle, dans le meilleur des cas, de transitions de quelques dizaines de MHz. Pour donner un exemple, l'azote-14 résonne entre 1 et 6MHz et le chlore-35 aux alentours de 35MHz. On comprend maintenant aisément que le problème majeur de la RQN soit la sensibilité, ces fréquences relativement basses impliquant une faible différence de population des niveaux d'énergie.

Enfin, connaissant maintenant l'origine de la levée de dégénérescence en RQN et en RMN, on est en droit de se demander à quoi conduirait une expérience de Résonance Quadripolaire Nucléaire en présence d'un champ magnétique statique [9-12]. Comme pour la RMN en phase solide, deux interactions seraient à prendre en compte : l'interaction quadripolaire et l'effet Zeeman. En guise d'illustration, nous avons fait ce test avec un échantillon de nitrite de sodium placé dans un électro-aimant à champ variable (figure 4).



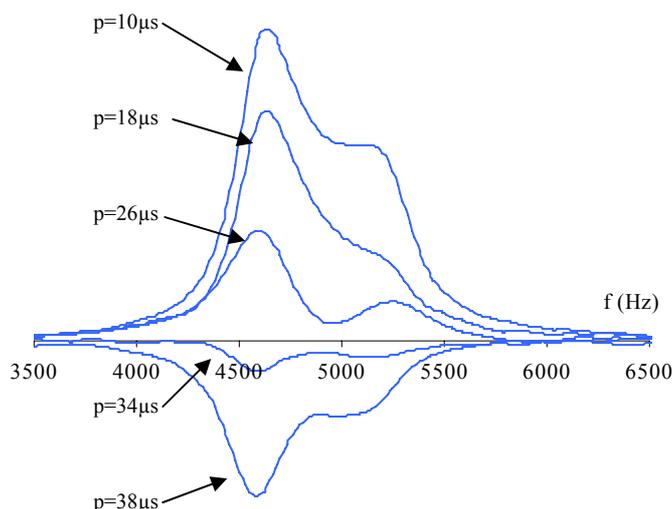
**Figure 4 :** Electro-aimant à champ variable (0 à 2.1T soit 2100 G)

Plusieurs spectres RQN sont acquis à 4.64 MHz (fréquence de résonance de la première transition du nitrite de sodium) en présence d'un faible champ magnétique statique variant de 1 à 50 G (figure 5). Rappelons que le champ magnétique terrestre est de l'ordre 0.5 G. En présence d'un faible champ magnétique statique, la raie de RQN présente un épaulement qui s'élargit de plus en plus lorsque l'on augmente l'intensité du champ. En même temps, nous observons un affaissement de la raie principale. Le signal observé expérimentalement ressemble fort à un spectre de poudre en RMN affecté par un problème d'anisotropie de déplacement chimique.



**Figure 5:** Evolution des raies RQN de l'azote-14 du nitrite de sodium à 4.64 MHz en présence d'un champ magnétique statique variant de 1 à 50 Gauss

Par curiosité, en fixant le champ magnétique à 2 G, nous avons effectué sur ce même échantillon des mesures de nutation qui consiste à mesurer le signal en faisant varier la longueur de l'impulsion (Figure 6). On constate que l'épaule suit l'évolution normale de la raie principale.



**Figure 6 :** Spectres RQN de l'azote-14 du nitrite de sodium obtenus pour différentes longueurs d'impulsions en présence d'un faible champ magnétique statique de 2 Gauss

Ceci n'est qu'une illustration d'expériences de RQN en présence d'un champ magnétique et n'a pas fait l'objet d'études plus approfondies. Cependant, après quelques vérifications, la présence de cet épaulement ne semble pas être dû ni à l'inhomogénéité du champ, ni à l'anisotropie de déplacement chimique (valeur du champ magnétique statique trop faible) et ni à la susceptibilité magnétique. Il s'agirait plutôt de la perturbation de l'interaction quadripolaire par un effet Zeeman faible. L'échantillon étant sous forme de poudre, cette perturbation varie d'une micro-cristallite à l'autre et on observe une superposition des spectres des différentes micro-cristallites.

Nous savons maintenant ce qui différencie la RMN de la RQN et en faisant le bilan, le principe général de ces deux techniques reste très similaire. Alors pourquoi la RMN est aujourd'hui une méthode spectroscopique utilisée de façon universelle alors que la RQN reste inconnue de la plupart des physico-chimistes ?

### 1.3. Deux évolutions très différentes

Nous avons vu que ces deux méthodes spectroscopiques ont été découvertes à 4 ans d'intervalle. Aujourd'hui si on fait une recherche bibliographique, on totalise jusque fin 2007 plus de 520 000 publications de RMN contre seulement 6 800 en RQN. Si on regarde d'un peu plus près le nombre de publications par année (figure 7 et 8) pour ces deux techniques, on constate que leur popularité n'est en rien comparable.

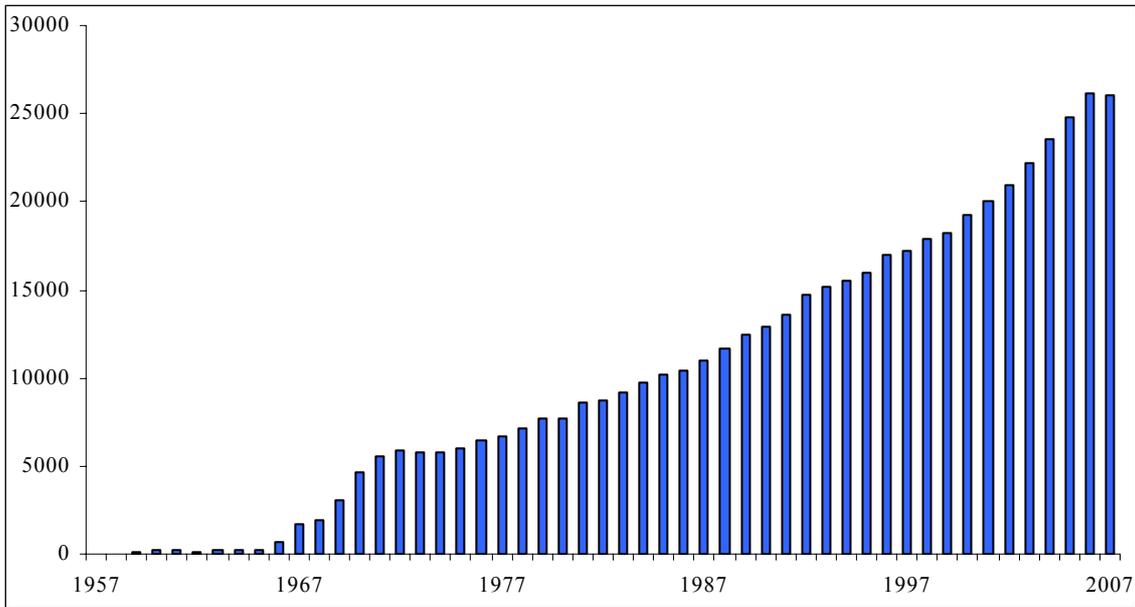


Figure 7 : Nombre de publications de RMN par année

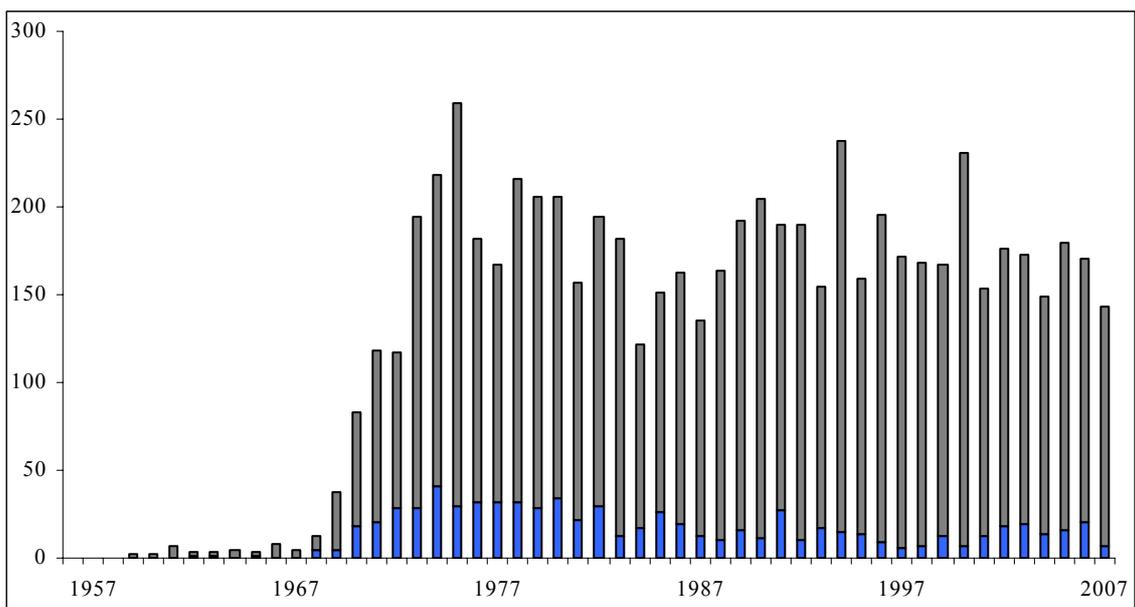


Figure 8 : Nombre de publications de RQN par année dont en bleu celles concernant la détection de l'azote-14

La RMN connaît un essor fulgurant et toujours croissant depuis 1968. Dans le cas de la RQN, on ne peut pas parler de véritable essor même si une forte augmentation du nombre de publications apparaît aussi après 1968, l'évolution par la suite est beaucoup plus timide. Ce saut après 1968 s'explique d'une part par la commercialisation par la firme Varian en 1961 d'un spectromètre RMN (figure 9), ce qui a commencé à transformer la RMN en outil de caractérisation pour la chimie organique et d'autre part par deux développements importants : l'utilisation en 1965 de la transformée de Fourier en RMN liquide par R.R. Ernst et W.A. Anderson [13-14] et l'apparition de la haute résolution dans les solides au moyen de séquences d'impulsions très particulières, conçues au laboratoire de J.S. Waugh au Massachusetts Institute of Technology.



**Figure 9** : Un des premiers spectromètres RMN commercialisé par la firme Varian

La RMN est en perpétuel développement, elle doit cet essor à la diversité de ses applications. Outre des mesures analytiques à l'état solide et liquide, deux innovations fondamentales au début des années 70 sont venues élargir son champ d'action. En 1971, J. Jeener émet l'idée de la spectroscopie à deux dimensions dans les liquides. Dans un registre différent, en 1973, P. Lauterbur et P. Mansfield (Prix Nobel de physique en 2003) inventent indépendamment de l'imagerie RMN (IRM).

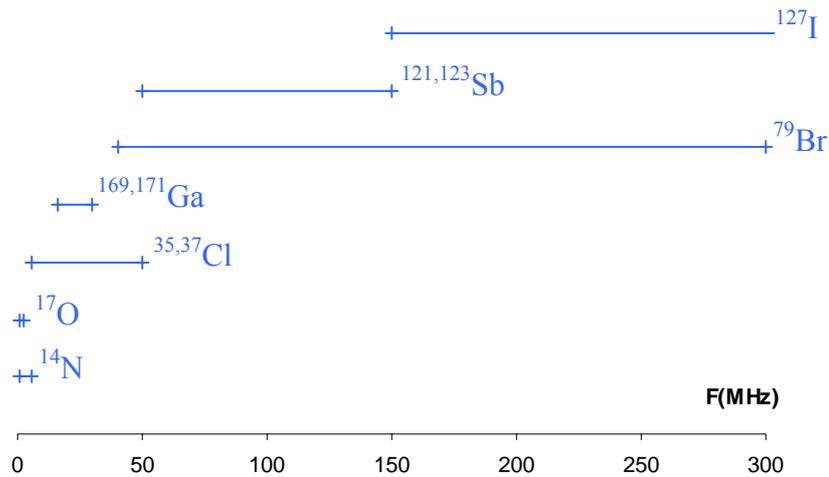
Pour la RQN, l'histoire est tout autre. Presque soixante ans après sa découverte, aucun constructeur au monde n'est en mesure de vendre un spectromètre RQN de laboratoire. Cependant, la société QR Sciences propose des détecteurs RQN pour aéroport. On peut citer par exemple le modèle QR baggage scanner T-3-03 (figure 10), totalement autonome et transportable, il permet de repérer les explosifs et substances illicites dans les bagages. Il est couplé à un détecteur de métaux et permet de scanner plus de 200 bagages par heure.



**Figure 10 :** Photographies de l'appareil de RQN T-3-03 qui n'utilise que la RQN comme méthode de détection.

Aujourd'hui, les laboratoires qui s'intéressent à la RQN, possèdent un spectromètre soit construit sur mesure par une firme électronique [15], soit réalisé à partir d'une console de RMN fonctionnant à basse fréquence [16-18], soit entièrement développé en laboratoire [19-20]. Nous avons choisi cette dernière alternative [21], car pour avoir une totale liberté dans nos développements, il faut une maîtrise totale de l'électronique et de l'informatique.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, le développement de la Résonance Quadripolaire Nucléaire est freiné par des problèmes de sensibilité. Les fréquences de résonance en RQN dépassent rarement 200 MHz (figure 11), la différence de populations entre les niveaux d'énergie est donc faible d'où de sérieux problèmes de sensibilité. Pour autant, cette technique n'a pas été abandonnée car elle est efficace là où la RMN connaît ses limites. Ces deux techniques sont en quelque sorte complémentaires.



**Figure 11** : Plage des fréquences de résonance de quelques noyaux quadripolaires

### 1.4. Les limites de la RMN face aux noyaux quadripolaires

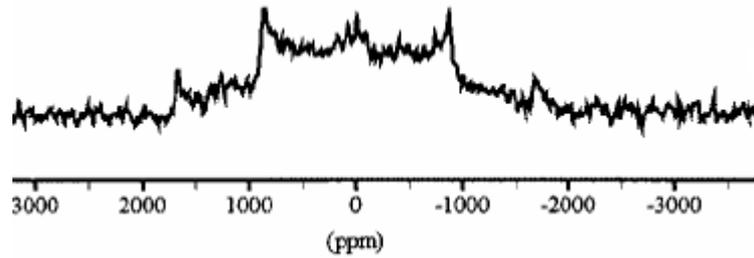
Rappelons que la RMN permet la détection des noyaux de spins non nuls et que la RQN se limite aux noyaux quadripolaires (spin supérieur ou égal à 1) qui sont toutefois majoritaires dans la nature, puisqu'ils représentent les  $\frac{3}{4}$  des éléments de la table périodique (figure 11).

$^1\text{H}$ 1/2 1																			$^3\text{He}$ 1/2
$^6,7\text{Li}$ 1 3/2	$^9\text{Be}$ 3/2													$^{10}\text{B}$ 3 3/2	$^{13}\text{C}$ 1/2	$^{14,15}\text{N}$ 1 1/2	$^{17}\text{O}$ 5/2	$^{19}\text{F}$ 1/2	$^{21}\text{Ne}$ 3/2
$^{23}\text{Na}$ 3/2	$^{25}\text{Mg}$ 5/2													$^{27}\text{Al}$ 5/2	$^{29}\text{Si}$ 1/2	$^{31}\text{P}$ 1/2	$^{33}\text{S}$ 3/2	$^{35,37}\text{Cl}$ 3/2	Ar
$^{39,41}\text{K}$ 3/2	$^{43}\text{Ca}$ 7/2	$^{21}\text{Sc}$ 7/2	$^{47,49}\text{Ti}$ 5/2 7/2	$^{50,51}\text{V}$ 6 7/2	$^{53}\text{Cr}$ 3/2	$^{55}\text{Mn}$ 5/2	$^{57}\text{Fe}$ 1/2	$^{59}\text{Co}$ 7/2	$^{61}\text{Ni}$ 3/2	$^{63,65}\text{Cu}$ 3/2	$^{67}\text{Zn}$ 5/2	$^{69,71}\text{Ga}$ 3/2	$^{73}\text{Ge}$ 9/2	$^{75}\text{As}$ 3/2	$^{77}\text{Se}$ 1/2	$^{79}\text{Br}$ 3/2	$^{83}\text{Kr}$ 9/2		
$^{85,87}\text{Rb}$ 5/2 7/2	$^{87}\text{Sr}$ 9/2	$^{89}\text{Y}$ 1/2	$^{91}\text{Zr}$ 5/2	$^{93}\text{Nb}$ 9/2	$^{95,97}\text{Mo}$ 5/2	Tc	$^{101}\text{Ru}$ 5/2	$^{103}\text{Rh}$ 1/2	$^{105}\text{Pd}$ 5/2	$^{107,109}\text{Ag}$ 1/2	$^{111,113}\text{Cd}$ 1/2	$^{115}\text{In}$ 9/2	$^{117,119}\text{Sn}$ 1/2	$^{121,123}\text{Sb}$ 5/2 7/2	$^{123,125}\text{Te}$ 1/2	$^{127}\text{I}$ 5/2	$^{131}\text{Xe}$ 3/2		
$^{133}\text{Cs}$ 7/2	$^{135,137}\text{Ba}$ 3/2	$^{138,139}\text{La}$ 5 7/2	$^{177}\text{Hf}$ 7/2	$^{181}\text{Ta}$ 7/2	$^{183}\text{W}$ 1/2	$^{185,187}\text{Re}$ 5/2	$^{189}\text{Os}$ 3/2	$^{191,193}\text{Ir}$ 3/2	$^{195}\text{Pt}$ 1/2	$^{197}\text{Au}$ 3/2	$^{199,201}\text{Hg}$ 1/2 3/2	$^{203}\text{Tl}$ 1/2	$^{207}\text{Pb}$ 1/2	$^{209}\text{Bi}$ 9/2	Po	At	Rn		

**Figure 12** : Classification périodique de RQN

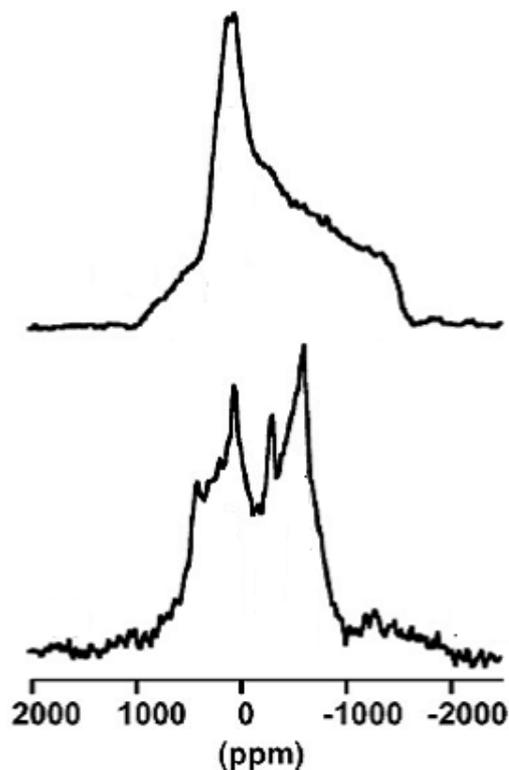
en gris les noyaux de spin < 1/2 , en bleu le noyaux quadripolaires et en foncé ceux déjà observés par RQN

En toute logique, la RMN à l'état solide, devrait donc permettre l'analyse des noyaux quadripolaires. Malheureusement et contrairement à la RMN en phase liquide, l'interaction quadripolaire n'est pas moyennée et contribue à l'élargissement des raies, rendant quasi-impossible la séparation des différents types d'espèces (figure 13 [24]). Au demeurant, en phase liquide, les spectres RMN de noyaux quadripolaires sont affectés d'un élargissement généralement très important dû aux phénomènes de relaxation.



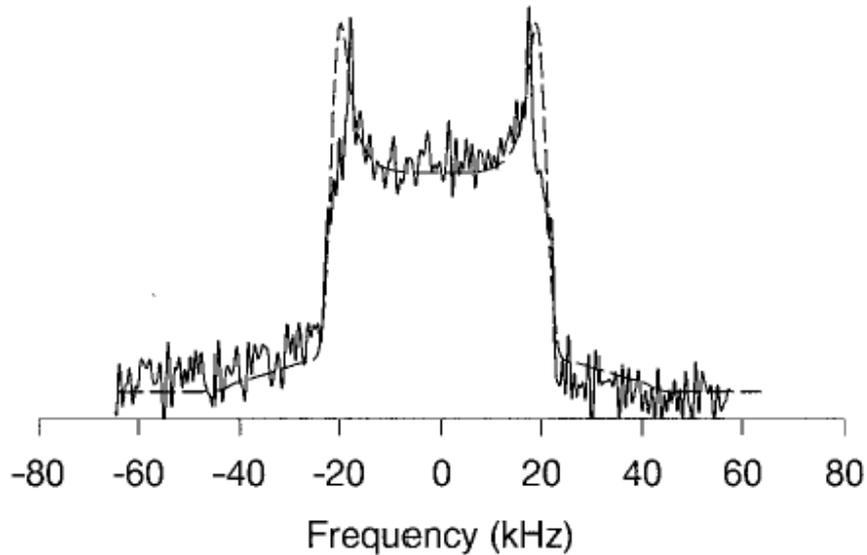
**Figure 13 :** Spectre statique de  $^{14}\text{N}$  de la letovicite  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  à 418K

En ce qui concerne la phase solide, même en ayant recours à la rotation à l'angle magique (MAS), l'amélioration de la résolution spectrale des noyaux quadripolaires de spin demi-entier n'est que d'un facteur 3 (figure 14 [25]).



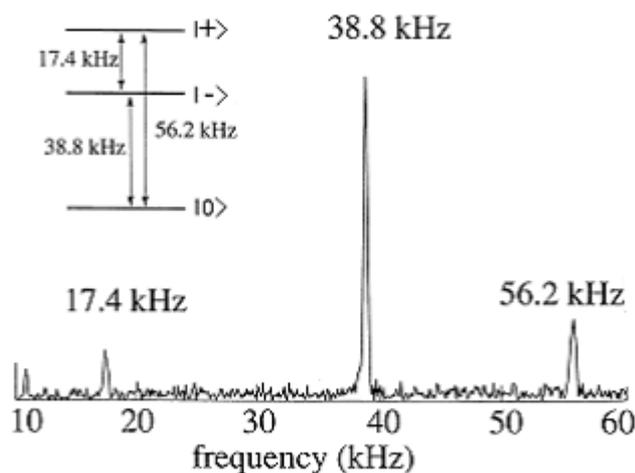
**Figure 14 :** Spectres RMN statique (en haut) et MAS (en bas) du  $^{35}\text{Cl}$  présent dans un agrégat de Al-O-P

Il faut en fait différencier l'analyse des noyaux quadripolaires de spin entier des demi-entier. Dans le cas des noyaux à spin entier, l'azote-14 par exemple, leur détection reste encore un vrai problème et c'est là que la Résonance Quadripolaire Nucléaire trouve son intérêt. C'est ce que l'on peut voir en comparant les spectres du perchlorate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) obtenus par RMN (figure 15 [25]) et par RQN (figure 16 [26]). La figure 15 montre un spectre de poudre classique, difficilement exploitable.



**Figure 15** : Spectre RMN de l'azote-14 du  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

En revanche, comme l'indique la figure 16, le spectre RQN est bien défini avec des largeurs de raies relativement faibles. Rappelons que la levée de dégénérescence d'un noyau de spin 1 génère 3 niveaux d'énergie donc trois transitions possibles, d'où l'origine des 3 raies observées dans le cas du perchlorate d'ammonium.



**Figure 16** : Spectre RQN de l'azote-14 du  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Par contre, dans le cas des noyaux de spin demi-entier, grâce à de nouveaux développements comme la technique MQMAS[28-29] pour Multi-Quanta MAS et ses dérivés[30-31], on parvient dans certains cas à obtenir des spectres 2D haute-résolution.

Cependant, la RQN peut être un bon outil d'analyse. Une illustration en est fournie par les spectres du  $^{37}\text{Cl}$  (figure 17) et du  $^{35}\text{Cl}$  (figure 18) du 1,3,5-trichlorobenzène. On peut noter que l'organisation cristalline conduit à trois chlores non équivalents. Tous ces spectres sont réalisés dans les mêmes conditions et on retrouve le rapport des abondances naturelles entre le chlore-35 (75%) et le chlore-37 (25%).

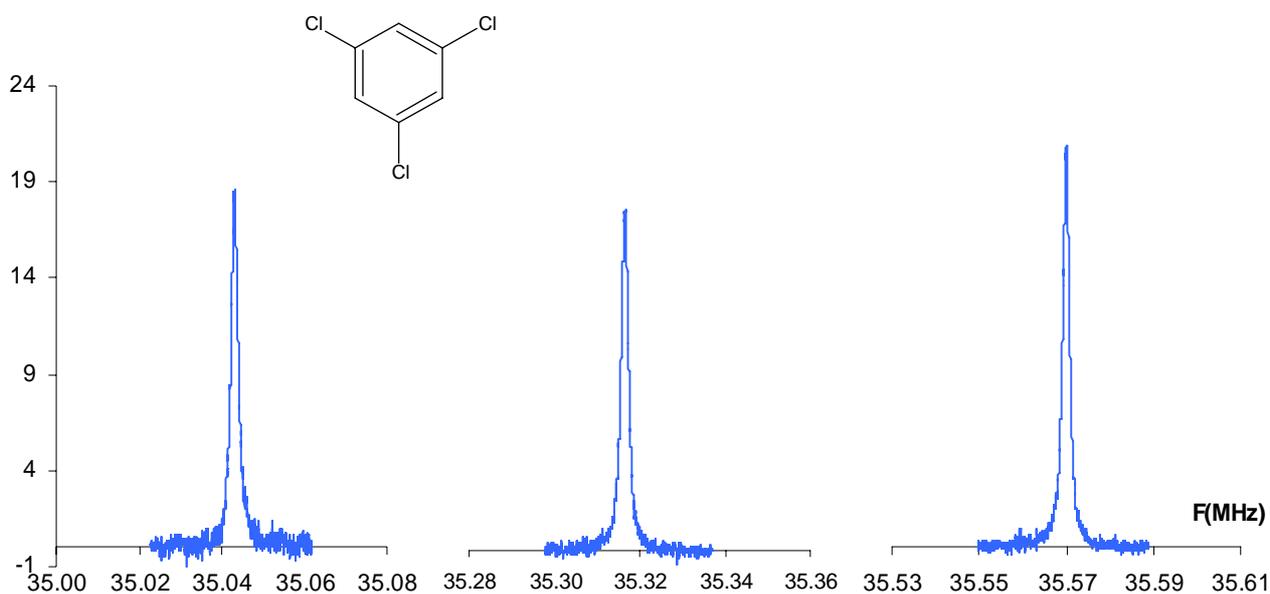


Figure 17 : Spectres RQN du  $^{35}\text{Cl}$  du 1,3,5-trichlorobenzène

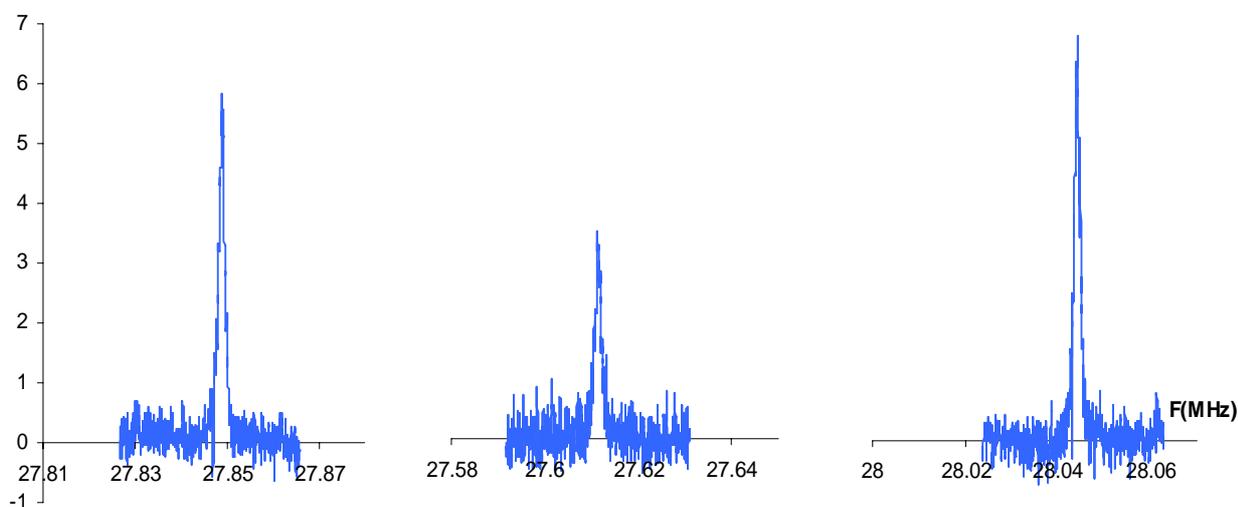


Figure 18 : Spectres RQN du  $^{37}\text{Cl}$  du 1,3,5-trichlorobenzène

Nous pouvons préciser que le rapport entre les moments quadripolaires du chlore-37 et du chlore-35 correspond au rapport des fréquences de résonance (environ 1.26).

Ces quelques exemples illustrent bien les potentialités de la RQN, en particulier, pour les noyaux de spin entiers difficilement analysables en RMN. De plus comme nous l'avons laissé entrevoir dans le paragraphe précédent, la mise en œuvre de cette technique spectroscopique ne pose aucun problème (pas de champ magnétique statique). Au vu de la problématique de cette thèse, le choix de cette méthode de détection n'est donc pas anodin et nous allons montrer dans le paragraphe suivant, l'intérêt de pouvoir détecter l'azote 14 dans les solides.

## 2. Pourquoi l'azote-14 ?

### 2.1. Les méthodes de détection des mines antipersonnel

On dénombre, encore de nos jours, des dizaines de milliers de victimes dues aux mines antipersonnel et, malheureusement, leur détection pose toujours de gros problèmes. Plusieurs modes de détection existent mais aucun n'apporte une solution globale.

Il existe encore malheureusement, la **détection manuelle** où le démineur agit dans un couloir et doit déceler toute trace de foisonnement de la terre, une fois un emplacement de mines décelé, il procède à sa fouille, son extraction puis à sa neutralisation. Inutile de préciser les inconvénients de cette méthode (Figure 19).



**Figure 19** : Chantier de déminage manuel au Kosovo ; Mine antipersonnel de type PMA 2 neutralisée

On connaît bien sûr les techniques conventionnelles de **détection mécanique** avec l'utilisation de radars, de détecteurs de radiation thermique infrarouge ou encore l'utilisation d'une détection par ultrasons. Outre le fait que ces techniques soient très coûteuses, elles génèrent de nombreuses fausses alarmes dues en général à la nature du sol (les sols sont plus ou moins riches en particules

conductrices ou magnétiques). On ne peut pas oublier, bien sûr, les détections fondées sur la recherche d'éléments métalliques dans le sol (recherches effectuées grâce à la fameuse "poêle à frire"). Malheureusement, les militaires optimisent la fabrication des mines en minimisant l'utilisation d'éléments métalliques, rendant alors les détecteurs de métaux inefficaces.

Aucune approche unique n'apporte actuellement de solution globale. La combinaison de plusieurs technologies dans un seul appareil peut réduire sensiblement les fausses alertes, mais elle exige des processus complexes de fusion des données et de calculs de prise de décision et un coût additionnel non négligeable. Il faut donc se tourner vers d'autres méthodes de détection.

On parle aujourd'hui par exemple de **biodétection**, avec l'utilisation de l'odorat des chiens et plus récemment des rats. Les rongeurs sont formés dans un milieu artificiel à détecter l'odeur que dégagent les explosifs, lorsqu'ils dénichent une mine, ils grattent et reniflent le sol pour indiquer son emplacement.



**Figure 20 :** Utilisation de l'odorat des rats pour la détection des mines antipersonnel

Contrairement à un chien, l'entraînement et l'entretien d'un rat sont moins longs et moins coûteux. Cet animal présente de nombreux avantages comme une bonne résistance à la plupart des maladies tropicales, un odorat puissant, une reproduction rapide et un transport facile. De plus, son poids plume ne déclenche pas les détonateurs. Cependant, leur fiabilité est loin d'être de 100% et dépend fortement des conditions climatiques. Actuellement, les nez électroniques, utilisant des techniques très performantes de chimie analytique structurale, font l'objet de recherches actives et prometteuses. Ils ne sont cependant pas utilisés actuellement pour le déminage humanitaire.

Toujours dans le domaine de la biodétection, une nouvelle technique toujours au stade de l'expérimentation, utilise une plante, *Arabidopsis thaliana*, génétiquement modifiée, pour détecter les mines antipersonnel enfouies dans le sol.



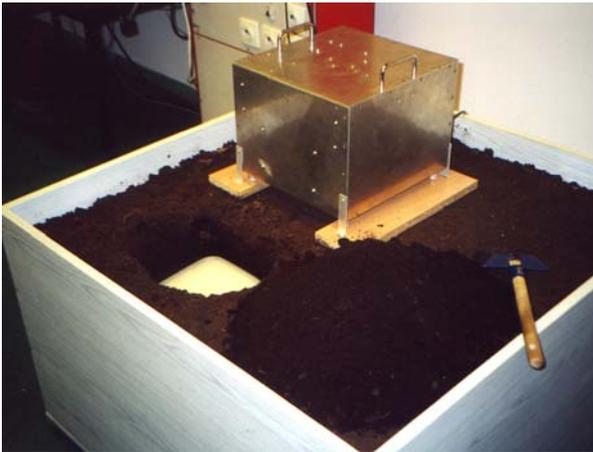
**Figure 21** : Plante d'*Arabidopsis thaliana* utiliser pour la détection des mines antipersonnel.  
*la couleur rouge de ses feuilles indique la présence d'explosifs sous terre*

Lorsque les explosifs sont enterrés depuis un certain temps, ils dégagent du dioxyde d'azote gazeux. En contact avec les racines, il est capté et la production de matière organique par la plante s'en trouve alors modifiée : les feuilles croissent mais en prenant une teinte rouge au lieu de rester vertes. On ne trouve pas de renseignement sur la façon de planter ces végétaux sur un champ de mines !

## 2.2. La RQN pour la détection des mines antipersonnel

Depuis quelques années, certains scientifiques [32] ont pensé à la Résonance Quadropolaire Nucléaire qui est capable de déceler l'azote-14 dans des solides puisque les explosifs les plus couramment employés possèdent des atomes d'azote. Pour la détection des mines antipersonnel, la technique utilisée doit être capable de détecter sélectivement les atomes d'azote dans un échantillon solide et ce, en fonction de sa structure moléculaire (il y a aussi de l'azote dans l'air et dans les sols). De plus, cette technique doit être sensible et permettre également une détection sur le terrain. La résonance quadripolaire nucléaire (RQN) est susceptible de répondre à ces critères, car elle fournit une empreinte digitale très précise de la molécule à détecter, on est cependant encore loin de son utilisation effective. Le problème majeur réside, comme nous l'avons déjà abordé, dans la très

faible sensibilité de la technique (due aux basses fréquences de résonance de l'azote-14). Les études menées sur le sujet montrent des résultats prometteurs et il n'est plus utopique aujourd'hui d'envisager la RQN comme méthode de détection des mines antipersonnel. Le laboratoire de *NQR Spectroscopy Division of the Department of Physics* en Pologne, dirigé par le Professeur Boleslaw Nogaj semble bien avancé sur le sujet [33]. L'équipe de recherche a simulé une mine antipersonnel en enterrant une boîte plastique de nitrite de sodium (Figure 22) et sa détection se fait grâce une sonde RQN placée juste au dessus.



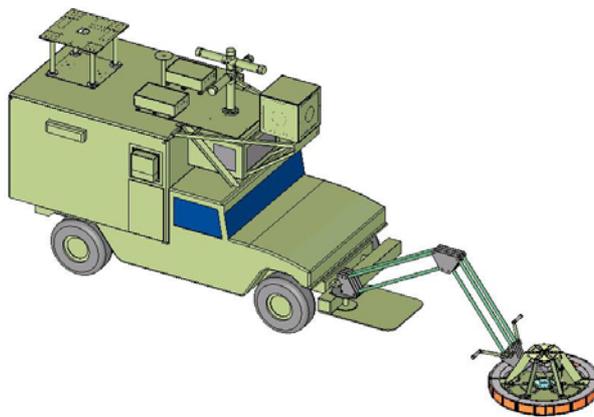
**Figure 22 :** Détection à distance grâce à une sonde de RQN d'une mine antipersonnel simulée en enterrant une boîte en plastique contenant du RDX.

Aux Etats Unis, la société T2biosystems (Dr Pablo J. Prado) avec un financement de la U.S. Army et en collaboration avec U.S. Naval Reseach Laboratory (Dr. Steven Miller et Dr. Allen Garroway) propose un prototype portable (Figure 23) couplant détecteur de métaux et détecteur RQN pour la recherche des mines antipersonnel.



**Figure 23 :** Prototype d'un détecteur de mines antipersonnel  
La sonde (à droite) est composés d'un détecteur de métaux couplé à un détecteur RQN

Un militaire balaye le terrain avec la sonde de détection. En présence d'un élément métallique, un signal sonore retenti, le militaire s'arrête en enclenche le détecteur RNQ. Après une quinzaine de secondes, un voyant indique la présence où non de RDX (explosif couramment utilisé dans les mines antipersonnel). Les premiers essais sont très convaincants avec une très faible quantité de fausses alertes. La présence obligatoire d'un humain à proximité de la sonde de détection reste l'inconvénient majeur de ce prototype et c'est pour cela que les sociétés Quantum Mechanics et General Electric Security travaillent en ce moment sur un nouveau projet qui consiste à adapter ce détecteur Métaux-RQN à un véhicule (Figure 24).



**Figure 24 :** Dispositif en projet permettant une détection des mines antipersonnel à distance grâce à un détecteur de métaux couplé à un détecteur de RQN

Ceci n'est qu'un prototype, il reste encore de nombreux problèmes à résoudre avant de pouvoir classer la RQN dans les nouvelles méthodes de détection des mines antipersonnel.

L'objectif de thèse va dans ce sens puisque durant ces trois années, nous nous sommes concentrés sur les fondements de la RQN afin de mieux comprendre les phénomènes observés (dépendance en température, temps de relaxation...) et augmenter ainsi la sensibilité donc améliorer la détection. Outre la détection des mines antipersonnel, la RQN est capable de déceler, de manière générale les explosifs et nous pouvons dans ce même domaine penser à d'autres utilisations de la RQN (figure 25).



**Figure 25 :** Utilisations possibles de la RQN pour la détection d'explosifs dans les bagages, sur les voyageurs ou dans le sol.

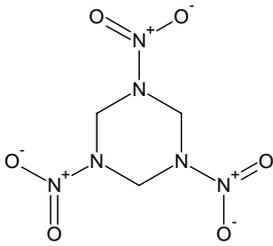
Ainsi la compagnie General Electrics a développé un dispositif « scannant » les chaussures des passagers d'un avion (Figure 26). Les voyageurs ne sont plus obligés de retirer leurs chaussures, une lumière rouge indique la présence d'explosifs ou d'armes puisqu'il est couplé à un détecteur de métaux. D'après le constructeur, le dispositif serait fiable, sans danger, rapide et ne nécessite pas d'intervention humaine.



**Figure 26 :** Photographies du détecteur RQN, scanner de chaussures, développé par General Electrics

### 2.3. La RQN va plus loin

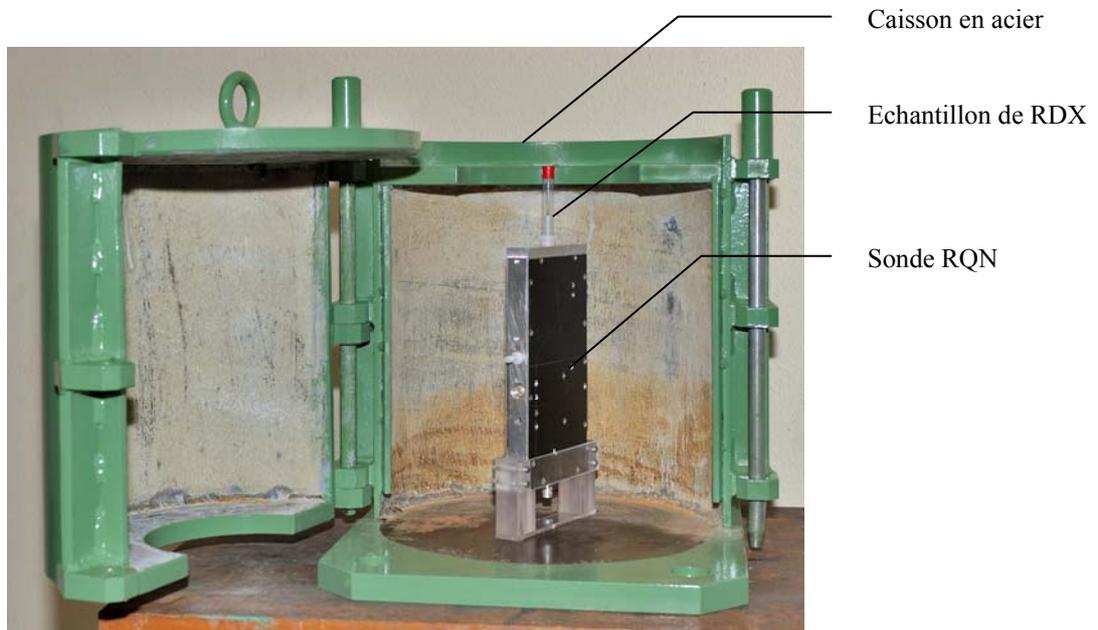
Dans ces applications, la RQN ne s'arrête pas là et d'après de récents travaux [34], elle permettrait, outre la détection d'explosifs, de différencier deux échantillons d'explosifs en fonction de leur qualité cristalline. Il s'agit là d'une caractéristique importante puisqu'elle affecte la sensibilité aux chocs de ces explosifs [35]. Nous avons pu confirmer cette affirmation en réalisant des essais sur deux échantillons d'explosifs de qualités cristallines différentes.



**Figure 27 :** Une molécule de RDX

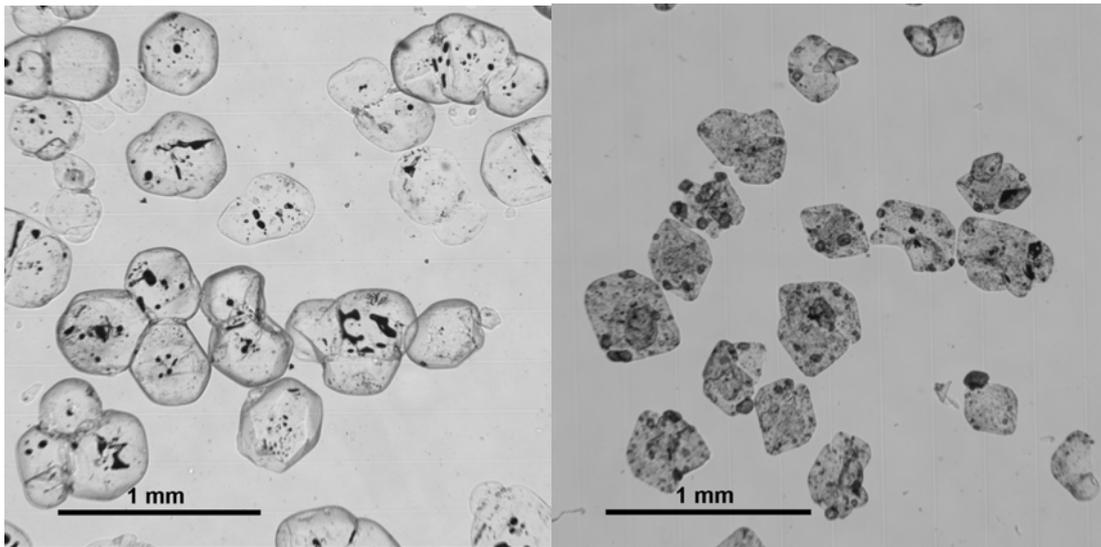
L'explosif choisi est le RDX (ou Cyclotriméthylène trinitramine) est également connu sous les noms de cyclonite ou hexogène (Figure 27). C'est un composé cristallin solide de couleur blanche. Très stable, il est considéré comme l'un des explosifs militaires les plus puissants. Pour des raisons évidentes de sécurité, ces essais n'ont pas eu lieu au laboratoire mais à l'Institut Franco-Allemand de Recherche de Saint Louis (ISL) dans un bâtiment pyrotechnique

où la sonde de mesure contenant l'explosif était placée dans un caisson de protection en acier (Figure 28).



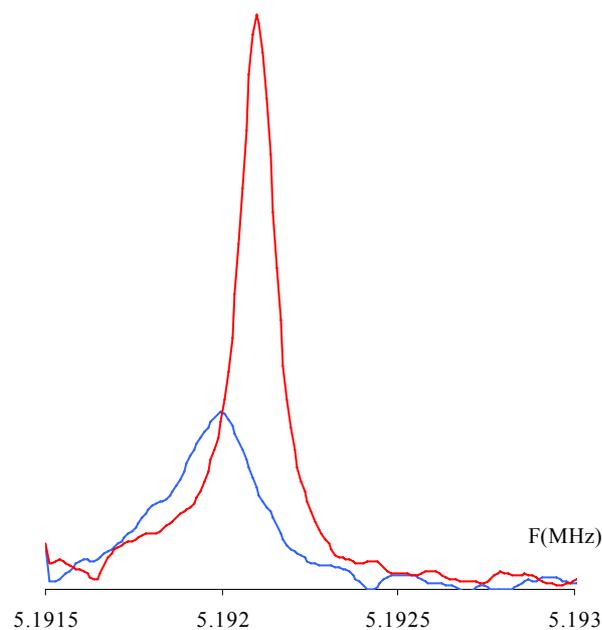
**Figure 28 :** Caisson de protection en acier contenant la sonde et l'échantillon de RDX

L'Institut de Saint –Louis nous a donc fourni 2 lots de RDX cristallisés de 2 manières différentes : le premier lot présente moins de défauts cristallins (ce qui apparaît en ombre sur la figure 29) que le deuxième.



**Figure 29** : Clichés au microscope électronique de deux échantillons de RDX de qualité cristalline différente: à gauche le lot avec peu de défauts cristallins et à droite le lot avec de nombreux défauts

Nous avons analysé les deux types d'échantillons de RDX par RQN (Figure 30) (voir les détails de ces expériences au chapitre 5). Effectivement, on voit à travers ces expériences toute la puissance de la RQN puisqu'elle permet à partir d'un simple examen de spectres (temps de l'expérience une dizaine de secondes) de lever le doute sur ces deux réseaux cristallins. Comme l'explique M.L.Buess *et al.* [16] en 2003, l'augmentation significative des largeurs de raies peuvent être du à différents facteurs (mode de cristallisation, impuretés, inclusions de solvant, taille des particules...) mais il est très difficile à l'heure actuelle de déterminer le paramètre dominant.



**Figure 30** : Spectres RQN de  $^{14}\text{N}$  des deux lots de RDX de structures cristallines différentes: En rouge le lot avec peu de défauts cristallins et en bleu le lot avec de nombreux défauts

Avant de clore ce paragraphe, nous devons mentionner que la RQN est capable d'analyser d'autres composés azotés (Figure 31) comme l'urée, les engrais (Nitrate de potassium et nitrate d'ammonium) mais aussi des drogues comme la cocaïne [27] et l'héroïne[36]. Il serait donc intéressant, dans les aéroports en particulier, de pouvoir coupler la détection des drogues à celle des explosifs, dans les bagages par exemple.

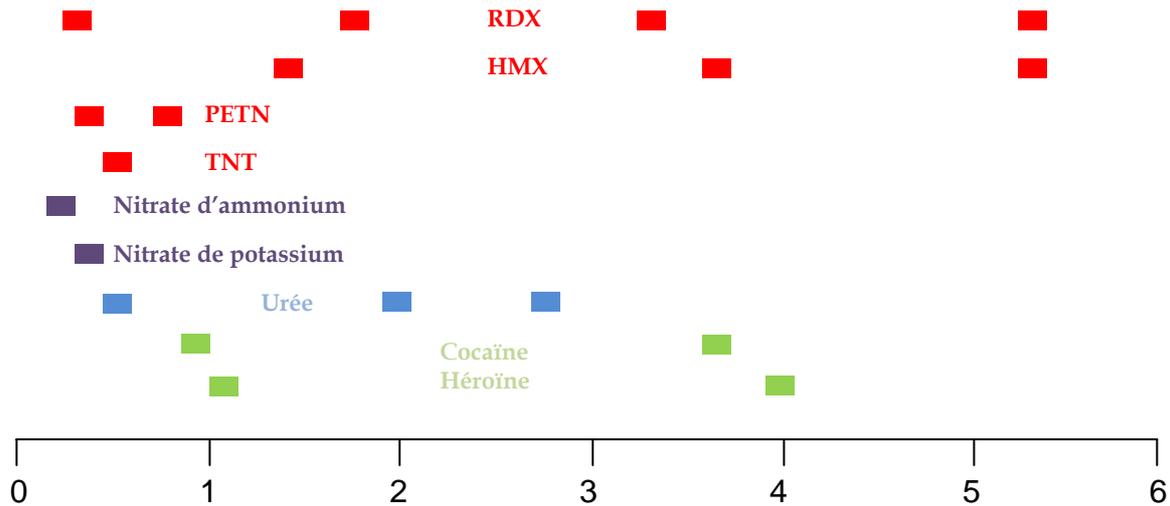
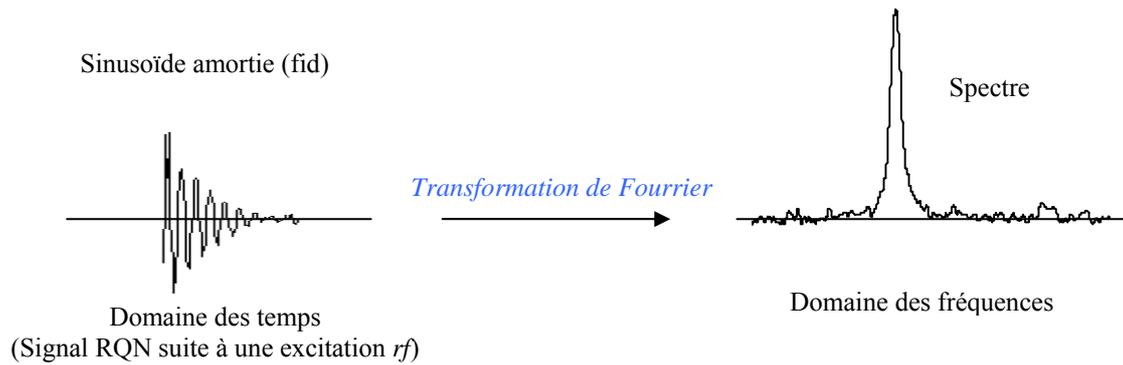


Figure 31 : Fréquence de résonance RQN des composés azotés

### 3. Différentes techniques de RQN

#### 3.1. Par impulsions de champ radiofréquence

Nous avons vu au paragraphe 1.2. (figure3), qu'en RQN, la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie était due à l'interaction entre le moment quadripolaire électrique nucléaire et le gradient de champ électrique. Les transitions entre ces niveaux d'énergie sont induites par un champ radiofréquence ( $rf$ ) utilisé sous forme d'impulsions, d'où le nom de cette technique. Sans entrer plus dans les détails, cela fera l'objet des chapitres suivants, nous pouvons nous contenter de dire que les spins sont excités par une impulsion de champ  $rf$ , générée par une bobine (solénoïde) ; les transitions sont induites. Cette bobine est à la fois émettrice et réceptrice puisque c'est elle qui détecte le signal de RQN, réponse des spins à l'excitation radiofréquence. Le spectromètre acquiert alors ce signal qui se présente sous forme d'une sinusoïde amortie. Il est ensuite numérisé par un convertisseur analogique numérique. Après transformation de Fourier, nous obtenons un spectre RQN caractérisé par sa fréquence de résonance, sa largeur à mi-hauteur et son intensité (figure 32).



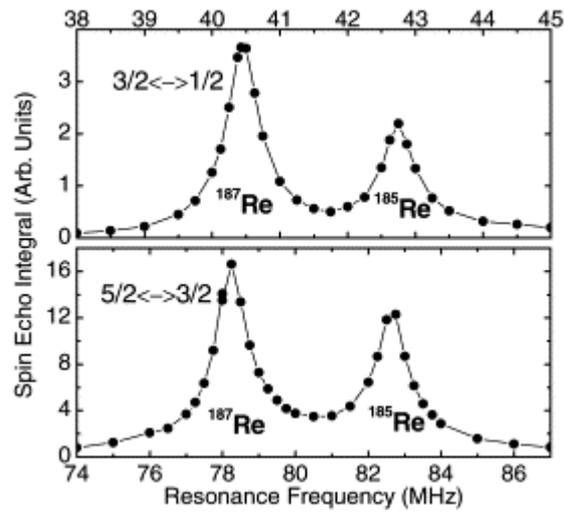
**Figure 32 :** Passage du domaine des temps au domaine des fréquences (*Transformation de Fourier*)

Nous avons opté pour cette méthode puisqu'elle permet d'obtenir un maximum d'informations (fréquence de résonance, largeur à mi hauteur, intensité...), la température de l'échantillon n'est pas imposée (pas d'obligation de travailler à très basse température) et surtout, il est possible de réaliser, comme en RMN des mesures de temps de relaxation (détaillé dans le chapitre 5). Cependant dans certains cas, il n'est pas possible d'utiliser la RQN par impulsions *rf* et d'autres alternatives doivent être envisagées.

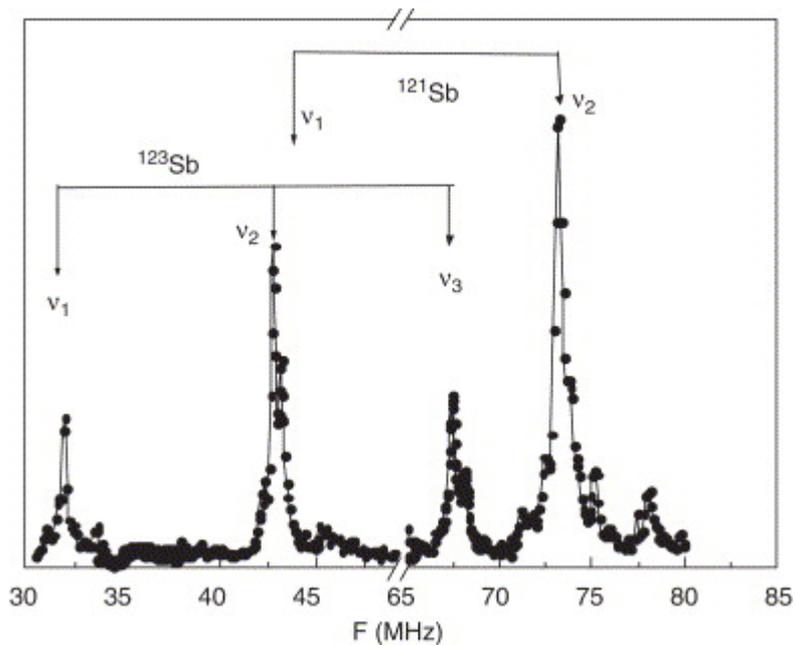
### 3.2. Les alternatives

La méthode par impulsions radiofréquence étant limitée par une fenêtre spectrale de l'ordre de quelques dizaines de MHz, elle ne peut pas être utilisée si les largeurs de raies sont de l'ordre du mégahertz et c'est souvent le cas en RQN. On a alors recours à la méthode dite « point par point » [37,38], on reconstitue le spectre en répétant l'expérience pour une succession de fréquences de travail.

Le spectre obtenu n'est donc pas issu d'une seule et même sinusoïde amortie mais d'une multitude (une pour chaque point). Cette technique est illustrée par les figures 33 [37] et 34 [38]. Dans ce cas, il est bien sûr impossible d'envisager des mesures de temps de relaxation.



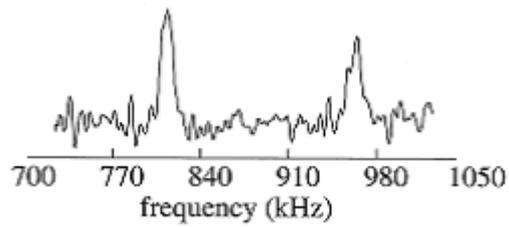
**Figure 33 :** Spectres RQN point par point du  $^{185,187}\text{Re}$  d'un échantillon de  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$



**Figure 34 :** Spectres RQN point par point du  $^{121,123}\text{Sb}$  d'un échantillon de  $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$

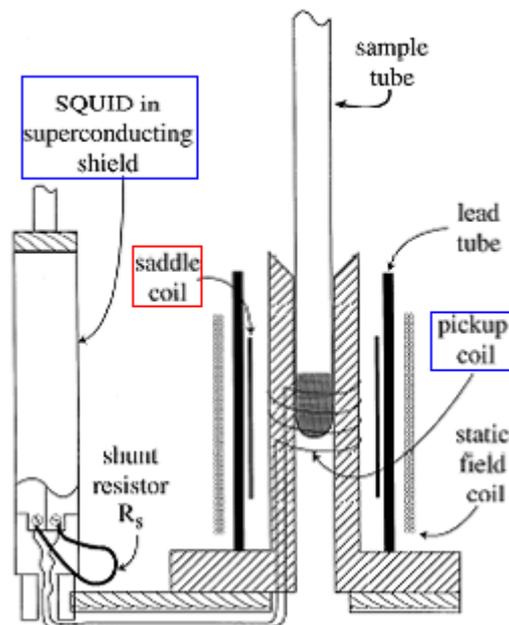
Dans le cas où les fréquences de résonance sont très faibles (inférieur au MHz), des laboratoires utilisent un magnétomètre à « SQUID » (Superconductiong Quantum Interference Device: détecteur supraconducteur à interférence quantique) en guise de sonde RQN [27, 39-40]. Cet appareil est un détecteur de champ magnétique très sensible, il va pouvoir détecter toutes modifications de champ magnétique, si infimes soient-elles comme cela est le cas lors du passage à la résonance.

Comme le montre la figure 35, M.P Augustine *et al.* [27] parviennent ainsi à détecter 2 transitions sur 3 ( $\nu_x$  à 965 kHz et  $\nu_y$  à 815 kHz) de la cocaïne.



**Figure 35 :** Spectres RQN de l'azote-14 de cocaïne

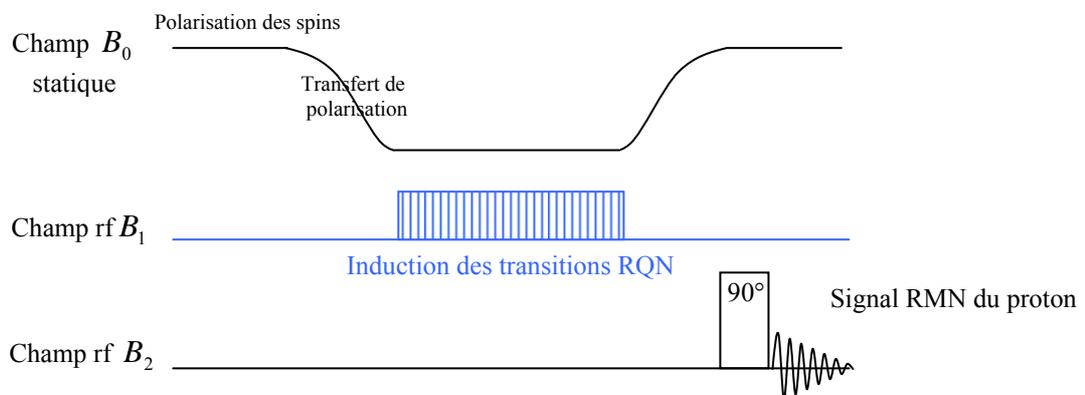
D'un point de vue technique, une bobine en selle de cheval (encadrée en rouge dans la figure 36 [27]) induit les transitions et un solénoïde (bobine de réception encadrée en bleu dans la figure 36) détecte tout champ émanant de l'échantillon. Contrairement à la méthode par impulsions de champ radiofréquence, ce système de détection nécessite une mise en œuvre plus complexe. La partie cryogénique rend le dispositif encombrant et non transportable. De plus, le système se limite généralement à des expériences en onde continue et à très basse température.



**Figure 36 :** Partie cryogénique (SQUID) d'un spectromètre RQN à onde continue

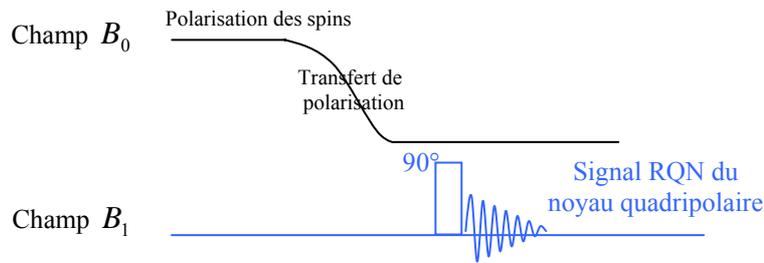
Pour des raisons de sensibilité, plusieurs équipes de recherche ont cherché à augmenter le rapport signal sur bruit en polarisant les spins des protons couplés aux noyaux quadripolaires à analyser. Cette technique a conduit à des méthodes de détection indirecte [41-43 ;48-54], on parle alors de Résonance Quadripolaire Nucléaire par double résonance en champ cyclé ( voir Figure 37), où plus récemment à des méthode de détection directe [44-47], illustrée par la figure 38. Le principe général de ces techniques est simple et bien connu en RMN en phase solide. Il repose sur le transfert de polarisation entre les protons et les noyaux quadripolaires à détecter. Ce qui revient à détecter ces spins (généralement peu sensibles) avec la sensibilité des protons. Il est ainsi possible d'analyser des transitions RQN de noyaux comme le magnésium-25 [41] dont l'abondance naturelle ne dépasse pas les 10% ou encore le bore-10 [44] dont l'abondance naturelle avoisine les 20%. K.R.Thurber *et al.* [46] parviennent ainsi à analyser le TNT (trinitrotoluène), explosif bien connu qui résonne aux alentours de 840 kHz donc à très basse fréquence.

La figure 37 schématise le principe d'une détection indirecte. Les spins sont polarisés par un faible champ magnétique statique  $B_0$  correspondant à une résonance du proton de quelques dizaines de mégahertz. Pour qu'il y ait transfert de polarisation entre les protons et le noyau quadripolaire à détecter, il faut abaisser le champ  $B_0$  et induire les transitions RQN grâce à un champ radiofréquence  $B_1$ . En vue de la détection indirecte par l'intermédiaire du proton, on augmente le champ  $B_0$  (de façon à retrouver une sensibilité suffisante lors de la mesure RMN du proton) et on applique une impulsion de lecture grâce au champ radiofréquence  $B_2$ . On acquiert alors le signal RMN des protons.



**Figure 37 :** Schéma de principe de la technique de RQN dite par double résonance en champ cyclé (détection indirecte)

La figure 38, quant à elle, montre le schéma de principe d'une détection directe après transfert de polarisation. Les spins des protons sont polarisés par un champ magnétique statique  $B_0$  et il y a un transfert de polarisation lors de l'abaissement adiabatique de champ magnétique. On acquiert le signal RQN lorsque le champ magnétique a totalement disparu.



**Figure 38 :** Schéma de principe de la technique de RQN par champ cyclé et transfert de polarisation (détection directe)

Quel que soit la méthode de détection utilisée, il existe différents mécanismes [46] qui permettent d'observer les transitions RQN, voici une liste non exhaustive des mécanismes rencontrés dans le cas d'une détection indirecte :

- *Double Resonance Level Crossing* DRLC [42-43] : Dans ce cas, le transfert de polarisation a lieu lorsque l'écart entre les niveaux d'énergie Zeeman du proton est égal à l'écart entre les niveaux d'énergie quadripolaires. Ce chevauchement des niveaux a lieu durant la descente adiabatique du champ magnétique statique  $B_0$ .
- *Double Resonance in the laboratory frame* DRLF [48] : Dans ce cas, le transfert de polarisation a lieu en irradiant judicieusement les deux types de noyaux afin de respecter les conditions de Hartmann-Hahn. Cette technique se limite aux spins demi-entier et le temps de relaxation longitudinale des protons doit être assez long pour que le transfert ait lieu.
- *Solid effect* [49-50] : Moyennant un fort champ magnétique, il est possible sur des échantillons solides d'induire des transitions "interdites". Ces transitions sont appelées *solid-effect transitions* et sont rendues possibles par des interactions dipole-dipole internucléaires. Il y a bien sûr une faible probabilité pour qu'elles aient lieu (au moins deux ordres de grandeurs de différence avec les transitions permises) mais elles deviennent facilement observables grâce à des expériences en champ cyclé.

On peut encore citer deux autres mécanismes que sont *Double Resonance with Coupled Multiplets* DRCM [51-52] et *Double Resonance by Continuous Coupling* DRCC [53-54].

Dans toutes ces techniques on retrouve les avantages (augmentation de la sensibilité) et les inconvénients (perte de toute quantitatativité) de tout transfert de polarisation. En plus de cela, ces méthodes concernent uniquement les molécules possédant un noyau quadripolaire couplé à un (des) proton(s) ce qui est loin d'être toujours le cas. Sans oublier que ces techniques reposent sur la polarisation des spins par un champ magnétique ; or l'intérêt majeur de la Résonance Quadripolaire Nucléaire est qu'elle se pratique justement sans champ magnétique statique d'où un appareillage simplifié et facilement transportable.

## **Conclusion du Chapitre 1.**

Le décor de cette thèse est maintenant bien campé. En faisant le parallèle entre la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) nous avons tenté de montrer ce qu'était cette méthode spectroscopique encore peu répandue. Même si son principe n'a été abordé que superficiellement, ce premier chapitre a montré que la RQN permet la détection des noyaux quadripolaires (noyaux de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ ) dans des composés solides au moyen de technique de radioélectricité proches de celles utilisées en RMN. Cette technique, lorsqu'elle s'adresse à l'azote-14 (spin 1), devrait être promise à un bel avenir puisqu'elle possède toutes les qualités pour l'analyse des drogues et explosifs, et que l'on envisage même de l'utiliser pour la détection des mines antipersonnel. Pour autant, à l'heure actuelle, elle n'est pas utilisée en routine, car comme nous l'avons vu le point noir de cette technique demeure sa sensibilité médiocre.

Au-delà des progrès instrumentaux qui interviendront nécessairement dans les années à venir (capteurs de haute performance, préamplificateurs faibles bruits, traitement sophistiqué du signal..), il nous a semblé que toute avancée impliquait également une connaissance approfondie du phénomène de RQN lui-même et plus particulièrement lorsqu'il est introduit par des impulsions de champ radiofréquence. Nous avons donc entrepris de remettre à plat les fondements théoriques de la RQN d'un spin 1. Nous avons ainsi découvert un certain nombre de propriétés inattendues. Nous ne nous sommes pas cependant limités à des considérations purement théoriques. Cette thèse comporte en effet un volet expérimental important qui vise, entre autres, à la vérification et à la validation de nos développements théoriques.

## **Bibliographie du Chapitre 1.**

- [1] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- [2] F. Block, W.W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946).
- [3] F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946).
- [4] R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **79** 685(1950).
- [5] H.G. Dehmelt, H. Krüger ; *Naturwissenschaften*, **37** 111 (1950).
- [6] H.G. Dehmelt, H. Krüger ; *Z. Phys*, **129** 401 (1951).
- [7] H.G. Dehmelt, *Am. J. Phys.*, **22**, 110 (1954).
- [8] D. Canet, J.C. Boubel, E. Canet Soulas, *La RMN-Concepts, methods et applications seconde edition* ; Dunod (2002).
- [9] J.K. Jung, K.T.Han, S.H.Choh, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1663 (1994).
- [10] E.B.Genio, G.G.Ihas, N.S.Sullivan, *J. low Temp. Phys.*, **110**, 763(1998).
- [11] K.R.Thurber, K.L.Sauer, M.L.Buess, C.A.Klug, J.B.Miller, *J. Mag.Res.*, **177**,118(2005).
- [12] Y.Itoh, C.Michioka, K.Yoshimura, Y.Ueda, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 517 (2007).
- [13] R.R.Ernst, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 1689 (1965).
- [14] R.R.Ernst, W.A.Anderson, *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 9. (1966).
- [15] M.Ostafin, B.Nogaj, *Measurement*, **40** 43 (2007).
- [16] M. L.Buess, S. M.Caulder, *Appl. Magn. Reson.*, **25** 383 (2003).
- [17] K. L .Sauer, B. H. Suits, A. N.Garroway, J. B.Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **342** 362 (2001).
- [18] T.N.Rudakov, V.T.Mikhaltsevitch,J.H.Flexman, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **25** 94 (2004).
- [19] V.P.Anferov, G.V.Mozjoukhine, R.Fisher, *Rev. Sci. Instrum.*, **71** 1656 (2000).
- [20] G.Ota, H.Itozaki, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **30** 135 (2006).
- [21] N.Hiblot, B.Cordier, M.Ferrari, A.Retournard, D.Grandclaude, J.Bedet, S.Leclerc, D.Canet, *C.R.Chimie*, **11** 568 (2008).
- [22] I.P. Biryukov, M.G. Voronkov, I.A. Safin; *Tables of nuclear quadripole resonance frequencies*, (1969).
- [23] G.K. Semin, *Russian J.of phys.chem. A* **81**, 38 (2007).
- [24] ] T.Giavani, H.Bildsoe, J.Skibsted, H.J.Jakobsen, *J. Mag.Res.*, **166** 262 (2004).
- [25] T.Azaïs, C.Bonhomme, M.E.Smith, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **23** 14 (2003).
- [26] M.Punkkinen, A. H.Vuorimäki, E. E.Ylinen, A.Kaikkonen, *J. Mag.Res.*, **130** 287 (1998).
- [27] M.P.Augustine, D.M.Tonthat, J.Clarke, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*,**11** 139 (1998).
- [28] L. Frydman, J.S. Harwood. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 5367 (1995).
- [29]A. Medek, J.S. Harwood, L. Frydman. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12779 (1995).

- [30] J.Trebosc, J.P.Amoureux, Z.Gan, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **31** 1 (2007).  
 Z.Gan, J.P.Amoureux, J.Trebosc, *Chem. Phys. Lett.*, **435** 163 (2007).
- [31] J.Kanellopoulos, D.Freude, A.Kentgens, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **32** 99 (2007).
- [32] A.N.Garroway, *Magn. Reson. Mater. Phy.*, **9** 103 (1999).
- [33] M.Ostafin, B.Nogaj, *Measurement*, **40** 43 (2007).
- [34] S.M.Caulder, M.Buess, A.N.Garroway, P.J.Miller, *AIP Conference Proceedings*, **706** 929 (2004).
- [35] L.Borne, *Proc.of the 11<sup>th</sup> symposium on detection*, Snowmass, CO 657 (1998).
- [36] T.N. Rudakov, P.A. Hayes, J.H. Flexman, *Solid State Nulc. Magn. Reson.*, **33** 31 (2008).
- [37] O.Vyaselev, K.Kobayashi, K.Arai, J.Yamazaki, K.Kodama, M.Takigawa, M.Hanawa, Z.Hiroi, *J phys. Chem. solids* , **63** 1031 ( 2002).
- [38] A.A Gippius, E.N.Morozova, K.S.Okhotnikov, E.A.Alkaev, A.V.Shevelkov, M.Baenitz, A.Leithe-Jasper, H.Rosner, R.Viennois, Yu.Grin, F.Steglich, *Physica B*, **378** 239 (2006).
- [39] N.Q.Fan, J.Clark, *Rev.Sci. Instrum.* **62** 1453 (1991).
- [40] D.F.He, M.Tachiki, H.Itozaki, *Supercond. Sci. Technol.*, **20** 232 (2007).
- [41] Y.Hiyama, P.M.Woyciesjes, T.L.Brown, D.A.Torchia, *J. Mag.Res.*, **72** 1 (1987).
- [42] A. Löt, J. Voittländer, *J. Magn. Res.*, **54** 427 (1969).
- [43] D.T. Edmonds, *phys. Rep.*, **29** 233 (1977).
- [44] Y.Hiyama, L.G. Butler, T.L.Brown, *J. Mag.Res.*, **65** 472 (1985).
- [45] J.Luznik, J.Pirnat, Z.Trontelj, *Solid State Commu.*, **121** 653 (2002).
- [46] K.R.Thurber, K.L.Sauer, M.L.Buess, C.A.Klug, J.B.Miller, *J. Mag.Res.*, **177** 118 (2005).
- [47] J.Luznik, J.Pirnat, V. Jazbinsek, *Appl. Phys. Lett.*, **89** 123509 (2006).
- [48] R.E.Slusher, E.L.Hahm, *Phys. Rev.* **166** 332 (1968).
- [49] I.J.F. Poplett, *Adv. Nucl. Quad. Reson.*, **4** 115 (1981).
- [50] J.Seliger, V.Žagar, *J. Magn. Res.*, **193** 54 (2008).  
 J.Seliger, R. Blinc, M.Mali, R.Osredkar, A.Prelesnik, *Phys. Stat. Sol.*, **25** 121 (1974).  
 J.Seliger, R.Blinc, M.Mali, R.Osredkar, A.Prelesnik, *Phys. Rev. B*, **11** 27 (1975).  
 J.Seliger, R.Osredkar, M.Mali, R.Blinc, *J. Chem. Phys.*, **65** 2887 (1976).  
 J.Seliger, V.Žagar, R.Blinc, *J. Magn. Reson. A*, **106** 214 (1994),  
 J.Seliger, V.Žagar, R.Blinc, *Z. Naturforsch.*, **49** 31 (1994).
- [51] I.J.F. Poplett, *J. Magn. Res.*, **50** 397 (1969).
- [52] S.G.P. Brosman, D.T. Edmonds, *J. Magn. Res.*, **45** 440 (1981).
- [53] D.T. Edmonds, J.P.G. Mailer, *J. Magn. Res.*, **26** 93 (1977).
- [54] D. T. Edmonds, S. D. Goren, A. A. L. White, W. F. Sherman, *J. Magn. Res.*, **27** 35 (1969).

# **Chapitre 2. Les fondements théoriques de la RQN**

# Table des matières Chapitre 2.

<b>CHAPITRE 2. LES FONDEMENTS THEORIQUES DE LA RQN .....</b>	<b>45</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 2. ....	46
<b>1. L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE.....</b>	<b>47</b>
1.1. Les noyaux quadripolaires.....	47
1.2. L'interaction quadripolaire.....	48
1.3. L'Hamiltonien quadripolaire .....	49
<b>2. LES RESONANCES QUADRIPOLAIRES NUCLEAIRES : CAS D'UN SPIN 1.....</b>	<b>51</b>
2.1. Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire.....	51
2.1.1. Cas où le paramètre d'asymétrie est nul.....	52
2.1.2. Cas où le paramètre d'asymétrie est non nul.....	53
2.2. Transitions permises .....	54
2.3. Les diagrammes d'énergie associés.....	56
<b>3. LA MATRICE DENSITE POUR ETUDIER L'EFFET D'UNE IMPULSION RF .....</b>	<b>57</b>
3.1. Rappel des propriétés de la matrice densité.....	57
3.1.1. Définition de la matrice densité.....	57
3.1.2. Quelques propriétés la matrice densité.....	59
3.1.3. Introduction de l'équation de Liouville-von Neumann .....	60
3.2. Résolution de l'équation de Liouville-von Neumann .....	62
3.3. Introduction des matrices de rotation .....	68
<b>4. D'UNE MICRO-CRISTALLITE A LA POUDRE .....</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....</b>	<b>72</b>
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2. ....	73

Nous savons déjà que la Résonance Quadripolaire Nucléaire, comme son nom l'indique, ne concerne que les noyaux quadripolaires (noyaux de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ ) et qu'elle provient de l'interaction entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électrique. D'autre part, nous avons vu que cette interaction était à l'origine de l'éclatement des niveaux d'énergie permettant ainsi des transitions entre les différents niveaux. Pour aller plus loin, ces considérations simplistes doivent être mises en équation afin de quantifier l'énergie. Nous sommes en présence d'un système microscopique, ces phénomènes relèvent donc de la mécanique quantique. Il va donc falloir établir l'Hamiltonien associé à l'interaction quadripolaire afin de pouvoir calculer les différentes valeurs de l'énergie (valeurs propres de l'Hamiltonien) et les probabilités de transition (faisant intervenir les vecteurs propres de l'Hamiltonien).

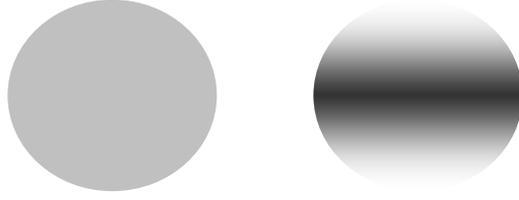
A noter que pour des raisons de commodité, les quantités calculées sont obtenues, dans un premier temps, pour une micro-cristallite donnée. Il faut ensuite pour chaque quantité effectuer une « moyenne de poudre » permettant de prendre en compte toutes les orientations possibles du gradient de champ électrique donc celles des micro-cristallites constituant la poudre étudiée.

## **1. L'interaction quadripolaire**

### 1.1. Les noyaux quadripolaires

Rappelons que les noyaux quadripolaires représentent les trois-quarts de la classification périodique des éléments (Figure 12) et qu'ils sont définis comme étant des noyaux possédant un nombre de spin supérieur ou égal à 1. Le spin est une propriété quantique intrinsèque associée à chaque particule, qui est caractéristique de la nature de cette particule, au même titre que sa masse et sa charge électrique. Chaque spin est caractérisé par un nombre  $I$ , dit nombre de spin qui permet de définir le nombre des états distincts dans lequel le spin peut se trouver [1]. Il existe ainsi deux états distincts pour un spin égal à  $\frac{1}{2}$  (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ...) et trois états pour un spin égal à 1 (exemples :  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ...).

Dans le cas de la Résonance Quadripolaire Nucléaire, seuls importent les noyaux quadripolaires. Ils possèdent une répartition non sphérique de leurs charges nucléaires (figure 39) qui crée à l'intérieur du noyau un moment quadripolaire électrique nucléaire associé au noyau.



**Figure 39 :** Répartition des charges nucléaires sphérique à gauche et non sphérique à droite (cas d'un noyau quadripolaire)

### 1.2. L'interaction quadripolaire

Le moment quadripolaire nucléaire électrique interagit avec le gradient de champ électrique provenant des charges électriques qui entourent le noyau (charges négatives des électrons et charges positives des autres noyaux). Le gradient du champ électrique  $\vec{E}$  est représenté par un tenseur cartésien qui peut toujours être diagonalisé dans un référentiel moléculaire  $(x, y, z)$  convenablement choisi [2],  $(x, y, z)$  constitue ce que l'on appelle le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique :

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $V_{xx} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial E_x}{\partial x}$  où  $V$  est le potentiel électrique. Les axes du tenseur sont choisis de telle sorte que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . D'après l'équation de Laplace, on a  $\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  en d'autres termes, la trace du tenseur de gradient de champ électrique est nulle donc deux quantités suffisent pour le caractériser, à savoir :

$$\begin{cases} V \equiv V_{zz} \\ \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Le paramètre  $\eta$  est appelé paramètre d'asymétrie, il varie entre -1 et 1. Lorsqu'il est nul, la molécule est de symétrie axiale, nous verrons par la suite les conséquences d'une telle symétrie sur l'éclatement des niveaux d'énergie. Ces deux quantités  $V$  et  $\eta$  sont spécifiques de l'environnement

électronique du noyau considéré, elles représentent une empreinte digitale très précise de la molécule à analyser.

Il faut savoir qu'en phase liquide, quand une interaction anisotrope est à prendre en compte, c'est le tiers de sa trace que l'on retient du fait de la réorientation rapide des molécules. On comprend donc mieux pourquoi la Résonance Quadripolaire Nucléaire ne peut s'appliquer qu'en phase solide.

### 1.3. L'Hamiltonien quadripolaire

Comme il s'agit d'un système microscopique, l'interaction quadripolaire doit être décrite au moyen de la mécanique quantique, et en particulier par l'opérateur Hamiltonien, appelé ici Hamiltonien quadripolaire noté  $\hat{\mathcal{H}}_Q$ . Avant toutes choses, on est en droit de se demander pourquoi la Résonance Quadripolaire Nucléaire peut être appréhendée comme une résonance magnétique de spin alors qu'elle résulte d'une interaction purement électrique entre, rappelons-le, le moment quadripolaire électrique nucléaire et le gradient de champ électrique. Dans un premier temps, pour éviter des développements théoriques complexes et fastidieux, que l'on peut trouver dans des ouvrages de référence comme Abragam[3] ou Slichter[4], on peut se contenter d'une approche plus intuitive. Ainsi, nous pouvons assimiler le moment quadripolaire électrique à la distribution des charges positives des protons dans le noyau. Or cette distribution des charges est évidemment étroitement liée à celle des spins puisque le proton et le neutron possèdent tous deux un spin  $\frac{1}{2}$ . Il semble donc normal que les opérateurs de spins interviennent dans l'expression de l'énergie d'interaction entre quadripôle nucléaire et gradient de champ électrique. Pour utiliser des considérations qualitatives, on peut revenir à l'expression classique et bien connue de l'énergie d'interaction quadripôle - gradient de champ électrique (Figure 40) qui s'écrit (dans un référentiel où le tenseur de gradient de champ électrique est diagonal) [5] :

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_k q_k \left[ (3x_k^2 - r_k^2) V_{xx} + (3y_k^2 - r_k^2) V_{yy} + (3z_k^2 - r_k^2) V_{zz} \right] \quad (\text{II.3})$$

Cette sommation correspond aux charges constituant le quadripôle avec  $r_k$  la distance de la charge  $q_k$  à l'origine du système d'axes ;  $x_k, y_k, z_k$  représentent les composantes du rayon vecteur  $\vec{r}_k$  dans le système d'axes qui diagonalise le tenseur de gradient de champ électrique. Le moment de spin nucléaire résulte de la répartition des charges électriques  $q_k$  au sein du noyau, en d'autres termes de la combinaison des spins des neutrons et des protons.



Dans notre cas, on s'intéresse à l'azote-14 qui a un spin égal à 1, l'Hamiltonien correspondant devient :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{3} [3\hat{I}_z^2 - 2 + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (\text{II.6})$$

On a remplacé  $\frac{eQV}{2}$  par  $\omega_Q$  qui représente l'interaction quadripolaire exprimée en  $\text{rad.s}^{-1}$ .

Connaissant l'expression de l'Hamiltonien quadripolaire, nous allons pouvoir en déduire la valeur des énergies des différents niveaux.

## **2. Les résonances quadripolaires nucléaires : cas d'un spin 1**

### 2.1. Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire

Les valeurs de l'énergie que nous cherchons à calculer correspondent aux valeurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire. Il faut donc dans un premier temps calculer la matrice associée à  $\hat{\mathcal{H}}_Q$ . Généralement la base choisie est celle des vecteurs propres de l'opérateur de spin  $I_z$  [1] à savoir  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  et  $|-1\rangle$  (pour rappel les trois valeurs propres de  $\hat{I}_z$  définies par le nombre quantique  $m$  valent 1,0,-1). Sachant que [6]:

$$\begin{aligned} \hat{I}_z |m\rangle &= m |m\rangle \\ \hat{I}_\pm |m\rangle &= \sqrt{2 - m(m \pm 1)} |m \pm 1\rangle \text{ ou } \hat{I}_+ |+1\rangle = 0 ; \hat{I}_- |-1\rangle = 0 \\ \text{avec } \hat{I}_\pm &= \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Nous ne rencontrons aucune difficulté pour établir les matrices associées aux trois opérateurs de spins :

$$\hat{I}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \hat{I}_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \hat{I}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La matrice associée à l'opérateur Hamiltonien défini par la formule (II.6) peut alors s'écrire sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta \\ 0 & -2 & 0 \\ \eta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

La valeur de l'énergie des différents niveaux s'obtient en résolvant l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q \Phi = E \Phi \quad (\text{II.9})$$

Il faut maintenant distinguer deux cas en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie  $\eta$ .

### 2.1.1. Cas où le paramètre d'asymétrie est nul

Le cas le plus simple à traiter est évidemment celui où  $\eta$  est nul. L'expression ci-dessous de l'Hamiltonien quadripolaire se substitue à l'équation (II.8) :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Dans ce cas, la matrice associée à l'Hamiltonien est d'emblée diagonale, les valeurs propres correspondent directement aux éléments diagonaux et les vecteurs propres ne sont autres que les vecteurs de la base à savoir  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  et  $|-1\rangle$ . Les valeurs de l'énergie associées sont donc :

$$\begin{aligned} E_{+1} &= \frac{\omega_Q}{3} \text{ associée au vecteur propre } |+1\rangle \\ E_0 &= -\frac{2\omega_Q}{3} \text{ associée au vecteur propre } |0\rangle \\ E_{-1} &= \frac{\omega_Q}{3} \text{ associée au vecteur propre } |-1\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Si le paramètre est nul, l'interaction quadripolaire responsable de l'éclatement des niveaux d'énergie ne va donner naissance qu'à 2 niveaux distincts, les niveaux  $E_{+1}$  et  $E_{-1}$  étant dégénérés.

### 2.1.2. Cas où le paramètre d'asymétrie est non nul

Dans le cas où  $\eta$  est différent de zéro, l'Hamiltonien quadripolaire (II.8) doit être diagonalisé. Pour plus de commodité, on effectue un premier changement de base en passant de la base à  $|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$  à  $|+1\rangle, |-1\rangle, |0\rangle$ ,  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & \eta & 0 \\ \eta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.12})$$

Ce changement de base ne modifie pas les valeurs propres de  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  mais il permet de diviser la matrice associée à l'Hamiltonien en 2 blocs, dont un bloc 2x2 que l'on peut diagonaliser facilement. L'Hamiltonien quadripolaire diagonalisé est le suivant :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} (1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & (1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Les trois valeurs propres de l'énergie sont alors :

$$E_{+1} = \frac{\omega_Q}{3} (1 + \eta) \text{ associée au vecteur propre } \Psi_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |-1\rangle) \text{ notée } \Psi_1 \text{ ultérieurement}$$

$$E_0 = -\frac{2\omega_Q}{3} \text{ associée au vecteur propre } |0\rangle \text{ notée } \Psi_3 \text{ ultérieurement} \quad (\text{II.14})$$

$$E_{-1} = \frac{\omega_Q}{3} (1 - \eta) \text{ associée au vecteur propre } \Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle - |-1\rangle) \text{ notée } \Psi_2 \text{ ultérieurement}$$

A noter que dans le cas où le paramètre d'asymétrie est différent de zéro, les niveaux  $E_{+1}$  et  $E_{-1}$  sont issus d'une combinaison entre les vecteurs  $|+1\rangle$  et  $|-1\rangle$  alors que dans le cas où le paramètre d'asymétrie est nul, les niveaux  $E_{\pm 1}$  peuvent être associés aux vecteurs  $|+1\rangle$  et  $|-1\rangle$ .

## 2.2. Transitions permises

Il reste maintenant à savoir si les transitions sont permises ou non entre ces différents niveaux d'énergie. De manière générale, une transition induite par une onde électromagnétique (ici un champ radiofréquence) entre deux niveaux d'énergie est possible si les deux conditions suivantes sont respectées [6]:

- le produit scalaire  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi' \rangle$  est différent de zéro, avec  $\Psi$  et  $\Psi'$  les deux vecteurs propres associés aux deux niveaux d'énergie considérés et  $\hat{V}$  l'opérateur associé à l'énergie d'interaction entre le spin et le champ radiofréquence (que l'on considère comme une perturbation).
- la fréquence  $\nu$  du champ radiofréquence vérifie la relation de Bohr  $\Delta E = h\nu$

Dans notre cas, l'opérateur associé à cette perturbation peut s'écrire comme suit :

$$\hat{V} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1 \cos \omega t \quad (\text{II.15})$$

Avec  $\vec{\mu}$  le moment magnétique associé au moment de spin  $\vec{I}$  ( $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ ,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau à étudier et  $\hbar$  la constante de Planck réduite) et  $\vec{B}_1 \cos \omega t$  le champ alternatif ( $\omega$  est la pulsation du champ radiofréquence,  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ; les composantes de  $B_1$  sont notées

$B_{1x}$   $B_{1y}$   $B_{1z}$ ). L'opérateur  $\hat{V}$  sera désormais noté  $\hat{\mathcal{H}}_{rf}$  est donc de la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{rf} = -\gamma \hbar \cos \omega t (B_{1x} \hat{I}_x + B_{1y} \hat{I}_y + B_{1z} \hat{I}_z) \quad (\text{II.16})$$

Dans le cas où  $\eta$  est différent de zéro, il y a 3 niveaux d'énergie distincts donc 3 transitions potentielles donc 3 produits scalaires à calculer :

La transition  $E_0 \longrightarrow E_{+1}$  associée au produit scalaire  $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{rf} | \Psi_{+1} \rangle$

La transition  $E_0 \longrightarrow E_{-1}$  associée au produit scalaire  $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{rf} | \Psi_{-1} \rangle$

La transition  $E_{+1} \longrightarrow E_{-1}$  associée au produit scalaire  $\langle \Psi_{+1} | \hat{\mathcal{H}}_{rf} | \Psi_{-1} \rangle$

Traisons par exemple la transition entre les niveaux  $E_0 \longrightarrow E_{+1}$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{rf} | \Psi_{+1} \rangle \propto \langle \Psi_0 | B_{1x} \hat{I}_x + B_{1y} \hat{I}_y + B_{1z} \hat{I}_z | \Psi_{+1} \rangle$$

Il faut donc calculer trois termes ( en utilisant les relations (II.14) et les opérateurs de montée et de descente (II.7)):

$$\langle \Psi_0 | \hat{I}_x | \Psi_{+1} \rangle = \langle 0 | \hat{I}_x | +1 \rangle + \langle 0 | \hat{I}_x | -1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | \hat{I}_+ + \hat{I}_- | +1 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | \hat{I}_+ + \hat{I}_- | -1 \rangle = \sqrt{2}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{I}_y | \Psi_{+1} \rangle = \langle 0 | \hat{I}_y | +1 \rangle + \langle 0 | \hat{I}_y | -1 \rangle = \frac{1}{2i} \langle 0 | \hat{I}_+ - \hat{I}_- | +1 \rangle + \frac{1}{2i} \langle 0 | \hat{I}_+ - \hat{I}_- | -1 \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{I}_z | \Psi_{+1} \rangle = \langle 0 | \hat{I}_z | +1 \rangle + \langle 0 | \hat{I}_z | -1 \rangle = 0$$

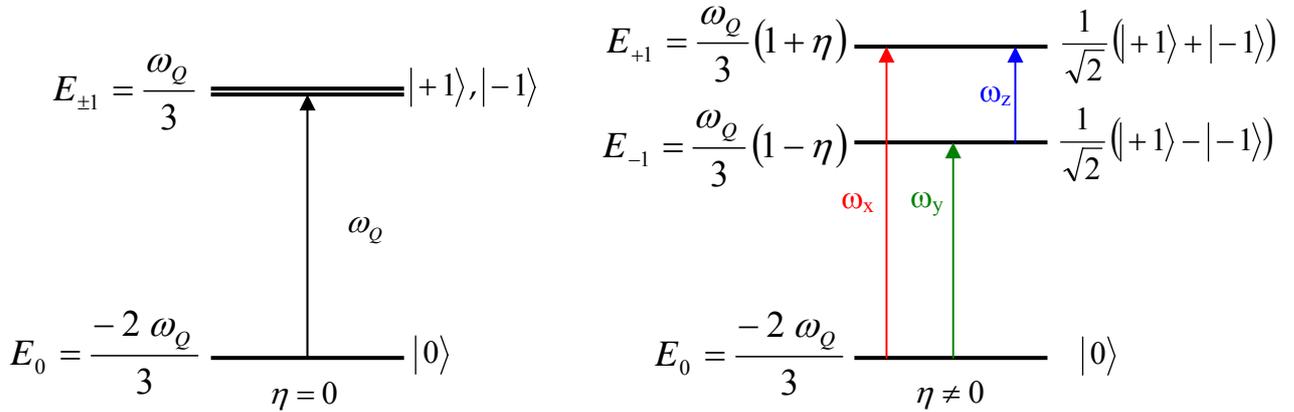
On constate donc ce que c'est le terme  $B_{1x} \hat{I}_x$  qui peut induire cette transition dont la fréquence est, de ce fait généralement notée  $\omega_x$ .

De même, la transition  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{-1}$  ne peut être induite que par le terme  $B_{1y} \hat{I}_y$  et sera notée  $\omega_y$ .

Finalement, la transition  $\Psi_{-1} \rightarrow \Psi_{+1}$  a pour origine le terme  $B_{1z} \hat{I}_z$  d'où sa notation  $\omega_z$  (figure 38).

### 2.3. Les diagrammes d'énergie associés

Il nous est donc maintenant possible d'établir un diagramme d'énergie (figure 38) avec les transitions permises en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie.



**Figure 41 :** Valeurs propres et vecteurs propres des niveaux d'énergie d'un noyau de spin 1 soumis à une interaction quadripolaire  $\omega_Q$  (en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie  $\eta$ ) et transitions permises

Pour un composé dont le paramètre d'asymétrie est nul (c'est le cas par exemple de l'hexaméthylènetétramine (HMT), composé de référence en RQN), il n'y aura qu'une seule transition possible à la fréquence  $\omega = \omega_Q$  en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , fréquence obtenue en appliquant le relation de Bohr  $\Delta E = \hbar\omega$ . Avec un paramètre d'asymétrie non nul, trois transitions sont alors observables, c'est le cas du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ), autre molécule cible en RQN. Les trois fréquences de résonance RQN sont alors :

$$\rightarrow \omega_x = \omega_Q \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)$$

$$\rightarrow \omega_y = \omega_Q \left(1 - \frac{\eta}{3}\right)$$

$$\rightarrow \omega_z = \frac{2\omega_Q\eta}{3}$$

Il nous reste maintenant à étudier l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence et pour cela nous allons utiliser une méthode très générale qui fait appel à la matrice densité.

### **3. La matrice densité pour étudier l'effet d'une impulsion rf**

#### 3.1. Rappel des propriétés de la matrice densité

##### *3.1.1. Définition de la matrice densité*

L'Hamiltonien quadripolaire  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  que nous avons utilisé jusqu'à présent nous a permis de décrire un système stationnaire. Pour étudier l'effet d'une perturbation sur ce système, nous devons utiliser un Hamiltonien dépendant du temps  $\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{rf}(t)$  avec  $\hat{\mathcal{H}}_{rf}(t)$  l'opérateur associé à la perturbation (voir l'expression (II.16)); dans notre cas il s'agit d'une impulsion de champ radiofréquence. Nous avons vu précédemment que les fonctions d'onde décrivant le système stationnaire sont fonctions (vecteurs) propres de l'Hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}_Q$ . En revanche, la fonction d'onde décrivant un système dépendant du temps relève de l'équation suivante ( que l'on appelle parfois équation de Schrödinger de deuxième espèce) qui se substitue à l'équation (II.9) :

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \Phi(t) = i \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} \quad (\text{II.17})$$

Comme, tout vecteur peut toujours être exprimé dans la base des vecteurs propres de l'Hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  indépendant du temps, nous pouvons écrire

$$\Phi(t) = \sum_{k=1}^n c_k(t) \Psi_k \quad (\text{II.18})$$

Dans notre cas pour un spin 1 (3 états possibles) nous aurons donc

$$\Phi(t) = c_1(t) \Psi_1 + c_2(t) \Psi_2 + c_3(t) \Psi_3$$

Avec par exemple, les notations suivantes :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |-1\rangle), \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle - |-1\rangle) \quad \text{et} \quad \Psi_3 = |0\rangle$$

De manière à prédire les valeurs des grandeurs mesurées, on est amené à effectuer une statistique sur l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon. Pour cela, on substitue à la fonction d'onde  $\Phi(t)$  un nouvel outil, la matrice densité notée  $\sigma$  [7]. Cette matrice est construite à partir des coefficients  $c_k(t)$ . Chaque élément de la matrice densité, noté  $\sigma_{kl}$ , correspond à la moyenne d'ensemble (notée ci-dessous par une barre) du produit  $c_k(t)c_l^*(t)$ .

Dans le cas d'un spin 1, la matrice densité s'écrit :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \overline{c_1 c_1^*} & \overline{c_1 c_2^*} & \overline{c_1 c_3^*} \\ \overline{c_2 c_1^*} & \overline{c_2 c_2^*} & \overline{c_2 c_3^*} \\ \overline{c_3 c_1^*} & \overline{c_3 c_2^*} & \overline{c_3 c_3^*} \end{pmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Comme la matrice densité a été construite sur la base des vecteurs propres de l'Hamiltonien indépendant du temps (ici  $\hat{\mathcal{H}}_0$ ), elle doit présenter une structure particulière lorsque l'ensemble des systèmes (échantillon) est à l'équilibre. Dans une telle situation, il n'y a aucune raison pour que, sur cet échantillon, il existe une corrélation (cohérence) entre les états définis par  $\Psi_k$  et  $\Psi_l$  ( $k \neq l$ ).  $\overline{c_k(t)c_l^*(t)}$  est donc égal à zéro et les éléments hors-diagonaux de la matrice densité sont nuls pour une situation d'équilibre. En revanche, comme  $c_k c_k^* = |c_k|^2$  représente la contribution à  $\Phi(t)$  (au sens quantique du terme) de l'état défini par  $\Psi_k$ , la moyenne sur l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon correspond bien à la population de cet état (ou du niveau d'énergie  $E_k$ ).

A l'équilibre, la matrice densité écrite en (II.19) se simplifie donc en :

$$\sigma_{\text{éq}} = \begin{pmatrix} \overline{|c_1|^2} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{|c_2|^2} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{|c_3|^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II.20})$$

De manière générale, cette entité mathématique permet de résumer en une seule matrice l'état de l'échantillon (ensemble des systèmes de spin le constituant) à un instant donné, mariant ainsi mécanique quantique et physique statistique.

### 3.1.2. Quelques propriétés la matrice densité

Tout d'abord, notons que la matrice densité est hermitique c'est-à-dire que sa matrice représentative est égale à sa transposée conjuguée complexe ( $\sigma_{lk} = \sigma_{kl}^*$ ).

On a vu que les éléments diagonaux de la matrice densité représentaient les populations des différents niveaux d'énergie, on assimile donc les populations à des probabilités et par conséquent sa trace est égale à l'unité (la somme des probabilités relatives à tous les états possibles est égale à 1).

D'autre part, la matrice densité est utilisée pour calculer la valeur moyenne (moyenne d'ensemble) de toute grandeur  $A$  comme nous allons le démontrer. La « moyenne quantique » (*expectation value*) d'une grandeur  $A$  peut exprimer comme suit :

$$\langle A \rangle_{\Phi(t)} = \langle \Phi(t) | \hat{A} | \Phi(t) \rangle$$

Où  $\hat{A}$  est l'opérateur associé à la grandeur  $A$

$$\langle A \rangle_{\Phi(t)} = \left\langle \sum_l c_l(t) \Psi_l \left| \hat{A} \right| \sum_k c_k(t) \Psi_k \right\rangle$$

La moyenne d'ensemble s'écrit alors

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_{kl} \overline{c_k(t) c_l^*(t)} \langle \Phi_l | \hat{A} | \Phi_k \rangle = \sum_{kl} \overline{c_k(t) c_l^*(t)} A_{lk}$$

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_k \left[ \sum_l \overline{c_k(t) c_l^*(t)} A_{lk} \right] = \sum_k \left[ \sum_l \sigma_{kl} A_{lk} \right] = \sum_k (\sigma A)_{kk}$$

En définissant l'opérateur densité  $\hat{\sigma}$  comme l'opérateur associé à la matrice densité (on sait qu'à tout opérateur peut être associé une matrice et réciproquement). On peut écrire la relation ci-dessous sous la forme

$$\boxed{\overline{\langle A \rangle} = Tr(\hat{\sigma} \hat{A})} \quad (\text{II.21})$$

La moyenne d'ensemble de toute grandeur  $A$  (c'est-à-dire la quantité qui, le cas échéant, sera déterminée expérimentalement) peut donc être évaluée grâce à la connaissance de l'opérateur-densité en appliquant la relation de trace ci-dessus.

### 3.1.3. Introduction de l'équation de Liouville-von Neumann

Nous avons jusqu'à présent utilisé la matrice densité pour décrire une situation d'équilibre mais rappelons que nous cherchons à connaître l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence sur notre système et pour cela il faut déterminer comment peut évoluer de manière générale la matrice densité.

On cherche donc à calculer la dérivée par rapport au temps de chaque élément de la matrice :

$$\frac{d\sigma_{kl}}{dt} = \frac{d}{dt} \overline{c_k(t) c_l^*(t)} = \frac{dc_k(t)}{dt} \overline{c_l^*(t)} + \frac{dc_l^*(t)}{dt} \overline{c_k(t)} \quad (\text{II.22})$$

Comme le système dépend du temps, il obéit à l'équation de Schrödinger de deuxième espèce:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \Phi(t) = i \frac{d}{dt} \Phi(t)$$

Or nous avons vu que  $\Phi(t) = \sum_{k=1}^n c_k(t) \Psi_k$  donc

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \left( \sum_m c_m(t) \Psi_m \right) = i \frac{dc_m(t)}{dt} \Psi_m$$

$$\sum_m c_m(t) \langle \Psi_k | \hat{\mathcal{H}}(t) | \Psi_m \rangle = i \frac{dc_m(t)}{dt} \langle \Psi_k | \Psi_m \rangle$$

On sait que  $\langle \Psi_k | \Psi_m \rangle$  est égal à 1 pour  $k = m$  ( si  $k \neq m$  alors  $\langle \Psi_k | \Psi_m \rangle = 0$ , la base des fonctions  $\{\Psi_k\}$  étant orthonormée), d'où

$$\sum_m c_m(t) \mathbf{H}_{km} = i \frac{dc_k(t)}{dt} \rightarrow \frac{dc_k(t)}{dt} = -i \sum_m c_m(t) \mathbf{H}_{km}$$

$\mathbf{H}_{km}$  étant l'élément  $(k, m)$  de la matrice associée à l'Hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}(t)$ . Par analogie on aura :

$$\sum_m c_m^*(t) \mathbf{H}_{ml} = -i \frac{dc_l^*(t)}{dt} \rightarrow \frac{dc_l^*(t)}{dt} = i \sum_m c_m^*(t) \mathbf{H}_{ml}$$

On peut maintenant insérer ces deux résultats dans l'équation (II.22) et on obtient :

$$\frac{d\sigma_{kl}}{dt} = \frac{dc_k(t)}{dt} c_l^*(t) + \frac{dc_l^*(t)}{dt} c_k(t) = \sum_m (-i c_m(t) c_l^*(t) \mathbf{H}_{km} + i c_k(t) c_m^*(t) \mathbf{H}_{ml})$$

$$\frac{d\sigma_{kl}}{dt} = i \sum_m (-\sigma_{ml} \mathbf{H}_{km} + \sigma_{km} \mathbf{H}_{ml}) = i [ -(\hat{\mathcal{H}}(t) \sigma)_{kl} + (\sigma \hat{\mathcal{H}}(t))_{kl} ]$$

L'équation ci-dessus étant valable pour tout élément  $(k,l)$  de la matrice densité, elle peut être transposée à l'opérateur densité  $\hat{\sigma}$  :

$$\boxed{\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = i [ \hat{\sigma}, \hat{\mathcal{H}}(t) ]} \quad (\text{II.23})$$

Le symbole  $[ , ]$  représente le commutateur des deux opérateurs auxquels il s'applique. L'opérateur densité évolue donc selon l'équation (II.21) appelée l'équation de Liouville-von Neumann, qu'il faudra résoudre chaque fois que le système est soumis à une interaction dépendant du temps. Cela permettra d'obtenir la matrice densité en fonction du temps et donc de suivre l'évolution des grandeurs qui nous intéressent.

### 3.2. Résolution de l'équation de Liouville-von Neumann

Nous allons résoudre l'équation de Liouville-von Neumann dans le cas d'un spin 1 et pour une perturbation correspondant à une impulsion de champ radiofréquence [8]. Cette résolution ne peut se faire directement et pour rendre moins abstraite l'équation (II.23), on peut dans un premier temps développer l'opérateur densité sur une base orthonormée de neuf opérateurs  $\hat{A}_k$ , neuf étant la dimension de l'espace de Hilbert (égal par exemple au nombre d'éléments indépendants de la matrice densité) [9]. Le jeu d'opérateurs  $\hat{A}_k$  n'est pas unique et nous avons choisi ceux qui sont vecteurs propres de l'opérateur Liouvillien. On parle en fait de super-opérateur  $\hat{\mathcal{L}}$  car il s'applique à un opérateur et non à une fonction d'onde. L'opérateur Liouvillien étant défini par  $\hat{\mathcal{L}} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]$ , on cherche les opérateurs  $\hat{A}_k$  tels que  $\hat{\mathcal{L}} \hat{A}_k = \omega_k \hat{A}_k$  [10]. En outre, on pourra toujours développer l'opérateur densité de la manière suivante :

$$\hat{\sigma} = \sum_{k=1}^9 a_k(t) \hat{A}_k e^{i\omega_k t} \quad (\text{II.24})$$

En partant de la base des opérateurs produits (i.e.  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{I}_x \hat{I}_y$  etc...) et en lui appliquant (II.23), nous avons pu établir l'expression des 9 opérateurs ci-dessous :

$$\begin{aligned} \hat{A}_1 &= \frac{1}{2}(\hat{I}_x - i\hat{I}_y \hat{I}_z - i\hat{I}_z \hat{I}_y) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_1 = \omega_x \hat{A}_1 \\ \hat{A}_2 &= \frac{1}{2}(i\hat{I}_y + \hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_2 = -\omega_y \hat{A}_2 \\ \hat{A}_3 &= (\hat{I}_z + i\hat{I}_x \hat{I}_y) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_3 = \omega_z \hat{A}_3 \\ \hat{A}_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z^2 - 2) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_4 = 0 \\ \hat{A}_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_5 = 0 \\ \hat{A}_6 &= \frac{E}{\sqrt{3}} \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_6 = 0 \\ \hat{A}_7 &= \frac{1}{2}(\hat{I}_x + i\hat{I}_y \hat{I}_z + i\hat{I}_z \hat{I}_y) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}} \hat{A}_7 = -\omega_x \hat{A}_7 \end{aligned}$$

$$\hat{A}_8 = \frac{1}{2}(i\hat{l}_y - \hat{I}_x\hat{I}_z - \hat{I}_z\hat{I}_x) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}}_Q\hat{A}_8 = \omega_y\hat{A}_8$$

$$\hat{A}_9 = (\hat{I}_z - i\hat{l}_y\hat{I}_x) \quad ; \quad \hat{\mathcal{L}}_Q\hat{A}_9 = -\omega_z\hat{A}_9$$

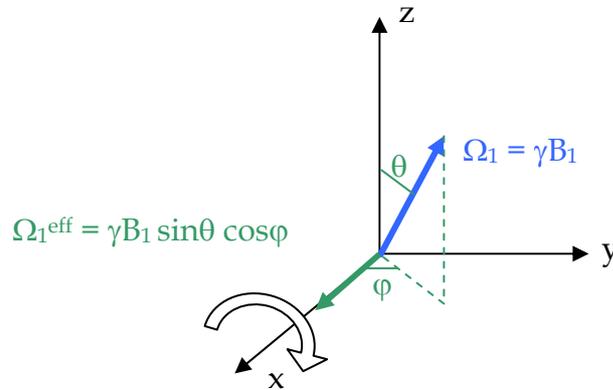
$\omega_x, \omega_y$  et  $\omega_z$  n'étant autres que les pulsations correspondent aux trios transitions étudiées plus haut.

En reportant (II.24) dans (II.23) et en développant  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  sur les bases des  $\hat{A}_k$ , il est possible de calculer (en tenant compte de l'orthonormalité des  $\hat{A}_k$ ) l'expressions des 9 quantités  $\frac{d a_k}{d t}$ , ce qui conduit à 9 équations différentielles simultanées.

L'expression de  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  va être différente selon la transition étudiée. Considérons par exemple la composante du champ radiofréquence  $B_1$  (de pulsation  $\omega$ ) selon la direction x du système des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique. Cette composante doit être impliquée dans la transition  $\omega_x$  (Figure 42) et dans ce cas,  $\hat{\mathcal{H}}_{rf}(t)$  se limite à

$$\hat{\mathcal{H}}_{rf}(t) = \gamma B_1 \sin \theta \cos \varphi \cos \omega t \hat{I}_x$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{rf}(t) = \Omega_1^{eff} \cos \omega t \hat{I}_x \quad (II.25)$$



**Figure 42 :** Composante du champ radiofréquence selon l'axe x du système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique dans une micro-cristallite donnée

Comme  $\hat{I}_x = \hat{A}_1 + \hat{A}_7$ , on peut montrer que les 9 équations différentielles relatives à la transition  $\omega_x$  s'écrivent (en supposant  $\omega \approx \omega_x$ ) :

$$\begin{aligned}\frac{da_1}{dt} &= \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_4 + a_5) \\ \frac{da_2}{dt} &\approx 0 \\ \frac{da_3}{dt} &\approx 0 \\ \frac{da_4}{dt} &= \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_1) - \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_7) \\ \frac{da_5}{dt} &= \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(a_1) - \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(a_7) \\ \frac{da_6}{dt} &\approx 0 \\ \frac{da_7}{dt} &= -\frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_4 + a_5) \\ \frac{da_8}{dt} &\approx 0 \\ \frac{da_9}{dt} &\approx 0\end{aligned}$$

On constate que ces 9 équations se ramènent, après simplification à 4 équations qui ne dépendent que de  $a_1, a_4, a_5, a_7$ .

Il est encore possible de réduire le nombre d'équations en procédant au changement de variables suivant :

$$\begin{aligned}b_1 &= \sqrt{2}(a_1 - a_7) \\ b_2 &= \sqrt{3}a_4 + a_5 \\ b_3 &= a_1 + a_7 \\ b_4 &= a_4 - \sqrt{3}a_5\end{aligned}$$

On obtient alors seulement 2 équations différentielles couplées (rappelons qu'il s'agit ici d'un champ appliqué selon l'axe x d'une micro-cristallite considérée) ce qui simplifie considérablement les calculs :

$$\begin{aligned}
 \frac{db_1}{dt} &= i\Omega_1^{eff} b_2 \\
 \frac{db_2}{dt} &= i\Omega_1^{eff} b_1 \\
 \frac{db_3}{dt} &\approx 0 \\
 \frac{db_4}{dt} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{II.26}$$

D'après l'équation (II.24), le développement de la matrice densité se limite dans ce cas à deux opérateurs :

$$\sigma = b_1 \hat{B}_1 + b_2 \hat{B}_2
 \tag{II.27}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \hat{B}_1 &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\hat{A}_1 - \hat{A}_7) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (\hat{I}_y \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_y) \\
 \hat{B}_2 &= \frac{1}{2} (\sqrt{3} \hat{A}_4 + \hat{A}_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I}_z^2 - \hat{I}_y^2)
 \end{aligned}
 \tag{II.28}$$

Les matrices  $B_1$  et  $B_2$  associées aux opérateurs  $\hat{B}_1$  et  $\hat{B}_2$ , développées sur la bases des vecteurs propres de  $\hat{I}_z$ , sont de la forme :

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \\
 B_2 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{II.29}$$

Sur la base des vecteurs de l'Hamiltonien quadripolaire, à savoir :  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle); |0\rangle$ ;

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$ , les matrices  $B_1$  et  $B_2$  deviennent alors :

$$B_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (II.30)$$

$$B_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme nous nous intéressons ici à la transition  $\omega_x(|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle))$ , nous pouvons poursuivre nos calculs en utilisant des matrices 2x2, ce qui va alléger énormément les développements :

$$B_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix} \quad (II.31)$$

$$B_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

A noter que nous retrouvons, à travers les matrices  $B_1$  et  $B_2$  (en substituant les facteurs  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  par  $\frac{1}{2}$ ), les matrices associées aux opérateurs  $-\hat{I}_y$  et  $\hat{I}_z$  pour le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ .

A partir des équations (II.27) et (II.31), on peut écrire la matrice densité ( pour le cas où l'on s'intéresse à la transition  $\omega_x$ ) sous forme d'une matrice 2x2 tel que :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} b_2 & ib_1 \\ -ib_1 & -b_2 \end{bmatrix} \quad (II.32)$$

Pour connaître les facteurs  $b_1$  et  $b_2$ , ils nous restent à résoudre les deux équations différentielles simultanées (II.26), ce qui conduit au résultat suivant :

$$\begin{pmatrix} b_1^+ \\ b_2^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^- \\ b_2^- \end{pmatrix} \quad (\text{II.33})$$

Les quantités  $(b_1^-, b_2^-)$  et  $(b_1^+, b_2^+)$  correspondent respectivement aux valeurs de  $(b_1, b_2)$  avant et après l'impulsion de champ radiofréquence.  $\beta$  est l'équivalent d'un angle de basculement soit  $\beta = \Omega_1^{\text{eff}} \delta$  avec  $\delta$  la durée de l'impulsion radiofréquence. Des calculs semblables ont été effectués pour les transitions  $\omega_y$  et  $\omega_z$  et ils conduisent à des résultats du même type (on se ramène dans tous les cas à des matrices 2x2).

Avant d'exploiter l'équation (II.33) en vue de calculer l'évolution de la matrice densité, nous allons considérer l'effet d'un changement de phase de l'onde radiofréquence sur nos développements précédents. Pour tenir compte par exemple d'un déphasage de  $90^\circ$ , il faut introduire dans les calculs

le facteur  $\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$  dans  $\hat{\mathcal{H}}_{rf}(t)$  (II.25). On trouve alors que

$$\begin{aligned} \frac{db_1}{dt} &= 0 \\ \frac{db_2}{dt} &= \sqrt{2}\Omega_1^{\text{eff}} b_3 \\ \frac{db_3}{dt} &= -\frac{\Omega_1^{\text{eff}}}{\sqrt{2}} b_2 \\ \frac{db_4}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

$b_3$  se substitue à  $b_1$  du calcul précédent et en choisissant  $b_2' = \frac{b_2}{\sqrt{2}}$ , et l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence se traduit par la relation matricielle ci-dessous :

$$\begin{pmatrix} b_3^+ \\ b_2'^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_3^- \\ b_2'^- \end{pmatrix} \quad (\text{II.34})$$

Il faudra donc tenir compte de la phase du champ radiofréquence dans la suite de nos calculs.

### 3.3. Introduction des matrices de rotation

Nous avons maintenant tous les outils en main pour établir l'influence d'une impulsion radiofréquence sur notre système. Nous venons de démontrer dans le paragraphe précédent (II.32) que la matrice densité pouvait être simplifiée par une matrice 2x2. Cette simplification aurait pu être faite intuitivement puisque pour une transition donnée, seul deux niveaux d'énergie sur trois interviennent.

A partir des équations (II.27), (II.29) et (II.3), pour une transition  $\omega_x$ , on en déduit l'expression de la matrice densité ( $\sigma^+$ ) après une impulsion de champ radiofréquence de phase  $\varphi = 0^\circ$  :

$$\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -\sin \beta b_1^- + \cos \beta b_2^- & i (\cos \beta b_1^- + \sin \beta b_2^-) \\ -i (\cos \beta b_1^- + \sin \beta b_2^-) & \sin \beta b_1^- - \cos \beta b_2^- \end{bmatrix} \quad (\text{II.35})$$

En faisant appel à des matrices de rotation judicieuses choisies [11], on obtient le même résultat. Ainsi, l'équation (II.35) se retrouve en effectuant l'opération suivante :

$$\sigma_+ = R_{0^\circ}^\dagger(\beta) \sigma_- R_{0^\circ}(\beta) \quad (\text{II.36})$$

$$\text{avec } R_{0^\circ}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -i \sin \frac{\beta}{2} \\ -i \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

$\sigma_-$ , la matrice densité avant l'impulsion, peut être celle du système à l'état d'équilibre ou non.  $R_{0^\circ}$  représente une matrice de rotation associée à une phase  $\varphi = 0^\circ$  et  $R_{0^\circ}^\dagger$  sa transposée conjuguée complexe.

Par analogie, on montre que pour une impulsion de phase  $\varphi = 90^\circ$ , la matrice densité peut se calculer grâce à la relation suivante :

$$\sigma_+ = R_{90^\circ}^\dagger(\beta) \sigma_- R_{90^\circ}(\beta) \quad (\text{II.38})$$

$$\text{avec } R_{90^\circ}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & \sin \frac{\beta}{2} \\ -\sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.39})$$

Ces matrices de rotation s'avèrent être les mêmes que celles que l'on utilise en RMN pour le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ . Ces matrices permettent en RMN de décrire l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence ( de phase  $\varphi = 0^\circ$  ou  $\varphi = 90^\circ$  ), basculant l'aimantation d'un angle  $\frac{\beta}{2}$ .

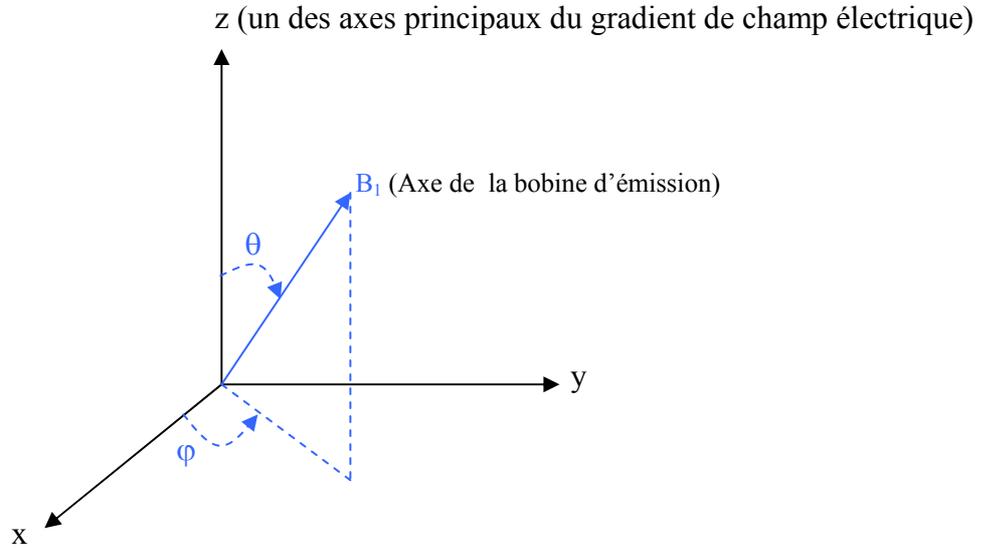
Les expressions complètes des matrices densité  $\sigma^+$ , en fonction de la phase de l'impulsion seront développées dans les chapitres 4 et 5 lorsque nous traiterons les séquences à une ou 2 impulsions.

Cette théorie pourra être adaptée sans problème pour des phases  $\phi$  en émission quelconques. Ainsi, par exemple, l'élément hors-diagonal (1,2), de la matrice de passage  $R_\phi(\beta)$ , pourra s'écrire comme suit :

$$\cos \phi \left( -i \sin \frac{\beta}{2} \right) + \sin \phi \left( \sin \frac{\beta}{2} \right)$$

## **4. D'une micro-cristallite à la poudre**

Jusqu'à présent, les calculs qui ont été effectués, concernent une micro-cristallite donnée dans une orientation donnée. En fait, on a effectué tous les calculs pour une orientation donnée de la bobine d'émission réception dans une seule micro-cristallite (définie par les angles  $\theta$  et  $\varphi$ ). En réalité, l'échantillon est évidemment composé d'une multitude de micro-cristallites pouvant prendre toutes les orientations possibles par rapport à l'axe de la bobine d'émission réception. En faisant l'hypothèse que toutes les orientations sont équiprobables, on définit, pour rendre compte de cette distribution, les intervalles de variations des deux angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$  : respectivement  $[0 ; \pi]$  et  $[0 ; 2\pi]$  (Figure 43). On peut d'ores et déjà noter que dans le cas où le paramètre d'asymétrie est nul, l'intégration de poudre ne se fera que sur l'angle polaire  $\theta$ .



**Figure 43 :** Configuration du tenseur de gradient de champ électrique par rapport à l'axe de la bobine d'émission

De façon à illustrer la nécessaire moyenne sur les orientations des micro-cristallites constituant l'échantillon, nous allons traiter l'effet d'une impulsion radiofréquence sur un état d'équilibre. Nous prendrons comme exemple la transition  $\omega_x$  dans le cas où  $\eta \neq 0$ .

Nous venons de démontrer que la matrice densité pouvait être simplifiée par une matrice 2x2. D'autre part, rappelons que les éléments diagonaux de la matrice représentent les populations des deux niveaux d'énergie intervenant dans la transition et les éléments hors diagonaux les cohérences (nulles à l'équilibre). Après toutes ces considérations, on peut écrire la matrice densité du système à l'état d'équilibre comme suit :

$$\sigma_{eq} = \begin{pmatrix} p_0 - \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & p_0 + \frac{\Delta}{2} \end{pmatrix} = \left( p_0 - \frac{\Delta}{2} \right) E + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{II.39})$$

$$\sigma_{eq} = \left( p_0 - \frac{\Delta}{2} \right) E + \sigma_0 \quad (\text{II.40})$$

avec  $p_0$  une population et  $\Delta$  la différence de populations entre les deux niveaux d'énergie. La matrice identité étant invariante sous l'effet de toute rotation, il nous suffira de considérer l'évolution de  $\sigma_0$ . A noter que par analogie, cette matrice correspond en RMN, à la matrice densité à l'équilibre dans le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$  où  $\Delta$  représenterait l'aimantation à l'équilibre.

L'effet d'une impulsion de champ radiofréquence sur une matrice densité se traduit par une rotation d'angle  $\beta_0 = \gamma B_1 \delta \sin \theta \cos \varphi$  où  $\delta$  représente la durée de l'impulsion. La matrice densité à l'issue de cette impulsion, notée  $\sigma_0^+$ , devient (voir l'équation (II.36)) :

$$\begin{aligned} \sigma_0^+ &= R_{0^\circ}^\dagger(\beta_0) \sigma_0 R_{0^\circ}(\beta_0) \\ \sigma_0^+ &= \Delta \begin{pmatrix} \sin^2 \frac{\beta_0}{2} & \frac{i}{2} \sin \beta_0 \\ -\frac{i}{2} \sin \beta_0 & \cos^2 \frac{\beta_0}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Le signal observé provient des éléments hors diagonaux de la matrice densité à savoir ici  $\sin \beta_0$ . La moyenne que l'on doit effectuer doit se faire non seulement sur  $\sin \beta_0$  mais également sur la réceptivité du signal afin de tenir compte de l'orientation de la bobine de réception par rapport au système d'axes principaux de la micro-cristallite considérée. Dans ce cas présent, le signal détecté s'exprime donc selon :

$$S_{\omega_x} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\gamma B_1 \delta \sin \theta \cos \varphi) \sin \theta \cos \varphi \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{II.42})$$

La quantité  $\sin \theta \cos \varphi$  correspond à la réceptivité, en effet pour une transition  $\omega_x$ , l'onde est polarisée selon l'axe  $x$  or seule sa projection sur l'axe  $B_1$  sera détectée (Figure 43). Le terme  $\sin \theta \, d\theta \, d\varphi$  correspond à l'élément d'intégration (Jacobien).  $\frac{1}{4\pi}$  est simplement un facteur de normation. Des expressions similaires prévalent pour  $\omega_y$  et  $\omega_z$  et conduisent au même résultat :

$$S_{\omega_y} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\gamma B_1 \delta \sin \theta \sin \varphi) \sin \theta \sin \varphi \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{II.43})$$

$$S_{\omega_z} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \sin(\gamma B_1 \delta \cos \theta) \cos \theta \sin \theta \, d\theta \quad (\text{II.44})$$

Pour le cas où  $\eta = 0$ , seul l'angle  $\theta$  doit être pris en compte et il vient :

$$S_{\omega_0} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \sin(\gamma B_1 \delta \sin \theta) \sin \theta \sin \theta \, d\theta \quad (\text{II.45})$$

## **Conclusion du Chapitre 2.**

En regardant le nombre de publications mentionnées dans la partie bibliographie de ce chapitre, on s'aperçoit qu'il n'est pas très élevé. Et pour cause, les fondements de la Résonance Quadripolaire Nucléaire pour le cas d'un spin 1 n'ont pas fait l'objet d'études très approfondies. Pour optimiser et interpréter les mesures expérimentales de RQN, il est indispensable d'une part de connaître parfaitement les origines de l'interaction quadripolaire et d'autre part pouvoir décrire grâce à des équations théoriques, les phénomènes observés. Après lecture de ce chapitre, nous connaissons la forme de l'Hamiltonien quadripolaire qui permet de décrire l'interaction quadripolaire. Celle-ci, en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie, va générer 2 (si  $\eta = 0$ ) ou 3 (si  $\eta \neq 0$ ) niveaux d'énergie dont on est maintenant capable de calculer les énergies respectives. Selon le cas, 1 (si  $\eta = 0$ ) ou 2 (si  $\eta \neq 0$ ) transitions seront alors permises, elles seront en fait induites si la fréquence du champ radiofréquence vérifie l'équation de Bohr  $\Delta E = h\nu$ .

Mais ce qui nous intéresse c'est surtout de pouvoir étudier théoriquement l'effet d'une impulsion de champ radiofréquence sur notre système, ce qui implique un développement avec des grandeurs dépendantes du temps. Nous avons pour cela utilisé comme outil la matrice densité et nous avons démontré qu'elle évolue selon l'équation de Liouville-von Neumann. Pour rendre les calculs facilement exécutables, nous avons démontré d'une part qu'il était possible de travailler avec une matrice densité 2x2 au lieu d'une matrice 3x3 et d'autre part que l'on pouvait utiliser les matrices de rotation comme matrices de passage. La dernière étape de ces développements consiste à passer de l'échelle d'une micro-cristallite à un cristal par une « moyenne de poudre ».

Ces développements relativement simples nous permettront d'appréhender sans difficulté l'ensemble des expériences de Résonance Quadripolaire Nucléaire que nous avons été amenés à réaliser au cours de ces trois années.

## **Bibliographie du Chapitre 2.**

- [1] D. Canet, J.C. Boubel, E. Canet Soulas, *La RMN-Concepts, méthodes et applications seconde edition* ; Dunod (2002).
- [2] E.A.C.Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press (1969).
- [3] A. Abragam ; *The Principles of Nuclear Magnetism* ; Clarendon Press Oxford (1961).
- [4] C.P. Slichter ; *Principles of Magnetic Resonance second edition* ; Springer Series in Solid-State Sciences 1 (1978).
- [5] J.L. Rivail ; *Eléments de chimie quantique, à l'usage des chimistes* ; Edition CNRS (2000).
- [6] D. Canet ; *Précis de mécanique quantique* ; Dunod (1999).
- [7] D.Canet, M.Ferrari, Proc. Of Euromar, St Petersburg Nato Sciences Serie (2008) *soumise*.
- [8] D. Canet L. Merlat, B. Cordier, D. Grandclaude, A. Retournard, M. Ferrari, *Molec. Phys.*, **104** 1391 (2006).
- [9] M. Bloom, E.E. Burnell, C.A. de Lange, *NMR of ordered liquids*, E.E. Burnell, C.A. de Lange Eds, Kluwer, Dordrecht, pp. 27-43 (2003).
- [10] J. Jeener, *Adv. Magn. Reson.* **10** 1 (1982).
- [11] M.H. Levitt, *Spin dynamics Basics of Nuclear magnetic Resonance*, Willey, p. 164 (2001).

# **Chapitre 3. Instruments et méthodes de mesure**

# Table des matières Chapitre 3.

<b>CHAPITRE 3. INSTRUMENTS ET METHODES DE MESURE .....</b>	<b>74</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 3. ....	75
<b>1. VUE D'ENSEMBLE DES SPECTROMETRES UTILISES.....</b>	<b>77</b>
1.1. Le spectromètre RQN construit au laboratoire.....	77
1.2. Conditions particulières pour l'analyse des explosifs.....	79
1.2.1. L'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis (ISL).....	79
1.2.2. La Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE).....	80
1.3. Le spectromètre RMN : un électro-aimant à champ variable.....	81
<b>2. VUE DETAILLEE DU SPECTROMETRE RQN .....</b>	<b>82</b>
2.1. Les différentes parties électroniques du spectromètre RQN.....	82
2.1.1. Le synthétiseur de fréquence.....	82
2.1.2. Le module « pulser ».....	84
2.1.3. L'amplificateur de puissance.....	84
2.1.4. Le circuit d'aiguillage - Sonde.....	84
2.1.5. Le pré-amplificateur.....	85
2.1.6. L'unité Emission-Réception.....	86
2.1.7. L'unité basse fréquence.....	88
2.1.8. L'unité acquisition.....	88
2.2. Le logiciel adapté aux expériences de RQN.....	88
2.2.1. La gestion des paramètres d'acquisition.....	89
2.2.2. La gestion des paramètres de séquence.....	90
2.2.3. Le traitement du signal.....	92
2.3. Conception et construction de sondes.....	93
2.3.1. La bobine d'émission réception.....	93
2.3.2. Le circuit d'accord.....	94
<b>3. DISPOSITIF DE REGULATION EN TEMPERATURE.....</b>	<b>96</b>
3.1. Expériences à température ambiante.....	96
3.2. Expériences à hautes et basses températures ( $\pm 100^{\circ}\text{C}$ ).....	98
3.3. Expériences à très basse température ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).....	99
<b>4. ENSEMBLES DES COMPOSES AZOTES ETUDIES.....</b>	<b>100</b>
4.1. Composés azotés inertes.....	100
4.2. Composés azotés explosifs.....	103
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 3.....</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3.....</b>	<b>106</b>

Avant de considérer en détails les expériences qui ont été réalisées aux cours de ces trois années, il convient auparavant de décrire l'ensemble des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés. Nous avons vu dans le premier chapitre qu'il n'est pas possible d'acquérir commercialement un spectromètre RQN complet et la décision a été prise (dès 2002) de construire en totalité au laboratoire les instruments nous permettant de développer cette spectroscopie [1]. Ce travail a fait l'objet, entre autres, de deux thèses soutenues au laboratoire en 2005 par Benoit Cordier [2] et en 2008 par Nicolas Hiblot [3], et deux prototypes de spectromètres RQN par impulsions ont vu le jour.

La première version (Thèse Benoît Cordier) est aujourd'hui installée à l'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis (ISL), Institut où ont été réalisées les premières expériences de RQN sur des explosifs. Nous verrons les conditions particulières qu'il a fallu alors respecter pour la manipulation des explosifs (bâtiments pyrotechniques, caisson de protection...)

Le deuxième prototype est installé au laboratoire et c'est avec cet appareil qu'a été réalisée la quasi totalité des expériences effectuées durant cette thèse. Nous allons décrire ce spectromètre RQN qui est constitué de plusieurs modules totalement indépendants les uns des autres et qu'il est géré par un logiciel (Thèse Nicolas Hiblot) spécialement conçu pour les expériences de RQN.

D'autre part cette console est capable aussi de piloter des expériences de RMN effectuées avec un électroaimant à champ variable (0-90MHz). Il a donc été possible réaliser des mesures de RMN aux fréquences de la RQN, ce qui a impliqué de respecter quelques contraintes géométriques et électroniques lors de la conception des sondes RQN.

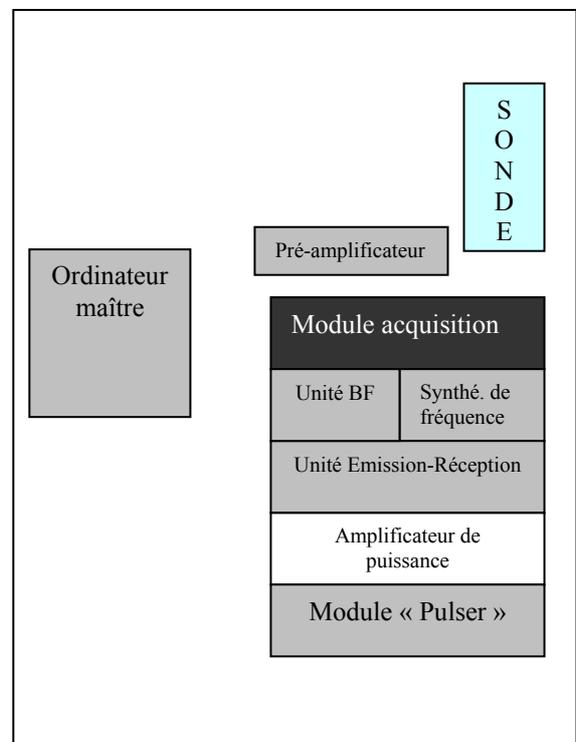
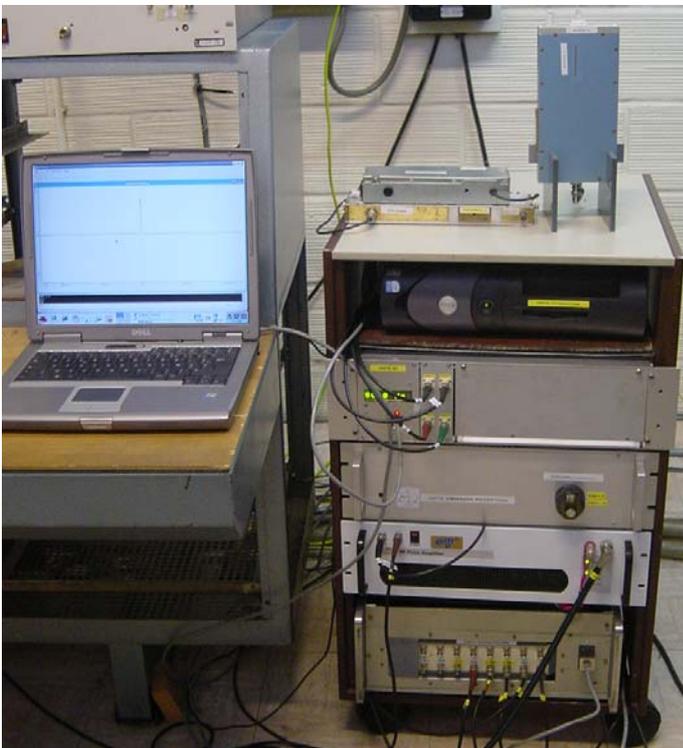
Le troisième paragraphe de ce chapitre est consacré aux dispositifs de régulation en température. En Résonance Quadripolaire Nucléaire, la fréquence de résonance dépend très fortement de la température d'où l'importance de maintenir une température constante lors des expériences. Le fait de travailler dans une pièce climatisée n'étant pas suffisant, il a fallu mettre au point un dispositif permettant d'une part de contrôler précisément la température de l'échantillon et d'autre part de faire varier cette température dans une gamme aussi large que possible. Ce dispositif permet de couvrir une plage en températures allant de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+100^{\circ}\text{C}$ . Nous verrons enfin qu'il a fallu construire spécialement des sondes RQN pour travailler à des températures plus basses (température de l'azote liquide :  $-196^{\circ}\text{C}$ ).

# 1. Vue d'ensemble des spectromètres utilisés

## 1.1. Le spectromètre RQN construit au laboratoire

La Résonance Quadripolaire Nucléaire étant très proche de la Résonance Magnétique Nucléaire, il n'est pas étonnant de retrouver à travers un appareil de RQN beaucoup de similitudes avec un spectromètre de RMN. La plus grande différence étant bien évidemment, en RQN, l'absence de champ magnétique statique (donc d'aimant).

La majeure partie des expériences de Résonance Quadripolaire Nucléaire a été obtenue à partir du spectromètre RQN par impulsions (prototype II [1]) qui est présenté sur la photographie de la figure 44. On peut voir que le spectromètre est raisonnablement transportable puisqu'il se limite à un ordinateur portable et une console électronique déplaçable grâce à un jeu de roulettes. La mise ne service de cet appareillage ne nécessite en principe que de le brancher sur une prise de courant du secteur.



**Figure 44 :** A gauche, photographie du spectromètre de Résonance Quadripolaire Nucléaire par impulsions (prototype II) entièrement construit au laboratoire et à droite, identification des différentes unités qui le constituent

L'ordinateur maître pilote la console électronique qui se compose de différents modules indépendants, à savoir :

- un **synthétiseur de fréquence** qui génère le signal radiofréquence (fréquence de mesure) et gère sa fréquence et sa phase, il est basé sur la technologie DDS (Direct Digital Synthesis).
- un **module** « Pulser » qui génère les impulsions et les intervalles de temps nécessaires au déroulement de l'expérience.
- une **unité Emission-Réception** qui comme son nom l'indique est utilisée aussi bien en émission (génération de l'impulsion radiofréquence) qu'en réception (génération du signal RQN basse fréquence par démodulation par rapport à la fréquence d'émission).
- un **amplificateur** de puissance qui permet d'obtenir une impulsion radiofréquence de plusieurs centaines de volts.
- une **unité basse fréquence** qui est composé d'un amplificateur (amplification du signal basse fréquence) et d'un filtre passe-bas (qui élimine le repliement du bruit de fond dans la fenêtre spectrale utilisée).
- un **module d'acquisition** qui numérise le signal RQN et transfère les données correspondantes à l'ordinateur maître.

Ces différentes unités électroniques seront détaillées plus amplement dans le deuxième paragraphe de ce chapitre.

Il nous reste à présenter la sonde. Elle est constituée d'une bobine permettant de transformer les impulsions issues d'un amplificateur de puissance en impulsions de champ magnétique alternatif (radiofréquence) à l'aide d'un circuit accordé en fréquence et adapté en impédance (phase d'émission). Cette même sonde est directement (au plus près) reliée à un préamplificateur qui, lors de la phase de réception, permet d'amplifier le signal RQN qui, en sortie de sonde, est très faible (quelques microvolts).

Cet appareil a été conçu et réalisé au laboratoire de A à Z, à l'exception de quelques éléments que l'on trouve facilement dans le commerce comme l'amplificateur de puissance. Il en résulte pour nous une maîtrise totale de l'instrument ainsi que la possibilité de pouvoir le modifier ou l'adapter facilement à nos besoins.

## 1.2. Conditions particulières pour l'analyse des explosifs

Les expériences qui ont été menées avec l'appareil décrit ci-dessus concernent uniquement celles faisant intervenir des composés azotés inertes tel que le nitrite de sodium ou encore l'hexaméthylènetétramine (HMT). Mais nous avons vu au cours du premier chapitre que la Résonance Quadripolaire Nucléaire trouve son intérêt dans la détection des explosifs et nous avons eu l'opportunité de réaliser quelques essais sur de tels composés. Il est bien évident que pour des raisons de sécurité, aucun échantillon d'explosif n'a été étudié à l'université de Nancy. Pour réaliser de telles manipulations, deux organismes nous ont ouvert leurs portes ; dans un premier l'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis (ISL) puis la Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE).

### *1.2.1. L'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis (ISL)*

La première thèse de Résonance Quadripolaire Nucléaire effectuée au laboratoire a été soutenue par Benoit Cordier [2] en 2005. Elle était financée par l'Institut Franco-allemand de Recherche de Saint Louis et a conduit à la fabrication du premier spectromètre de RQN (prototype I, Figure 45). L'ISL a pour mission d'effectuer des recherches et des études scientifiques concernant les techniques fondamentales d'armement. Travaillant sur la synthèse d'explosifs, l'institut possède d'une part des bâtiments pyrotechniques et d'autre part dispose de nombreux échantillons de RDX (explosifs couramment utilisés).

Pour éviter les effets de détonation, la sonde, contenant l'échantillon de RDX est placée dans un caisson de protection en acier (Figure 45), testé préalablement avec 20g de TNT. La console du spectromètre est quant à elle déportée de la sonde dans un autre local. Le principe de ce premier prototype est similaire à celui présenté précédemment. Le prototype II compte cependant deux améliorations de taille : la possibilité de travailler en quadrature (grâce au synthétiseur de fréquence) et il est équipé d'un logiciel spécialement conçu pour des expériences de RQN. Hormis ces deux ajouts, son mode de fonctionnement est le même.



**Figure 45** : Spectromètre RQN par impulsion (Prototype I) installé à l'ISL avec à droite la console et à gauche la sonde contenant l'échantillon de RDX, placée dans un caisson de protection

### 1.2.2. La Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE)

En 2007, nous avons entrepris une campagne d'expériences RQN sur du RDX avec cette fois une collaboration avec la Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE-Vert le Petit). Les expériences ont été réalisées avec une console RMN d'un spectromètre RMN Bruker AC200 (Figure 46) et nous avons utilisé l'amplificateur de puissance, le préamplificateur et la sonde du laboratoire. Notre matériel était indispensable pour effectuer des expériences à très basses fréquence (inférieure au mégahertz). La sonde est placée derrière un écran en plexiglas pouvant résister à une détonation de 30g de TNT. Dans notre cas, nous utilisons moins de 2g de RDX.



**Figure 46** : A gauche : console d'un spectromètre RMN (AC200) reconverti pour des expériences de RQN et à droite préamplificateur et sonde derrière un écran en plexiglas

### 1.3. Le spectromètre RMN : un électro-aimant à champ variable

Comme annoncé dans l'introduction de ce paragraphe, le spectromètre RQN conçu au laboratoire est capable de piloter des expériences de RMN menées avec un électro-aimant à champ variable (Figure 47) permettant un balayage en fréquence dans une gamme allant de 1 à 90MHz (jusque 2.1T). Nos sondes ont donc été conçues sans élément magnétique de façon à pouvoir être placées dans l'entre fer de l'électro-aimant.



**Figure 47 :** Photographies d'un électro-aimant à champ variable ( $\approx 0$  à 2.1T) les sondes RMN-RQN sont placées dans l'aimant grâce à un bras de mesure

Nous avons donc pu comparer entre elles, des expériences (notamment des courbes de nutation - voir le chapitre 4) de RQN et de RMN. Dans un premier temps, on réalise par exemple une expérience de RQN à 4.6MHz sur un échantillon solide de nitrite de sodium. Dans un second temps, pour effectuer une même expérience en RMN, on remplace l'échantillon solide par de l'eau et on place la sonde dans l'aimant générant alors un champ magnétique statique correspondant à une résonance magnétique nucléaire à 4.6MHz. Il nous a été possible ainsi de mettre en évidence expérimentalement des propriétés fondamentales, propre à la RQN et en particulier les différences qui existent entre les courbes de nutations RQN et RMN (voire chapitre 4).

## **2. Vue détaillée du spectromètre RQN**

Dans ce paragraphe, nous nous attardons un peu plus sur le principe du spectromètre RQN avec une description plus précise des différents modules de la console qui la constituent. C'est aussi l'occasion de parler du logiciel écrit spécialement pour des expériences de RQN par Nicolas Hiblot durant sa thèse. Afin nous décrirons plus précisément les différentes sondes qui ont été construites et l'ensemble des échantillons (inertes ou non) qui ont été étudiés.

### 2.1. Les différentes parties électroniques du spectromètre RQN

Le schéma synoptique (Figure 48) de notre spectromètre RQN permet de relier entre eux les différents modules que nous avons déjà rencontrés au cours du paragraphe précédent (Figure 44). En suivant ce cheminement, nous allons essayer de définir le principe de ce spectromètre RQN et comprendre comment on parvient à obtenir un signal RQN basse fréquence à partir d'une impulsion de champ radiofréquence.

#### *2.1.1. Le synthétiseur de fréquence*

Nous pouvons constater que le schéma de la figure 48 est divisé en deux parties, une partie émission (en bleu) et une partie réception (en vert). En émission, le cheminement débute avec l'ordinateur maître qui contrôle, entre autres, le synthétiseur de fréquence. Ce module (réalisé par Nicolas Hiblot) est basé sur la technique de la Synthèse Numérique Directe ou DDS (Direct Digital Synthesis). De par sa nature (numérique), un synthétiseur DDS est capable de modifier rapidement la fréquence et la phase de son signal de sortie (signal sinusoïdal).

Dans notre cas, nous utilisons en fait deux synthétiseurs DDS indépendants, nous permettant ainsi de disposer de deux canaux indépendants mais déphasés de 90 °. Cette technique permet facilement de travailler en quadrature directe (sans recourir à une fréquence intermédiaire) car les deux voies sont parfaitement identiques.

L'ordinateur maître pilote donc le synthétiseur de fréquence qui génère donc en sortie un signal sinusoïdal à la fréquence de travail  $\nu_r$ , sélectionnée.

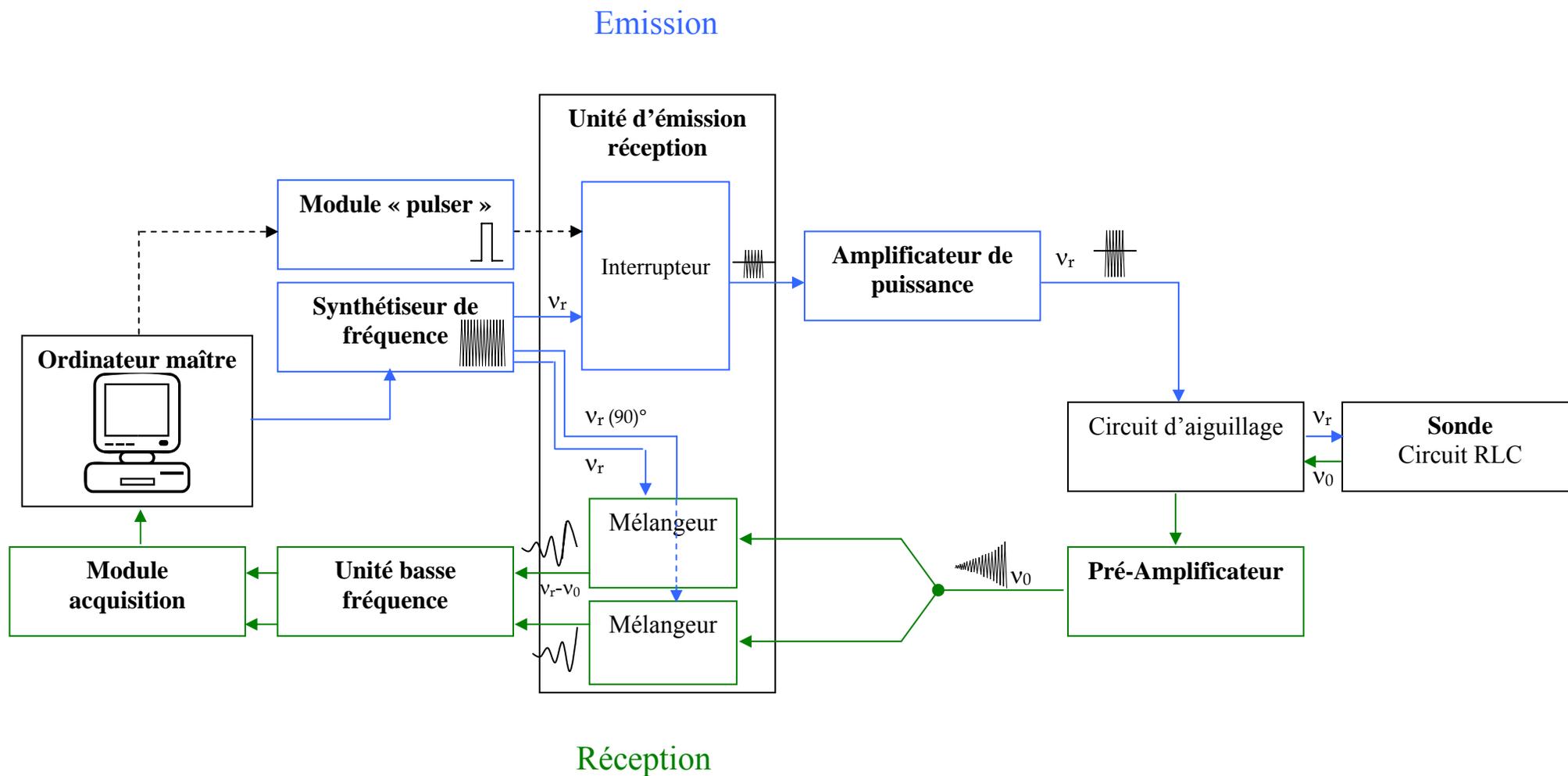


Figure 48 : Schéma synoptique du spectromètre RQN par impulsion (prototype II) permettant une détection en quadrature

### 2.1.2. Le module « pulser »

Ce signal sinusoïdal arrive à l'entrée de l'unité Emission-Réception (développée par Alain Retournard) où il va être transformé en impulsion grâce au module « pulser ». Ce module, construit par Nicolas Hiblot et Alain Retournard, est lui aussi piloté par l'ordinateur maître. Il est constitué d'une carte programmable qui régit l'expérience RQN et génère tous les signaux correspondant à une séquence d'impulsions donnée.

Parmi tous ces signaux on peut citer bien sûr la durée de l'impulsion qui lors d'expériences de RQN ou de RMN, est souvent de l'ordre de quelques microsecondes, le dispositif générant ces intervalles de temps doit donc posséder une précision adéquate. Il génère également le signal de déclenchement de l'acquisition des données (« Trigger ») qui est relié directement à la carte du module Acquisition du spectromètre et enfin deux canaux (0-90 et 0-180) reliés au synthétiseur de fréquence DDS permettant le basculement automatique de la phase. On peut ainsi disposer, à l'émission, des quatre phases : 0, 90°, 180° et 270° que l'on note généralement x, y, -x, -y. Il nous est donc possible de travailler avec des séquences ayant par exemple un cycle de phase de type CYCLOPS [4] (détaillé plus loin).

### 2.1.3. L'amplificateur de puissance

En sortie de l'unité Emission-Réception, l'impulsion de champ radiofréquence (de l'ordre d'un volt) est appliquée à l'entrée d'un amplificateur de puissance qui va générer en sortie une impulsion de champ radiofréquence de plusieurs centaines de volts. L'amplificateur de puissance est d'origine commerciale (TOMCO BT 00250, Norwood, Australia), sa gamme de fréquence s'étend de 1 à 30 MHz (les composés azotés étudiés résonnent entre 1 et 6MHz).

### 2.1.4. Le circuit d'aiguillage - Sonde

L'impulsion radiofréquence de puissance est transmise à la sonde via un circuit d'aiguillage. En émission, les deux diodes tête-bêche placées (partie inférieure de la figure 49) court-circuitent le préamplificateur lorsque qu'un signal de forte puissance est présent. Lorsque l'on est en phase de réception, le signal RQN ne peut pas se dissiper vers le circuit de l'amplificateur de puissance en raison des deux diodes tête-bêche de la partie supérieure de la figure 49 et est donc dirigé dans son intégralité vers le préamplificateur. Ces deux diodes sont précédées d'un circuit bouchon ( $C_1$ , L,  $C_2$ ) qui protège le préamplificateur. Il est accordé à la fréquence de travail et adapté en impédance.

Notons que cette procédure évite l'implantation d'une ligne quart d'onde ( $\lambda/4$ ) [5] qui jouerait le même rôle mais dont la longueur (à ces fréquences basses) serait assez rédhibitoire.

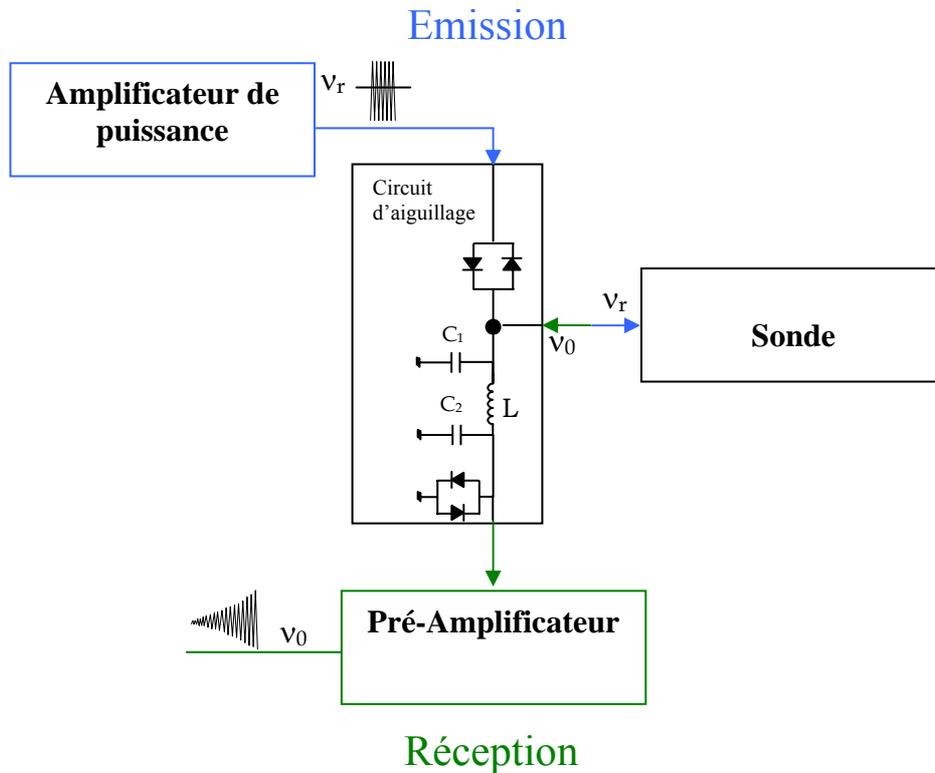


Figure 49 : Schéma du circuit d'aiguillage

L'impulsion radiofréquence de puissance est transmise à la sonde qui contient l'échantillon à analyser. La sonde possède une bobine qui va transformer cette impulsion de puissance en impulsion de champ magnétique alternatif (champ radiofréquence). Ce champ magnétique (à la fréquence  $\nu_r$ ) est susceptible d'induire un signal RQN (à la fréquence  $\nu_0$  proche de  $\nu_r$ ), ce dernier étant détecté au moyen de la même bobine (la description de la sonde fera l'objet d'un paragraphe à part entière).

### 2.1.5. Le pré-amplificateur

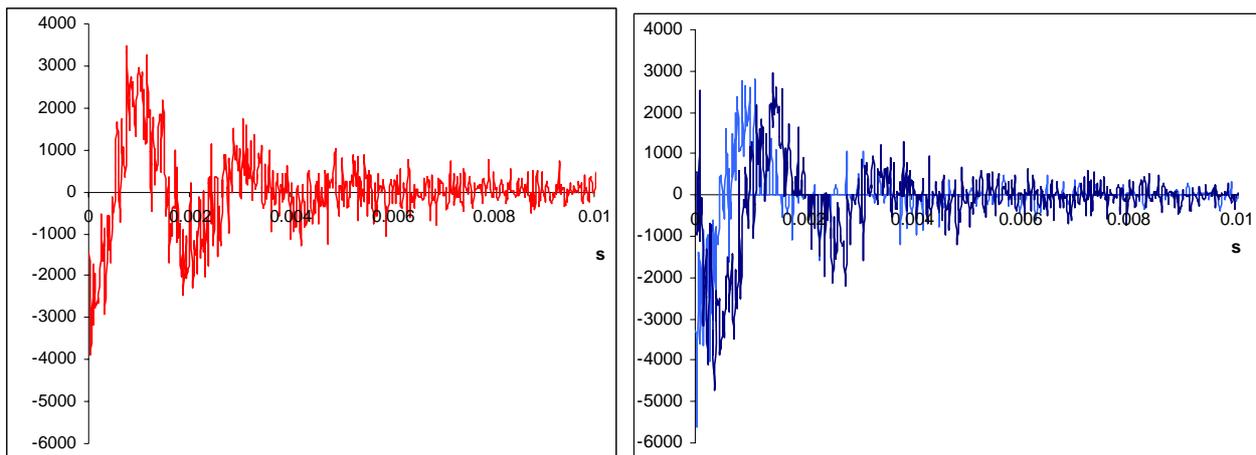
Le signal RQN, en sortie de sonde est très faible (quelques microvolts) et un préamplificateur permet de l'amplifier. Nous utilisons un préamplificateur large bande à faible figure de bruit fabriqué par la société Bruker. Il peut travailler dans la gamme de fréquence 2 - 45 MHz. Il permet d'élever le signal RQN à un niveau de tension adapté aux éléments situés en aval de la chaîne de réception (on passe d'un signal de quelques microvolts à un signal de quelques millivolts).

### 2.1.6. L'unité Emission-Réception

Le signal RQN est détecté à une fréquence allant de quelques centaines de kHz à quelques MHz pour la RQN de l'azote-14. Il doit être démodulé par rapport à la fréquence d'émission. La démodulation consiste à mélanger le signal RQN provenant de la sonde à la fréquence  $\nu_0$  avec celui provenant du synthétiseur de fréquence qui est à la fréquence  $\nu_r$ . Rappelons que  $\nu_r$  est aussi proche que possible de  $\nu_0$ . On obtient, en sortie, un signal à la fréquence  $(\nu_r - \nu_0)$ .

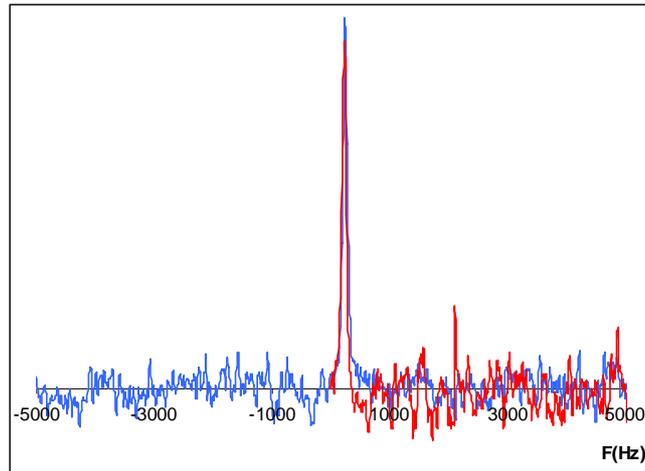
Pour la détection en quadrature, deux canaux identiques (mise à part la phase signal de référence qui diffère de  $90^\circ$  d'un canal à l'autre) sont nécessaires.

Après démodulation au moyen des mélangeurs, on obtient alors deux signaux basse fréquence, (l'un en cosinus, l'autre en sinus) qui reflètent les caractéristiques du signal RQN à haute fréquence. Ce cosinus et ce sinus constituent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire (Figure 50).



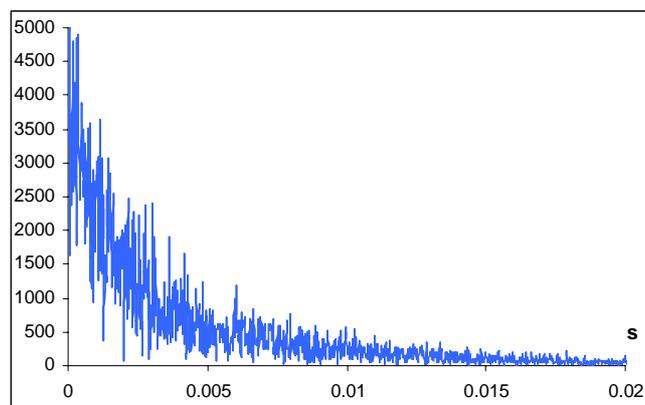
**Figure 50 :** Signal RQN du nitrite de sodium à 4.64MHz obtenu à gauche en singlature (en rouge) et à droite en quadrature (en bleu foncé la partie réelle et en clair la partie imaginaire)

Il existe deux avantages à travailler en détection en quadrature plutôt qu'en singlature (détecter au moyen d'un seul canal). Tout d'abord, il est possible de régler la fréquence de la porteuse ( $\nu_r$ ) à une fréquence très proche (sinon identique) de celle de la résonance quadripolaire nucléaire ( $\nu_0$ ) puisque que le fenêtre spectrale est centrée sur la valeur 0 de  $(\nu_r - \nu_0)$ . En plus de cela, l'existence des deux canaux (ce qui revient à additionner deux signaux indépendants) se traduit par une amélioration, d'un facteur  $\sqrt{2}$ , du rapport signal sur bruit. Ceci est très bien illustré par l'expérience ci-dessous (figure 51) :



**Figure 51 :** Spectres de RQN du nitrite de sodium obtenus après transformation de Fourier des signaux de la figure 50 en rouge le spectre obtenu en singlature (  $S/B=4.34$ ) et en bleu le spectre obtenu en quadrature(  $S/B=5.69$ )

Enfin un dernier avantage d'une détection en quadrature est de pouvoir obtenir des spectres en amplitude. En RMN, lorsqu'un spectre possède plusieurs pics, on peut rencontrer des difficultés pour corriger la phase et une solution consiste à en prendre les spectres en amplitude (dans le domaine des fréquences). Ceci revient à prendre la racine carré de la somme des carrés de la partie réelle et de la partie imaginaire. On s'affranchit ainsi de tous problèmes de phase. En RQN, nous avons été amenés à prendre des spectres en amplitude (Figure 52) des signaux RQN (domaine des temps) afin de s'affranchir des problèmes de phase mais également pour éviter les oscillations dues à la différence de fréquence entre  $\nu_0$  et  $\nu_r$ . Il nous a été ainsi plus facile de mesurer le maximum d'un écho (expérience détaillée dans le dernier chapitre).



**Figure 52 :** Spectre en amplitude du nitrite de sodium obtenus à partir du signal RQN( en quadrature) de la figure 50

### 2.1.7. L'unité basse fréquence

Les deux signaux basse fréquence provenant de l'unité Emission-Reception sont appliqués à l'entrée de l'unité basse-fréquence. Cette unité (conçue par Denis Grandclaude et Alain Retournard) est essentiellement constituée d'un amplificateur qui peut modifier l'amplitude du signal basse-fréquence et d'un filtre basse-fréquence qui fixe la fréquence de coupure du signal (généralement la fréquence de Nyquist, appelée encore fenêtre spectrale  $SW$  en détection en singlature et  $\pm SW/2$  pour une détection en quadrature). Rappelons que l'utilité d'un filtre basse-fréquence est d'éliminer les signaux en dehors de la fenêtre spectrale (fixée par le pas d'échantillonnage, voir plus bas), notamment le bruit de fond qui, par repliement, altérerait la qualité du résultat RQN.

### 2.1.8. L'unité acquisition

Ce module est un ordinateur PC, gérant un Convertisseur Analogique - Numérique qui est commandé par l'ordinateur maître. Via cet ordinateur, l'utilisateur peut choisir les paramètres d'acquisition comme le pas d'échantillonnage ( $DW$  pour Dwell Time) ou le nombre de points d'acquisition. Ce pas d'échantillonnage correspond au temps (généralement exprimé en  $\mu s$ ) entre l'acquisition de deux points successifs du signal RQN. Il gouverne en fait la fenêtre spectrale explorée ( $SW$ ) selon la relation  $SW = \frac{1}{2 \times DW}$  (Théorème de Shannon spécifiant que la fréquence d'échantillonnage d'un signal doit être égale ou supérieure à deux fois la fréquence maximale contenue dans ce signal). Par exemple, pour explorer une plage spectrale de 10000 Hz, il faut choisir un pas d'échantillonnage d'au plus 50  $\mu s$ .

Il ne reste plus qu'à traiter les données du signal RQN avec le logiciel.

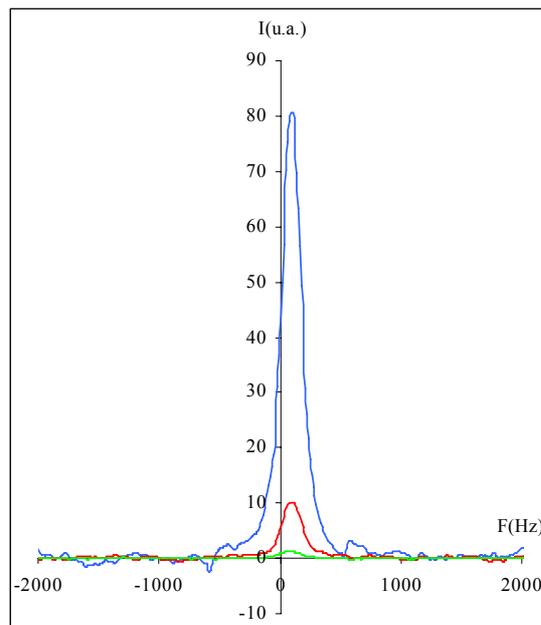
## 2.2. Le logiciel adapté aux expériences de RQN

Nous venons de voir que l'ordinateur maître était la clef du spectromètre RQN. En effet, l'utilisateur peut, par le biais du logiciel, contrôler l'instrument, gérer les paramètres de l'expérience mais aussi procéder au traitement des données spectroscopiques. Le gros avantage de ce logiciel est qu'ayant été créé au laboratoire, il pourra sans aucune difficulté être amendé ou transformé selon les besoins des expériences qui pourront être envisagées dans l'avenir.

### 2.2.1. La gestion des paramètres d'acquisition

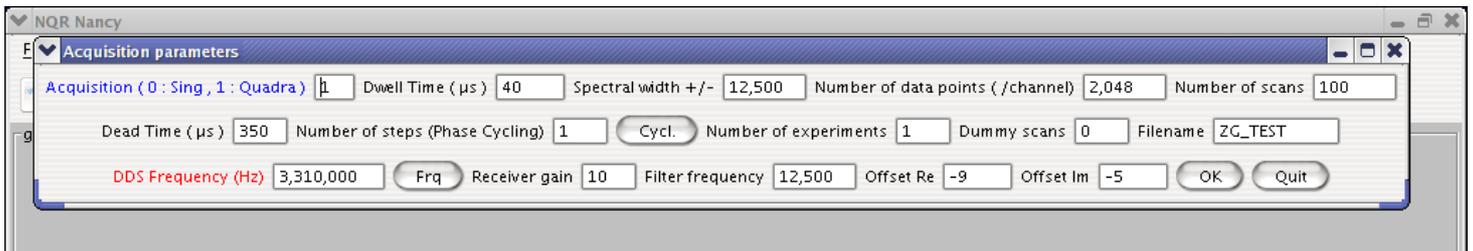
La première étape avant de débiter une expérience est de paramétrer l'acquisition. Pour cela, le logiciel dispose d'une fenêtre où sont rassemblés les différents paramètres d'acquisition. Il convient ainsi de choisir :

- **Le mode d'acquisition** : nous avons le choix entre une acquisition utilisant un seul canal (détection en « singlature ») ou deux (détection en quadrature).
- **Le pas d'échantillonnage** (ou « dwell time ») ce temps, généralement exprimé en  $\mu\text{s}$ , correspond au temps entre l'acquisition de deux points successifs du signal. Le pas d'échantillonnage détermine la largeur de la fenêtre spectrale.
- **Le nombre de points** : généralement une puissance de 2.
- **Le nombre de passages** (nombre de scans =  $n$ ) nécessaire à la procédure d'accumulation. En RQN la sensibilité est telle qu'il faut répéter l'expérience plusieurs fois (addition cohérente ou accumulation). On peut montrer que le rapport signal sur bruit ( $S/B$ ) s'améliore par un facteur  $\sqrt{n}$  ce qui est vérifié expérimentalement comme le montre la figure 53.



**Figure 53** : Vérification expérimentale de l'amélioration du rapport signal sur bruit par la procédure d'accumulation avec les spectres RQN du nitrite de sodium à 4.64MHz obtenus avec :  
 en bleu 1024 accumulations ( $S/B= 38$ ) ; en rouge 1024 accumulations ( $S/B= 11.5$ ) et en vert 16 accumulations ( $S/B= 4$ )

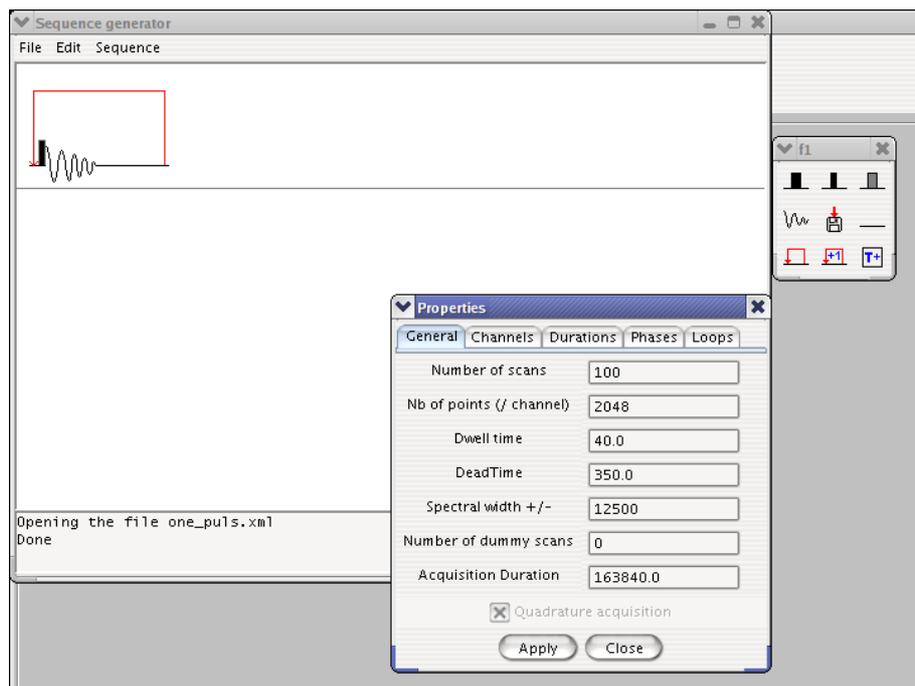
- **Le nombre de « dummy scans »** : il s'agit de passages « à blanc » : le compteur de passages est incrémenté mais l'acquisition est inhibée. Cette possibilité est utile lorsque l'on souhaite atteindre un état stationnaire lors d'une procédure d'accumulation. Le nombre de « dummy scans » est déterminé pour que l'état du système de spin soit le même d'une acquisition du signal à l'autre (phénomène détaillé dans le prochain chapitre).
- **Le cycle de phase** : ce cycle qui devra fonctionner en adéquation avec celui de l'émission permet d'éliminer soit des signaux parasites soit des contributions indésirables.



**Figure 54** : Fenêtre du logiciel de RQN permettant le réglage de l'ensemble des paramètres d'acquisition

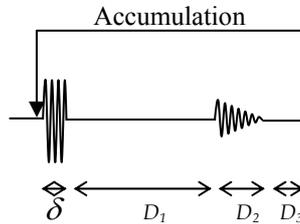
### 2.2.2. La gestion des paramètres de séquence

Une fois les paramètres d'acquisition réglés, il convient ensuite de choisir le type d'expérience que l'on veut réaliser. Pour permettre l'écriture de séquences d'impulsion, le logiciel Genesis [6,7] (Figure 55) a été intégré au logiciel RQN.



**Figure 55** : Ouverture du logiciel de génération de séquences (Genesis)

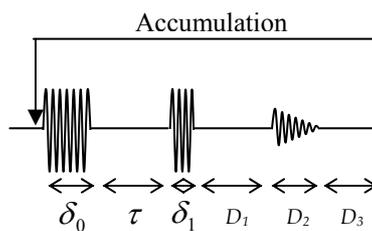
Grâce à cet outil, la génération de séquences est très simple. La séquence la plus couramment utilisée est une séquence à une impulsion comme le montre le schéma de la figure 56.



**Figure 56 :** Schéma d'une séquence simple à une impulsion  
avec en  $\mu s$  :  $\delta$  : durée de l'impulsion ;  $D_1$  : temps mort ;  $D_2$  : temps d'acquisition ;  $D_3$  : temps d'attente

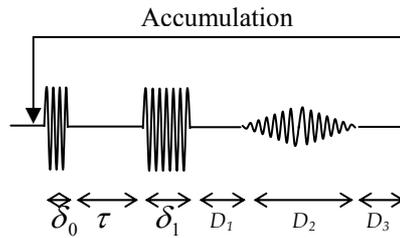
Dans cette séquence, il est possible de faire varier quatre délais. Tout d'abord la durée de l'impulsion qui varie en généralement entre 2 et 50 $\mu s$ . Ensuite, on insère un temps mort ( $D_1$ ) pour éviter d'acquérir les signaux parasites qui suivent inmanquablement l'impulsion de champ radiofréquence. Ce temps est de l'ordre de 300 $\mu s$ . S'en suit l'acquisition ( $D_2$ ) puis pour terminer un temps d'attente  $D_3$  permettant au système de revenir à l'équilibre avant d'accumuler un nouveau signal.

D'autres séquences un peu plus compliquées ont été écrites comme par exemple les séquences à deux impulsions que nous avons utilisées pour mesurer les temps de relaxation.



**Figure 57 :** Schéma d'une séquence simple d'inversion-récupération  
 $\delta_0$  : durée de la première impulsion ;  $\tau$  : temps d'évolution ;  $\delta_1$  : durée de la seconde impulsion ;  
 $D_1$  : temps mort ;  $D_2$  : temps d'acquisition ;  $D_3$  : temps d'attente

Pour mesurer les temps de relaxation longitudinale, nous utilisons une séquence classique d'inversion-récupération (Figure 57) et pour les temps de relaxation transversale, une séquence d'écho de Hahn (Figure 58). L'ensemble de ces expériences sera développé en détails dans les prochains chapitres.



**Figure 58 :** Schéma d'une séquence simple d'écho de Hahn  
 $\delta_0$  : durée de la première impulsion ;  $\tau$  : temps d'évolution ;  $\delta_1$  : durée de la seconde impulsion ;  
 $D_1$  : temps mort ;  $D_2$  : temps d'acquisition ;  $D_3$  : temps d'attente

Notre dispositif permet non seulement de construire des séquences simples comme nous venons de voir, mais aussi des séquences chaînées (on considère alors que l'on a plusieurs expériences) pour lesquelles la séquence reste la même mis à part un paramètre (généralement un délai) qui est, soit incrémenté (valeur fixe), soit modifié selon une liste définie par l'utilisateur. Grâce à ces séquences chaînées, il est possible par exemple de programmer une expérience complète de nutation qui consiste à reproduire une simple séquence à une impulsion (Figure 56) plusieurs en fois en incrémentant la durée de l'impulsion. De même, nous réalisons des mesures de temps de relaxation en faisant varier le temps d'évolution  $\tau$ .

Grâce à la souplesse et l'architecture de nos logiciels, nous avons pu mettre en œuvre des séquences un peu plus exotiques. Nous avons découvert le moyen d'améliorer de la sensibilité par un facteur 200 grâce à d'un saut de température (voir le dernier chapitre : l'effet « Ferrari » [8]) et nous avons pu déterminer la durée de vie de cet effet (plusieurs minutes). Nous avons mis au point un mode d'acquisition qui permet de visualiser en temps réel les spectres (domaine des fréquences) sans les accumuler. De plus, chaque spectre est sauvegardé sur le disque dur de l'ordinateur-maître.

### 2.2.3. Le traitement du signal

Une fois l'expérience terminée, il faut traiter les données. Ceci peut se faire directement à l'aide d'un logiciel issu de RMNYJ [9] (écrit par Jérôme Bedet).

Ce traitement débute tout d'abord par différentes corrections du signal dans le domaine des temps (correction de la ligne de base, l'application d'un filtre exponentiel...). Le passage dans les domaines des fréquences se fait par transformation de Fourier. L'exploitation du spectre obtenu nous donne accès à trois caractéristiques propres au composé étudié : sa fréquence de résonance, son intensité et sa largeur à mi-hauteur.

### 2.3. Conception et construction de sondes

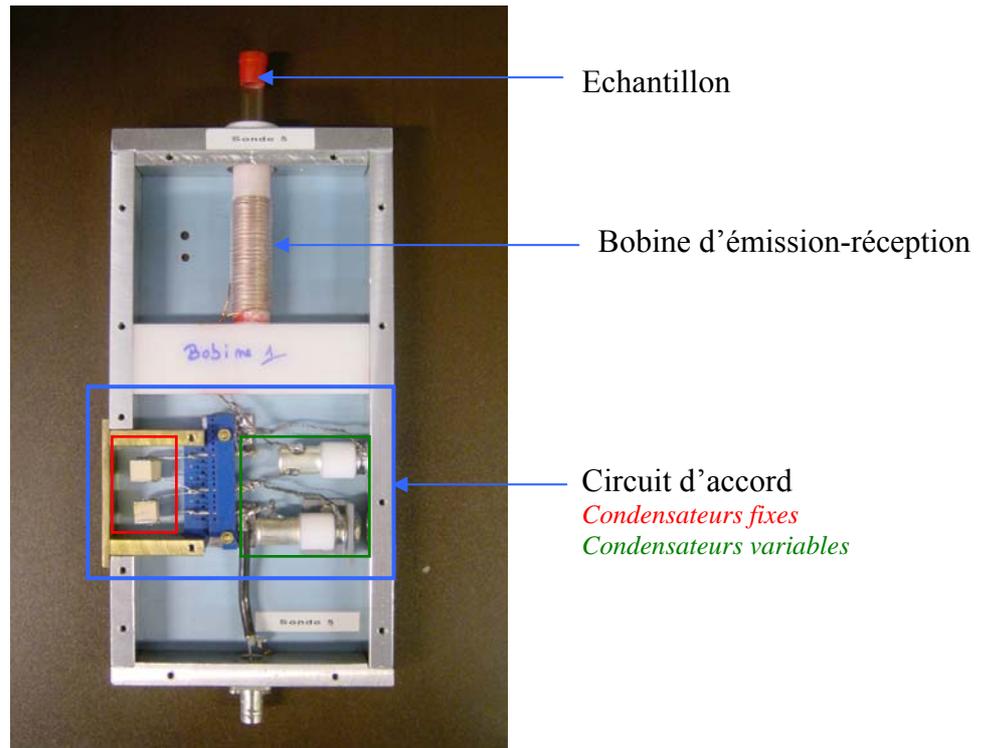
Rappelons que les sondes RQN ont été conçues pour pouvoir être utilisées en RMN ce qui nous impose des contraintes géométriques. Les sondes (Figure 59) ont donc toutes les mêmes dimensions extérieures à savoir une hauteur de 23cm, une largeur de 12cm et une épaisseur 2.5cm. Les sondes sont composées de deux parties : la bobine d'émission –réception et le circuit d'accord que nous allons un peu plus détailler.

#### *2.3.1. La bobine d'émission réception*

L'antenne est évidemment la partie la plus critique d'un spectromètre, compte tenu de la faible sensibilité de la RQN de l'azote-14. Les sondes sont protégées pas des plaques d'aluminium qui font office de blindage pour la bobine limitant ainsi les signaux parasites qu'elle pourrait éventuellement capter.

La bobine émettrice de l'impulsion radiofréquence sert également à la réception du signal RQN. Les performances d'une bobine se chiffrent au moyen du facteur de qualité  $Q$  [10-11] qui se calcule grâce à la relation  $Q = \frac{L\omega}{R}$  où  $L$  représente l'inductance de la bobine,  $R$  est la résistance électrique de la bobine et  $\omega$  la pulsation de travail ( $\omega = 2\pi\nu_r$ ). Il convient donc d'augmenter  $L$  mais plus la longueur de fil utilisée est importante, plus  $R$  est grand ce qui tend à abaisser le facteur de qualité de la bobine. Il faut trouver un compromis entre hauteur de la bobine, distance entre deux spires consécutives, nature du fil ...

Notre bobine est un solénoïde réalisé à partir d'un fil de cuivre étamé de diamètre 0.7mm. La sonde présentée ci-dessous est utilisée pour la détection de l'azote-14. Son solénoïde est composé de 64 spires ayant un diamètre de 16 mm espacée de 0,9 mm (nous avons donc une hauteur utile de 58 mm). Avec ces caractéristiques, la bobine permet d'avoir un système accordable sur toute la plage de fréquence nous intéressant, de 500 kHz à 6 MHz (voir paragraphe suivant). Son facteur de qualité est égal à 150 à 4.64MHz.

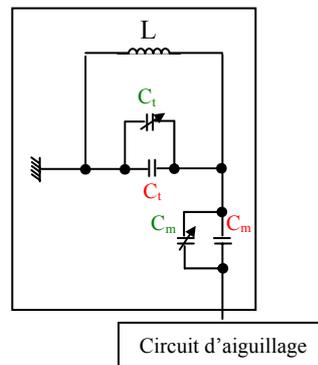


**Figure 59 :** Intérieur d'une sonde pouvant servir à des expériences de RMN ou de RQN

Une sonde similaire a été réalisée pour la détection des chlores-35 et 37. Les fréquences de résonance étant comprises entre 33 et 36MHz, la bobine ne possède alors que 4 tours.

### 2.3.2. Le circuit d'accord

Le circuit présenté sur la figure 60, permet de réaliser un accord selon la relation  $LC_t\omega^2 \approx 1$  avec  $C_t$  la capacité d'accord (tuning) et une adaptation d'impédance au moyen d'une capacité de transfert  $C_m$  (matching) dans la gamme de fréquence d'intérêt (1-6MHz).



**Figure 60 :** Schéma du circuit d'accord de la sonde  
en rouge les condensateur fixes et en vert les condensateurs variables

Le réglage fin de la sonde nécessite deux capacités variables proches de la bobine et solidaires du bâti (en vert sur le figure 60). La différence de valeur entre les capacités d'accord à 1 MHz et à 6 MHz est trop importante pour ne pouvoir réaliser l'accord qu'au moyen de capacités variables. Nous utiliserons donc de petits tiroirs amovibles de préaccord (en rouge sur la figure 60) contenant des capacités fixes que l'on change en fonction de la fréquence de travail et qui permettent de réaliser un accord et une adaptation d'impédance grossiers de la sonde. Nous reportons ci-dessous les valeurs des capacités que l'on a utilisées dans ces tiroirs amovibles :

Gammes de fréquence (MHz)	$C_t$ (pF)	$C_m$ (pF)
0.502	1000	6800
1.04-1.08	291	1200
1.73-1.78	197	470
3.3-3.46	32	112.7
3.5-3.73	32	94
4.45-4.96	22	44
5.02-5.78	10	34.7

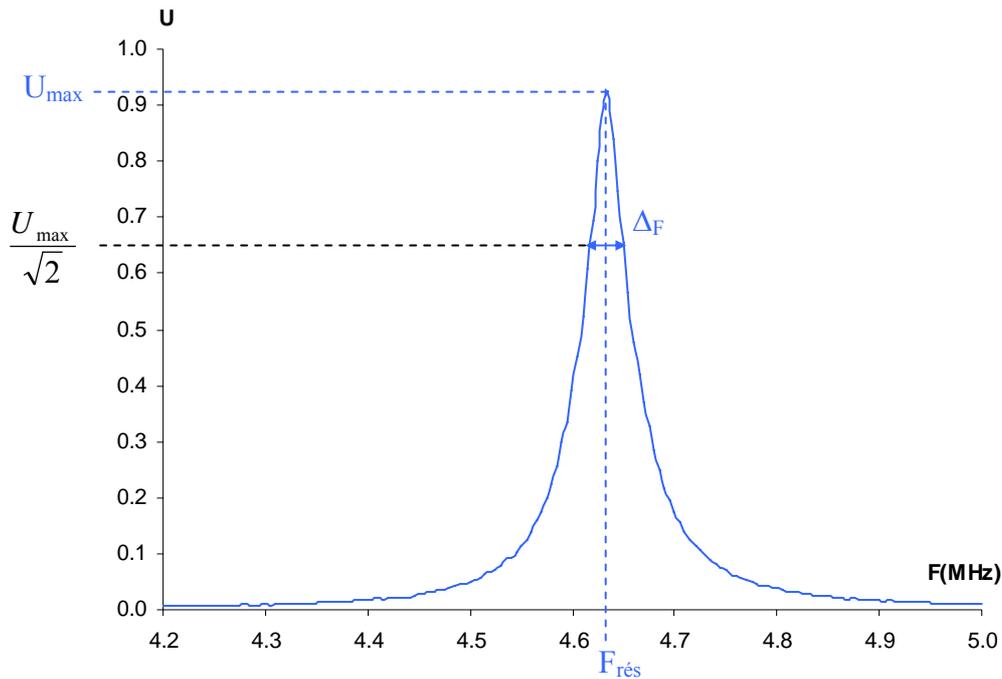
**Figure 61 :** Valeurs des capacités d'accord ( $C_t$ ) et de transfert ( $C_m$ ) utilisées dans les tiroirs amovibles en fonction de la gammes de fréquence

Les deux capacités variables (10-12pF) mises en parallèle avec les deux capacités fixes servent à affiner l'accord et l'adaptation d'impédance de la sonde à la fréquence voulue.

En traçant la variation de la tension de la sonde avec la fréquence (Figure 62), il est possible cette fois de calculer le facteur de qualité de l'ensemble bobine-circuit d'accord selon la formule

$Q = \frac{F_{rés}}{\Delta_F}$  [10]. Dans le cas présenté ci-dessous, la sonde est accordée à 4.64MHz et le facteur de

qualité calculé est alors de 155. Celui-ci est très proche de celui obtenu pour la bobine seule.



**Figure 62 :** Variation de la tension  $U$  de la sonde (Bobine + circuit d'accord) avec la fréquence  $F$ .

Au début de ce chapitre, nous avons détaillé les différentes unités qui constituent notre spectromètre RQN et ci-dessus les sondes RQN que nous avons construites. Pour clore cette partie relative à la description des dispositifs utilisés, il nous reste à aborder le système de régulation de température que nous avons mis en œuvre.

### **3. Dispositif de régulation en température**

#### 3.1. Expériences à température ambiante

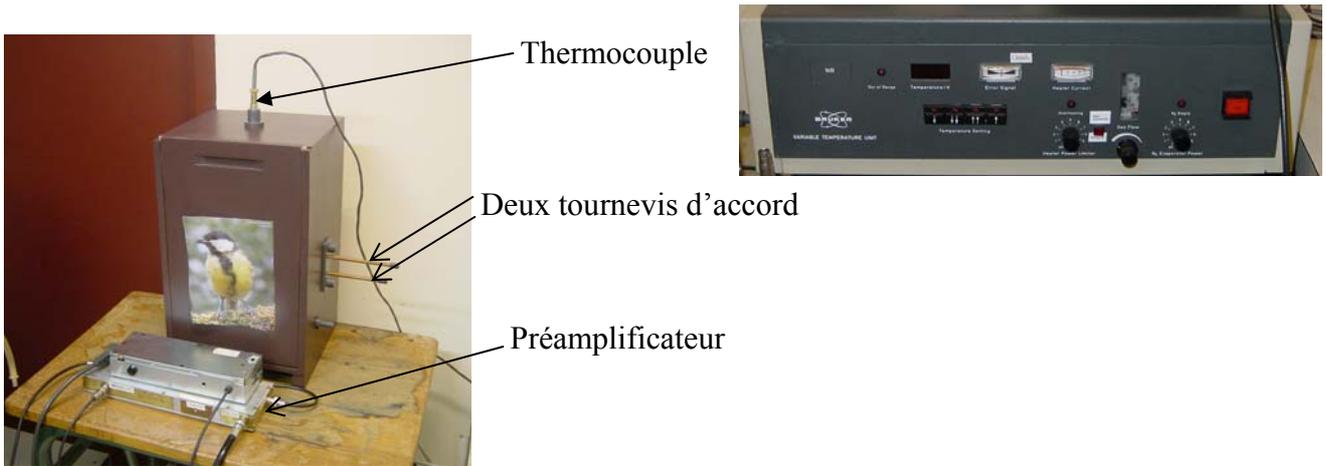
La fréquence de résonance en RQN peut dépendre fortement de la température et c'est le cas pour l'ensemble des composés que nous avons étudiés. Nous verrons dans le dernier chapitre que dans le cas du nitrite de sodium, ces variations sont de l'ordre de 2000Hz par degré. Avec de telles variations, même en travaillant dans une salle climatisée, il est difficile de maintenir le signal à une fréquence de résonance fixe (ce qui implique des fluctuations de température inférieures au dixième de degré). Cette condition est d'autant plus difficile à respecter quand une expérience dure plusieurs heures.

Une variation de température durant une accumulation se traduit directement par un élargissement des raies de RQN. Sur des temps plus long, il peut être nécessaire de garder une température fixe d'une expérience à l'autre. C'est le cas par exemple lors des mesures de temps de relaxation où le signal doit être maintenu à la même fréquence de résonance.

Il a donc fallu mettre au point un dispositif capable de minimiser toutes fluctuations de température (si infimes soient-elles) dans le local où sont réalisées les expériences. Nous avons donc construit une enceinte à double parois (bois-polystyrène) capable de contenir la sonde de mesure (Figure 63). L'enceinte est hermétique, nous avons ajouté 4 petites ouvertures (Figure 64). Une pour placer un thermocouple de façon à connaître la température exacte à l'intérieur de l'enceinte (donc la température de l'échantillon). L'accord (« Tuning » et « Matching ») de la sonde peut être ajusté sans ouvrir l'enceinte grâce à deux tournevis. Enfin une dernière ouverture pour laisser passer le câble reliant la sonde au reste du spectromètre RQN.



**Figure 63** : Enceinte conçue en bois et en polystyrène utilisée pour minimiser les variations de température de l'échantillon

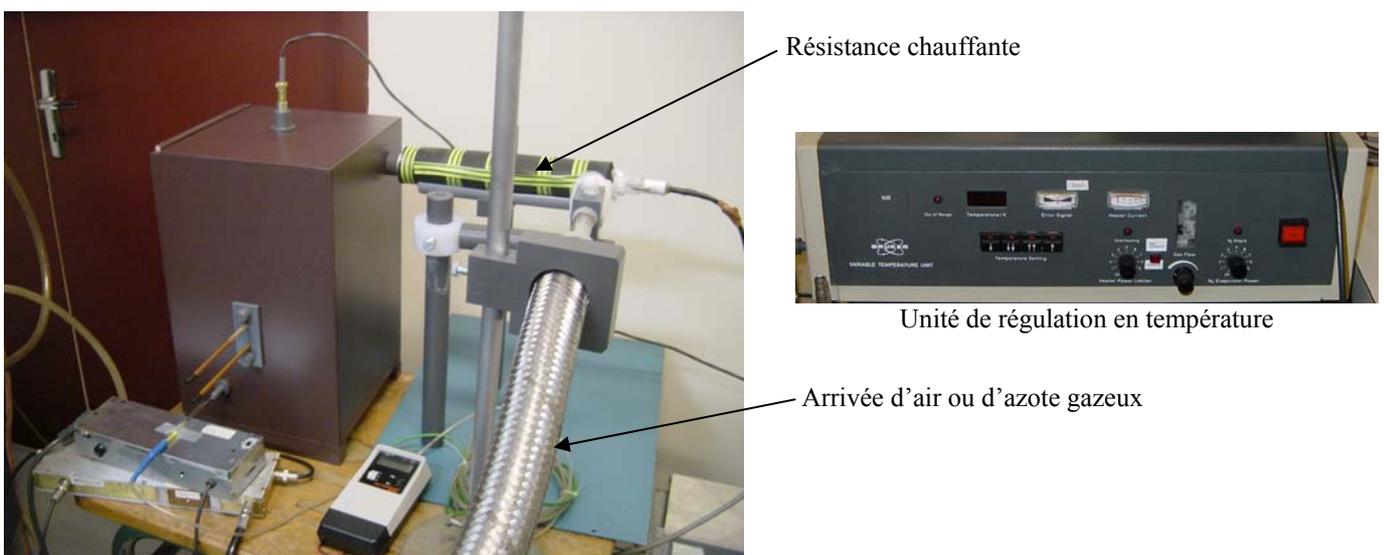


**Figure 64 :** Photographies montrant le dispositif utilisé pour travailler à température ambiante  
*La température à l'intérieur de l'enceinte (à gauche) est donnée par un thermocouple  
 relié à une unité de température (à droite)*

### 3.2. Expériences à hautes et basses températures ( $\pm 100^{\circ}\text{C}$ )

Durant ce travail de thèse, une étude a été menée sur la variation des paramètres RQN (fréquence de résonance, largeur à mi-hauteur, temps de relaxation...) avec la température. Rappelons que nous travaillons exclusivement avec les échantillons solides et que la température de la poudre doit être la même en tout point.

Après de nombreux essais il semble que la meilleure solution est de réguler non pas seulement l'échantillon mais la sonde elle-même. Ainsi nous avons adapté l'enceinte construite pour travailler à température ambiante (Figure 63) afin de pouvoir faire varier la température à l'intérieur de l'enceinte. Le dispositif utilisé est illustré par la figure 65.



**Figure 65 :** Dispositif de régulation en température permettant de faire varier la température de l'échantillon entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $+100^{\circ}\text{C}$

Un flux d'air comprimé (pour des températures supérieures à la température ambiante) ou d'azote gazeux (pour des températures inférieures à la température ambiante) est réchauffé par une résistance chauffante avant d'arrivée dans l'enceinte. L'unité de température règle la tension de chauffage de la résistance en fonction de la température de consigne choisie par l'utilisateur et de la température donnée par le thermocouple. Avec un tel dispositif, l'échantillon peut être maintenu à une température fixe dans une gamme allant de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Expériences à très basse température ( $-196^{\circ}\text{C}$ )

Pour terminer cette étude concernant la variation des paramètres RQN occasionnée par un changement de température, nous avons réalisé des expériences à très basse température soit  $-196^{\circ}\text{C}$  (température de l'azote liquide).

Deux dispositifs ont été réalisés. L'un permettant de réaliser des expériences RQN tout en laissant l'échantillon dans un bain d'azote liquide (Figure 66). Pour cela, une sonde a été spécialement conçue. Elle possède un support de bobine de plus gros diamètre (47mm au lieu de 16mm) faisant ainsi office de Dewar. Le réapprovisionnement en azote liquide autour de l'échantillon est assuré par un flux continu.



**Figure 66 :** Dispositif permettant de faire des expériences RQN à très basse température reposant sur une sonde (à droite) spécialement pour ce type de manipulations

L'autre dispositif (Figure 67) est des plus simples puisqu'il nécessite seulement un Dewar d'azote liquide. L'échantillon est plongé quelques secondes dans l'azote liquide puis est placé immédiatement dans la sonde RQN couramment utilisée à température ambiante. Par ce saut de température, l'échantillon se trouve dans un état dynamique et la sensibilité est alors améliorée d'un facteur 200 (effet « Ferrari » décrit dans les applications du dernier chapitre).



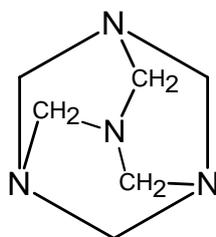
**Figure 67** : Augmentation de la sensibilité grâce à un saut de température  
*l'échantillon est plongé quelques secondes dans un Dewar d'azote liquide (à gauche)  
puis il est placé immédiatement dans la sonde (à droite)*

## 4. Ensembles des composés azotés étudiés

### 4.1. Composés azotés inertes

Nous avons étudié deux composés azotés inertes : l'hexaméthylènetétramine (HMT, Figure 68) et le nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ).

Le HMT possède un paramètre d'asymétrie  $\eta$  nul. Sa formule brute renferme quatre atomes d'azote. Dans la maille cristalline, ces atomes ont le même environnement chimique, on ne recense donc qu'une seule fréquence de résonance à 3.3MHz à température ambiante [12].



**Figure 68** : La molécule d'hexaméthylènetétramine possédant 4 atomes d'azote équivalents

Le nitrite de sodium, quant à lui, possède un paramètre d'asymétrie différent de zéro ( $\eta=0.379$  [13]) donc trois fréquences de résonance observables qui s'étendent de 1.04 à 4.64MHz (Figure 69).

Produits	Fréquences de résonance		
$\text{NaNO}_2$	$\omega_x = 4,64\text{MHz}$	$\omega_y = 3,6\text{MHz}$	$\omega_z = 1,04\text{MHz}$

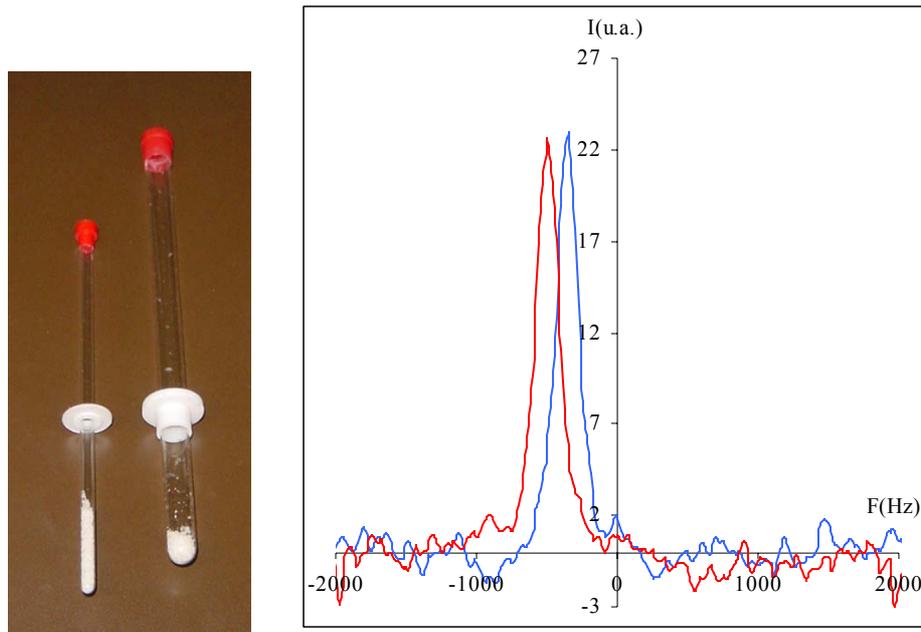
**Figure 69** : Fréquence de résonance du nitrite de sodium à température ambiante [13]

Les échantillons sont conditionnés dans des tubes en verre, type RMN, de 5 ou 10mm de diamètre (Figure 70). Les tubes sont scellés ce qui permet d'une part la conservation des échantillons ( pour éviter par exemple l'hydratation) et d'autre part est indispensable pour les expériences à très basse température (Figure 67).

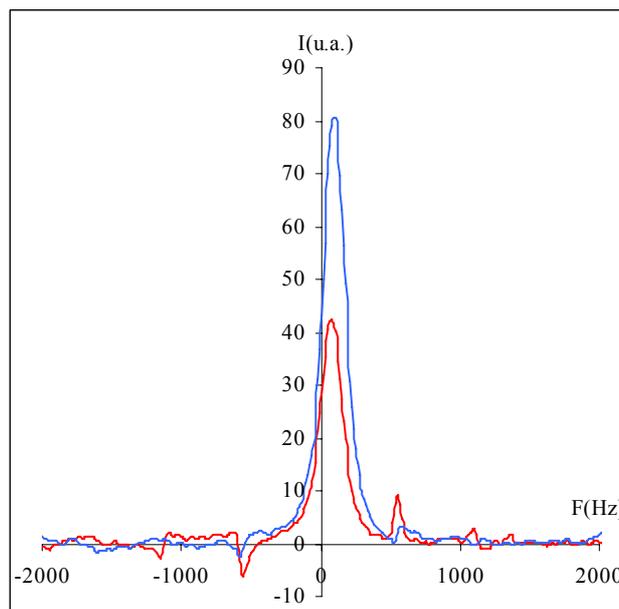


**Figure 70** : Exemple de conditionnement des composés azotés inertes : ampoule en verre de 5mm de diamètre remplie sur une hauteur de 3 cm (environ 0.5g de poudre)

A masse égale, les spectres RQN obtenus avec une poudre conditionnée dans un tube de 5 ou 10mm de diamètre sont identiques (voir Figure 71). Cependant, on préférera les tubes de 10mm de diamètre pour les expériences à température ambiante et les petites ampoules lorsqu'il faut réguler au mieux la température l'échantillon. De plus, les tubes sont remplis sur une hauteur d'environ 3cm (hauteur effective de la bobine), ce qui représente une masse d'environ 0.5g pour une ampoule 5mm de diamètre et 2.5g pour un tube de 10mm de diamètre. La Résonance Quadripolaire Nucléaire étant une méthode quantitative, plus la masse de poudre est importante et meilleure sera la sensibilité (voir Figure 72), dans la limite du facteur de remplissage de la bobine. Nous utilisons donc plus volontiers les ampoules de 10mm de diamètre.



**Figure 71** : Spectres RQN obtenus pour 0.3g de nitrite de sodium à 4.64MHz conditionnés dans un tube de 5mm de diamètre (en rouge) et 10mm de diamètre (en bleu)



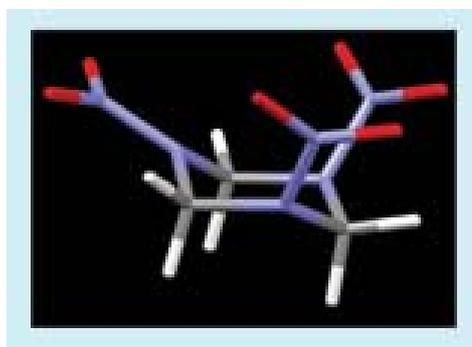
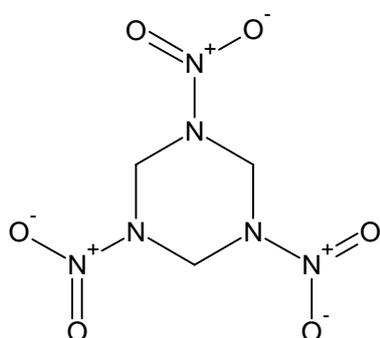
**Figure 72** : Spectres RQN du nitrite de sodium à 4.64MHz obtenus pour 0.5g (en rouge) et 1g (en bleu) de poudre

Nous donnons maintenant quelques précisions concernant les limites de sensibilité. A titre d'exemple, pour 3g de nitrite de sodium à 4.64MHz, la détection est immédiate et se fait sans accumulation. A contrario, il faut accumuler pendant deux minutes pour obtenir un spectre RQN de 0.1g de nitrite de sodium (rapport signal sur bruit =2.8). Plus la fréquence de résonance est basse et

plus la sensibilité est faible, ainsi l'étude de la troisième fréquence du nitrite de sodium (1.04MHz) demande environ 5000 accumulations (pour 3g de poudre) et la durée d'une expérience est de l'ordre de douze minutes.

#### 4.2. Composés azotés explosifs

Nous avons étudié le RDX (ou Cyclotriméthylènetrinitramine), également connu sous les noms de cyclonite ou hexogène (Figure 73).



**Figure 73 :** Formule du RDX ou cyclotriméthylènetrinitramine

Ce composé cristallin solide de couleur blanche (Figure 74) est habituellement utilisé dans des mélanges avec d'autres explosifs, des huiles ou des cires. Ce composé chimique très stable est considéré comme l'un des explosifs militaires les plus puissants. Pour nos expériences de RQN, nous utilisons environ 5g de RDX conditionné dans un tube en plastique.



**Figure 74 :** Poudre de RDX conditionnée dans un tube à hémolyse (en plastique)

Le cas du RDX est un peu plus complexe que les composés précédents. Tout d'abord, il possède deux type d'azotes mais seuls les atomes d'azote du cycle sont détectés, ceux des groupes nitro résonnent à trop basses fréquences ( $>0.5\text{MHz}$  [14]). En outre, les 3 atomes d'azote du cycle ne sont pas équivalents dans la maille cristalline, ils ne vont donc pas avoir les mêmes fréquences de résonance. De plus, comme il possède un paramètre d'asymétrie non nul, on dénombre en tout 9 fréquences de résonance (Figure 75).

Produits	Fréquences de résonance		
RDX	$\omega_x = 5,047\text{MHz}$	$\omega_y = 3,458\text{MHz}$	$\omega_z = 1,782\text{MHz}$
	$\omega_x = 5,192\text{MHz}$	$\omega_y = 3,410\text{MHz}$	$\omega_z = 1,688\text{MHz}$
	$\omega_x = 5,240\text{MHz}$	$\omega_y = 3,359\text{MHz}$	$\omega_z = 1,688\text{MHz}$

**Figure 75** : Fréquences de résonance du RDX à température ambiante [14]

## **Conclusion du Chapitre 3.**

Les mots clé de ce chapitre sont méthodologie et instrumentation. Nous avons vu les avantages qu'apporte le fait de construire soi-même l'ensemble des dispositifs expérimentaux. C'est grâce à une maîtrise totale du matériel et une grande liberté de développements que l'analyse du nitrite de sodium et de l'hexaméthylènetétramine d'une part et du RDX d'autre part, a été réalisée dans les meilleures conditions.

En mettant au point un spectromètre RQN nous avons répondu aux critères que nous nous étions fixés à savoir pouvoir travailler en quadrature par impulsions de champ radiofréquence sur une gamme de fréquences allant de 0.5 à 6MHz (nous avons même fait mieux puisque nous pouvons détecter les composés chlorés qui résonnent autour de 35MHz), avec un appareil raisonnablement transportable que nous maîtrisons totalement. Comme cette console est capable de piloter un électro-aimant à champ variable, nous avons pu réaliser des expériences de RMN, venant ainsi compléter celles de RQN.

L'écriture d'un logiciel complet (création de séquences, réglage des paramètres d'acquisition et traitement des données) et convivial, spécialement conçu pour des expériences de RQN nous permet de mener à bien tous les essais que nous avons pu imaginer, aussi exotiques soient-ils.

La présence d'un atelier de mécanique (Mr Marande) au sein du laboratoire a été capitale au cours de cette thèse. Sans la construction de sondes appropriées et du système de régulation en température, l'étude de la variation des paramètres de RQN en fonction de la température n'aurait jamais pu voir le jour. Il en est de même pour les manipulations réalisées à très basse température (température de l'azote liquide). Sans vérification expérimentale, les développements théoriques établis n'ont aucun poids.

Posséder un spectromètre RQN performant ne suffit pas pour obtenir des spectres RQN de bonne qualité. En effet, il faut non seulement trouver les bonnes conditions de mesures mais aussi optimiser les paramètres expérimentaux afin d'obtenir les mesures fiables et rapides. Ces considérations font d'objet du chapitre suivant. Il est en effet indispensable de s'appuyer sur des bases théoriques solides pour procéder à des développements expérimentaux fructueux.

### **Bibliographie du Chapitre 3.**

- [1] N. Hiblot, B.Cordier, M.Ferrari, A.Retournard, D.Grandclaude, J.Bedet, S.Leclerc, D.Canet, *C.R.Chimie*, **11** 568 (2008).
- [2] D.Cordier, *Réalisation d'un spectromètre RQN (Résonance Quadrupolaire Nucléaire) pour l'observation de l'azote-14. Expérience de nutation et simulations*. Mémoire de thèse (2005), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [3] N.Hiblot, *Informatique instrumentales (logiciels et matériels) d'un spectromètre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Nouvelle méthode de détection des molécules azotées*. Mémoire de thèse (2008), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [4] D. Canet, J.C. Boubel, E. Canet Soulas, *La RMN-Concepts, méthodes et applications seconde édition* ; Dunod (2002).
- [5]: J.Mispelter, M.Lupu, A.Briguet, *NMR Probeheads for Biophysical And Biomedical Experiments: Theoretical Principles And Practical Guidelines*. Imperial College Press (2006).
- [6]: E.Mischler, F.Humbert, D.Canet, *Computers & Chemistry* **22** 219(1998).
- [7]: S. Leclerc, *L'inhomogénéité du champ radiofréquence en résonance magnétique nucléaire : expériences et simulations*. Mémoire de thèse (2004), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [8] M.Ferrari, A.Retournard, D.Canet, *J. Magn. Res.* **188** 275 (2007).
- [9] J. Bedet. *Étude de la sélectivité du transfert de polarisation par couplage scalaire en RMN du liquide. Élaboration d'un logiciel de traitement de données d'expériences de RMN*. Rapport de stage de DEA (2004), Méthodologie RMN, Université Henri Poincaré 1.
- [10] *Considérations techniques sur l'emploi du Q-mètre*, Ferisol (1963).
- [11] E.Aisberg, *La radio ?.. mais c'est très simple !*, Editions techniques et scientifiques françaises, DUNOD (1969).
- [12] T.N.Rudakov, V.T. Mikahaltsevich, *Chem. Phys. Letters* **363** 1 (2002).
- [13] K.L. Sauer, B.H. Suits, A.N. Garroway, J.B.Miller ; *Chemical Physics Letters* **342** 362 (2001).
- [14] A.Hudson, A.Chongpison, D.Loganathan, J.Kury; *Appl. Magn. Reson.* **25** 355 (2004).

# **Chapitre 4. Méthodes pour des mesures rapides et fiables en RQN**

# Table des matières Chapitre 4.

<b>CHAPITRE 4. METHODES POUR DES MESURES RAPIDES ET FIABLES EN RQN .....</b>	<b>107</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 4. ....	108
<b>1. COURBES DE NUTATION EN RQN (CAS D'UN SPIN 1) .....</b>	<b>109</b>
1.1. Approche théorique .....	110
1.2. Vérifications expérimentales .....	111
1.2.1. Courbes de nutation du HMT .....	112
1.2.2. Courbes de nutation du nitrite de sodium .....	112
1.3. Comparaison des courbes de nutation RQN et RMN .....	114
<b>2. CONDITIONS OPTIMALES D'ACCUMULATION EN RQN (SEQUENCE A UNE IMPULSION) .....</b>	<b>118</b>
2.1. Approche théorique .....	119
2.2. Vérifications expérimentales .....	128
<b>3. ETUDE DES SEQUENCES A DEUX IMPULSIONS .....</b>	<b>132</b>
3.1. Développements théoriques associés à une séquence à deux impulsions .....	132
3.2. Comment mesurer les temps de relaxation en RQN ? .....	136
3.2.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale .....	136
3.2.2. Mesure du temps de relaxation transversale .....	137
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 4. ....</b>	<b>145</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4. ....</b>	<b>146</b>

Du fait de la faible sensibilité de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14, il est impératif de déterminer les conditions qui conduisent au signal d'intensité maximale. Comme en RMN, l'intensité d'une raie RQN dépend entre autre de la longueur de l'impulsion radiofréquence. Ces considérations feront d'objet du premier paragraphe de ce chapitre avec l'étude des courbes de nutation RQN (intensité du signal en fonction de la durée de l'impulsion). En les comparant avec celles obtenues en RMN nous verrons que ces deux types de courbes sont très différents et nous comprendrons pourquoi en RQN nous ne parlons pas d'impulsions à  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  mais de pseudo-impulsions à  $\frac{\pi}{2}$  et à  $\pi$ .

La durée de l'impulsion n'est pas le seul paramètre agissant sur l'intensité du signal et nous verrons dans le deuxième paragraphe que nous pouvons jouer aussi sur le temps de répétition. Contrairement à la RMN, le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu pour un temps de répétition le court possible.

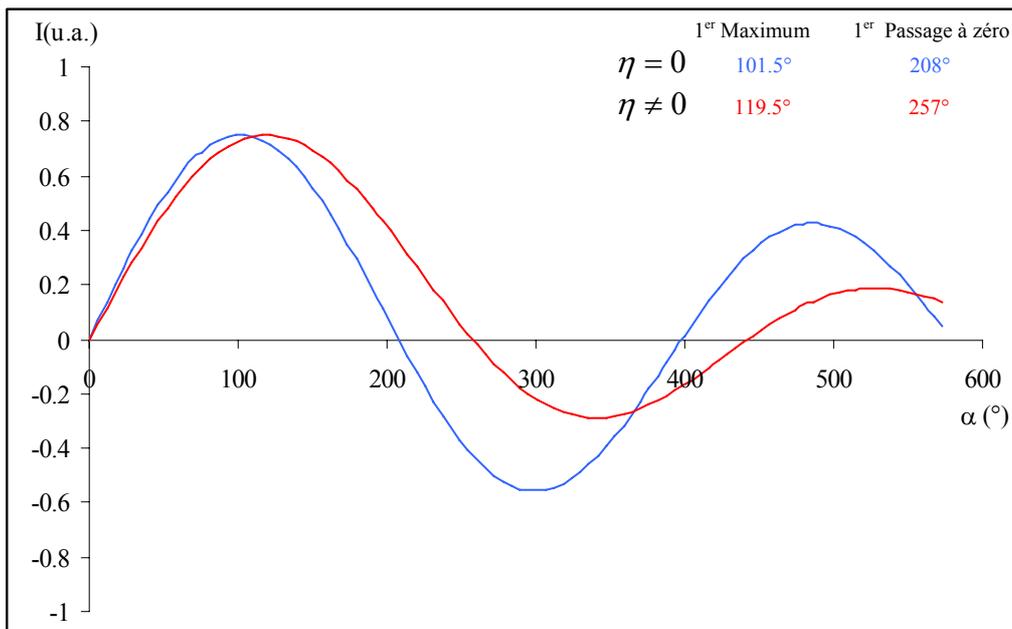
Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des séquences simples composées d'une seule impulsion. Or, nous savons que pour mesurer des temps de relaxation, par exemple, nous avons recours à des séquences plus compliquées, composées de 2 impulsions. Nous verrons à la fin de ce chapitre que nous ne pouvons pas transposer directement les méthodes RMN utilisées pour ce type de mesures, à savoir une séquence d'inversion-récupération pour la mesure du temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ) et une séquence spin-écho de Hahn pour la mesure du temps de relaxation transversale ( $T_2$ ). Il a donc là encore fallu procéder à des développements théoriques faisant intervenir la matrice densité afin de mettre au point des « recettes » pour déterminer en toute confiance ces deux temps de relaxation.

## **1. Courbes de nutation en RQN (cas d'un spin 1)**

Ce type d'expérience ne pose pas de problème particulier dans sa réalisation. Nous utilisons une séquence simple à une impulsion comme décrite précédemment par la figure 56. Plusieurs expériences sont réalisées en incrémentant la durée de l'impulsion. Il reste ensuite à porter sur un graphique l'intensité du signal en fonction de la durée de l'impulsion. Nous allons commencer par quelques considérations théoriques avant d'exposer les vérifications expérimentales qui ont été faites.

### 1.1. Approche théorique

L'outil qui s'impose pour traiter cette approche est bien sûr la matrice densité. Nous allons retrouver les expressions que nous avons déjà abordées à la fin du deuxième chapitre. Avant l'impulsion radiofréquence, la matrice densité du système est à l'équilibre (II.40). L'influence de l'impulsion sur cette matrice densité a déjà été calculée et conduit à l'équation (II.41) et l'expression du signal se retrouve dans les équations (II.42), (II.43), (II.44) et (II.45) en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie  $\eta$  [1-2]. Les courbes de nutation théoriques sont obtenues grâce au logiciel Matlab où l'intensité du signal est calculée pour différentes durées d'impulsions. Les courbes théoriques de nutation sont présentées ci-dessous (Figure 76). Nous avons tracé l'intensité du signal en fonction de l'angle  $\alpha$  avec  $\alpha = \gamma B_1 \delta$ . On préférera reporter en abscisse l'angle  $\alpha$  plutôt que la durée des impulsions qui dépend de l'amplitude du champ radiofréquence.



**Figure 76 :** Courbes RQN théoriques de nutation  
en bleu le cas où  $\eta = 0$  et en rouge le cas où  $\eta \neq 0$

Après calcul, nous n'obtenons pas quatre courbes de nutation mais deux ; une correspondant au cas  $\eta \neq 0$  (en bleu), valable pour les trois transitions (voir chapitre 2) et l'autre au cas  $\eta = 0$  (en rouge) qui s'accompagne d'une seule transition. Ces deux courbes sont des sortes de sinusoïdes amorties. L'amortissement n'est pas du à la relaxation mais à la « moyenne de poudre » effectuée sur l'ensemble des orientations des micro-cristallites qui constituent l'échantillon.

Dans le cas  $\eta \neq 0$ , comme nous avons à faire à une poudre, les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  jouent le même rôle, ce qui conduit à une courbe universelle valable pour les trois transitions RQN. Dans ce cas, le premier maximum de la courbe correspond à un angle  $\alpha$  de  $101.5^\circ$  et le premier passage à zéro se produit pour un angle  $\alpha$  de  $208^\circ$ .

Lorsque le paramètre d'asymétrie  $\eta$  tend vers zéro, les deux transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$  se confondent tandis que la transition  $\omega_z$  disparaît. Comme les courbes de nutation sont les mêmes pour les transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$ , on aurait pu s'attendre à ce que la courbe de nutation correspondant au cas  $\eta = 0$  leur soit identique, or il n'en est rien. En effet, il ne faut pas oublier que pour les transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$ , les composantes du champ radiofréquence à prendre en compte sont respectivement celles selon les directions  $x$  et  $y$  du repère fixe qui génèrent deux signaux  $S_x$  et  $S_y$  de phase identique à celle de l'excitation (les deux composantes du champ radiofréquence). Ce ne sont donc pas deux quantités scalaires qu'il faut ajouter mais deux quantités vectorielles. Ainsi, pour un paramètre d'asymétrie est très proche de zéro, nous pourrions observer deux raies proches l'une de l'autre mais déphasées de  $90^\circ$  (l'une en absorption et l'autre en dispersion).

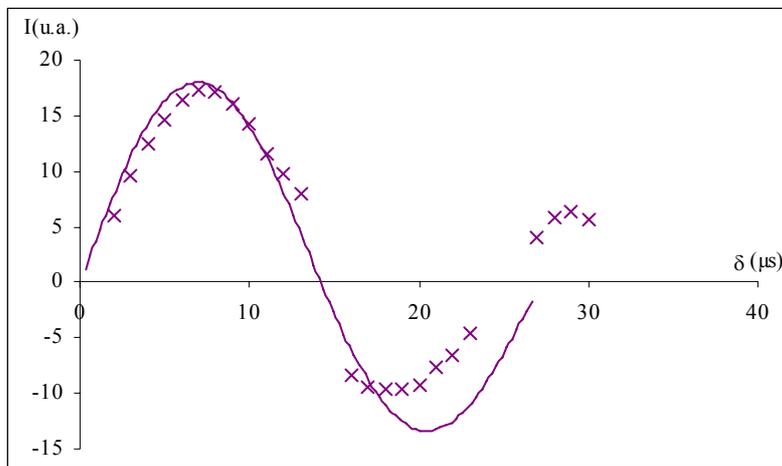
Pour arriver à l'expression (II.45) à partir des expressions (II.42) et (II.43), nous pouvons raisonner plus simplement en fixant  $\varphi$ , l'angle polaire de la figure 43, à zéro. Cela a un sens car lorsque le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale, il est toujours possible, pour chaque micro-cristallite, de placer l'axe  $x$  dans le plan défini par la direction du champ radiofréquence et l'axe de symétrie axiale ( $z$ ). Ainsi, l'angle  $\varphi$  devient égal à zéro et  $S_y$  est identiquement nul. Le signal observé se limite donc à  $S_x$ . Nous obtenons donc à partir (II.42) l'expression de l'intensité du signal pour  $\eta = 0$  (II.45). Ainsi, dans le cas où le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale ( $\eta = 0$ ), l'amortissement de la courbe de nutation conduit le premier maximum à  $119.5^\circ$  et le premier passage à zéro à  $257^\circ$  (valeurs très différentes de celles obtenues pour le cas général  $\eta \neq 0$ ).

## 1.2. Vérifications expérimentales

Toutes ces considérations théoriques ont été vérifiées expérimentalement en réalisant les courbes de nutation de l'hexaméthylènetétramine ( $\eta = 0$ ) et du nitrite de sodium ( $\eta = 0.37$ ) pour les trois transitions. Toutes ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions, à savoir : à température ambiante ( $22^\circ\text{C}$ ) avec la sonde décrite dans le troisième chapitre (Figure 59). Pour chaque courbe de nutation obtenue en RQN, nous avons calculé la courbe théorique correspondante grâce à un programme Matlab écrit par Benoît Cordier.

### 1.2.1. Courbes de nutation du HMT

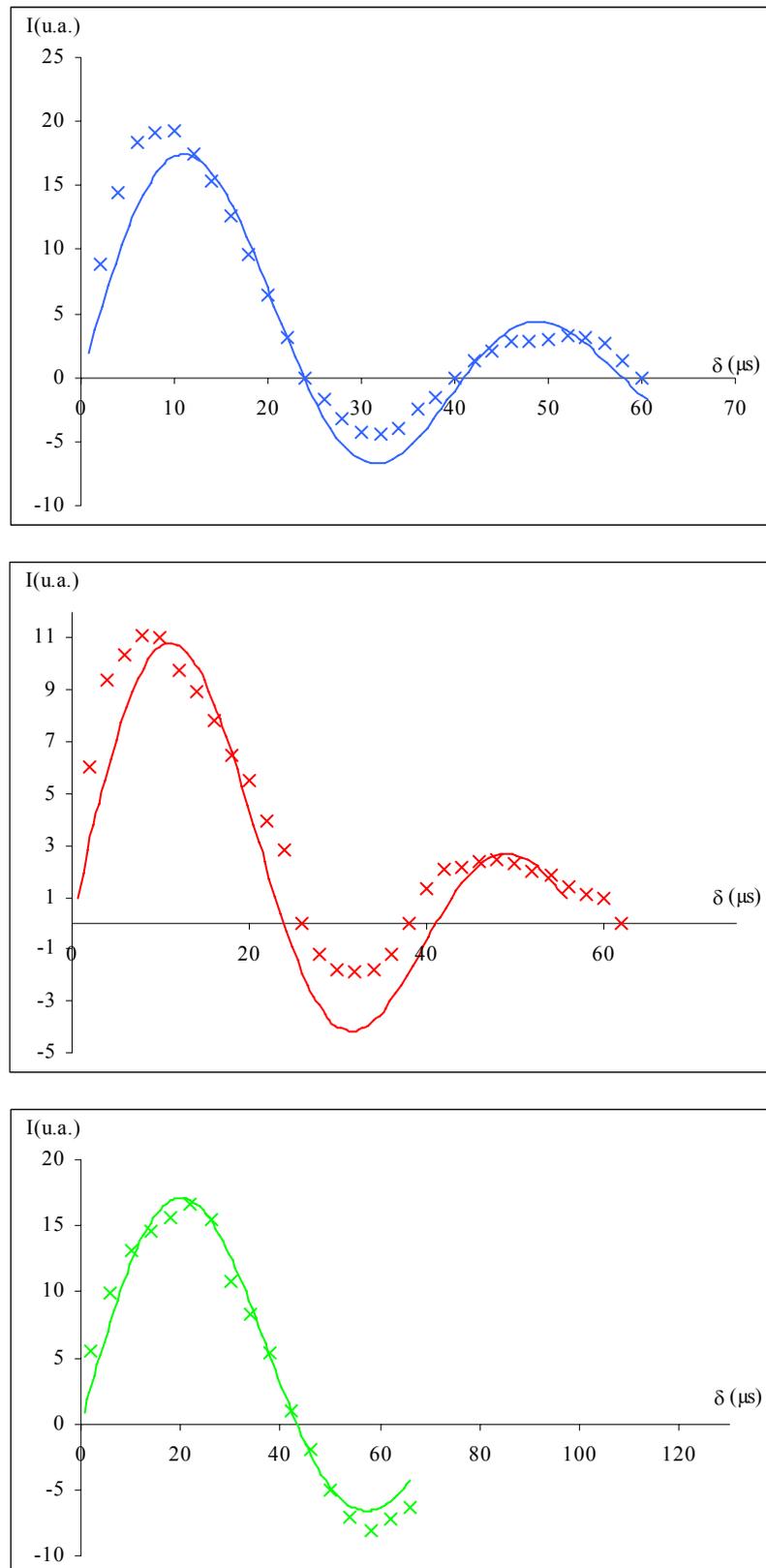
Les expériences sur le HMT ont été réalisées à 3.305MHz (à température ambiante) en accumulant 300 fois afin d'atteindre un rapport signal sur bruit permettant une mesure fiable de l'intensité (hauteur) du signal. En faisant varier la durée de l'impulsion en 1 et 30 $\mu$ s, nous avons obtenu la courbe de nutation ci-dessous (figure 77) qui, comme attendue, ressemble à une sinusoïde amortie. Les données expérimentales peuvent être ajustées avec les expressions théoriques développées précédemment. L'ajustement n'est pas parfait mais la position du premier maximum et du premier passage à zéro sont en excellent accord avec la théorie. Les différences observées entre les données théoriques et expérimentales sont vraisemblablement dues à l'inhomogénéité du champ radiofréquence.



**Figure 77 :** Comparaison de la courbe de nutation expérimentale avec la courbe théorique correspondant à  $\eta = 0$  (un échantillon de HMT à 3.305 MHz)

### 1.2.2. Courbes de nutation du nitrite de sodium

Rappelons que le nitrite de sodium possède trois fréquences de résonance (figure 69) [4]. Nous avons réalisé une courbe de nutation pour chacune des trois transitions. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions, excepté bien sûr, la fréquence de résonance et, pour des raisons de sensibilité, le nombre d'accumulations. Pour les transitions apparaissant à 4,64MHz et 3,6 MHz, 100 accumulations sont nécessaires, par contre à plus basse fréquence (1,041 MHz) il faut accumuler d'avantage (2000 passages). Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure 78. Là encore nous trouvons des courbes que l'on peut assimiler à des sinusoïdes amorties. Ces trois courbes expérimentales peuvent être ajustées à l'aide d'une même courbe théorique et même si l'ajustement n'est pas parfait, les tendances sont respectées. Les inhomogénéités du champ radiofréquence sont ici à nouveau incriminées.



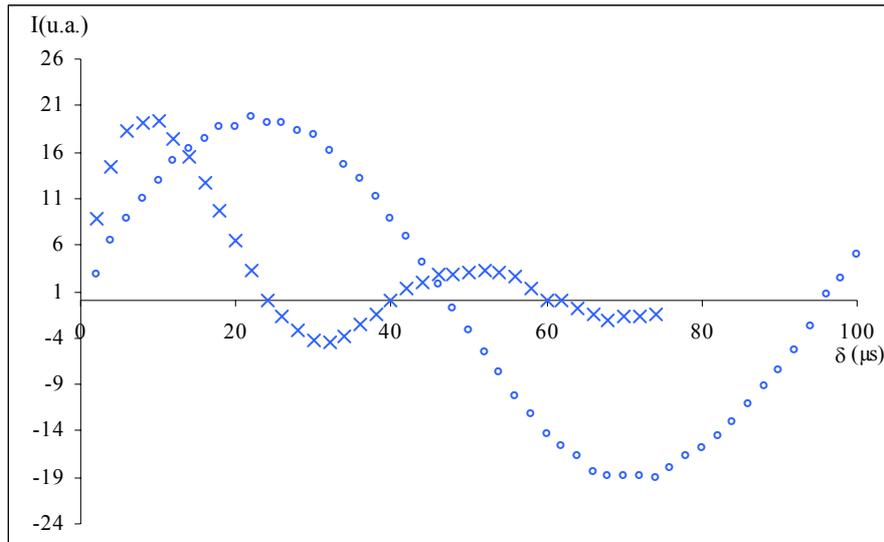
**Figure 78 :** Comparaison des courbes de nutation expérimentales avec la courbe théorique correspondant à  $\eta \neq 0$ . Echantillon de nitrite de sodium à 4.64 MHz (en bleu), 3.6 MHz (en rouge) et 1.04 MHz (en vert).

### 1.3. Comparaison des courbes de nutation RQN et RMN

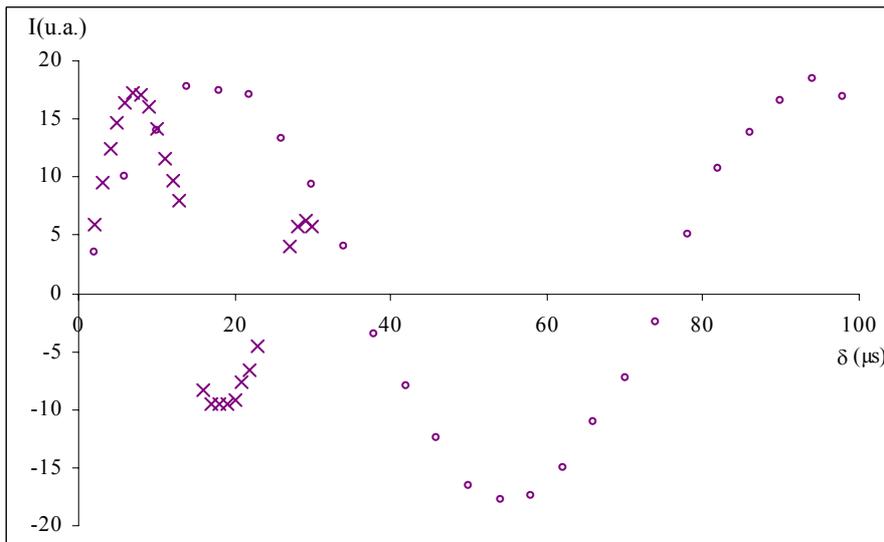
Ces expériences de RQN ont été couplées avec les expériences de RMN afin de pouvoir comparer la position du maximum et du passage à zéro des courbes de nutation. Nous savons déjà qu'en RMN, la courbe de nutation est une sinusoïde parfaite (aux effets de relaxation près, qui sont négligeables dans les expériences décrites ci-dessous) et que le signal maximum est obtenu pour une impulsion dite à  $\frac{\pi}{2}$  et qu'il s'annule pour une impulsion dite à  $\pi$ . Les angles de basculement en RMN correspondent à la rotation de l'aimantation nucléaire.

Pour réaliser ces expériences de RMN nous pouvons utiliser la même sonde que précédemment. Elle est positionnée via un bras de mesure dans un électro-aimant à champ variable (Figure 47). Les expériences de RMN sont réalisées avec un échantillon d'eau pour des raisons évidentes de sensibilité (détection du proton). La valeur du champ magnétique statique est ajustée de telle sorte que le proton résonne à la fréquence RQN considérée. Les conditions expérimentales ont été fixées telles que l'intensité du signal ne dépende que de l'angle de basculement donc, de la durée de l'impulsion. Autrement dit le champ radiofréquence effectif ( $\Omega_1 = \gamma B_1$ ) doit être constant entre les deux expériences ( $(\gamma_{^1H} B_1)_{RMN} = (\gamma_{^{14}N} B_1)_{RQN}$ ). Le rapport gyromagnétique de l'azote-14 est 13,5 fois moins important que celui du proton ( $1,93 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  contre  $26 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ), nous devons donc diminuer d'un facteur 13,5 l'amplitude du champ magnétique utilisé lors des expériences de RMN. Pour ce faire, nous diminuons d'un facteur 13,5 la tension pic-pic de sortie de l'amplificateur de puissance (100 V pic-pic en RQN contre 7.4 V en RMN).

Les figures 79 (expériences à 4.64MHz) et 80 (expériences à 3.305MHz) présentent deux exemples de comparaison entre les courbes de nutation obtenues en RQN et en RMN.



**Figure 79 :** Courbes de nutation obtenues à 4.64MHz en RQN avec du nitrite de sodium (croix) et en RMN avec un échantillon d'eau (cercles)

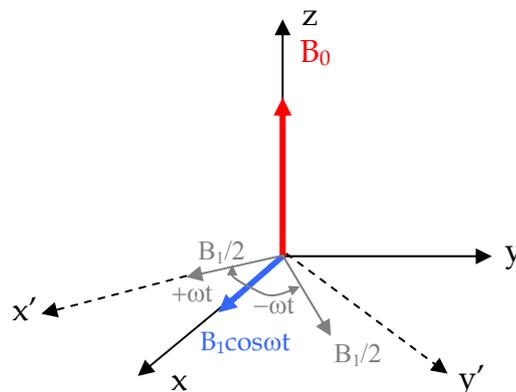


**Figure 80 :** Courbes de nutation obtenues à 3.305MHz en RQN avec du HMT (croix) et en RMN avec un échantillon d'eau (cercles)

Sur ces deux illustrations, les différences en ces deux types d'expériences apparaissent nettement avec d'une part une courbe parfaitement sinusoïdale en RMN et d'autre part une sorte de sinusoïde amortie en RQN. Comme attendues, les courbes obtenues en RMN sont parfaitement régulières ; par exemple pour l'expérience à 4.64MHz le premier maximum du signal est atteint pour une durée d'impulsion égale à 24 $\mu$ s puis un passage à zéro à 48 $\mu$ s, un minimum à 72 $\mu$ s et un deuxième passage à zéro à 96 $\mu$ s... Il existe aussi une régularité dans les intensités maximales et minimales du signal (19u.a ; -19u.a. ; 19u.a. ...).

Dans nos expériences, nous avons respecté la condition  $(\gamma_{1H} B_1)_{RMN} = (\gamma_{14N} B_1)_{RQN}$  et nous constatons qu'il existe un facteur d'environ 2 entre les maximums des courbes de nutation RMN et RQN (à 4.674MHz 11 $\mu$ s contre 24 $\mu$ s et à 3.3MHz 9 $\mu$ s contre 18 $\mu$ s). Rappelons qu'en RMN, du fait de l'existence d'une direction privilégiée z (celle du champ magnétique statique  $B_0$ ), on peut recourir au concept du repère tournant (Figure 81) pour traiter de l'effet d'une impulsion radiofréquence. Ce repère « tourne » autour de z avec une vitesse angulaire constante  $\omega$  (pulsation de champ radiofréquence). L'intérêt de ce repère provient de la décomposition du champ radiofréquence en deux composantes, chacune d'amplitude  $\frac{B_1}{2}$  et tournant aux vitesses angulaires  $+\omega$  et  $-\omega$ . Seule la composante tournant à la vitesse  $+\omega$  est active et est de plus stationnaire dans le repère tournant. Nous pouvons montrer qu'une impulsion radiofréquence revient à une rotation de l'aimantation nucléaire autour de cette composante, d'amplitude  $\frac{B_1}{2}$ .

Ce concept ne peut évidemment pas s'appliquer à la RQN pour laquelle il n'existe pas de direction privilégiée. Rappelons que dans l'Hamiltonien, c'est l'opérateur  $I_z^2$  qui intervient alors qu'en RMN il s'agit de l'opérateur  $I_z$ . En tout état de cause, la théorie développée dans le deuxième chapitre montre que l'amplitude de  $B_1$  dans son intégralité est active. Nous pouvons donc en déduire que  $(B_1)_{RQN} = 2(B_1)_{RMN}$  et que la RQN requiert approximativement une puissance deux fois plus forte qu'en RMN.



**Figure 81 :** Décomposition du vecteur  $B_1 \cos \omega t$  en deux composantes d'amplitude  $\frac{B_1}{2}$  tournant en sens opposés.

$x, y, z$  est le repère fixe –  $x', y', z$  est le repère tournant à la vitesse angulaire  $+\omega$ . L'une des composante de  $B_1$  y apparait stationnaire.

En conclusion, nous savons maintenant que pour obtenir une sensibilité optimale en RQN, il convient de travailler avec une durée d'impulsion adaptée. Cette valeur est obtenue en traçant l'intensité du signal en fonction de la durée de l'impulsion. En réalisant ces courbes de nutation et en les comparant à celles obtenues en RMN, nous avons constaté de nombreuses dissemblances entre ces deux types d'expériences. Tout d'abord dans l'allure des courbes, alors que la RMN conduit à des courbes de nutation parfaitement sinusoïdales, la RQN, quant à elle, conduit à des sortes de sinusoïdes amorties. Ainsi en RQN le maximum des courbes se produit à  $119.5^\circ$  pour  $\eta = 0$  et à  $101.5^\circ$  dans le cas général ( $\eta \neq 0$ ). Ensuite, cette durée d'impulsion, que l'on nomme généralement en RMN impulsion à  $\frac{\pi}{2}$ , va conduire au signal maximum pour les micro-cristallites présentant une orientation favorable vis-à-vis du champ radiofréquence  $B_1$  (Figure 42). En RQN, pour un échantillon de type poudre (où aucune orientation n'est privilégiée) nous devons prendre en compte nous devons prendre en compte l'orientation de toutes les micro-cristallites (intégration de poudre), ce qui conduit à un signal maximum pour un angle  $\alpha$  nécessairement supérieur à  $90^\circ$ . Nous parlerons alors de pseudo-impulsion  $\frac{\pi}{2}$ .

Les courbes de nutation nous renseignent sur la durée de la pseudo-impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  mais aussi sur la durée de l'impulsion du premier passage à zéro qui, par analogie avec ce qui vient d'être mentionné, sera appelé pseudo-impulsion à  $\pi$ . Ces deux durées d'impulsions sont indispensables pour réaliser proprement les mesures de temps de relaxation longitudinale et transversale. Nous avons pu voir qu'en RQN, comme les courbes de nutation ne sont pas des sinusoïdes parfaites, la durée de la pseudo-impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  n'est pas la moitié de la durée de la pseudo-impulsion à  $\pi$ . Il convient donc avant chaque mesure de temps de relaxation d'effectuer une courbe de nutation complète. En faisant des recherches dans la littérature sur ce sujet, il est possible de trouver des résultats très contradictoires, cette première étude théorique était donc indispensable [5-15].

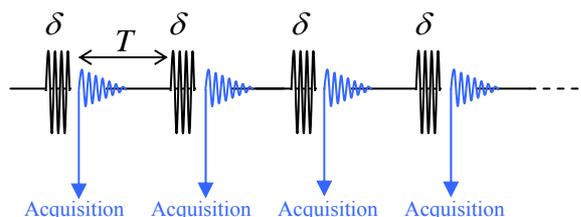
## **2. Conditions optimales d'accumulation en RQN (séquence à une impulsion)**

Nous savons qu'en RQN, pour des raisons de sensibilité, nous utilisons une procédure d'accumulation. Dans ce cas, les transitions sont induites par un train d'impulsions avec des durées identiques et l'acquisition du signal se fait après chaque impulsion (Figure 82). En RMN, si nous utilisons une impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  il faut attendre au moins cinq fois le temps de relaxation longitudinale entre deux impulsions consécutives pour que le système retrouve totalement son état d'équilibre [16]. Nous pouvons aussi avoir recours à la relation de Ernst (IV.1) [17] qui permet de déterminer la valeur optimale de l'angle de basculement  $\alpha$  pour une valeur donnée du temps de répétition  $T$  :

$$\cos \alpha_{opt} = \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Cette formule vérifie ce qui a été mentionné auparavant, ainsi si le temps de répétition  $T$  est cinq fois plus grand que le temps de relaxation  $T_1$ , la quantité  $e^{-\frac{T}{T_1}}$  est nulle à 1% près d'où un angle de basculement de  $90^\circ$ .

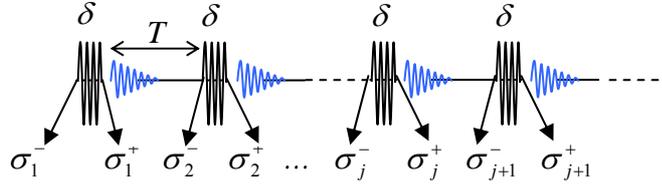
Qu'en est-il en RQN ? Comme il n'y a pas de direction privilégiée et qu'il faut procéder à une intégration de poudre, ces considérations ne peuvent être appliquées directement en RQN. C'est ce que nous avons démontré théoriquement dans un premier temps puis vérifié expérimentalement par la suite afin de déterminer qu'elles sont les conditions optimales d'accumulation en RQN pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit[18].



**Figure 82 :** Schéma de la procédure d'accumulation (train d'impulsions)

## 2.1. Approche théorique

Cette fois encore, nous allons traiter le problème à l'aide de la matrice densité (Figure 83).



**Figure 83** : Schéma d'un train d'impulsions et notations utilisées en vue de décrire l'évolution de la matrice densité

De manière générale, avant la première impulsion la matrice densité, notée  $\sigma_1^-$  est celle du système à l'équilibre qui, selon l'équation (II.39), pourra s'écrire :

$$\sigma_1^- = \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & q_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & q_{eq} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

Juste après la première impulsion, la matrice densité, notée ici  $\sigma_1^+$ , peut se calculer facilement à partir des matrices de rotation (II.37) et de la relation (II.36). Nous aboutissons alors à l'équation suivante :

$$\sigma_1^+ = \begin{pmatrix} q_{eq} \sin^2 \frac{\beta}{2} & -\frac{i}{2} \sin \beta q_{eq} \\ \frac{i}{2} \sin \beta q_{eq} & q_{eq} \cos^2 \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

avec  $\beta = (\gamma B_1 \delta) f(\theta, \varphi) = \alpha f(\theta, \varphi)$

Du fait de la relaxation transversale effective ( $T_2^*$ ), nous faisons l'hypothèse que toute cohérence disparaît avant chaque nouvelle impulsion. Ce qui revient à supposer qu'avant chaque impulsion la matrice densité est diagonale et que de manière générale, elle peut s'écrire :

$$\sigma_j^- = \begin{pmatrix} p_j & 0 \\ 0 & q_j \end{pmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

En appliquant la même démarche que précédemment pour trouver l'expression de  $\sigma_j^+$ , nous pouvons calculer la matrice densité obtenue juste après la  $j^{\text{ème}}$  impulsion :

$$\sigma_j^+ = \begin{pmatrix} p_j \cos^2 \frac{\beta}{2} + q_j \sin^2 \frac{\beta}{2} & \frac{i}{2} \sin \beta (p_j - q_j) \\ -\frac{i}{2} \sin \beta (p_j - q_j) & p_j \sin^2 \frac{\beta}{2} + q_j \cos^2 \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Nous avons vu que pour ces développements, il existait une analogie avec la RMN dans le cas du spin  $1/2$ . Nous nous proposons de poursuivre l'analogie en utilisant les équations de Bloch [16] pour décrire le retour à l'équilibre de notre système durant la période d'évolution  $T$  et pouvoir prédire l'amplitude du signal RQN (différence de population des deux niveaux d'énergie) au temps  $T$ . Dans notre cas, nous nous focalisons sur la relaxation longitudinale autrement dit sur le temps de relaxation  $T_1$ . En RMN, l'équation de Bloch qui régit ce phénomène est la suivante :

$$M_z(T) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \quad (\text{IV.6})$$

avec  $M_z(0)$  et  $M_z(T)$  les composantes de l'aimantation selon l'axe  $z$  respectivement aux temps 0 et  $T$ , et  $M_0$  l'aimantation nucléaire à l'équilibre. En RQN,  $M_0$  correspond à la population d'équilibre soit  $q_{eq}$ ,  $M_z$  représente la trace du produit de la matrice densité par la matrice  $I_z$  ( $M_z = \text{Tr}(\sigma I_z)$ ). Le temps 0 est défini de manière générale, juste après la  $j^{\text{ème}}$  impulsion. Avec ces notations et en se référant à la matrice densité (IV.5),  $M_z(0)$  correspond alors à :

$$M_z(0) \rightarrow \text{Tr}(\sigma_j^+ I_z) = P_j \cos \beta$$

avec  $P_j = p_j - q_j$ . La matrice  $I_z$  est ici de la forme  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ . Le temps  $T$  correspond au moment situé juste avant l'impulsion suivante soit la  $(j+1)^{\text{ème}}$  impulsion, donc  $M_z(T)$  sera de la forme :

$$M_z(T) \rightarrow \text{Tr}(\sigma_{j+1}^- I_z) = p_{j+1} - q_{j+1} = P_{j+1}$$

Par analogie avec l'équation de Bloch, nous aurons donc en RQN l'équation suivante :

$$P_{j+1} = q_{eq} + (P_j \cos \beta - q_{eq}) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \quad (IV.7)$$

L'équation (IV.7) est une équation de récurrence qui, après application, de formules de progressions géométriques [18], conduit à :

$$P_j = q_{eq} \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)\right) \frac{1 - \exp\left(-j \frac{T}{T_1}\right) \cos^j \beta}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos \beta} + q_{eq} \exp\left(-j \frac{T}{T_1}\right) \cos^j \beta \quad (IV.8)$$

Nous pouvons remarquer que lorsque  $j$  augmente, la quantité  $\exp\left(-j \frac{T}{T_1}\right) \cos^j \beta$  tend rapidement vers 0 d'où l'apparition, pour les micro-cristallites considérées, d'un état stationnaire (IV.9) indépendant de  $j$ , ce qui est conforme à la théorie de Ernst [17] :

$$P_{sta} = q_{eq} \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos \beta} \quad (IV.9)$$

Il nous est donc maintenant possible de calculer l'amplitude signal (état stationnaire) en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$ . Comme pour obtenir les expressions (II.42), (II.43), (II.44) et (II.45) du signal RQN à la fin du chapitre 2, il faut effectuer une moyenne de poudre afin de prendre en compte toutes les orientations des micro-cristallites contenues dans l'échantillon. Les quatre équations trouvées sont les suivantes, avec  $\alpha = \gamma \mathcal{B}_1 \delta$  :

- Pour le cas où  $\eta = 0$

$$S_{\omega_0}^{sta}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \left( 1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right) \int_0^\pi \frac{\sin(\alpha \sin \theta) \sin \theta}{1 - \cos(\alpha \sin \theta) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)} \sin \theta d\theta \quad (\text{IV.10})$$

- Pour le cas où  $\eta \neq 0$

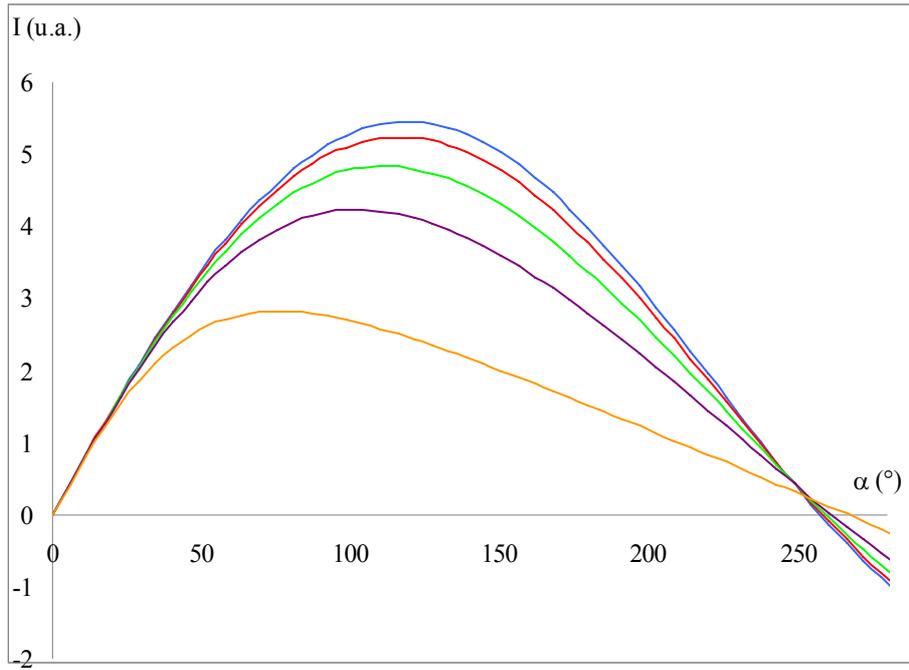
$$S_{\omega_x}^{sta}(\alpha) = \frac{1}{4\pi} \left( 1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\sin(\alpha \sin \theta \cos \varphi) \sin \theta \cos \varphi}{1 - \cos(\alpha \sin \theta \cos \varphi) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV.11})$$

$$S_{\omega_y}^{sta}(\alpha) = \frac{1}{4\pi} \left( 1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\sin(\alpha \sin \theta \sin \varphi) \sin \theta \sin \varphi}{1 - \cos(\alpha \sin \theta \sin \varphi) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV.12})$$

$$S_{\omega_z}^{sta}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \left( 1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right) \int_0^\pi \frac{\sin(\alpha \cos \theta) \cos \theta}{1 - \cos(\alpha \cos \theta) \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)} \sin \theta d\theta \quad (\text{IV.13})$$

Ces trois expressions doivent conduire au même résultat puisque les axes x,y,z sont indifférenciés. Les intégrales (IV.10) à (IV.13) doivent être calculées numériquement.

A l'image de ce qui a été présenté précédemment pour les courbes théoriques de nutation, nous avons simulé des courbes de nutation pour différentes valeurs du rapport  $\frac{T}{T_1}$ , un exemple est présenté avec la figure 84 pour le cas où le paramètre d'asymétrie n'est pas nul.



**Figure 84 :** Courbes théoriques de nutation de l'état stationnaire pour le cas où  $\eta \neq 0$  pour différents  $\frac{T}{T_1}$  :  
 5 (en bleu), 3 (en rouge), 2 (en vert), 1 (en violet) et 0.5 (en orange)

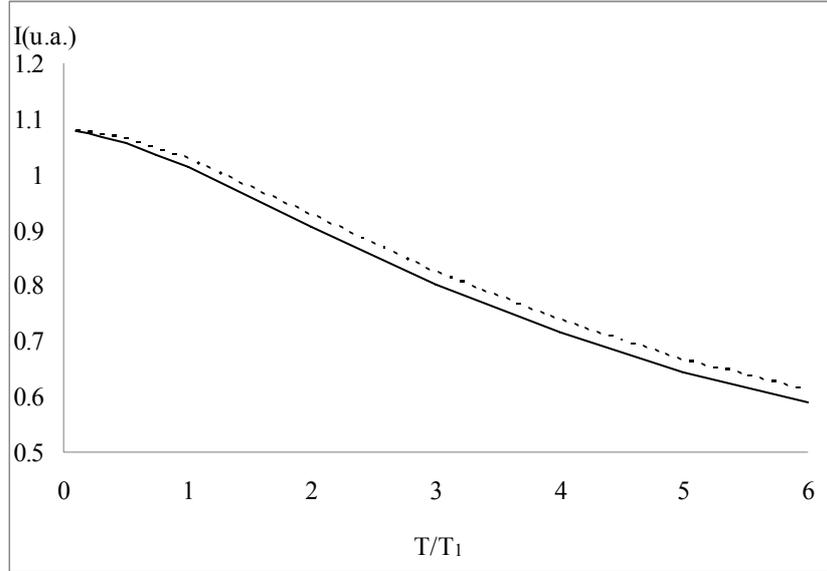
Sans surprise, les équations (IV.11), (IV.12) et (IV.13) conduisent aux mêmes résultats et les mêmes tendances sont observées pour le cas où le paramètre d'asymétrie est nul. La position du maximum décroît avec le rapport  $\frac{T}{T_1}$  alors que le passage à zéro se produit toujours aux alentours de la même valeur de l'angle  $\alpha$ . Ceci n'est pas surprenant puisque c'est ce qui est aussi observé en RMN. En effet, dans ce cas, l'expression de l'amplitude du signal recueilli après chaque impulsion est de la forme :

$$S_{RMN} = M_0 \sin \alpha \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \cos \alpha \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)} \quad (IV.14)$$

Pour que l'amplitude du signal s'annule, il faut que  $\sin \alpha$  soit égal à zéro c'est-à-dire que l'angle de basculement soit égal à  $180^\circ$  donc indépendant du rapport  $\frac{T}{T_1}$ . Cette propriété se retrouve aussi, *mutatis mutandis*, dans les courbes de nutation en RQN avec une légère variation autour de la

valeur de la pseudo-impulsion à  $\pi$  (il n'existe pas en RQN d'expression analytique comme (IV.14), voir les expressions (IV.10) à (IV.13) ).

Sachant cela, nous pouvons nous demander quelle est alors la valeur optimale du rapport  $\frac{T}{T_1}$  pour une durée d'expérience donnée. Nous savons que le rapport signal sur bruit lors d'une procédure d'accumulation est proportionnel à  $\sqrt{n}$  avec  $n$  le nombre d'accumulations. Dans notre cas si nous raisonnons en temps de répétition, le rapport signal sur bruit est alors proportionnel à  $\sqrt{\frac{T_1}{T}}$ . Donc pour connaître la valeur optimale du rapport  $\frac{T}{T_1}$ , il suffit de multiplier les équations (IV.10), (IV.11), (IV.12) et (IV.13) par  $\sqrt{\frac{T_1}{T}}$ . Pour ces simulations, nous avons choisi les angles  $\alpha$  correspondant au maximum des courbes de nutation pour chaque rapport  $\frac{T}{T_1}$ . Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans la Figure 85. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre (par analogie avec la RMN), en RQN, il n'existe pas réellement de valeur optimale. En effet, l'intensité du signal augmente lorsque le rapport  $\frac{T}{T_1}$  diminue. Quelque soit la valeur du paramètre d'asymétrie, il est recommandé de choisir le rapport  $\frac{T}{T_1}$  le plus petit possible c'est-à-dire un temps de répétition  $T$  le plus court tout en restant compatible avec la durée d'acquisition. Ceci provient du fait que la plupart des micro-cristallites sont soumises à une impulsion  $\beta$  très inférieure à  $\frac{\pi}{2}$ , et s'éloignent donc peu de leur configuration d'équilibre, qu'ils retrouvent donc facilement quelle que soit la valeur du rapport  $\frac{T}{T_1}$ .



**Figure 85 :** Intensité maximale du signal obtenu pour un temps de mesure donné, en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$   
 le tracé plein pour le cas  $\eta = 0$  et le tracé en pointillé pour le cas  $\eta \neq 0$

Il nous reste maintenant à déterminer le nombre d'accumulations ( $n$ ), en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$ , nécessaire au système pour qu'il atteigne un état stationnaire. Pour ce faire, à partir de l'équation (IV.8), l'expression de l'amplitude du signal après  $n$  accumulations, dans le cas où  $\eta = 0$ , va devenir :

$$S_{\alpha_0}^n(\alpha) \propto \int_0^\pi \left[ 1 + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left( 1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \right) \frac{1 - \exp\left(-j\frac{T}{T_1}\right) \cos^j(\alpha \sin \theta)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta)} + \exp\left(-j\frac{T}{T_1}\right) \cos^j(\alpha \sin \theta) \right) \right] \sin(\alpha \sin \theta) \sin \theta \sin \theta d\theta \quad (\text{IV.15})$$

En utilisant les formules de suites géométriques, nous pouvons aussi écrire :

$$\begin{aligned}
 S_{\omega_0}^n(\alpha) &\propto \int_0^\pi \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta)} \sin(\alpha \sin \theta) \sin \theta \sin \theta d\theta + \\
 &\int_0^\pi \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta)} \left( n - \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta)} \right) \sin(\alpha \sin \theta) \sin \theta \sin \theta d\theta
 \end{aligned}
 \tag{IV.16}$$

En transposant ces développements au cas  $\eta \neq 0$ , les trois expressions de l'amplitude du signal sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 S_{\omega_x}^n(\alpha) &\propto \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta \cos \varphi)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \cos \varphi)} \sin(\alpha \sin \theta \cos \varphi) \sin \theta \cos \varphi \sin \theta d\theta d\varphi + \\
 &\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \cos \varphi)} \left( n - \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta \cos \varphi)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \cos \varphi)} \right) \sin(\alpha \sin \theta \cos \varphi) \sin \theta \cos \varphi \sin \theta d\theta d\varphi
 \end{aligned}
 \tag{IV.17}$$

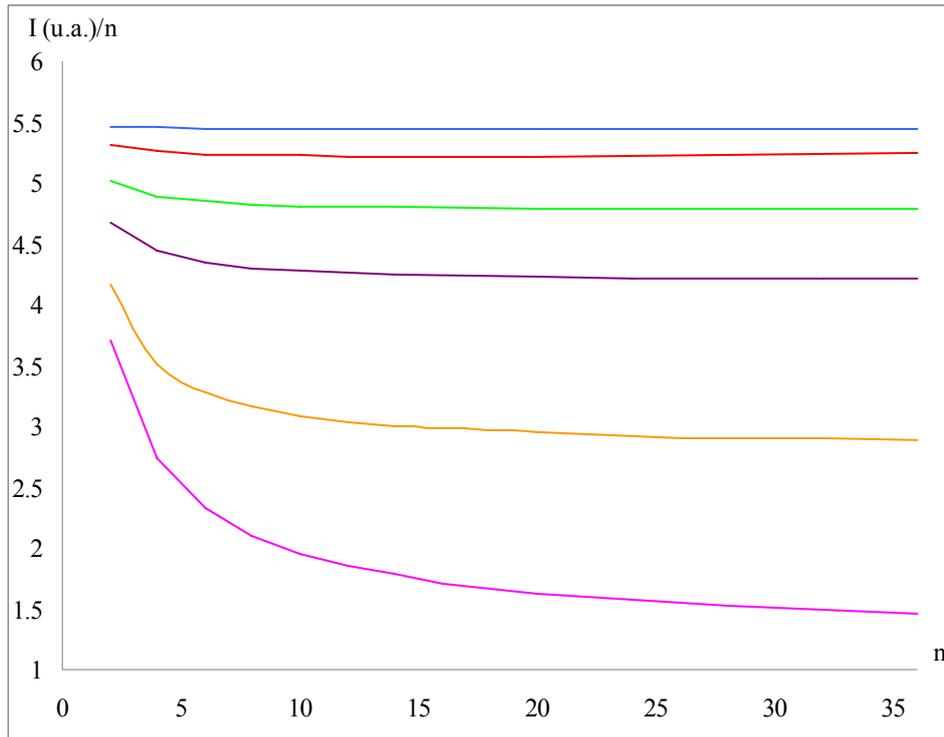
$$\begin{aligned}
 S_{\omega_y}^n(\alpha) &\propto \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta \sin \varphi)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \sin \varphi)} \sin(\alpha \sin \theta \sin \varphi) \sin \theta \sin \varphi \sin \theta d\theta d\varphi + \\
 &\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \sin \varphi)} \left( n - \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \sin \theta \sin \varphi)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \sin \theta \sin \varphi)} \right) \sin(\alpha \sin \theta \sin \varphi) \sin \theta \sin \varphi \sin \theta d\theta d\varphi
 \end{aligned}
 \tag{IV.18}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\omega_z}^n(\alpha) \propto & \int_0^\pi \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \cos \theta)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \cos \theta)} \sin(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta + \\
 & \int_0^\pi \frac{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \cos \theta)} \left( n - \frac{1 - \exp\left(-n \frac{T}{T_1}\right) \cos^n(\alpha \cos \theta)}{1 - \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \cos(\alpha \cos \theta)} \right) \sin(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta
 \end{aligned}
 \tag{IV.19}$$

La figure 86 montre les résultats obtenus pour le cas où  $\eta \neq 0$  (là encore les équations (IV.17), (IV.18), et (IV.19) conduisent aux mêmes résultats et les mêmes tendances sont observées pour le cas  $\eta = 0$ ). Nous avons tracé en ordonnée l'amplitude du signal calculée divisée par  $n$  (nombre d'accumulations) pour montrer la contribution de chaque nouvelle accumulation. Nous constatons que, plus le rapport  $\frac{T}{T_1}$  diminue, plus le nombre d'accumulations pour atteindre l'état stationnaire

augmente. Ainsi, théoriquement, l'état stationnaire est obtenue après 10 accumulations si  $\frac{T}{T_1} = 3$

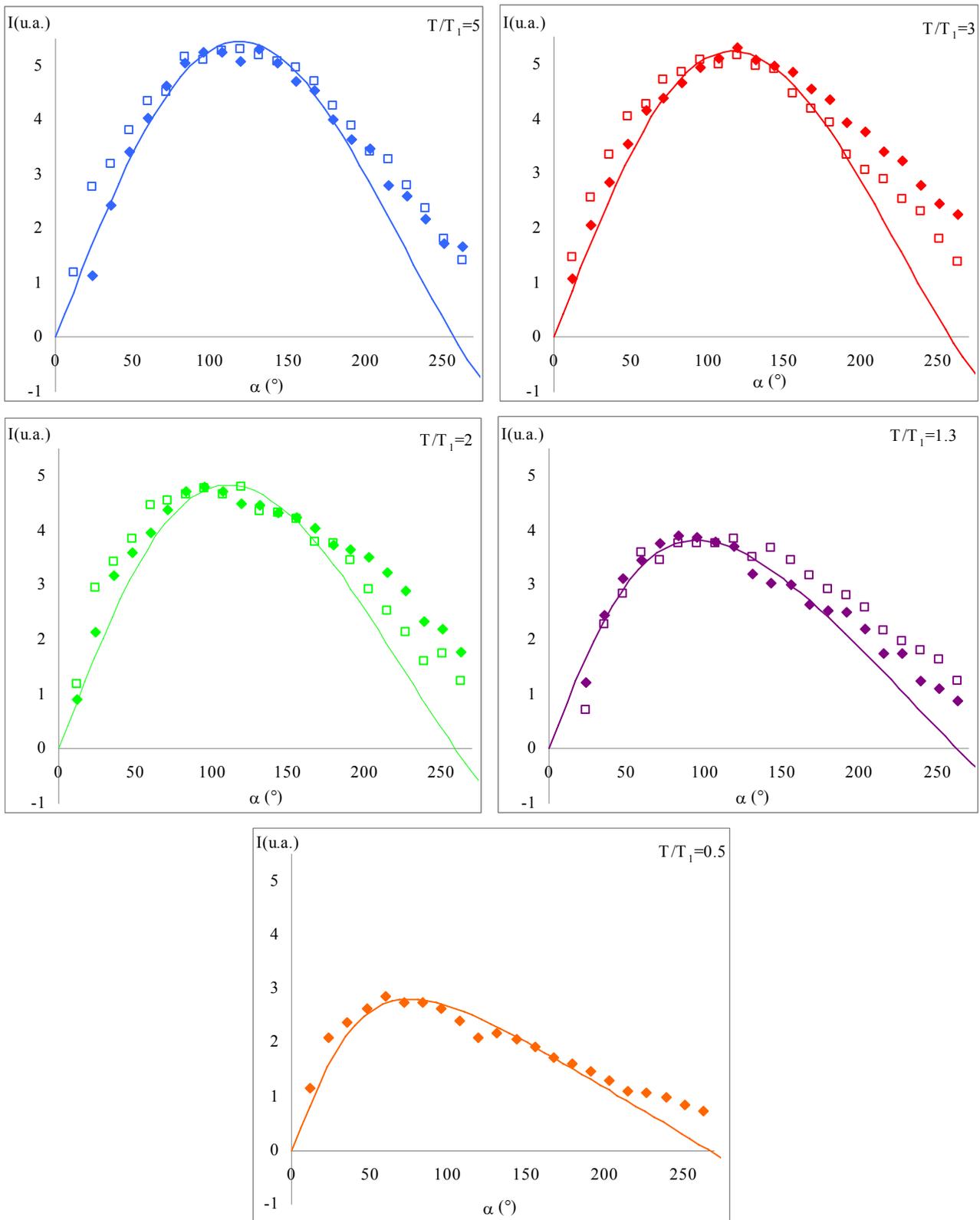
mais il faut deux fois plus d'accumulations si  $\frac{T}{T_1} = 1.3$ .



**Figure 86 :** Amplitude du signal calculé après  $n$  accumulations pour différents rapports  $\frac{T}{T_1}$  (cas  $\eta \neq 0$ )  
 5 (en bleu), 3 (en rouge), 2 (en vert), 1.3 (en violet), 0.3 (en orange) et 0.1 (en rose)

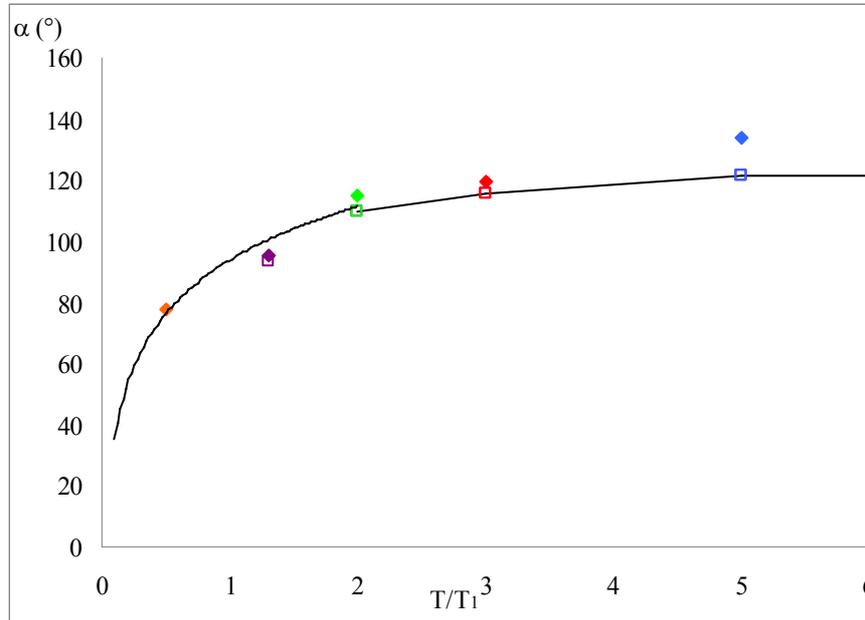
## 2.2. Vérifications expérimentales

Des vérifications expérimentales ont été menées sur le HMT et le nitrite de sodium (pour des raisons de sensibilité la transition à la fréquence la plus basse, n'a pas été étudiée). Dans un premier temps, nous avons voulu confirmer les modifications des courbes de nutation de RQN qu'engendraient une diminution du temps de répétition  $T$  (inférieur à  $5T_1$ ). Nous présentons sur la figure 87 la superposition des courbes de nutation théoriques calculées pour  $\eta = 0$  et expérimentales obtenues pour le nitrite de sodium à 4.64MHz et 3.6MHz. Les temps de relaxation  $T_1$  du nitrite de sodium à 4.64MHz et 3.6MHz sont respectivement 70ms et 200ms [19]. Nous constatons que pour des angles  $\alpha$  ( $\alpha = \gamma B_1 \delta$ , avec  $\delta$  la durée de l'impulsion) inférieurs à  $170^\circ$ , il existe une bonne concordance entre les expériences et les simulations et en particulier pour la position du maximum.



**Figure 87** : Superpositions des courbes de nutation théoriques calculées pour  $\eta = 0$  et expérimentales obtenues dans le cas du nitrite de sodium à 4.64MHz (losanges pleins) et à 3.6MHz (carrés vides)

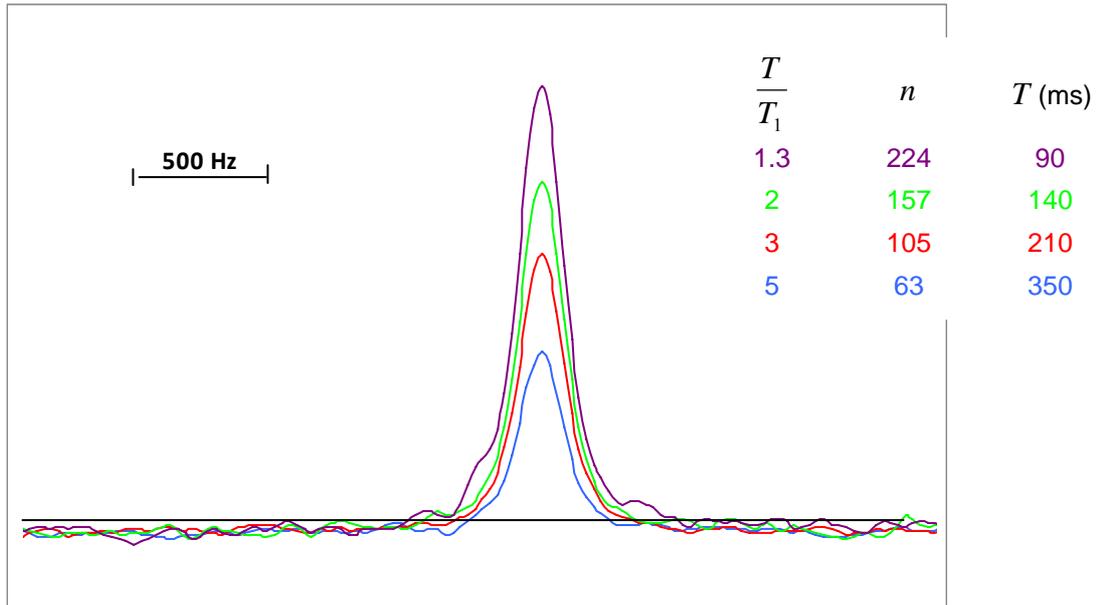
Ce qui est confirmé en traçant l'angle  $\alpha$  correspondant au premier maximum en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$  (Figure 88). Cette figure montre aussi que la position du maximum diminue avec le rapport  $\frac{T}{T_1}$ .



**Figure 88 :** Comparaison des données expérimentales et théoriques de l'angle  $\alpha$  correspondant au premier maximum de la courbe de nutation en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$  pour le nitrite de sodium à 4.64MHz (losanges pleins) et à 3.6MHz (carrés vides)

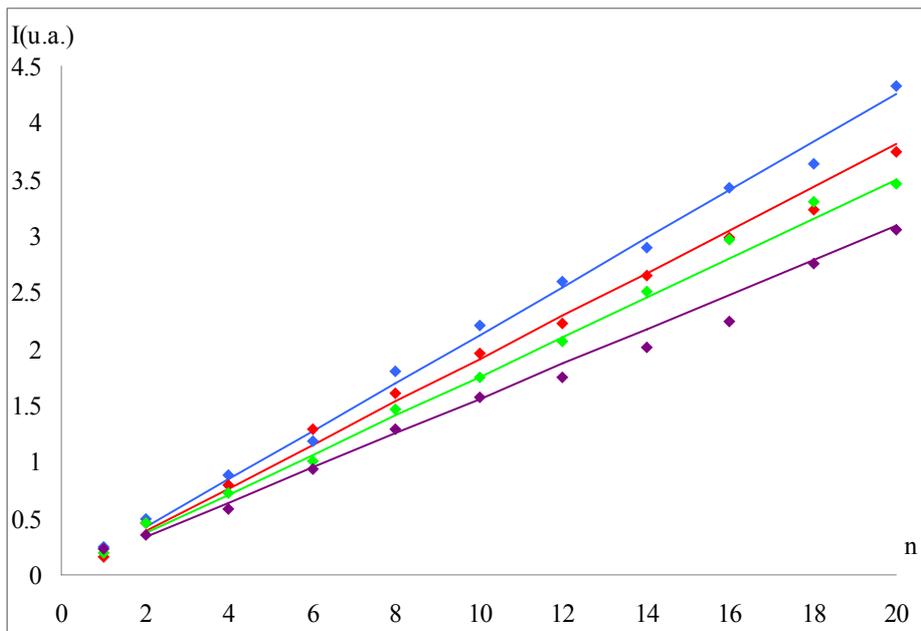
Les écarts (Figure 87) qui apparaissent ensuite pour des impulsions longues est vraisemblablement due à des problèmes d'inhomogénéité du champ radiofréquence.

D'après les simulations et contrairement à la RMN, pour un temps de mesure donné, plus le temps de répétition est court et meilleure doit être l'intensité du signal. Nous avons vérifié expérimentalement ces considérations en se fixant un temps d'expérience de 22s. Plusieurs spectres du nitrite de sodium à 4.64MHz ont été réalisés avec différents temps de répétition et pour garder un temps de manipulation identique nous faisons varier le nombre d'accumulations. La figure 89 confirme ce qui avait été prédit théoriquement.



**Figure 89** : Spectres du nitrite de sodium à 4.64MHz obtenue après 22s d'accumulation pour différents rapports  $\frac{T}{T_1}$

Finalement nous avons vérifié expérimentalement, comme le montre la figure 90, le nombre d'accumulations nécessaires pour que le système atteigne un état d'équilibre en fonction de la valeur du rapport  $\frac{T}{T_1}$ . Là encore, il y a une bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux.



**Figure 90** : Amplitude du signal du nitrite de sodium à 4.64MHz obtenue après  $n$  accumulations en fonction du rapport  $\frac{T}{T_1}$  : 5 (en bleu), 3 (en rouge), 2 (en vert), 1.3 (en violet)

Ces données n'ont pas une grande importance si nous devons réaliser des expériences avec un grand nombre d'accumulations. Par contre, si pour une raison quelconque, il est nécessaire d'additionner exactement le même signal à chaque accumulation, il faut alors ajouter en début de séquence, un nombre de scans appelés couramment « dummy scans » pour que le système atteigne un état stationnaire avant de pouvoir accumuler des signaux de caractéristiques identiques.

Pour résumer, nous connaissons maintenant trois solutions pour augmenter la sensibilité en RQN. Ainsi, pour obtenir un spectre avec le meilleur rapport signal sur bruit à partir d'une simple séquence à une impulsion, nous devons utiliser :

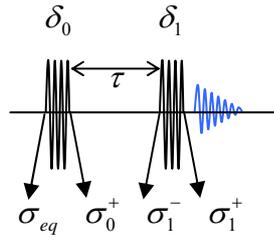
- une durée d'impulsion conduisant au signal d'intensité maximale
- une procédure d'accumulation où le rapport signal sur bruit est amélioré d'un facteur  $\sqrt{n}$  avec  $n$  le nombre d'accumulations
- un temps de répétition le plus court possible

Les mesures de RQN ne se limitent pas à des séquences à une impulsion et nous allons maintenant analyser les séquences à deux impulsions.

### **3. Etude des séquences à deux impulsions**

#### **3.1. Développements théoriques associés à une séquence à deux impulsions**

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'étude théorique des séquences à deux impulsions. En effet, bien que plusieurs approches théoriques aient déjà été consacrées aux en RQN, aucune d'entre elles ne prenait en compte l'orientation de chaque micro-cristallite [14-20]. De manière générale, nous considérons une séquence à deux impulsions radiofréquence respectivement de durées  $\delta_0$  et  $\delta_1$ , et séparées par un temps d'évolution  $\tau$  (Figure 91). Nous connaissons déjà l'expression de la matrice densité juste avant la première impulsion  $\sigma_{eq}$ , qui correspond à la matrice densité à l'équilibre (II.40). Nous avons aussi déjà établi l'expression de la matrice densité juste après la première impulsion, que nous noterons ici  $\sigma_0^+$  (II.41).



**Figure 91** : Schéma général d'une séquence à deux impulsions avec les notations utilisées pour suivre l'évolution de la matrice densité

Pour établir l'expression de la matrice densité  $\sigma_1^-$ , juste avant la deuxième impulsion, nous devons introduire les phénomènes de relaxation qui ont lieu pendant le temps d'évolution  $\tau$  [21]. Nous allons, comme précédemment, procéder par analogie avec la RMN, en utilisant les équations de Bloch [16].

La relaxation longitudinale fait intervenir le temps de relaxation noté  $T_1$  et concerne les éléments diagonaux (populations) de la matrice densité. Elle tend à restaurer les populations vers leur valeur d'équilibre. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, l'équation de Bloch en RMN nous donne :

$$M_z(\tau) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad (\text{IV.20})$$

Avec les notations utilisées précédemment (Chapitre IV, 2.1.), cette expression devient en RQN :

$$p(\tau) - q(\tau) = q_{eq} + ((p(0) - q(0)) - q_{eq}) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad (\text{IV.21})$$

avec pour rappel la lettre  $p$  pour l'élément (1,1) de la matrice densité et  $q$  pour l'élément (2,2).

Par identification, nous trouvons que :

$$p(\tau) = p(0) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)$$

$$-q(\tau) = -q_{eq} + (q(0) - q_{eq}) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)$$

Par conséquent, pour introduire la relaxation longitudinale, nous multiplions simplement l'élément (1,1) de la matrice  $\sigma_0^+$  par  $e^{\frac{-\tau}{T_1}}$  et l'élément (2,2) devient  $1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)$  (en effet d'après la matrice  $\sigma_0^+$ ,  $q(0) = \cos^2 \frac{\beta_0}{2}$ ).

La relaxation transversale fait intervenir le temps de relaxation  $T_2$  et concerne uniquement les éléments hors diagonaux de la matrice densité, c'est-à-dire les cohérences. L'équation de Bloch, en RMN donne :

$$M_{x,y}(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \quad (\text{IV.22})$$

En RQN, pour tenir compte de cette relaxation, nous multiplions les deux éléments hors diagonaux de la matrice  $\sigma_0^+$  par le facteur  $e^{\frac{-\tau}{T_2}}$ .

Pour finir, il ne faut pas oublier le temps de relaxation transversale effectif,  $T_2^*$ , responsable de l'élargissement des raies. En RQN, nous ne pouvons évidemment pas attribuer cet élargissement à l'inhomogénéité du champ magnétique statique, mais plutôt aux variations de température qui affectent directement l'interaction quadripolaire. Pour rendre compte de ce temps de relaxation,

nous avons choisi de multiplier l'élément (1,2) par  $e^{i\omega^*\tau}$  et l'élément (2,1) par  $e^{-i\omega^*\tau}$  où  $\frac{\omega^*}{2\pi}$  varie

approximativement entre 0 et  $\left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_2}\right)$  et  $\frac{1}{\pi T_2^*}$  représente la largeur à mi-hauteur de la raie en

question.  $\omega^*$  peut être considérée comme une différence de fréquence (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) entre une résonance supplémentaire et la fréquence de résonance principale  $\omega_0$ . Il faudra bien sûr, à la fin envisager une distribution de  $\omega^*$ .

Avec toutes ces considérations, nous pouvons écrire l'expression de la matrice densité  $\sigma_1^-$ , juste avant la seconde impulsion :

$$\sigma_1^- = \Delta \begin{pmatrix} \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} & \left(\frac{i}{2}\right) \sin \beta_0 e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \\ -\left(\frac{i}{2}\right) \sin \beta_0 e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} & 1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.23})$$

L'expression de la matrice densité  $\sigma_1^+$  juste après la seconde impulsion, s'obtient facilement à partir de la matrice  $\sigma_1^-$  et en faisant intervenir les matrices de rotations (II.37) et (II.39). Afin de différencier les paramètres des deux impulsions radiofréquence, les angles de basculement seront notés  $\beta_0$  avec  $\beta_0 = \gamma \mathcal{B}_1 \delta_0 f(\theta, \varphi)$  pour la première impulsion et  $\beta_1$  avec  $\beta_1 = \gamma \mathcal{B}_1 \delta_1 f(\theta, \varphi)$  pour la deuxième. Nous avons alors deux cas possibles en fonction de la phase de la deuxième impulsion. Nous avons considéré jusqu'à présent que la première impulsion avait une phase de  $0^\circ$  et la seconde impulsion peut avoir la même phase ou une phase de  $90^\circ$ . Les matrices densité correspondant à ces deux possibilités s'écrivent :

- si les deux impulsions ont la même phase alors  $\sigma_1^+(0^\circ) = R_{0^\circ}^\dagger(\beta) \sigma_1^- R_{0^\circ}(\beta)$

$$\sigma_1^+(0^\circ) = \Delta \begin{pmatrix} \sin^2 \frac{\beta_0}{2} \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} & -\frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} \\ + \left(1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right) \sin^2 \frac{\beta_1}{2} & + \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \\ + \frac{1}{2} \sin \beta_0 \sin \beta_1 \cos \omega^* \tau e^{\frac{-\tau}{T_2}} & + i \sin \beta_1 \left(\frac{1}{2} - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right) \\ \hline \frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} & \sin^2 \frac{\beta_0}{2} \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \\ - \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} & + \left(1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right) \cos^2 \frac{\beta_1}{2} \\ - i \sin \beta_1 \left(\frac{1}{2} - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right) & - \frac{1}{2} \sin \beta_0 \sin \beta_1 \cos \omega^* \tau e^{\frac{-\tau}{T_2}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.24})$$

- si les deux impulsions n'ont pas la même phase (respectivement  $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) alors  $\sigma_1^+(90^\circ) = R_{90^\circ}^\dagger(\beta) \sigma_1^- R_{90^\circ}(\beta)$

$$\sigma_1^+(90^\circ) = \Delta \left( \begin{array}{c|c} \begin{array}{l} \sin^2 \frac{\beta_0}{2} \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \\ + \left( 1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \\ + \frac{1}{2} \sin \beta_0 \sin \beta_1 \sin \omega^* \tau e^{\frac{-\tau}{T_2}} \end{array} & \begin{array}{l} \frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} \\ + \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \\ - \sin \beta_1 \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} -\frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \\ -\frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} \\ - \sin \beta_1 \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \end{array} & \begin{array}{l} \sin^2 \frac{\beta_0}{2} \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \\ + \left( 1 - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \cos^2 \frac{\beta_1}{2} \\ - \frac{1}{2} \sin \beta_0 \sin \beta_1 \sin \omega^* \tau e^{\frac{-\tau}{T_2}} \end{array} \end{array} \right) \quad (\text{IV.25})$$

Bien entendu, pour une phase de  $180^\circ$ , il suffit de transformer  $\beta_1$  en  $-\beta_1$  dans l'expression (IV.24) et faire de même dans l'équation (IV.25) pour  $270^\circ$ .

### 3.2. Comment mesurer les temps de relaxation en RQN ?

Tous ces développements théoriques sont valables pour n'importe quelle séquence à deux impulsions. Nous allons maintenant considérer deux cas particuliers de séquences qui sont utilisées pour mesurer les temps de relaxation. Nous avons étudié une séquence dite d'inversion-récupération pour mesurer le temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ) et une séquence d'écho de Hahn pour mesurer le temps de relaxation transversale ( $T_2$ ). En RMN, ces deux séquences sont utilisées de façon courante pour la mesure des temps de relaxation mais nous allons voir que nous ne pouvons pas transposer directement ces techniques en RQN.

#### *3.2.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale*

Des séquences plus ou moins compliquées ont déjà été utilisées pour mesurer le temps de relaxation longitudinale en RQN [22-25], nous avons choisi une séquence du type inversion-récupération. Elle a déjà été décrite dans le troisième chapitre (figure 57) et nous savons maintenant qu'il s'agit en fait d'une pseudo inversion-récupération. La première impulsion correspond à une

pseudo-impulsion à  $\pi$ , elle est suivie après un temps d'évolution  $\tau$  par une impulsion de lecture qui est une pseudo-impulsion à  $\frac{\pi}{2}$ .

Le signal qui est mesuré correspond aux éléments hors diagonaux de la matrice densité où l'un est le conjugué complexe de l'autre. Il nous reste donc à multiplier l'élément (1,2) par  $e^{i\omega_0 t}$  et l'élément (2,1) par  $e^{-i\omega_0 t}$ , avec  $\omega_0$  la fréquence de résonance ( $\text{rad.s}^{-1}$ ). Dans ces éléments, seuls ceux qui

dépendent du temps de relaxation  $T_1$  nous intéressent à savoir  $\sin \beta_1 \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \frac{\beta_0}{2} e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right)$  dans les matrices (IV.24) et (IV.25). Si nous voulons mesurer proprement ce temps de relaxation, nous devons éliminer les deux autres termes. Ceci se fait facilement en utilisant un cycle de phase approprié :

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	+	(IV.26)
$180^\circ$	$0^\circ$	+	

ou encore

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	+	(IV.27)
$0^\circ$	$180^\circ$	-	

Nous connaissons maintenant le mode opératoire à utiliser pour mesurer les temps de relaxation longitudinale en RQN. Sans une étude théorique approfondie, il aurait été difficile de trouver le cycle de phase permettant des mesures propres et fiables. Ces développements ont fait l'objet d'applications directes qui seront décrites à la fin du dernier chapitre.

### 3.2.2. Mesure du temps de relaxation transversale

Comme c'est souvent le cas en RQN de l'azote-14, nous avons fait le choix de mesurer le temps de relaxation transversale par une séquence de spin écho de Hahn que nous avons déjà décrite (Figure 58) [25-28]. Dans cette séquence, en RQN, la première impulsion est une pseudo impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  suivie d'un temps d'évolution  $\tau$  et d'une pseudo impulsion à  $\pi$ . De la même manière que pour la mesure du temps de relaxation longitudinale, le signal acquis dépend des éléments hors diagonaux de la matrice densité. Dans notre cas, à partir des matrices (IV.24) et

(IV.25), seuls deux termes sur trois dépendent de  $T_2$ , il faut donc éliminer ce dernier terme au moyen d'un cycle de phase approprié. Nous pouvons par exemple utiliser ces deux cycles :

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	+	(IV.28)
$0^\circ$	$180^\circ$	+	

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	+	(IV.29)
$180^\circ$	$0^\circ$	-	

Nous pouvons aussi envisager d'utiliser une phase de  $90^\circ$  pour la seconde impulsion et nous obtenons alors :

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$90^\circ$	-	(IV.30)
$0^\circ$	$270^\circ$	-	

(le signe – de l'acquisition a été choisi par référence à la RMN. Nous verrons plus loin que le choix est également pertinent en RQN.)

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$90^\circ$	-	(IV.31)
$180^\circ$	$90^\circ$	+	

En combinant ces cycles de phase, nous retrouvons des cycles à quatre pas bien connus en RMN, appelés EXORCYCLE [29] :

en combinant (IV.28) et (IV.30)

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	$+$	
$0^\circ$	$180^\circ$	$+$	(IV.32)
$0^\circ$	$90^\circ$	$-$	
$0^\circ$	$270^\circ$	$-$	

et en combinant (IV.29) et (IV.31)

$\beta_0$	$\beta_1$	$Acq$	
$0^\circ$	$0^\circ$	$+$	
$180^\circ$	$0^\circ$	$-$	(IV.33)
$0^\circ$	$90^\circ$	$-$	
$180^\circ$	$90^\circ$	$+$	

Pour avoir un aperçu du mécanisme qui se cache derrière la formation de l'écho, il est indispensable de connaître l'expression du signal. Nous savons que le signal observé est proportionnel à  $\langle I_x(t) \rangle$  et à  $\langle I_y(t) \rangle$  or de manière générale, il est établi que  $\langle I_x \rangle = Tr(\sigma I_x)$  et que  $\langle I_y \rangle = Tr(\sigma I_y)$ . Après calcul, il s'avère que

$$\begin{aligned} \langle I_x(t) \rangle &= \sigma_{12}(t) + \sigma_{21}(t) \\ \langle I_y(t) \rangle &= i[\sigma_{12}(t) - \sigma_{21}(t)] \end{aligned}$$

Il nous faut donc établir les expressions des deux éléments  $\sigma_{12}(t)$  et  $\sigma_{21}(t)$ . En utilisant le cycle de phase (IV.28), les éléments (1,2) et (2,1) de la matrice (IV.24) deviennent :

$$\sigma_{12}(0^\circ) = \Delta \left( -\frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} + \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \right) \quad (IV.34)$$

$$\sigma_{21}(0^\circ) = \Delta \left( \frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} - \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \right) \quad (\text{IV.35})$$

et en utilisant le cycle de phase (IV.30), les éléments (1,2) et (2,1) de la matrice (IV.25) deviennent :

$$\sigma_{12}(90^\circ) = \Delta \left( \frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} + \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \right) \quad (\text{IV.36})$$

$$\sigma_{21}(90^\circ) = \Delta \left( -\frac{i}{2} \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{-i\omega^* \tau} - \frac{i}{2} \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} e^{\frac{-\tau}{T_2}} e^{i\omega^* \tau} \right) \quad (\text{IV.37})$$

La formation d'un écho de spin dépend des quantités qui se refocalisent grâce à la seconde impulsion. Ces quantités proviennent des transitions pour lesquelles des fluctuations induisent une légère variation de la fréquence de résonance (que nous avons appelé précédemment  $\omega^*$ ). Pour des raisons de symétrie, nous avons considéré deux résonances  $\omega^*$  et  $-\omega^*$ . Nous pouvons donc écrire que  $\sigma_{12}$  est égale à la somme des deux contributions (provenant de  $\omega^*$  et de  $-\omega^*$ ) :

$$\sigma_{12}(t) = \left[ \sigma_{12}(+\omega^*) \times e^{\frac{-t}{T_2}} \right] + \left[ \sigma_{12}(-\omega^*) \times e^{\frac{-t}{T_2}} \right]$$

En utilisant l'équation ci-dessous et en définissant l'origine de la variable  $t$  à la fin de la seconde impulsion, nous obtenons à partir des expressions des éléments  $\sigma_{12}$  et  $\sigma_{21}$  (voir (IV.34) et (IV.35)) :

$$\sigma_{12}(t) = \frac{i}{2} \left[ \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau+t) - \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau-t) \right] e^{\frac{-(\tau+t)}{T_2}} \quad (\text{IV.38})$$

$$\sigma_{21}(t) = -\frac{i}{2} \left[ \sin \beta_0 \cos^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau+t) - \sin \beta_0 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau-t) \right] e^{\frac{-(\tau+t)}{T_2}} \quad (\text{IV.39})$$

$\sigma_{21}(t)$  étant le conjugué complexe de  $\sigma_{12}(t)$ . Dans le cas où la phase de la seconde impulsion est de  $90^\circ$ , seul le signe des deuxièmes termes change. Finalement, nous aboutissons aux deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \langle I_x(t) \rangle &= \sigma_{12}(t) + \sigma_{21}(t) = 0 \\ \langle I_y(t) \rangle &= i[\sigma_{12}(t) - \sigma_{21}(t)] = -e^{-\frac{-(\tau+t)}{T_2}} \sin \beta_0 \left[ \pm \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau-t) + \cos^2 \frac{\beta_1}{2} \cos \omega^*(\tau+t) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.40})$$

Le signe  $\pm$  devant le premier terme correspond respectivement à une phase de  $90^\circ$  et  $0^\circ$  pour la seconde impulsion. Dans cette dernière équation, nous pouvons attribuer au premier terme la formation de l'écho au temps  $t = \tau$  et au second terme, le signal résultant de la première impulsion. Nous pouvons constater que si  $\beta_1$  est égal à  $\pi$ , comme c'est le cas en RMN, le premier terme devient nul. En revanche, comme en RQN la valeur de  $\beta_1$  est différente d'une micro-cristallite à une autre, il faut intégrer sur toutes les orientations possibles. L'équation (IV.40) s'écrit alors

$$\langle I_y(t) \rangle_{eff}^{(0^\circ)} = e^{-\frac{-(\tau+t)}{T_2}} [A \cos \omega^*(\tau-t) - B \cos \omega^*(\tau+t)] \quad (\text{IV.41})$$

$$\langle I_y(t) \rangle_{eff}^{(90^\circ)} = -e^{-\frac{-(\tau+t)}{T_2}} [A \cos \omega^*(\tau-t) + B \cos \omega^*(\tau+t)] \quad (\text{IV.42})$$

avec

$$A = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin[\alpha_0 f(\theta, \varphi)] \sin^2 \left[ \frac{\alpha_1}{2} f(\theta, \varphi) \right] f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV.43})$$

$$B = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin[\alpha_0 f(\theta, \varphi)] \cos^2 \left[ \frac{\alpha_1}{2} f(\theta, \varphi) \right] f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV.44})$$

Il nous est alors possible de calculer les facteurs  $A$  et  $B$  en prenant pour  $\delta_0$  la pseudo impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  (à savoir 1.77 rad si  $\eta = 0$  sinon 2.08 rad ) et pour  $\delta_1$  la pseudo impulsion à  $\pi$  (à savoir 3.63 rad si  $\eta = 0$  sinon 4.48 rad ). Tous calculs faits, nous obtenons :

- $\eta = 0$  :  $A = 0.698, B = 0.051$
- $\eta \neq 0$  :  $A = 0.359, B = 0.077$

Comme nous l'avons déjà mentionné, seul le premier terme  $A \cos \omega^*(\tau - t)$  est responsable de la formation de l'écho en RMN dont le maximum se produit à  $t = \tau$ . En RQN, du fait de la présence du second terme  $B \cos \omega^*(\tau + t)$ , le maximum de l'écho peut ne pas apparaître au temps  $t = \tau$  si nous utilisons un cycle de phase à deux pas tel que ceux décrits précédemment ((IV.28) à (IV.31)). En revanche, si nous avons recours à un cycle de phase à quatre pas comme (IV.32), le second terme des équations (IV.41) et (IV.42) disparaît et l'écho se forme comme attendu à  $t = \tau$  (toutes ces considérations ont été vérifiées expérimentalement, voir le dernier paragraphe du dernier chapitre).

Nous avons été amenés, pour ces mesures de temps de relaxation, à travailler en mode d'amplitude avec un cycle de phase à deux pas. En effet, le mode en amplitude permet une mesure précise du maximum de l'écho et supprime toutes oscillations résultant de la différence entre la fréquence de la porteuse et la fréquence de résonance (essentiellement dues aux fluctuations de température). Dans ces conditions, nous observons un décalage de l'écho et quelques autres particularités que nous nous proposons de détailler.

A partir des équations (IV.41) et (IV.42) avec des cycles de phases (IV.28) et (IV.30) et en omettant le facteur d'amortissement dû à la relaxation transversale, l'expression du signal juste après la seconde impulsion peut s'écrire comme suit :

$$S(t) = A \cos \omega^*(t - \tau) \mp B \cos \omega^*(t + \tau) \quad (\text{IV.45})$$

Avec le signe  $-$  si la phase de la seconde impulsion est identique à celle de la première impulsion et le signe  $+$  si la seconde impulsion a été déphasée de  $90^\circ$ .

Rappelons que l'origine des temps débute à la fin de la deuxième impulsion et que si nous mesurons réellement le signal  $S(t)$ , il faut effectuer une moyenne sur toutes les valeurs possibles que peut prendre  $\omega^*$ . Alors pour un temps  $(t + \tau)$  suffisamment long, le second terme de l'équation (IV.45) s'annule et le maximum de l'écho a lieu à  $t = \tau$ . Par conséquent, excepté pour des  $\tau$  courts où la moyenne du second terme n'est pas nulle, aucune singularité n'est attendue si le signal est mesuré simplement dans le domaine des temps. Cependant, des changements considérables apparaissent si le signal est traité en mode d'amplitude. Dans ce cas, comme  $\langle I_x(t) \rangle$  est nul, la quantité mesurée correspond à  $\sqrt{\langle I_y(t) \rangle^2}$ , soit en se référant à l'équation (IV.45) :

$$[S(t)]^2 = \langle I_y(t) \rangle^2 = A^2 \cos^2 \omega^*(t - \tau) + B^2 \cos^2 \omega^*(t + \tau) - 2AB \cos \omega^*(t - \tau) \cos \omega^*(t + \tau) \quad (\text{IV.46})$$

Le dernier terme de cette équation peut aussi s'écrire :  $-2AB(\cos 2\omega^* t + \cos 2\omega^* \tau)$  et il apparait que pour une distribution de  $\omega^*$  la moyenne de cette quantité est nulle pour des temps  $t$  et  $\tau$  suffisamment longs. L'équation (IV.46) se résume donc aux deux premiers termes. Une conséquence immédiate est que, quelle que soit la phase de la seconde impulsion, le signal observé sera strictement le même pour un temps  $\tau$  suffisamment long. Le maximum de l'écho se forme au temps noté  $t_{echo}$  qui peut se calculer en égalant à zéro la dérivée de

$$[S'(t)]^2 = A^2 \cos^2 \omega^*(t - \tau) + B^2 \cos^2 \omega^*(t + \tau) \quad (\text{IV.47})$$

Ce qui conduit à

$$\tan(2\omega^* t_{echo}) = \frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2} \tan(2\omega^* \tau) \quad (\text{IV.48})$$

En RMN, le deuxième terme n'existant pas, l'écho apparait bien au temps  $t_{echo} = \tau$ . Ici, quel que soit le cas, nous avons  $B^2 < A^2$ . Par conséquent, sans ce soucier de la valeur de  $\omega^*$ , nous aurons toujours  $t_{echo} \leq \tau$ . De plus connaissant l'évolution de la fonction tangente, nous pouvons facilement en déduire que la différence entre  $t_{echo}$  et  $\tau$  augmente avec  $\tau$ .

Nous pouvons aussi expliquer qualitativement que le fait que pour un temps  $(t + \tau)$  suffisamment long, la moyenne de  $B \cos \omega^*(\tau + t)$  est nulle alors que ce n'est pas le cas pour  $B^2 \cos^2 \omega^*(\tau + t)$ . Nous savons qu'un signal global est composé d'une superposition de plusieurs signaux individuels où chacun possède sa propre fréquence  $\omega^*$ . Au bout d'un certain temps, ces signaux s'annulent entre eux (interférences) et l'écho se forme alors à  $t_{echo} = \tau$ . Dans le cas du mode d'amplitude, ce sont les carrés (toujours positifs) des signaux individuels qui se superposent. Ainsi le décalage de la formation de l'écho est juste un effet du mode d'amplitude combiné à un cycle de phase à deux pas. Ce décalage n'existe pas si le signal est observé directement dans le domaine des temps et disparaît en mode d'amplitude à condition d'utiliser un cycle de phase complet à quatre pas.

Considérons maintenant le cas où  $(t + \tau)$  n'est pas assez long pour annuler la moyenne du troisième terme de l'équation (IV.46). Dans ce cas, l'amplitude du signal est sérieusement affectée par ce dernier terme qui rappelons-le est négatif si la deuxième impulsion a une phase de  $0^\circ$  et positif si la phase est de  $90^\circ$  (phénomène vérifié expérimentalement voir chapitre 5).

Ces considérations ne s'appliquent pas réellement au cas  $\eta = 0$  car comme nous l'avons vu, dans ce cas  $B \ll A$ . Par conséquent, dans l'équation (IV.45), le second terme devient négligeable et nous obtenons des résultats (expérimentaux) proche de ceux obtenus dans le cas d'un cycle de phase complet à quatre pas.

Pour conclure, dans ce paragraphe, nous avons évalué la possibilité de mesurer dans le cas d'un spin 1 les temps de relaxation longitudinale et transversale à partir d'une séquence à deux impulsions. Nous avons vu qu'il n'est pas possible de transposer directement les méthodes de RMN en RQN essentiellement parce qu'il faut tenir compte, en RMN, de l'ensemble des orientations des micro-cristallites qui composent l'échantillon et qu'il n'existe pas de direction privilégiée. Cette étude a donné lieu à des développements théoriques approfondis afin d'établir les différentes recettes pour mesurer correctement les temps de relaxation. Pour résumer, la mesure du temps de relaxation longitudinale peut se faire facilement à partir d'une séquence de pseudo inversion-récupération moyennant un cycle de phase approprié. Pour la mesure du temps de relaxation transversale, à partir d'une séquence de spin écho de Hahn, il est conseillé de travailler en mode d'amplitude et d'utiliser un cycle de phase complet (quatre pas). Tous ces considérations théoriques ont bien sûr été vérifiées expérimentalement, l'ensemble de ces résultats étant rassemblé dans le chapitre suivant.

## **Conclusion du Chapitre 4.**

Pour pouvoir utiliser la Résonance Quadripolaire Nucléaire en routine, nous devons auparavant mettre au point les procédures de mesure et optimiser leurs paramètres afin d'obtenir des résultats rapides et reproductibles. La rapidité des expériences dépend essentiellement de la sensibilité et nous savons que c'est le problème majeur en Résonance Quadripolaire Nucléaire et en particulier pour l'azote-14 qui résonne à basse fréquence. Nous savons qu'il est toujours possible, grâce à une procédure d'accumulation, d'améliorer le rapport signal sur bruit d'un facteur  $\sqrt{n}$  (où  $n$  est le nombre d'accumulations). Cependant le gain en sensibilité est maximum si les paramètres d'accumulation sont optimisés. Nous avons ainsi montré au début de ce chapitre qu'il fallait déterminer la durée d'impulsion permettant d'obtenir le signal maximum (pseudo impulsion à  $\frac{\pi}{2}$ ), cette durée se déduit des courbes de nutation. D'autre part nous avons démontré théoriquement qu'il convenait de choisir un temps de répétition le plus court possible.

En s'appuyant sur ces premières considérations, nous avons poursuivi nos développements théoriques afin d'établir les recettes pour mesurer les temps de relaxation longitudinale et transversale en RQN. Nous nous sommes inspirés des méthodes utilisées en Résonance Magnétique Nucléaire. Celles-ci, cependant, ne peuvent être directement en RQN du fait de la nécessité de tenir compte de l'orientation de toutes les micro-cristallites constituant un échantillon de type poudre. Pour résumer, les mesures de temps de relaxation longitudinale peuvent être effectuées à partir d'une séquence de pseudo inversion-récupération et le temps de relaxation transversale peut être mesuré grâce à séquence d'écho de Hahn. Pour une détermination soignée de ces deux temps de relaxation, il faut utiliser un cycle de phase adapté.

L'ensemble de ces développements théoriques nous ont permis d'établir les recettes pour mener à bien des mesures rapides et reproductibles en Résonance Quadripolaire Nucléaire, il faut maintenant mettre en pratique toutes ces considérations afin de les vérifier expérimentalement. Ceci fait l'objet du dernier chapitre de ce mémoire avec la présentation des différentes applications effectuées au cours de cette thèse.

## **Bibliographie du Chapitre 4.**

- [1] B.Cordier, D.Grandclaude, A.Retournard, L.Merlat, D.Canet, *Molec. Phys.*, **103** 2593 (2005).
- [2] D.Canet L.Merlat, B.Cordier, D.Grandclaude, A.Retournard, M.Ferrari, *Molec. Phys.*, **104** 1391 (2006).
- [3] T.N.Rudakov, V.T. Mikahaltsevich, *Chem. Phys. Letters* **363** 1 (2002).
- [4] K.L.Sauer, B.H.Suits, A.N.Garroway, J.B.Miller ; *Chemical Physics Letters* **342** 362 (2001).
- [5] B.H. Suits, A.N. Garroway, J.B. Miller, and K.L. Sauer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **24**, 123 (2003) and references therein.
- [6] M.L. Buess and S.M. Caulder, *Appl. Magn. Reson.* **25**, 383 (2004).
- [7] J.A.S. Smith, *J. Chem. Educ.* **48**, 39 (1971).
- [8] Y.K.Lee, *Concepts Magn. Reson.*, 14 155 (2002).
- [9] S. Vega, *J. Chem. Phys.* **61**, 1093 (1974).
- [10] J.C. Pratt and A.Watton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **83**, 2261 (1987).
- [11] G.S. Harbison, A. Slokenbergs and T.M. Barbara, *J. Chem. Phys.* **90**, 5292 (1989).
- [12] M.S. Krishnan, F.P. Temme, and B.C. Sanctuary, *Molec. Phys.* **78**, 1385 (1993).
- [13] X. Youlin and Y. Chahohui, *Prog. Natural Sci.* **6**, 284 (1996).
- [14] Y.K. Lee, *Concepts Magn. Reson.* **14**, 155 (2002).
- [15] T.N. Rudakov, V.T. Mikhaltsevitch, and J.H. Flexman, *Solid State NMR* **25**, 112 (2004).
- [16] D.Canet, J.C.Boubel, E.Canet Soulas, *La RMN-Concepts, méthodes et applications seconde edition* ; Dunod (2002).
- [17] R.R.Ernst, *Adv. Magn. Reson.*, **2** 1 (1966).
- [18] M.Ferrari, N.Hiblot, A.Retournard, D.Canet, *Molec. Phys.*, **105** 3005 (2007).
- [19] G.Petersen, P.J.Bray, *J. Chem. Phys.*, **64** 522 (1976).
- [20] C.A. Meriles ; *J. Magn. Res.*, **149**, 188 (2001).
- [21] M.Ferrari, D.Canet, *Molec. Phys.*, (2008) sous presse.
- [22] S. Alexander, A. Tzalmona ; *Phys. Rev.*, **138**, 845 (1964).
- [23] T.N Rudakov, V.T. Mikhaltsvitch ; *Chem. Phys. Let.*, **363**,1 (2002).
- [24] T.N. Rudakov, P.A. Hayes, V.T. Mikhaltsevitch ; *Phys. Lett.*, **330**, 280 (2004).
- [25] T.N. Rudakov, P.A. Hayes, V.T. Mikhaltsevitch, and W.P. Chisholm ; *Appl. Magn. Reson.*, **25**, **501** (2004).
- [26] J.L. Schiano, A.J. Blauch, M.D. Ginsberg ; *Z. Naturforsch.*, **55**, 67 (2000).
- [27] K.L. Sauer, B.H. Suits, A.N. Garroway, J.B. Miller ; *J. Chem. Phys.*, **118**, 5071(2003).

[28] G. Ota, H. Itozaki ; *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **30**, 135 (2006).

[29] G. Bodenhausen, R. Freeman, D.L. Turner ; *J. Magn. Res.*, **27**, 511 (1977).

# **Chapitre 5. Applications de la RQN du spin 1 à des composés azotés**

# Table des matières Chapitre 5.

<b>CHAPITRE 5. APPLICATIONS DE LA RQN DU SPIN 1 A DES COMPOSES AZOTES.....</b>	<b>148</b>
TABLE DES MATIERES CHAPITRE 5. ....	149
<b>1. DETECTION ET CARACTERISATION D'UN EXPLOSIF : LE RDX .....</b>	<b>150</b>
1.1. Détection des neuf résonances du RDX.....	150
1.2. Caractérisation de différents échantillons de RDX.....	154
<b>2. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES SPECTRES DE RQN DU NANO<sub>2</sub> ET DU HMT .....</b>	<b>156</b>
2.1. Variation de la fréquence de résonance avec la température .....	156
2.1.1. Cas du HMT.....	156
2.1.2. Cas du nitrite de sodium .....	157
2.1.3. Approche qualitative et quantitative pour l'interprétation des résultats .....	161
2.2. Expériences à très basse température : « effet Ferrari » .....	171
<b>3. MESURES DES TEMPS DE RELAXATION EN RQN .....</b>	<b>176</b>
3.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale .....	176
3.2. Mesure du temps de relaxation transversale.....	182
3.3. Dépendance en température des temps de relaxation longitudinale et transversale .....	190
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 5.....</b>	<b>192</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5.....</b>	<b>194</b>

Consécutivement aux développements théoriques des chapitres précédents, nous avons effectué un certain nombre de vérifications expérimentales. Pour cela, nous avons appliqué les expériences décrites théoriquement à des composés azotés. Nous avons ainsi vérifié que la Résonance Quadripolaire Nucléaire permettait de détecter les neuf fréquences de résonance d'un explosif couramment utilisé le RDX. Ces expériences de détection ont été réalisées sur deux échantillons de RDX, de qualités cristallines différentes. Nous avons ainsi montré qu'avec une simple expérience (séquence à une impulsion), nous pouvions d'une part détecter l'explosif mais surtout le caractériser.

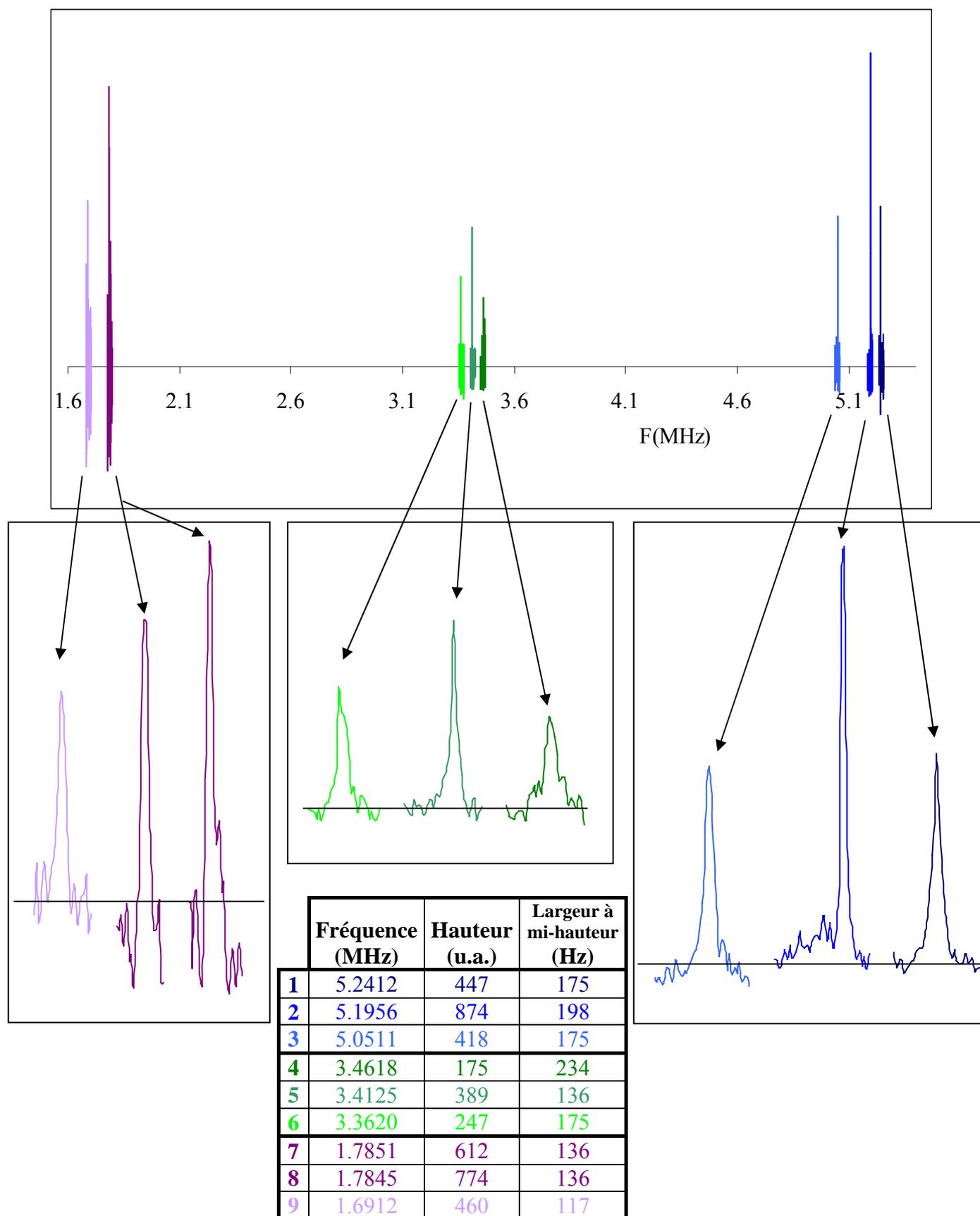
La deuxième application présentée dans ce chapitre correspond à une étude menée sur les spectres obtenus à différentes températures (de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+100^{\circ}\text{C}$ ) permettant d'établir l'incidence de telles variations sur les raies de RQN. Nous nous sommes intéressés en particulier aux trois paramètres qui caractérisent un spectre RQN à savoir son intensité, sa largeur à mi-hauteur et sa fréquence de résonance. Les variations observées ont fait l'objet de calculs de simulation et de développements théoriques afin de mener à bien leurs interprétations. En faisant des essais à très basse température ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), nous avons mis en évidence qu'un tel saut de température permettait dans certain cas d'améliorer la sensibilité d'un facteur 200 (« effet Ferrari »).

Enfin le dernier paragraphe concerne la mesure des temps de relaxation longitudinale et transversale. Il s'agit là d'une application directe des recettes mises au point dans le chapitre précédent. Deux composés ont été étudiés, le nitrite de sodium (pour ses trois fréquences de résonance) et l'hexaméthylènetétramine. Nous verrons que les méthodes de mesure élaborées précédemment ont été validées et que ces expériences n'ont posé aucune autre difficulté.

## **1. Détection et caractérisation d'un explosif : le RDX**

### **1.1. Détection des neuf résonances du RDX**

Les premières applications décrites concernent la détection d'un explosif, le RDX, également connu sous le nom d'hexogène. Comme nous l'avons déjà expliqué dans le troisième chapitre, ce composé possède neuf fréquences de résonance (figure 75) et nous avons cherché dans un premier temps à détecter l'ensemble de ces résonances. Ces expériences ont été réalisées à la Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE-Vert le Petit) dans les conditions décrites précédemment (chapitre 3 paragraphe 1.2.2., figure 46). Comme le montre la Figure 92, nous sommes parvenus à identifier, à température ambiante, les neufs raies du RDX à savoir : trois raies aux alentours de 5.1MHz, trois autres entre 3.3 et 3.5MHz et enfin trois autour de 1.7MHz.



**Figure 92 :** Les 9 raies du RDX réalisées à température ambiante les paramètres de chaque spectre sont rassemblés dans le tableau

La plage de fréquences est telle (presque 4MHz) que pour obtenir l'ensemble des spectres il a fallu réaliser huit expériences (les raies 7 et 8 étant très proches en fréquence, elles sont détectées simultanément). Cependant, toutes ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions (température ambiante, séquence, temps de répétition, nombre de point, temps d'acquisition...) excepté bien sûr les durées d'impulsions (optimisation de la pseudo-impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  pour chaque expérience) et, pour des raisons de sensibilité, le nombre d'accumulations ( 1024 passages pour les raies 1 à 6 et 22000 passages pour les raies 7 à 9).

Le RDX possède, dans son cycle, trois atomes d'azote que nous noterons arbitrairement Na, Nb et Nc. Dans le réseau cristallin du RDX, ces atomes ne sont pas équivalents et comme le RDX a un paramètre d'asymétrie non nul, chaque atome Na, Nb et Nc génère trois fréquences de résonance (d'où, au total, les neuf fréquences). Nous avons cherché à attribuer à chaque atome ses trois fréquences de résonance. Nous avons établi dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.) les relations suivantes

$$\begin{aligned}\omega_x &= \omega_Q \left(1 + \frac{\eta}{3}\right) \\ \omega_y &= \omega_Q \left(1 - \frac{\eta}{3}\right) \\ \omega_z &= \frac{2}{3} \omega_Q \eta\end{aligned}\tag{V.1}$$

avec par définition

$$\begin{aligned}\omega_Q &= \frac{3}{4} eQV_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \\ V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} &= 0\end{aligned}\tag{V.2}$$

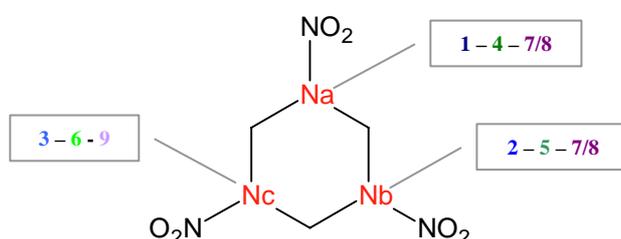
A partir de ces équations nous aboutissons aux trois relations qui suivent :

$$\begin{aligned}\omega_x &= \frac{eQ}{4} (3V_{zz} - V_{yy} + V_{xx}) \\ \omega_y &= \frac{eQ}{4} (3V_{zz} + V_{yy} - V_{xx}) \\ \omega_z &= \frac{eQ}{2} (V_{xx} + V_{yy})\end{aligned}\tag{V.3}$$

Ce qui revient à écrire

$$\omega_x - \omega_y = \omega_z \quad (\text{V.4})$$

A partir des fréquences de résonance, il nous est donc possible d'attribuer à chaque atome d'azote ces spectres (Figure 93). Sans ambiguïté possible, sauf pour les résonances 7 et 8 très proche en fréquence, nous avons ainsi regroupé les raies 1 – 4 – 7 ou 8 ( $5.2412 - 3.4618 \approx 1.78$ ), les raies 2 – 5 – 7 ou 8 ( $5.1956 - 3.4125 \approx 1.78$ ) et les raies 3 – 6 - 9 ( $5.0511 - 3.362 \approx 1.6912$ ) et arbitrairement nous les avons attribués respectivement aux atomes Na, Nb et Nc.



**Figure 93 :** Attribution des fréquences de résonance (cf. Figure 92) à chaque atome d'azote du cycle de la molécule de RDX

En comparant les paramètres des spectres obtenus (Figure 92), nous pouvons constater que les largeurs à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur ( $\approx 150\text{Hz}$ ). Concernant les hauteurs de pics, les raies 2, 5 sont plus intenses que les six autres mais ont une largeur de raie moins importante. Les mesures des intégrales conduisent aux mêmes résultats. Rappelons que la RQN est une technique quantitative, ces deux raies proviennent certainement du même atome, ce qui confirme l'attribution précédente.

Ces premiers résultats en termes de détection d'explosifs sont très encourageants même si nous n'avons pas pratiqué ici de détection à distance. Cependant la détection de 9 résonances entre 1.6 et 5.2MHz avec une même sonde n'avait pas encore été réalisée. Les raies 1 à 6 du RDX ont déjà fait l'objet de nombreuses études [1-3] par contre pour des raisons de sensibilité, les résonances à basses fréquences (1.6-1.7MHz) n'ont jamais été observées par impulsions de champ radiofréquence en RQN. Pour que la détection soit complète, nous devons parvenir à détecter les groupements -nitro qui résonnent à très basse fréquence ( $<0.5\text{MHz}$ ) [4] et jusqu'à présent ces expériences n'ont pas été couronnées de succès.

## 1.2. Caractérisation de différents échantillons de RDX

Après la détection d'explosifs, nous nous sommes tournés vers leur caractérisation. Peut-on différencier deux échantillons de RDX de qualité cristalline différente grâce à un spectre de RQN ?

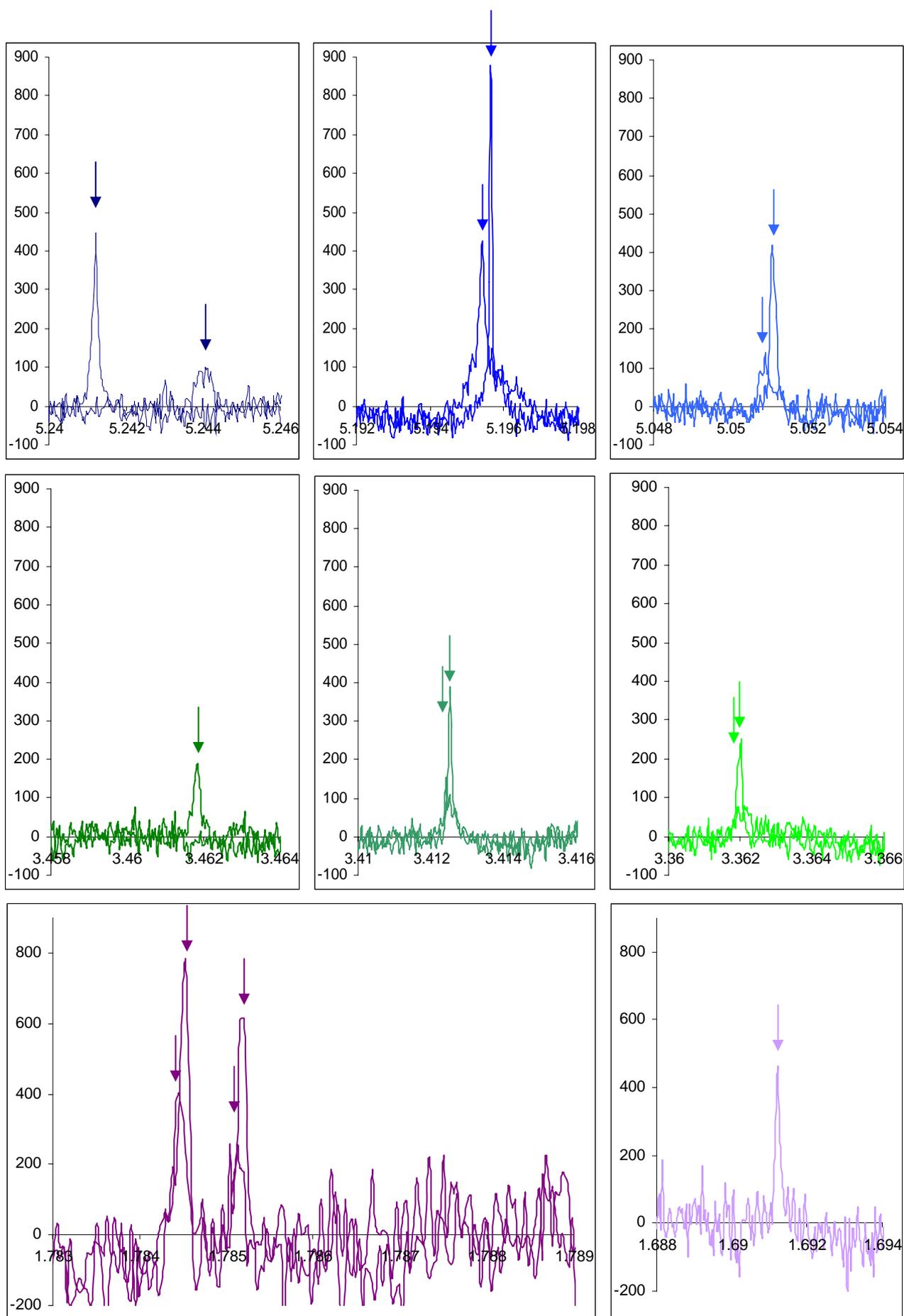
Pour répondre à cette question, nous disposons de deux échantillons de RDX que l'on notera échantillon 1 (échantillon utilisé précédemment pour la détection, Figure 92) et échantillon 2 (avec plus de défauts cristallins que le premier échantillon). Nous avons comparé les spectres obtenus à chaque fréquence pour ces deux poudres afin de savoir s'il était possible de les différencier. La figure 95 montre que nous pouvons, par un simple examen de spectres, distinguer les deux types d'échantillons. L'échantillon 2 qui est moins pur que le premier apparaît avec des intensités plus faibles.

Si on regarde les paramètres des spectres dans le détail (Figure 94), nous remarquons que, la différenciation ne peut se faire qu'en comparant les intensités des raies. En effet, sur ces spectres, les différences entre les largeurs de raies ne sont pas toujours significatives et sont, de toute façon, difficiles à mesurer avec précision. Cependant Buess et Caulder ont montré dans une étude que la largeur de raie pour être corrélée aux imperfections du cristal [5]. Il s'agit là d'une caractéristique importante puisque la qualité cristalline affecte la sensibilité aux chocs des explosifs [6-8].

Les variations de fréquences de résonance que nous pouvons observer peuvent raisonnablement être attribuées à des fluctuations de température.

	RDX échantillon 1			RDX échantillon 2		
	Fréquence (MHz)	Hauteur (u.a.)	Largeur à mi-hauteur (Hz)	Fréquence (MHz)	Hauteur (u.a.)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
1	5.2412	447	175	5.2440	100	175
2	5.1956	874	198	5.1954	425	215
3	5.0511	418	175	5.0510	139	293
4	3.4618	175	234			
5	3.4125	389	136	3.4125	110	254
6	3.3620	247	175	3.3619	67	175
7	1.7851	612	136	1.7851	252	156
8	1.7845	774	136	1.7845	403	117
9	1.6912	460	117			

**Figure 94 :** Fréquence de résonance, intensité et largeur à mi-hauteur des spectres RQN (figure 95) des échantillons 1 et 2 de RDX



**Figure 95 :** Spectres RQN obtenus pour deux échantillons de RDX de qualité cristalline différente

## **2. Etude de l'effet de la température sur les spectres de RQN du NaNO<sub>2</sub> et du HMT**

### 2.1. Variation de la fréquence de résonance avec la température

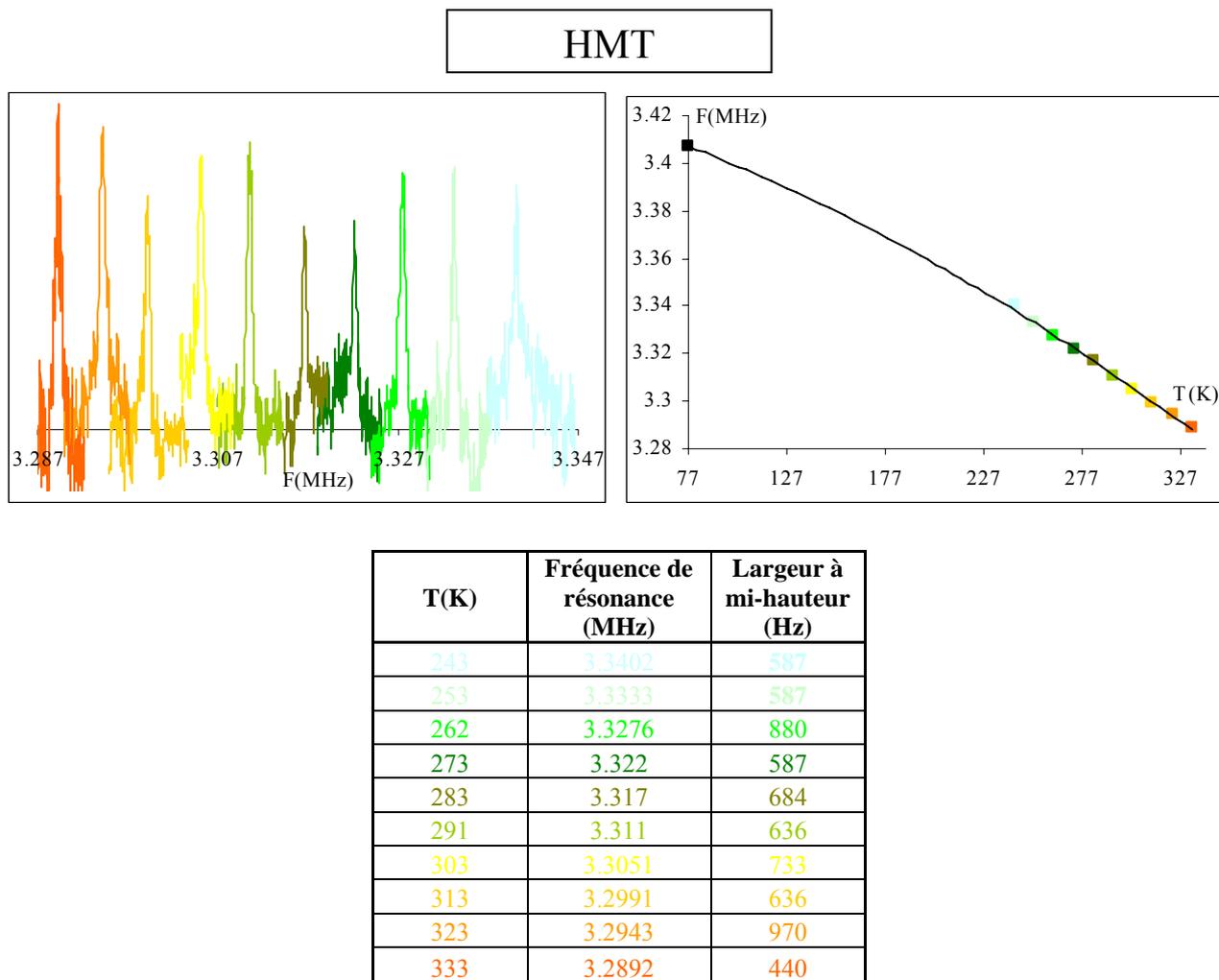
Les spectres de RQN ont été enregistrés à différentes températures sur une plage allant de -100°C à +100°C grâce au dispositif décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 3.2., Figure 65). Des expériences ont été menées sur les trois fréquences du nitrite de sodium et sur le HMT. Pour pouvoir comparer les spectres obtenus (fréquence de résonance, intensité et largeur à mi-hauteur), pour chaque série de manipulations, nous nous sommes efforcés de respecter les mêmes conditions d'expérience (même séquence d'impulsion, optimisation de la durée de la pseudo impulsion à  $\frac{\pi}{2}$  ...).

#### *2.1.1. Cas du HMT*

Les spectres du HMT, obtenus à différentes températures, sont rassemblés dans la figure 96. Pour des raisons de sensibilité, seuls les spectres entre 323K et 243K ont pu être obtenus (graphique de gauche de la figure 96). Nous pouvons constater que la fréquence de résonance du HMT augmente lorsque la température diminue, ce qui est tout à fait conforme aux données de la littérature [9-11].

A partir des données spectrales, nous avons porté sur un graphique la fréquence de résonance en fonction de la température. Pour pouvoir mieux apprécier l'allure de la variation, nous avons ajouté les données de la littérature correspondant à une température de 77K (à savoir une fréquence de résonance égale à 3.408MHz [11] à 77K). Comme le prévoit la théorie de Bayer [12] (développée plus loin dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre), la variation de la fréquence de résonance avec la température n'est pas linéaire. Cependant, pour quantifier cette variation, nous avons considéré, sur la plage étudiée (de 243K à 323K), qu'elle l'était. Dans ce cas, nous mesurons une variation de -600Hz/°, ce qui est en accord avec les données de la littérature (la référence [11] mentionne une variation de -515Hz/°).

D'autre part, la largeur à mi-hauteur ne semble pas être affectée par la variation de température et nous ne notons pas de différences significatives entre les hauteurs de pics.



**Figure 96 :** Spectres RQN du HMT à différentes températures (*en haut à gauche*)  
 Variation de la fréquence de résonance du HMT en fonction de la température (*en haut à droite*)  
 Tableau des paramètres des spectres du HMT (*en bas*)

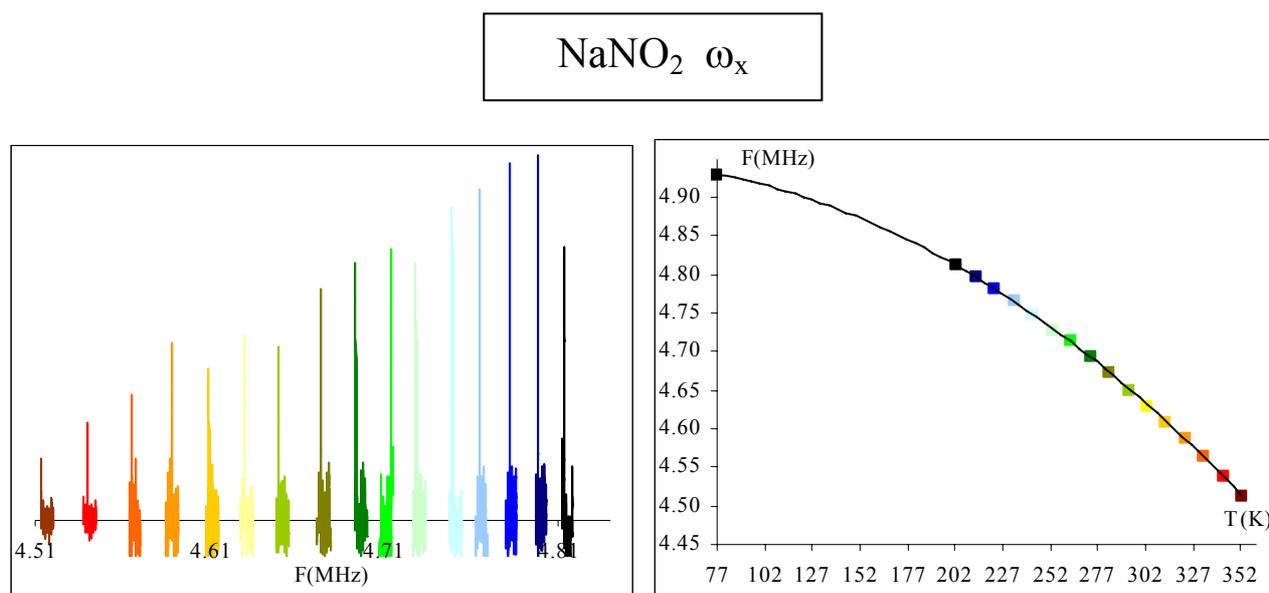
### 2.1.2. Cas du nitrite de sodium

Des expériences similaires ont été réalisées pour les trois transitions du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) et les résultats sont rassemblés sur les figures 97 pour la transition  $\omega_x$ , 98 pour la transition  $\omega_y$  et enfin la figure 99 pour la transition  $\omega_z$ .

Comme pour le HMT, la fréquence de résonance du nitrite de sodium (pour les trois transitions), augmente lorsque la température diminue mais cette variation n'est pas linéaire. Nous le voyons plus facilement en ajoutant, sur les graphiques représentant la variation de la fréquence de résonance en fonction de la température, les données correspondant aux fréquences de résonance à

77K (seuls les données pour les transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$  sont disponibles dans la littérature, la troisième transition n'ayant pas été étudiée pour des raisons évidentes de sensibilité [13-14]).

Comme précédemment, nous ne notons pas de variation significative de la largeur à mi hauteur avec la température. Nous pouvons cependant remarquer que la largeur à mi-hauteur n'est pas la même pour chaque transition. Ainsi à température ambiante, nous mesurons une largeur à mi-hauteur de 244Hz pour la transition  $\omega_x$  alors que nous trouvons respectivement pour les transitions  $\omega_y$  et  $\omega_z$ , 181Hz et 146Hz.



T(K)	Fréquence de résonance (MHz)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
203	4.813	250
213	4.799	189
223	4.783	183
233	4.765	207
243	4.749	244
253	4.729	293
263	4.714	244
273	4.694	244
283	4.673	293
293	4.650	244
303	4.630	195
313	4.610	244
323	4.588	293
333	4.565	293
342	4.540	342
353	4.514	293

**Figure 97** : Spectres RQN du  $\text{NaNO}_2$  pour la transition  $\omega_x$  à différentes températures (*en haut à gauche*)  
 Variation de la fréquence de résonance du  $\text{NaNO}_2$  pour cette transition en fonction de la température (*en haut à droite*)  
 Tableau des paramètres caractérisant ces spectres (*en bas*)

Pour la transition la plus élevée (figure 97), nous avons donc obtenus des spectres sur une plage de température allant de 203K à 353K. En faisant l'hypothèse que, sur cette plage, la fréquence de résonance varie linéairement avec la température, nous mesurons une variation de 2000Hz/° (en accord avec les données de la littérature [13-14]). Cette variation est nettement supérieure à celle mesurées pour le HMT ce qui explique la nécessité, dans le cas du nitrite de sodium, de travailler à une température fixe et rigoureusement régulée, d'où l'utilité du dispositif décrit dans le chapitre 3 (Figures 63-65). A noter que pour les transitions  $\omega_y$  et  $\omega_z$ , nous avons mesuré respectivement des variations de 1100Hz/° (en accord avec les données de la littérature [13-14]) et 800Hz/° (pour cette transition, aucune donnée dans la littérature n'a été trouvée). Nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas de proportionnalité entre cette variation et la fréquence de résonance.

Pour la transition  $\omega_x$ , le graphique de gauche de la figure 97 montre que l'intensité du signal augmente lorsque la température diminue. Ce phénomène s'explique très bien avec la statistique de Maxwell-Boltzmann [15]. Cette loi de probabilité est utilisée pour déterminer la répartition des populations entre différents niveaux d'énergie selon l'équation :

$$P_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{V.5})$$

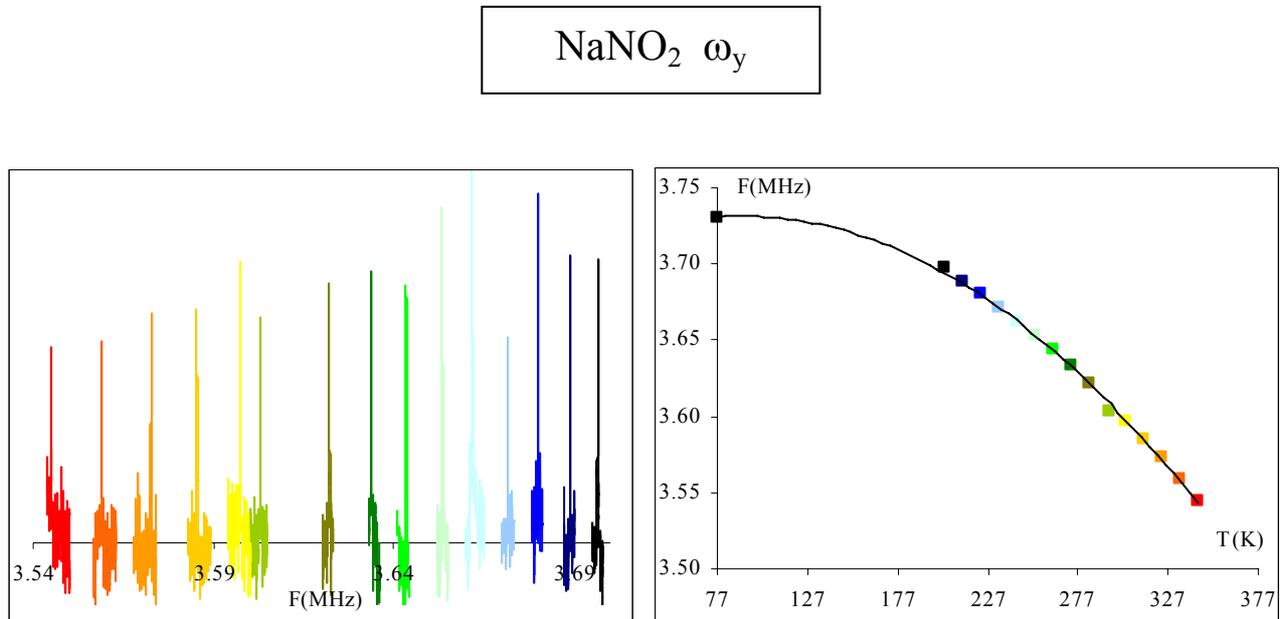
avec  $P_i$  la population du niveau  $i$ ,  $E_i$  l'énergie du niveau  $i$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

En d'autres termes, de manière plus qualitative, plus la température est basse et plus le niveau de plus basse énergie est peuplé, ce qui conduit, en RQN, à une augmentation de la sensibilité lorsque la température diminue. En effet rappelons la sensibilité en RQN dépend de la différence de population ( $P_1 - P_2$ ) entre deux niveaux d'énergie ( $E_1$  et  $E_2$  avec  $E_1 < E_2$ ) et nous pouvons alors écrire :

$$\left. \begin{array}{l} P_1 \propto 1 - \frac{E_1}{k_B T} \\ P_2 \propto 1 - \frac{E_2}{k_B T} \end{array} \right\} P_1 - P_2 \propto \frac{(E_2 - E_1)}{k_B T} \quad (\text{V.6})$$

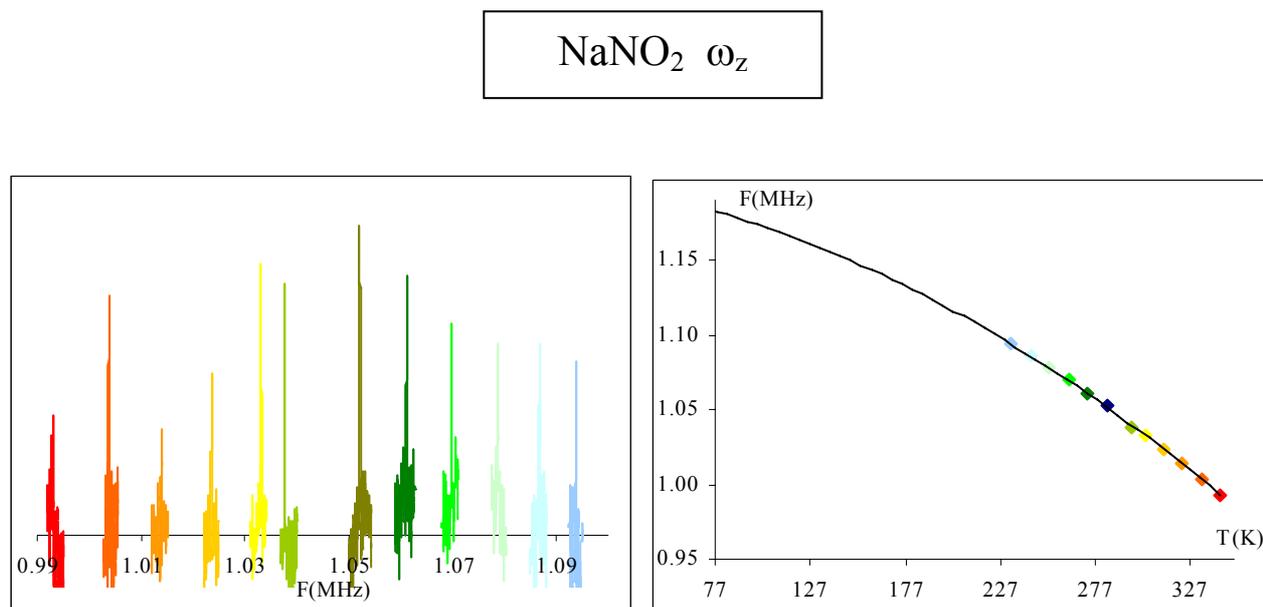
$(E_2 - E_1)$  est de l'ordre de quelques mégahertz donc est très faible devant  $k_B T$  sauf à très basse température.

A noter que pour des raisons de sensibilité, ce phénomène n'est visible que pour des transitions de fréquence élevées, c'est-à-dire dans notre cas pour la transition  $\omega_x$  du nitrite de sodium.



T(K)	Fréquence de résonance (MHz)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
203	3.697	177
213	3.689	170
223	3.680	170
233	3.671	165
243	3.662	207
253	3.653	170
263	3.643	207
273	3.634	164
283	3.622	164
294	3.603	181
303	3.597	190
313	3.585	188
323	3.573	158
333	3.559	183
343	3.5451	183

**Figure 98 :** Spectres RQN du  $\text{NaNO}_2$  pour la transition  $\omega_y$  à différentes températures (*en haut à gauche*)  
 Variation de la fréquence de résonance du  $\text{NaNO}_2$  pour cette transition en fonction de la température (*en haut à droite*)  
 Tableau des paramètres caractérisant ces spectres (*en bas*)



T(K)	Fréquence de résonance (MHz)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
233	1.09	85
243	1.08	195
253	1.076	189
263	1.068	177
273	1.059	164
283	1.05	170
294	1.037	146
303	1.031	158
313	1.022	200
323	1.012	201
333	1.002	109
343	0.992	183

**Figure 99** : Spectres RQN du  $\text{NaNO}_2$  pour la transition  $\omega_z$  à différentes températures (*en haut à gauche*)  
 Variation de la fréquence de résonance du  $\text{NaNO}_2$  pour cette transition en fonction de la température (*en haut à droite*)  
 Tableau des paramètres caractérisant ces spectres (*en bas*)

### 2.1.3. Approche qualitative et quantitative pour l'interprétation des résultats

Nous allons tenter dans ce paragraphe d'interpréter la variation de la fréquence de résonance avec la température et de comprendre son origine. Pour cela, nous avons calculé les éléments du tenseur de gradient de champ électrique à partir des fréquences de résonance expérimentales et nous les avons comparés à ceux que nous avons obtenus à partir de calculs quantiques.

Détermination expérimentale des valeurs des éléments du tenseur de gradient de champ électrique

Nous avons tout d'abord calculé les éléments diagonaux ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) du tenseur de gradient de champ électrique à partir des fréquences de résonance expérimentales obtenues aux différentes températures. Dans le cas générale ( $\eta \neq 0$ ), nous avons déjà établi, au chapitre 2 (paragraphe 2.3.) les équations suivantes:

$$\begin{aligned}\omega_x &= \omega_Q \left(1 + \frac{\eta}{3}\right) \\ \omega_y &= \omega_Q \left(1 - \frac{\eta}{3}\right)\end{aligned}\tag{V.7}$$

et par ailleurs l'interaction quadripolaire  $\omega_Q$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta$  sont définis par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_Q &= \frac{3}{4} eQ V_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}\end{aligned}\tag{V.8}$$

Avec  $e$  la charge élémentaire et  $Q$  moment quadripolaire nucléaire (d'après les tables de P.Pykkö dans notre cas  $Q = 20.44.10^{-31} m^2$  [16]). En reportant (V.8) dans (V.7) nous pouvons exprimer les éléments  $V_{xx}$  et  $V_{yy}$  comme suit :

$$\begin{aligned}V_{xx} &= \frac{2}{3} \left( \frac{\omega_x - 2\omega_y}{eQ} \right) \\ V_{yy} &= \frac{2}{3} \left( \frac{-2\omega_x + \omega_y}{eQ} \right)\end{aligned}\tag{V.9}$$

Le troisième élément du tenseur de gradient de champ se déduit de l'équation de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  et nous trouvons

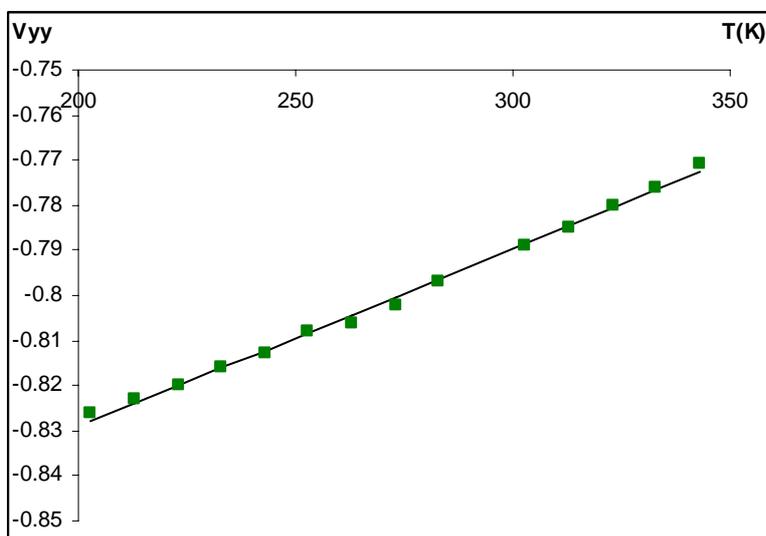
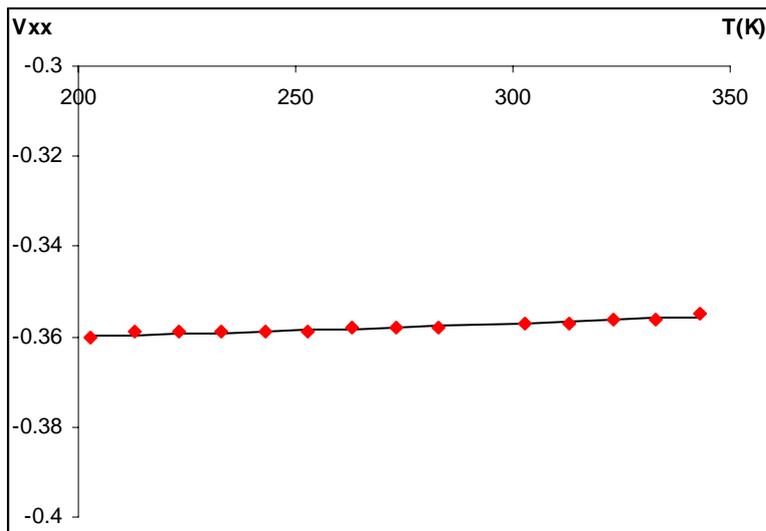
$$V_{zz} = \frac{2}{3} \left( \frac{\omega_x + \omega_y}{eQ} \right)\tag{V.10}$$

A partir de ces expressions et des données expérimentales ( $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ) obtenues dans le cas du nitrite de sodium (tableaux des figures 97, 98 et 99), nous avons calculé les composantes du tenseur de gradient de champ en fonction de la température et les résultats sont rassemblés dans le tableau de la figure ci-dessous. Nous pouvons constater que comme défini auparavant, nous avons bien  $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ . D'autre part, les éléments  $V_{xx}$  et  $V_{yy}$  sont négatifs alors que l'élément  $V_{zz}$  est positif.

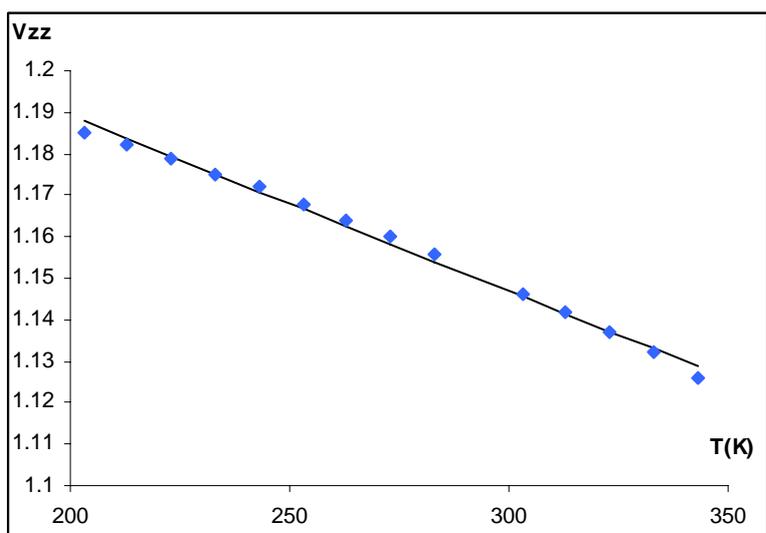
T(K)	Données expérimentales (MHz)			Valeurs des éléments du tenseur de gradient de champ électrique ( $s^{-1} \cdot C^{-1} \cdot m^{-2}$ )			
	$\omega_x$	$\omega_y$	$\omega_z$	$V_{xx}$	$V_{yy}$	$V_{zz}$	$\eta$
203	4,813	3,697		-0,360	-0,826	1,185	0,393
213	4,799	3,689		-0,359	-0,823	1,182	0,392
223	4,783	3,680		-0,359	-0,820	1,179	0,391
233	4,765	3,671	1,094	-0,359	-0,816	1,175	0,389
243	4,749	3,662	1,083	-0,359	-0,813	1,172	0,388
253	4,729	3,653	1,079	-0,359	-0,808	1,168	0,385
263	4,714	3,643	1,070	-0,358	-0,806	1,164	0,384
273	4,694	3,634	1,061	-0,358	-0,802	1,160	0,382
283	4,673	3,622	1,052	-0,358	-0,797	1,156	0,380
303	4,630	3,597	1,033	-0,357	-0,789	1,146	0,377
313	4,610	3,585	1,024	-0,357	-0,785	1,142	0,375
323	4,588	3,573	1,014	-0,356	-0,780	1,137	0,373
333	4,565	3,559	1,004	-0,356	-0,776	1,132	0,372
343	4,540	3,545	0,993	-0,355	-0,771	1,126	0,369

**Figure 100** : Éléments du tenseur de gradient de champ électrique et paramètre d'asymétrie calculés à différentes températures à partir des fréquences de résonance expérimentales du nitrite de sodium

Pour mieux se rendre compte de la variation des éléments du tenseur de gradient de champ électrique, nous avons reporté ces résultats sur un graphique (figure 101). Nous constatons ainsi que les valeurs des éléments  $V_{xx}$  et  $V_{yy}$  augmentent avec la température contrairement à celles de l'élément  $V_{zz}$ . De plus, l'élément  $V_{xx}$  affiche une variation beaucoup moins importante avec la température que les deux autres éléments du tenseur de gradient de champ électrique. La théorie de Bayer [12 ;17], qui s'appuie sur la théorie de l'oscillateur harmonique, prévoit une variation de l'interaction quadripolaire avec la température selon un modèle du type  $a + b \times T + \frac{c}{T}$ . Effectivement, nous avons vérifié que les courbes obtenues précédemment (Figure 101) pouvaient être ajustée à l'aide de ce modèle.



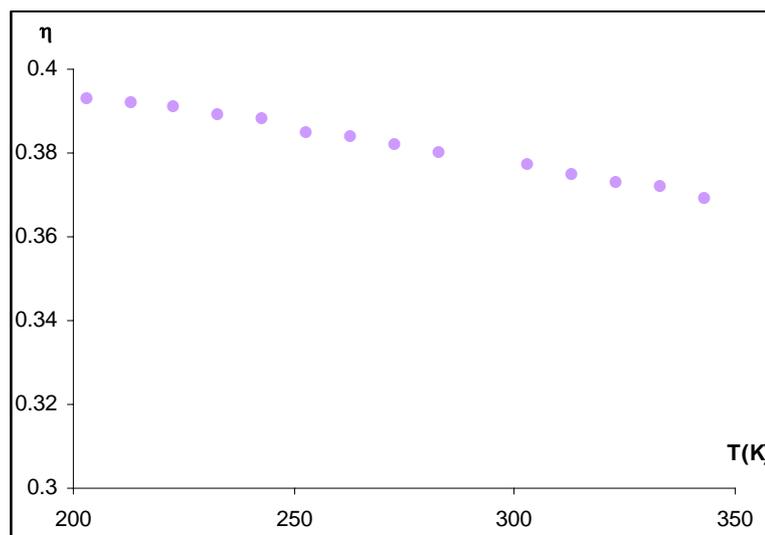
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Variation en %
<b>Vxx</b>	1.269	-4.13 <sup>E</sup> .-04	0.508	1.2
<b>Vyy</b>	-0.374	4.43 <sup>E</sup> .-05	0.99	6.9
<b>Vzz</b>	-0.915	4.08 <sup>E</sup> .-04	0.985	5.12



**Figure 101** : Eléments du tenseur de gradient de champ électrique calculés à partir des fréquences de résonance du nitrite de sodium pour différentes températures. Les données sont ajustées (courbe

noires) avec le modèle issu de la théorie de Bayer :  $a + b \times T + \frac{c}{T}$  (tableau ci-dessus)

D'autre part, nous avons pu calculer le paramètre d'asymétrie du nitrite de sodium pour différentes températures, à partir des éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ . Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau de la figure 100 et ils ont été reportés sur un graphique (Figure 102). Nous pouvons constater que le paramètre d'asymétrie du nitrite de sodium diminue lorsque la température augmente. Ces résultats et constatations sont en parfaite harmonie avec ceux publiés dans l'article [13].



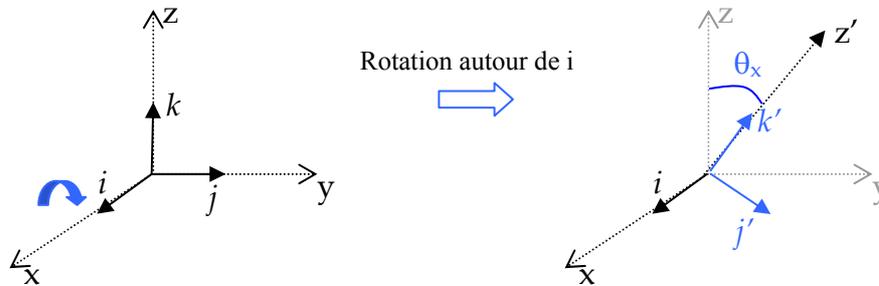
**Figure 102 :** Variation, avec la température, du paramètre d'asymétrie du nitrite de sodium (issu des données expérimentales) : 6,4% sur la gamme de températures considérée

#### Tentative d'interprétation par une approche qualitative

L'interaction quadripolaire, pour un atome d'azote lié de façon covalente aux autres atomes de la molécule considérée, ne dépend que de la distribution électronique dans cette molécule. La dépendance en température ne peut donc provenir que de la variation de population des niveaux de vibration puisque l'interaction quadripolaire mesurée (ou plutôt le tenseur de gradient de champ électrique) correspond à une moyenne sur les vibrations que subit le « nuage » électronique. Nous avons tout d'abord envisagé l'effet des vibrations moléculaires. Tous les calculs de chimie quantique, résumés dans l'annexe, conduisent inmanquablement à la conclusion que les vibrations moléculaires ne peuvent expliquer les effets observés. Au mieux, les calculs vont dans le même sens que les résultats expérimentaux mais avec des variations beaucoup plus faibles (un ou deux ordre de grandeur dans le cas du nitrite de sodium) ou même vont dans le sens contraire (cas du HMT). Nous sommes donc conduits à faire l'hypothèse que ce sont les vibrations de réseau qui sont à l'origine de l'augmentation de l'interaction quadripolaire lorsque l'on abaisse la température.

Nous résumons ci-dessous une première approche figurant dans le livre de Lucken [17] qui ne fait appel qu'aux vibrations angulaires.

Lucken suppose la molécule comme rigide (il ne prend pas en compte les vibrations moléculaires) et il ne considère que les variations angulaires au sein du réseau. Ces variations s'appellent des librations. Pour simplifier ces considérations, il choisit un tenseur quadripolaire de symétrie axiale dans un repère  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  et il place l'axe de symétrie (axe z) du tenseur selon  $\vec{k}$ . Il calcule à partir de ce modèle l'incidence sur les éléments du tenseur de gradient de champ électrique, d'une rotation d'angle infinitésimal  $\theta_x$  autour de  $\vec{i}$  (figure 103).



**Figure 103 :** Variation des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique après une rotation autour de x d'un angle  $\theta_x$  faible

Une telle rotation transforme le repère d'axe  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  en  $(\vec{i}, \vec{j}', \vec{k}')$  avec

$$\vec{k}' = \cos \theta_x \vec{k} + \sin \theta_x \vec{j}$$

$$\vec{k}' \approx \left(1 - \frac{\theta_x^2}{2}\right) \vec{k} + \theta_x \vec{j}$$

La composante z devient alors z' tel que  $z' \approx \left(1 - \frac{\theta_x^2}{2}\right) z + \theta_x y$ . Tous éléments zz d'un

tenseur cartésien se transforme comme  $z^2$  qui devient  $\left[\left(1 - \frac{\theta_x^2}{2}\right) z + \theta_x y\right]^2$ .

Les axes (x, y, z) ont été choisis comme coïncidant avec les axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique donc tels que la matrice représentative de ce tenseur soit diagonale (V.11) :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{V.11})$$

Après une rotation d'angle infinitésimal  $\theta_x$  autour  $\vec{i}$ , l'élément  $V_{zz}$  devient  $V_{z'z'}$  avec

$$V_{z'z'} \approx \theta_y^2 V_{xx} + \theta_x^2 V_{yy} + (1 - \theta_x^2 - \theta_y^2) V_{zz}$$

En vertu de l'équation de Laplace, il est possible d'écrire :

$$V_{z'z'} = V_{zz} \left( 1 - \frac{3}{2} \langle \theta_x^2 \rangle - \frac{3}{2} \langle \theta_y^2 \rangle \right)$$

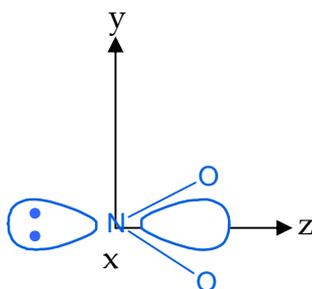
Comme l'amplitude des librations augmente avec la température, l'interaction quadripolaire diminue lorsque la température augmente. Cette théorie peut être étendue sans difficulté au cas général ( $\eta \neq 0$ ). Elle prévoit cependant que le paramètre d'asymétrie est quasi indépendant de la température, ce qui est contraire à nos observations expérimentales (cas  $\text{NaNO}_2$  : variation supérieure à 6% entre 203K et 343K soit 140K (figure 102)). A partir du traitement quantique de l'oscillateur harmonique, Bayer [12] a pu évaluer l'évolution de  $\langle \theta^2 \rangle$  avec la température et le modèle ci-dessous (que nous avons déjà abordé dans le paragraphe précédent) a été proposé :

$$\langle \theta^2 \rangle \propto a + bT + \frac{c}{T}$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres ajustables (figure 101). Nous pouvons noter qu'avec trois paramètres, nous parviendrons toujours à ajuster une série de résultats expérimentaux. Le point essentiel demeure la diminution de l'interaction quadripolaire lorsque la température augmente.

Nous avons tenté d'aller plus loin, au moins dans le cas du nitrite de sodium, en considérant que la distribution électronique moléculaire est influencée par les vibrations du réseau. Dans un premier temps, nous montrons comment cette distribution électronique « locale » permet de retrouver le signe des éléments du tenseur de gradient de champ électrique.

Dans le cas d'un fragment moléculaire  $\text{NO}_2^-$ , nous supposons que la distribution électronique est maximale selon l'axe  $z$  (figure 104). Cette hypothèse est raisonnable eu égard à la symétrie de la molécule (qui dicte la direction des axes principaux du tenseur de gradient de champ ( $x, y, z$ )) et à la présence d'un doublet libre sur l'azote.



**Figure 104** : Schématisation de la distribution électronique de la molécule  $\text{NO}_2^-$  dans le repère d'axes principaux ( $x, y, z$ ) du tenseur de gradient de champ électrique

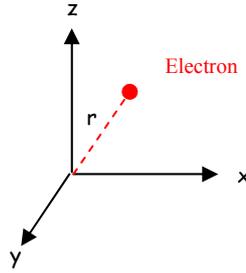
Il découle de cette hypothèse que  $|V_{zz}| > |V_{yy}|$ . Par ailleurs, la distribution électronique est vraisemblablement assez faible en dehors du plan de la molécule et  $|V_{xx}|$  doit être très petit. Ces simples considérations conduisent à la convention habituelle :

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (\text{V.12})$$

qui implique évidemment un choix approprié des axes  $x, y$  et  $z$ . Celui de la figure 104 est donc parfaitement correct :  $z$  étant l'axe de symétrie et  $y$  étant dans le plan de la molécule.

Pour trouver le signe des éléments du tenseur de gradient de champ électrique, nous plaçons (de façon très simplificatrice mais il s'agit simplement de déterminer un signe) un électron au voisinage de l'axe  $z$  (figure 105) et le potentiel électrique  $v$  peut alors s'écrire :

$$v \propto \frac{1}{r} = (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \quad (\text{V.13})$$



**Figure 105 :** Schéma représentant un électron dans le repère d'axe du tenseur de gradient de champ électrique avec  $r$  la distance entre l'électron et l'origine du repère

Il est alors possible de calculer les éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  du tenseur à partir des expressions (V.11) et (V.13). L'élément  $V_{xx}$  par exemple, va pouvoir s'écrire :

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \propto \frac{\partial^2 \left( (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \right)}{\partial x^2} = \frac{3x^2 - r^2}{r^5}$$

Le tenseur de gradient de champ électrique devient alors égal au tenseur suivant :

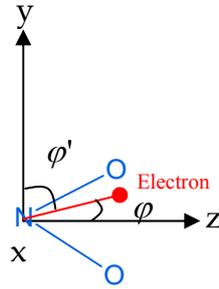
$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \propto \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} 3x^2 - r^2 & 0 & 0 \\ 0 & 3y^2 - r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix} \quad (\text{V.14})$$

Le signe des éléments du tenseur de gradient de champ électrique peut être déduit de cette équation.

Pour l'élément  $V_{zz}$  ( $V_{zz} \propto \frac{3z^2 - r^2}{r^5}$ ),  $z$  étant proche de  $r$ ,  $3z^2 - r^2$  est positif et par conséquent  $V_{zz}$  est positif. D'autre part, nous savons que  $y \cong 0$ , donc  $3y^2 - r^2$  est négatif de même que  $V_{yy}$ . Le signe de  $V_{xx}$  découle de l'équation de Laplace ( $V_{xx} = -V_{zz} - V_{yy}$ ) et comme  $|V_{zz}| > |V_{yy}|$ ,  $V_{xx}$  ne peut être que négatif. A noter que ces signes sont en conformité avec les résultats expérimentaux (Figure 101).

De façon à prendre en compte les vibrations du réseau, et en complémentarité des considérations de Lucken sur les variations angulaires, nous allons supposer que ces vibrations entraînent des fluctuations de  $r$  (figure 106),  $V_{zz}$  et  $V_{yy}$  peuvent alors s'écrire :

$$\begin{aligned} V_{zz} &\propto \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3 \cos^2 \varphi - 1) \\ V_{yy} &\propto \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3 \cos^2 \varphi' - 1) \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$



**Figure 106 :** Schéma représentant la molécule de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans un plan (yz) avec un électron proche de l'axe z

Pour calculer  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ , nous posons  $r = r_e + \delta_r$  avec  $r_e$  la distance d'équilibre et  $\delta_r$  une quantité qui traduit la fluctuation de cette distance. Nous pouvons alors écrire

$$\frac{1}{r^3} = \frac{1}{r_e^3} \times \frac{1}{1 + 3\left(\frac{\delta_r}{r_e}\right) + 3\left(\frac{\delta_r}{r_e}\right)^2 + 3\left(\frac{\delta_r}{r_e}\right)^3} \quad (\text{V.16})$$

et au moyen d'un développement limité aux termes quadratiques

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \approx \frac{1}{r_e^3} \left[ 1 - \frac{3}{r_e} \langle \delta_r \rangle - \frac{3}{r_e^2} \langle \delta_r^2 \rangle \right] \quad (\text{V.17})$$

Comme  $\langle \delta_r \rangle$  est égal à zéro et que  $\langle \delta_r^2 \rangle$  augmente avec la température, il est évident que la valeur absolue des éléments du gradient de champ électrique augmente lorsque la température diminue.

D'après les expressions ci-dessus, nous voyons que les variations de  $V_{zz}$  et  $V_{yy}$  sont pondérées par  $\overline{3\cos^2\varphi-1}$  et  $\overline{3\cos^2\varphi'-1}$ . Bien sûr notre modèle est trop simpliste pour que l'on retrouve les variations relatives de la figure 101. A noter que contrairement à la théorie de Bayer, notre modèle prévoit une dépendance en température du paramètre d'asymétrie comme nous l'avons observé expérimentalement (figure 102).

## 2.2. Expériences à très basse température : « effet Ferrari »

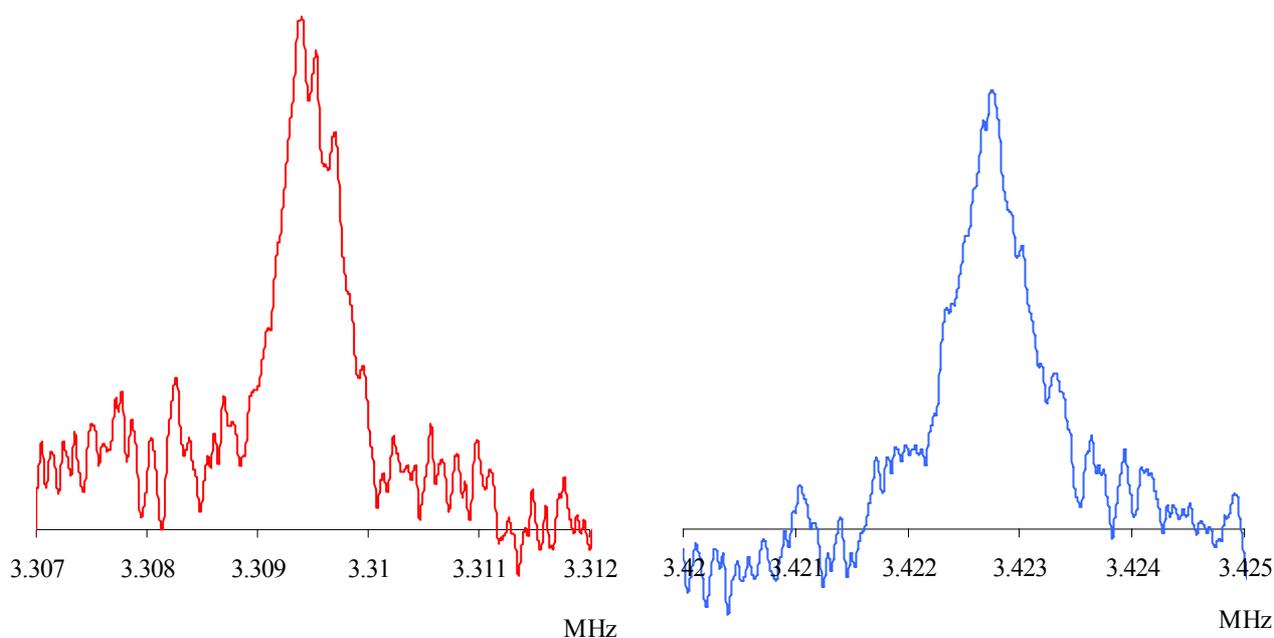
En effectuant des expériences de RQN à de très basses températures, nous avons découvert qu'en passant rapidement de la température ambiante à la température de l'azote liquide (77K), nous pouvions augmenter de manière spectaculaire l'intensité de certains signaux RQN de l'azote-14 [15] ; ce phénomène a été baptisé « effet Ferrari ». Pour réaliser ces expériences, nous avons procédé par « saut de température » comme décrit dans le chapitre 3 (Figure 67). Les spectres obtenus sont rassemblés dans les figures 107 et 108 avec respectivement les spectres du HMT et du nitrite de sodium (pour la transition  $\omega_x$ ).

Nous pouvons constater que dans ces deux cas, à 77K, il n'est pas utile d'accumuler le signal pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable. En effet dans le cas du nitrite de sodium (Figure 107), nous passons d'un rapport signal sur bruit de 0.188 à température ambiante (pour que la comparaison soit possible, nous avons ramené ce rapport signal sur bruit à un seul passage) à 39.28 à 77K soit un gain de 208. Un saut brutal de température entre 293K et 77K peut donc permettre d'augmenter la sensibilité de l'azote-14 de plus de deux ordres de grandeur. Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons penser que ce gain provient de la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann. Or après calcul (voir équation (V.6)), le gain théorique maximum, entre 293K et 77K, est d'environ 4, nous sommes donc très loin de celui trouvé expérimentalement.

Nous avons affaire à un phénomène dynamique. Rappelons qu'expérimentalement, l'échantillon est plongé quelques secondes dans un Dewar d'azote liquide puis placé immédiatement dans la sonde de mesure. Si l'échantillon est placé dans de l'azote liquide plusieurs heures, aucune augmentation de sensibilité n'est observée. A contrario, si nous procédons selon le mode décrit dans le chapitre 3

(Figure 66), c'est-à-dire si de l'azote liquide est injecté en continu dans la sonde pour contre balancer l'augmentation de la température, nous observons une stabilisation du phénomène et le l'augmentation de la sensibilité peut être observée durant de longues périodes.

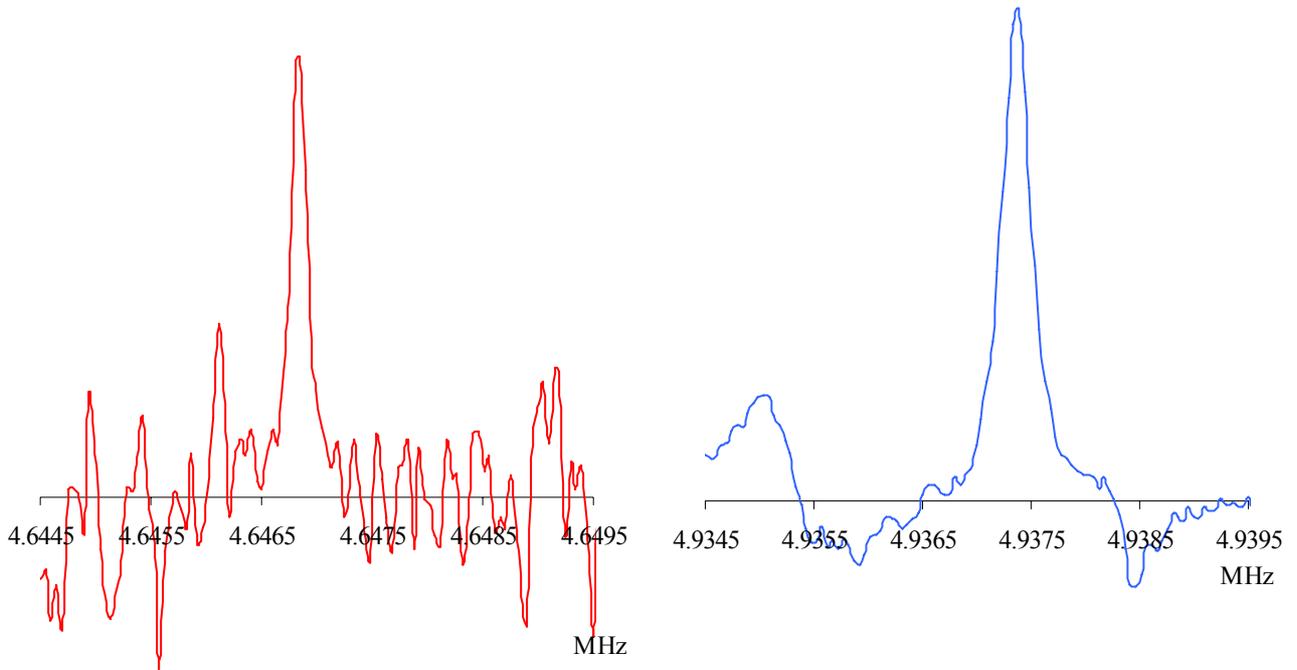
Comme nous venons de le mentionner, le gain en sensibilité est tel qu'il n'est pas utile d'utiliser une procédure d'accumulation. Ce signal RQN de l'azote-14 peut être détecté durant quelques dizaines de secondes voire même une minute. Les temps de relaxation longitudinale à 77K étant relativement longs : 17s pour le HMT [18] et 5s pour la transition  $\omega_x$  du nitrite de sodium [13], ils n'affectent pas le signal observé. Le signal disparaît lorsque la température de l'échantillon augmente ce qui entraîne une diminution de la fréquence de résonance diminue et le signal ne peut plus être détecté dans la fenêtre spectrale de départ.



**Figure 107 :** Comparaison entre un spectre RQN du HMT obtenu à température ambiante (*en rouge* : 298K , 1000 accumulations) et à la température de l'azote liquide (*en bleu* : 77K, sans accumulation)

Les expériences ont été répétées plusieurs fois et ont conduit à des résultats tout à fait reproductibles. A savoir que cette augmentation de sensibilité a été observée pour le HMT et pour les transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$  du nitrite de sodium, aucun phénomène n'est observé pour la troisième transition. D'autre part, des tests similaires ont été effectués sur d'autres composés et en particuliers des composés chlorés mais aucune augmentation de sensibilité n'a été décelée. Ces

observations nous laissent donc penser que dans le cas d'un noyau de spin 1 (comme l'azote-14), un saut de température peut provoquer un gain en sensibilité pour les transitions faisant intervenir le niveau d'énergie  $E_0$ .



**Figure 108** : Comparaison entre un spectre RQN du nitrite de sodium (transition  $\omega_x$ ) obtenu à température ambiante (*en rouge* : 298K , 1000 accumulations) et à la température de l'azote liquide (*en bleu* : 77K, sans accumulation)

Nous allons tenter d'expliquer théoriquement ces observations expérimentales, pour cela, dans un premier temps, nous allons considérer le cas simple où le paramètre d'asymétrie est nul.

En RQN, la fréquence de résonance dépend fortement de la température, en d'autres termes, l'interaction quadripolaire augmente lorsque la température diminue, ce qui signifie qu'un brutal abaissement de la température rend l'Hamiltonien dépendant du temps. De manière générale, l'Hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_q(t) \quad (\text{V.18})$$

Or dans ce cas présent,  $\hat{\mathcal{H}}_q(t)$  est nul et l'Hamiltonien du système se résume à  $\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_q(t)$  avec  $\hat{\mathcal{H}}_q(t) = \frac{\omega_q(t)}{3}(3I_z^2 - 2)$  si  $\eta = 0$  (équation II.6). L'évolution du système de spin, comme nous l'avons déjà vu dans le deuxième chapitre (équation II.17), peut être déduite de l'équation de Schrödinger de deuxième espèce :

$$\hat{\mathcal{H}}_q(t)\Phi(t) = i \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} \quad (\text{V.19})$$

Rappelons que si le paramètre d'asymétrie est nul, il y a seulement deux niveaux d'énergie à prendre en compte ( voir la figure 41), la fonction d'onde  $\Phi(t)$  peut toujours se mettre sous la forme :

$$\Phi(t) = c_1(t)|0\rangle + c_2(t)|\pm 1\rangle \quad (\text{V.20})$$

avec  $|0\rangle$  et  $|\pm 1\rangle$  les vecteurs propres associés aux deux niveaux d'énergie. En insérant (V.20) dans (V.19) nous obtenons :

$$\frac{dc_1}{dt}|0\rangle + \frac{dc_2}{dt}|\pm 1\rangle = ic_1\hat{\mathcal{H}}(t)|0\rangle + ic_2\hat{\mathcal{H}}(t)|\pm 1\rangle \quad (\text{V.21})$$

Pour plus de simplicité, nous faisons l'hypothèse que l'interaction quadripolaire varie linéairement avec le temps, il en résulte alors :

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{\mathcal{H}}(t) | 0 \rangle &= -\frac{2}{3} \omega_q(t) \propto \Omega_q - at \\ \langle \pm 1 | \hat{\mathcal{H}}(t) | \pm 1 \rangle &= \frac{1}{3} \omega_q(t) \propto \Omega_q + bt \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

avec  $\Omega_q$  l'interaction quadripolaire à la plus basse température. Les facteurs  $a$  et  $b$  représentent la vitesse de la variation de l'interaction quadripolaire pour les deux niveaux d'énergie considérés. Ces deux facteurs sont positifs et nous ferons l'hypothèse qu'ils ne sont pas dépendant du temps.

Ces simplifications sont faites dans le but de mettre plus facilement en évidence les justifications théoriques des phénomènes observés expérimentalement.

En plus de ces expressions simplifiées, nous savons que les vecteurs propres  $|0\rangle$  et  $|\pm 1\rangle$  sont orthogonaux et normalisés. Nous pouvons donc sans difficulté résoudre l'équation (V.21) [19] et nous obtenons :

$$c_1(t) \propto \exp\left[-\frac{2i}{3}\left(\Omega_0 - \frac{a}{2}t\right)t\right] \quad (\text{V.23})$$

$$c_2(t) \propto \exp\left[-\frac{2i}{3}\left(\Omega_0 + \frac{b}{2}t\right)t\right] \quad (\text{V.24})$$

En analysant ces deux expressions, nous constatons comme que  $\Omega_0$  est de l'ordre du mégahertz et que  $b$  est positif,  $c_2(t)$  va osciller très rapidement. Le niveau  $|\pm 1\rangle$  va donc en moyenne être très peu peuplé ( $|c_2|^2$  proche de 0). Alors que dans l'équation (V.23), grâce au signe -, si  $\frac{a}{2}t$  tends vers  $\Omega_0$ ,  $c_1(t)$  devient proche de l'unité et nous ne somme plus en présence d'un comportement oscillatoire. Le niveau  $|0\rangle$  se trouve donc surpeuplé, ce qui explique pourquoi l'« effet Ferrari » n'est visible que pour les transitions impliquant le niveau  $|0\rangle$  ( $E_0$ ). En effet si nous revenons maintenant au cas général ( $\eta \neq 0$ ), expérimentalement, nous avons observé que ce phénomène se produisait pour les deux transitions  $\omega_x$  ( $E_0 \rightarrow E_{+1}$ ) et  $\omega_y$  ( $E_0 \rightarrow E_{-1}$ ) du nitrite de sodium, faisant intervenir le niveau d'énergie  $|0\rangle$ . Par contre, aucune manifestation du phénomène n'a été observé pour la troisième transition  $\omega_z$  ( $E_{-1} \rightarrow E_{+1}$ ). Ceci explique aussi pourquoi « l'effet Ferrari » ne peut exister sur des composés chlorés (spin  $\frac{3}{2}$  générant deux états  $|\pm \frac{1}{2}\rangle$  et  $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ ).

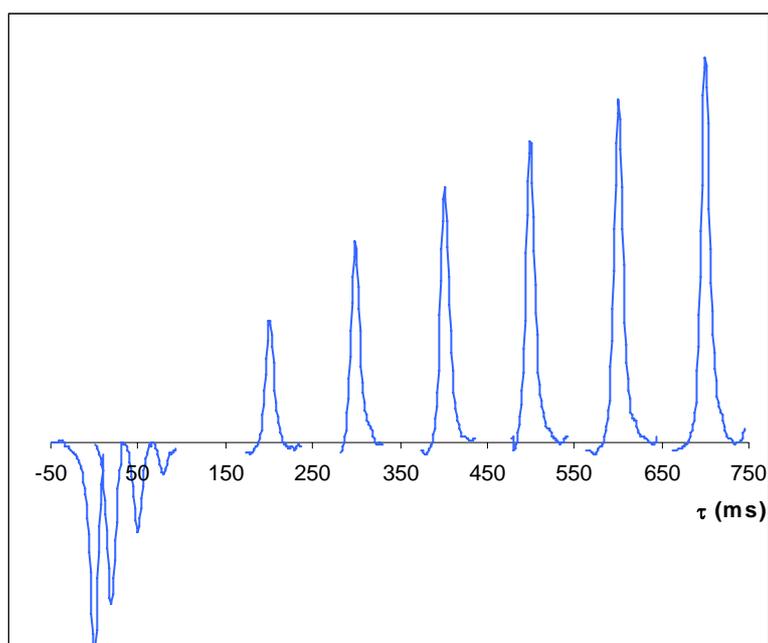
Ceci est une hypothèse pour expliquer l'origine de cette augmentation de sensibilité suite à un saut de température, il reste maintenant à comprendre comment ce phénomène, bien que dynamique, perdure dans le temps (nous pouvons l'observer pendant plusieurs minutes). Pour cela, nous pouvons penser que comme le niveau  $|0\rangle$  possède une énergie négative, à l'image des orbitales

liantes, elle peut être considérée comme une énergie « liante ». Il n'est pas sujet aux phénomènes de relaxation usuels, ce qui assure au phénomène un temps de vie suffisamment long pour perdurer. Nous pouvons également penser que les autres niveaux, qui ont une énergie positive, subissent des processus de relaxation qui leur permettent d'atteindre rapidement l'état d'équilibre (distribution de Maxwell-Boltzmann). Ces considérations rappellent celles faites en Résonance Magnétique Nucléaire pour expliquer la longévité (long-lived) de l'état singulet [20-21].

### **3. Mesures des temps de relaxation en RQN**

#### 3.1. Mesure du temps de relaxation longitudinale

Comme indiqué dans le chapitre précédent, nous avons utilisé une séquence de pseudo inversion-récupération pour mesurer le temps de relaxation longitudinale (Figure 57) et moyennant un cycle de phase approprié (IV.26) ou (IV.27), nous n'avons rencontré aucune difficulté pour mesurer ce temps de relaxation. Comme en témoigne la figure 109, la mesure du  $T_1$  du nitrite de sodium à 3.608MHz avec un cycle de phase (IV.26) conduit des résultats comparables à ceux obtenus en RMN.



**Figure 109 :** Expérience typique d'inversion –récupération en RQN effectuée à 3.608MHz ( $\omega_y$  du nitrite de sodium à température ambiante) avec un cycle de phase (IV.26)

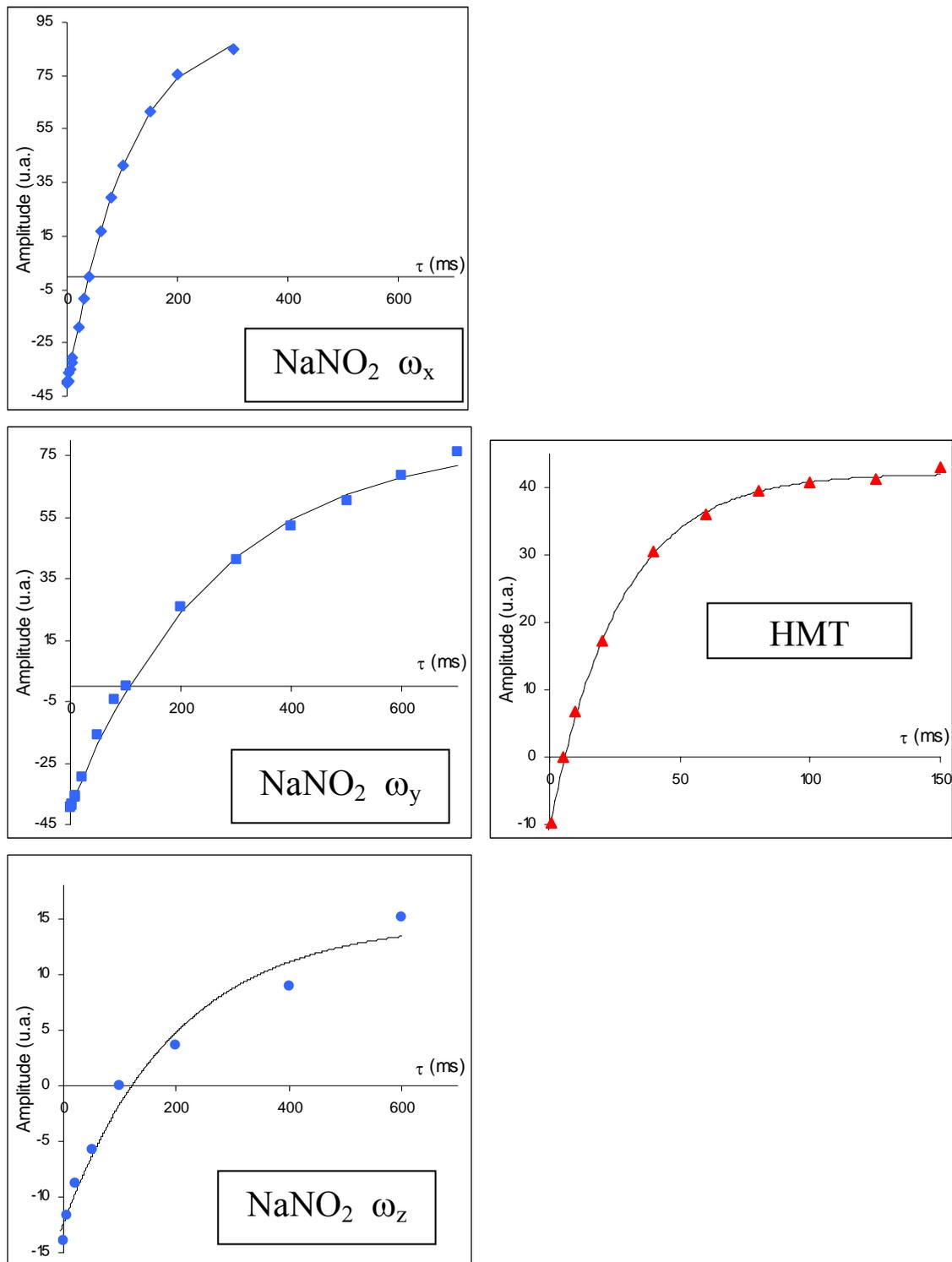
Nous pouvons cependant noter que l'inversion n'est pas parfaite, la valeur de l'intensité du spectre obtenu pour la valeur minimale de  $\tau$  n'est pas opposé à l'intensité maximale. Ceci est dû au fait que la première impulsion n'est pas une véritable impulsion à  $\pi$  mais une pseudo impulsion à  $\pi$ , l'inversion ne peut donc pas être parfaite. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres cas (les trois transitions du nitrite de sodium et celle du HMT) et ils sont rassemblés dans la figure 110.

Pour trouver la valeur du temps de relaxation, les données expérimentales sont ajustées selon un modèle de type  $A \left[ 1 - k \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right]$  et les résultats sont rassemblés dans la figure 104. Les valeurs expérimentales des temps de relaxation longitudinale sont du même ordre de grandeurs que ceux trouvés dans la littérature [13 ;17] lorsqu'elles existent ( la valeur du  $T_1$  pour la transition  $\omega_z$  du nitrite de sodium reste introuvable).

	NaNO <sub>2</sub>			HMT
	$\omega_x=4.64\text{MHz}$	$\omega_y=3.6\text{MHz}$	$\omega_z=1.04\text{MHz}$	$\omega=3.3\text{MHz}$
$\delta_0$ ( $\mu\text{s}$ )	28	25	46	19
$\delta_1$ ( $\mu\text{s}$ )	11	10	14	8
$T_1$ (ms)	107	259	190	27
A	95.23	80.29	14.76	42.09
k	1.44	1.49	1.83	1.24

**Figure 110 :** Paramètres expérimentaux utilisés pour la mesure du temps de relaxation longitudinale

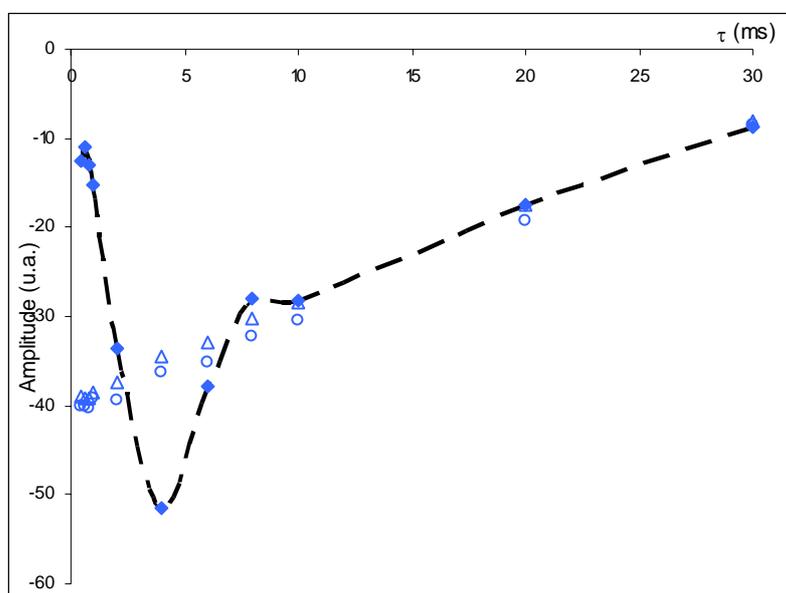
( $\delta_0$  et  $\delta_1$  étant respectivement les durées des pseudo-impulsions à  $\pi$  et  $\frac{\pi}{2}$ ) et résultats des exploitations des données de la figure 110, ajustées selon la relation  $A \left[ 1 - k \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right]$



**Figure 111** : Experiences d'inversion-récupération pour les trois transitions du nitrite de sodium (en bleu à 4.6MHz, 3.6MHz et 1.04MHz) et pour le HMT (en rouge à 3.3MHz) ajustées selon

un modèle de type  $A \left[ 1 - k \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right]$  (voir résultats figure 111)

La dernière vérification expérimentale qui a été faite démontre l'importance du cycle de phase. Les parties initiales des courbes d'inversion-récupération obtenues pour différents cycles de phase sont reportés sur la figure 112. Les cycles (IV.26) et (IV.27) conduisent aux mêmes résultats, parfaitement propres alors que nous observons un comportement particulier si nous n'utilisons pas de cycle de phase. Ceci est attribuable aux deux premiers termes des éléments hors-diagonaux des matrices densité (IV.24) et (IV.25). Puisque ces deux termes sont amortis par  $T_2$  (ou  $T_2^*$ ), ils disparaissent très rapidement. Grâce à un cycle de phase approprié, nous pouvons systématiquement observer des courbes de retour à l'équilibre mono-exponentielles, ce qui permet une détermination du temps de relaxation  $T_1$  dépourvue de toute ambiguïté.



**Figure 112** : Partie initiale des courbes de retour à l'équilibre correspondant à des expériences d'inversion-récupération (cas du  $\text{NaNO}_2$  à 4.64MHz) obtenus pour différents cycles de phase : sans cycle de phase (losanges pleins), avec le cycle de phase (IV.26) (cercles vides) et avec le cycle de phase (IV.27) (triangles vides)

### Tentative d'interprétation des valeurs expérimentales du temps de relaxation $T_1$ du nitrite de sodium :

Dans le cas d'un spin 1, il existe trois transitions possibles (figure 41), la première que nous avons appelée  $\omega_x$  qui permet de passer du niveau de plus basse d'énergie, noté ici niveau 1, au niveau de plus haute énergie, noté niveau 3 ; la seconde transition  $\omega_y$  permet de passer du niveau d'énergie 1 au niveau 2 et enfin la troisième  $\omega_z$ , qui permet de passer du niveau 2 au niveau 3. Pour

un spin 1, la vitesse de relaxation longitudinale relative à chaque transition peut être évaluée à partir des équations d'évolution des populations  $P_a$  et des probabilités de transition  $W_{ab}$  :

$$\begin{aligned}\frac{dP_1}{dt} &= W_{11}P_1 + W_{12}P_2 + W_{13}P_3 \\ \frac{dP_2}{dt} &= W_{12}P_1 + W_{22}P_2 + W_{23}P_3 \\ \frac{dP_3}{dt} &= W_{13}P_1 + W_{23}P_2 + W_{33}P_3\end{aligned}\tag{V.25}$$

Ces équations sont issues de la théorie de Redfield [22] et ont déjà été mise en œuvre par Petersen et Bray [13] avec

$$\begin{aligned}W_{aa} &= -\sum_{b \neq a} W_{ab} && (a \text{ et } b \text{ peuvent être égal à } 1, 2 \text{ ou } 3) \\ W_{ab} &= \overline{|\langle a | \hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}} | b \rangle|^2} J(\omega_a - \omega_b)\end{aligned}$$

où  $J(\omega_a - \omega_b)$  est une densité spectrale liée à la dynamique de l'interaction responsable des phénomènes de relaxation. Cette dernière peut toujours être représentée par un Hamiltonien de relaxation  $\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}}$  et il faudra calculer le produit scalaire  $\langle a | \hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}} | b \rangle$ .

Contrairement à la RMN, les vecteurs  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  sont vecteurs propres orthonormés de l'Hamiltonien quadripolaire. En RMN, ce sont les vecteurs propres de l'Hamiltonien Zeeman et l'Hamiltonien quadripolaire peut transformer partiellement  $|b\rangle$  en  $|a\rangle$ . Donc si  $\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}} = \hat{\mathcal{H}}_Q$ ,  $\langle a | \hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}} | b \rangle$  peut être différent de zéro en RMN alors qu'il est nécessairement nul en RQN. *L'interaction quadripolaire en RQN ne peut donc pas être un mécanisme de relaxation longitudinale.*  $\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{R}}$  ne contient donc en RQN que l'effet de champs magnétiques aléatoires ou champs locaux fluctuants (random fields), dus par exemple à des interactions dipolaires. Nous verrons plus loin que le temps de relaxation  $T_2$  a essentiellement pour origine les fluctuations de l'interaction quadripolaire. Par conséquent, les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  proviennent de mécanismes totalement différents et, de fait, leur évolution, en fonction de la fréquence de résonance sont radicalement différents.

Pour calculer la relaxation longitudinale de la transition  $\omega_x$ , nous devons écrire l'équation d'évolution de  $P_1 - P_3$  ; d'après l'équation (V.25), nous écrivons :

$$\frac{d}{dt}(P_1 - P_3) = -2 W_{13}(P_1 - P_3) - W_{12}(P_1 - P_2) - W_{13}(P_2 - P_3) \quad (\text{V.26})$$

Le terme  $-2 W_{13}(P_1 - P_3)$  correspond à ce que l'on appelle généralement l'auto-relaxation, qui, si elle est seule à agir, conduit à un retour à l'équilibre mono-exponentiel (ce qui est expérimentalement le cas). En conséquence, les deux termes suivant,  $-W_{12}(P_1 - P_2)$  et  $-W_{13}(P_2 - P_3)$  qui s'apparentent à la relaxation croisée peuvent être négligés.

Nous en déduisons que

$$R_1(\omega_x) \cong 2 W_{13}$$

De même nous aurons :

$$R_1(\omega_y) \cong 2 W_{12}$$

$$R_1(\omega_z) \cong 2 W_{23}$$

A partir des données expérimentales, nous avons calculé ces vitesses de relaxation et nous trouvons que  $R_1(\omega_x) = 9.35 \text{ s}^{-1}$  ;  $R_1(\omega_y) = 3.86 \text{ s}^{-1}$  et  $R_1(\omega_z) = 5.26 \text{ s}^{-1}$ . Les différences importantes entre  $R_1$  peuvent être du à l'anisotropie des champs locaux ou à une anisotropie dynamique. Il existe en fait une relation entre ces trois vitesses de relaxation que nous pouvons établir en écrivant d'une part que

$$\frac{d}{dt}(P_1 - P_3) = \frac{d}{dt}(P_1 - P_2) + \frac{d}{dt}(P_2 - P_3)$$

Et d'autre part que

$$\frac{d}{dt}(P_1 - P_3) = -R_1(\omega_x) \times (P_1 - P_3)$$

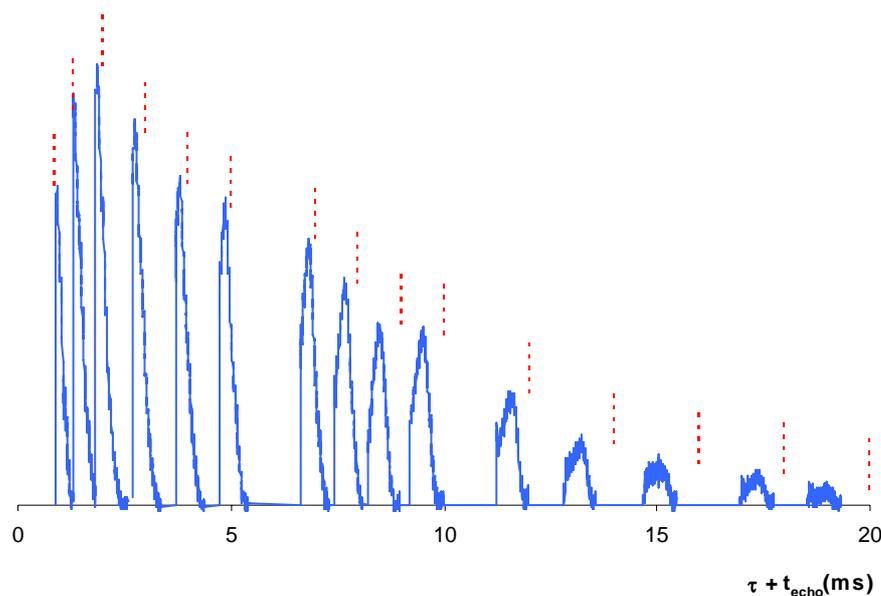
En égalant ces deux équations, nous pouvons écrire que pour  $R_1(\omega_z) > R_1(\omega_y)$ :

$$R_1(\omega_x) \geq R_1(\omega_z) + R_1(\omega_y) \quad (\text{V.27})$$

Equation qui se trouve être vérifiée expérimentalement, tendant à prouver la validité de la théorie de Redfield en RQN. Il conviendrait cependant de procéder à d'autres vérifications avec par exemple d'autres composés azotés.

### 3.2. Mesure du temps de relaxation transversale

Nous avons montré théoriquement qu'en RQN, il était possible de mesurer le temps de relaxation transversale à partir d'une séquence de type écho de Hahn (figure 58) moyennant un cycle de phase approprié. Pour vérifier ces considérations, nous avons mesuré expérimentalement les temps de relaxation transversale du nitrite de sodium (pour ses trois transitions) et du HMT. Un exemple d'une série d'échos (en mode d'amplitude) est visible sur la figure 113, il s'agit d'expériences effectuées à 4.64MHz sur du nitrite de sodium avec un cycle de phase (IV.28) permettant de supprimer les termes dépendant de  $T_1$ . Comme le prévoyait notre théorie, cette figure illustre parfaitement le décalage de la formation de l'écho qui augmente avec le temps d'évolution  $\tau$  et de telles observations peuvent être faites quelque soit le composé étudié. La figure 114 montre le décalage qu'il existe en  $t_{echo}$  (temps où se forme le maximum de l'écho) et  $\tau$  dans le cas du HMT et pour les trois transitions du nitrite de sodium.



**Figure 113 :** Série d'échos (mode d'amplitude) du nitrite de sodium obtenus à 4.64MHz. Les pointillés verticaux sont placés à  $2\tau$  afin de visualiser les décalages de la formation des échos.

Afin de mieux estimer le décalage du maximum de l'écho, les données expérimentales de la figure 114 ont été ajustées à l'aide de calculs de simulation. D'après d'équation (IV.48) établi au chapitre 4, nous pouvons déduire l'expression de  $t_{echo}$  :

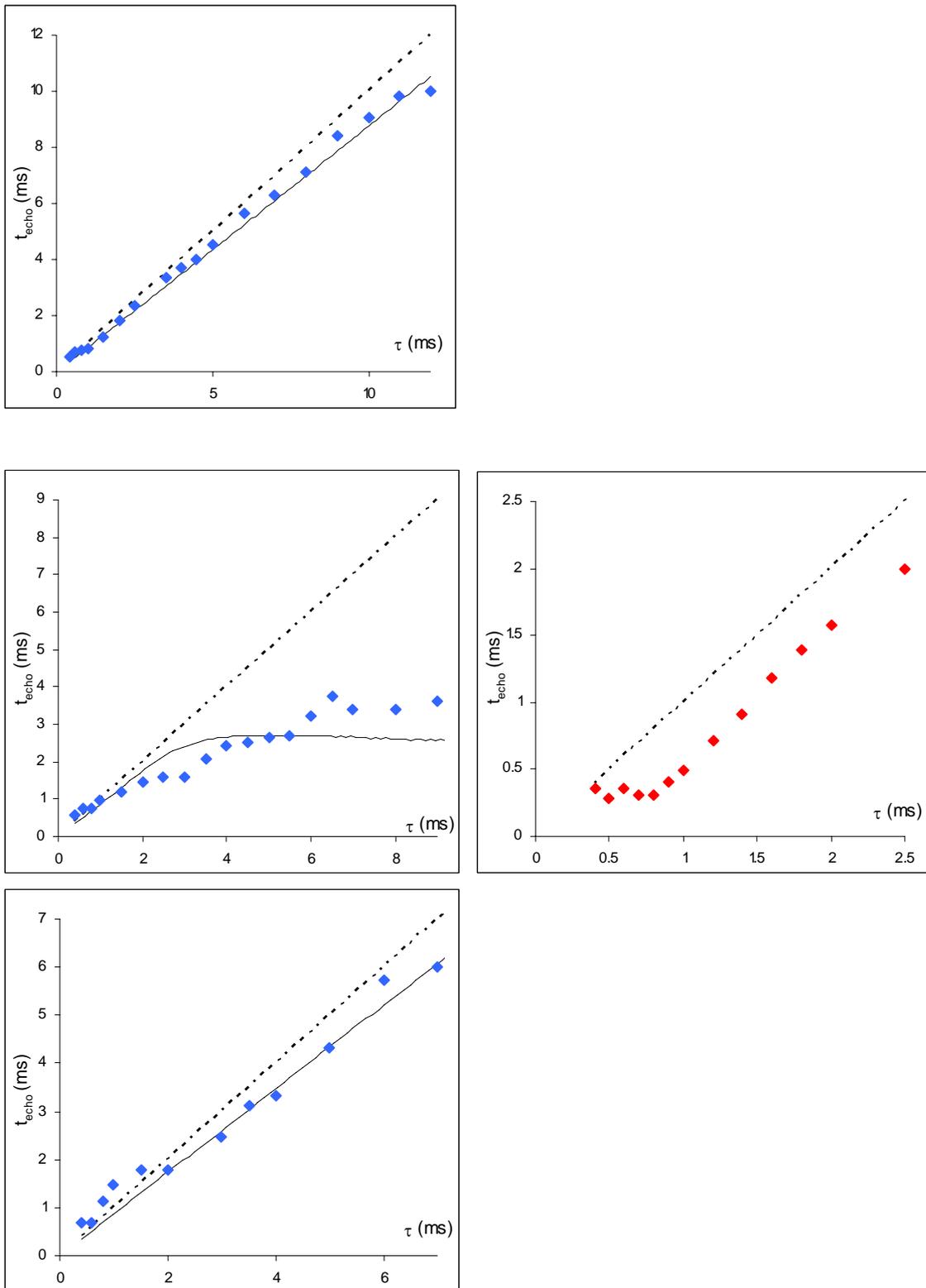
$$t_{echo} = \frac{1}{2\omega^*} \text{Arc tan} \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2} \tan(2\omega^* \tau) \right) \quad (\text{V.28})$$

Pour avoir une bonne estimation de  $t_{echo}$ , nous devons calculer une moyenne pondérée en fonction d'une fonction de distribution. Pour cela, nous avons choisi une fonction gaussienne centrée sur zéro et d'écart type  $\sigma$  (de l'ordre de  $\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_2}$ ). Cette moyenne peut alors s'écrire :

$$t_{echo} = \int_{-2.58\sigma}^{2.58\sigma} \left( \frac{1}{2\omega^*} \right) \text{Arc tan} \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2} \tan 2\omega^* \tau \right) \left( \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\omega^{*2}}{2\sigma^2}\right) \right) d\omega^* \quad (\text{V.29})$$

Les limites de cette intégrale ont été choisies de façon à prendre en compte 99% de la fonction gaussienne. Seul  $\sigma$  est inconnu et nous le déduisons d'une comparaison numérique entre l'équation (V.29) et les données expérimentales.

La figure 114 montre clairement, excepté pour le HMT, la dépendance de  $t_{echo}$  vis-à-vis de  $\tau$ . La concordance entre les données expérimentales et les simulations n'est pas parfaite (incertitudes expérimentales, distribution supposée gaussienne) mais les grandes tendances sont respectées. Dans le cas du HMT, nous observons un déplacement constant de  $t_{echo}$ , indépendant de  $\tau$ , nous pensons que cela pourrait être attribué à des interactions dipolaires (ce qui expliquerait aussi importante des largeurs de raies) [23]. Leppelmeier et Hahn [24] prévoient que dans le cas d'un spin 1, les interactions dipolaires n'affectent pas les raies RQN lorsque que  $\eta \neq 0$ , ce qui expliquerai les raies relativement fines du  $\text{NaNO}_2$ .



**Figure 114 :** Déviation entre la position du maximum de l'écho ( $t_{echo}$ ) en fonction de  $\tau$  pour les trois transition du nitrite de sodium (en bleu de haut en bas :  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ) et pour le HMT (en rouge).

Les données expérimentales sont représentées par les points.  
Les courbes en trait plein correspondent aux simulations (V.29) .

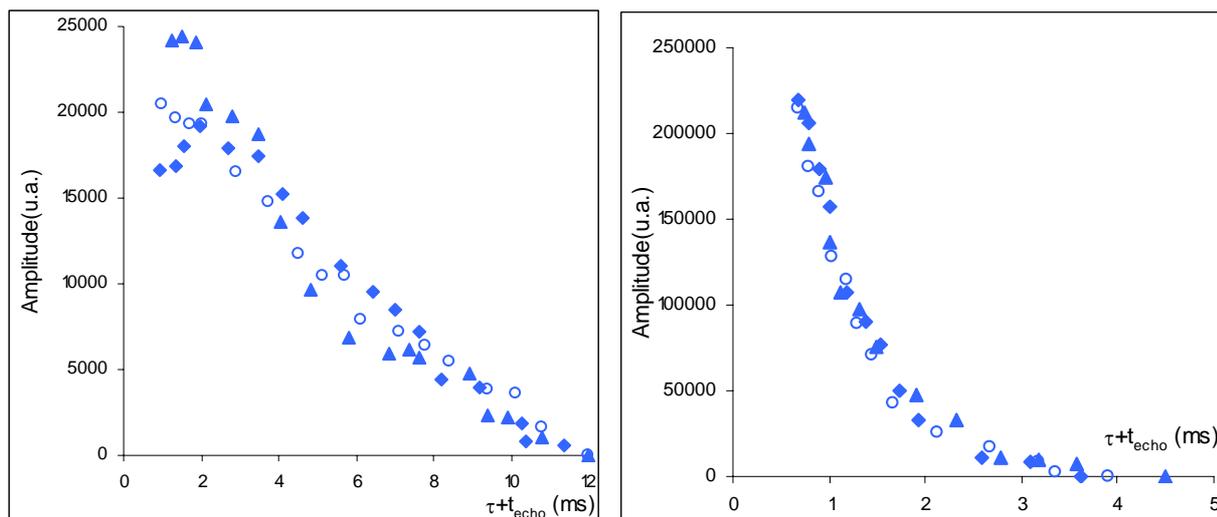
A noter que les simulations précédentes nous ont permis de vérifier que l'amplitude de l'écho ne dépendait pas de la valeur de  $\tau$ . En effet connaissant  $t_{echo}$  et  $\sigma$ , nous pouvons sans difficulté calculer l'amplitude de l'écho ( correspondant à la racine carrée de l'équation (IV.47)) :

$$S'(t) = \int_{-2.58\sigma}^{2.58\sigma} \sqrt{A^2 \cos^2[\omega^*(t_{echo} - \tau)] + B^2 \cos^2[\omega^*(t_{echo} + \tau)]} \left( \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\omega^{*2}}{2\sigma^2}\right) \right) d\omega^* \quad (V.30)$$

Heureusement, les simulations ont montré que cette expression n'est pas significativement dépendante de  $\tau$ , ainsi si l'amplitude de l'écho ne dépend pas de  $\tau$ , elle est seulement due aux phénomènes de relaxation (avec un facteur d'atténuation :  $\exp\left(-\frac{\tau + t_{echo}}{T_2}\right)$ ).

Nous avons aussi confirmé le comportement anormal du début des courbes, dans le cas du nitrite de sodium si nous utilisons un cycle de phase à deux pas, de type (IV.28) à (IV.31). En effet nous avons prévu que lorsque le troisième terme de l'équation (IV.46) n'a pas une moyenne nulle, c'est-à-dire pour les petites valeurs de  $\tau$ , il est négatif lorsque la phase de la second impulsion est de  $0^\circ$  et positif si la phase est égale à  $90^\circ$ .

C'est exactement ce que montre la figure 115 avec la superposition, dans le cas du nitrite de sodium (à 3.6MHz) et du HMT, des expériences de mesure de temps de relaxation transversale avec différents cycles de phase. Nous pouvons noter qu'en utilisant un cycle de phase à quatre pas, nous retrouvons un comportement normal. Notre théorie prévoit aussi que dans le cas où  $\eta = 0$  (cas du HMT), aucun phénomène n'apparait, ceci dû au fait que le coefficient  $B$  est bien plus petit que le coefficient  $A$  (voir chapitre 4 paragraphe 3.2.1.). Ceci est une fois de plus vérifié expérimentalement, comme le montre la figure 115 (à droite) dans le cas du HMT : quelque soit le cycle de phase utilisé, les résultats expérimentaux sont parfaitement identiques.



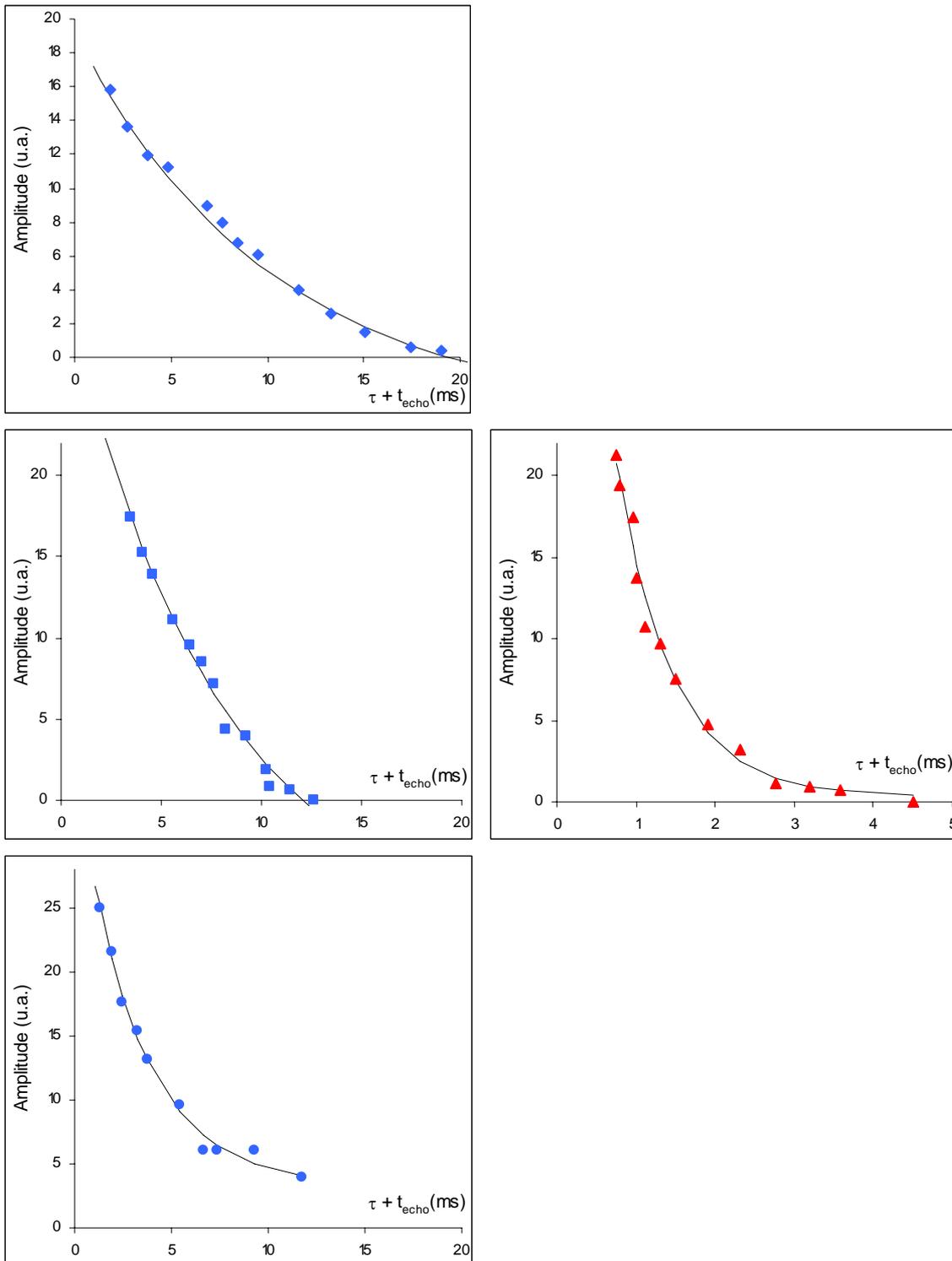
**Figure 115 :** Mesures du temps de relaxation transversale du  $\text{NaNO}_2$  (à 3.6MHz) (à gauche) et du HMT (à droite) avec différents cycles de phase : cycle de phase (IV.32) à 4 pas (cercle vide) ; cycle de phase (IV.28) à 2 pas (losange plein) ; cycle de phase (IV.30) à 2 pas (triangle plein).

Ces premières observations étant interprétées, nous pouvons désormais mesurer en toute confiance le temps de relaxation transversale à partir d'une séquence de type écho de Hahn comme décrit précédemment (Figure 58), avec un cycle de phase adapté et en utilisant pour des raisons de commodité un mode d'amplitude. L'ensemble des courbes obtenues est rassemblé dans la figure 116. Pour chaque cas, nous observons une décroissance monotone mono-exponentielle qui permet une détermination rapide du temps de relaxation  $T_2$  (données ajustées avec un modèle de type

$$A \exp\left(-\frac{\tau + t_{\text{echo}}}{T_2}\right) \text{ voir figure 117 ). Les résultats sont un peu différents de ceux trouvés dans la}$$

littérature [13 ;25 ;26]. Avec les nombreuses précautions que nous avons prises durant les expériences, nous sommes assez confiants en nos résultats qui, de plus, ont été confirmés en répétant plusieurs fois ces expériences.

Nous nous sommes un peu attardés sur l'interprétation de ces résultats. Nous pouvons constater que, sans surprise, les temps de relaxation  $T_2$  sont toujours plus grands que les temps  $T_2^*$  et que la différence entre ces deux temps, dans le cas du nitrite de sodium, est plus importante pour les transitions  $\omega_x$  et  $\omega_y$  que pour celle à basse fréquence. De façon surprenante, dans le cas du HMT les temps  $T_2$  et  $T_2^*$  sont du même ordre de grandeur bien que la fréquence de résonance soit relativement élevée.



**Figure 116 :** Décroissance de l'amplitude des échos pour les trois transition du nitrite de sodium (en bleu de haut en bas :  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ) et pour le HMT (en rouge) ajustées selon un modèle de type  $A \exp\left(-\frac{\tau + t_{echo}}{T_2}\right)$  (voir résultats figure 117)

	NaNO <sub>2</sub>			HMT
	$\omega_x=4.64\text{MHz}$	$\omega_y=3.6\text{MHz}$	$\omega_z=1.04\text{MHz}$	$\omega=3.3\text{MHz}$
$\delta_0$ ( $\mu\text{s}$ )	11	10	14	8
$\delta_1$ ( $\mu\text{s}$ )	28	25	46	19
$T_2$ (ms)	10	7	3	0.7
$T_2^*$ (ms)	1.74	2.01	2.38	0.36

**Figure 117 :** Paramètres expérimentaux utilisés pour la mesure du temps de relaxation transversale ( $\delta_0$  et  $\delta_1$  étant respectivement les durées des pseudo-impulsions à  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$ ).  $T_2^*$  est déduit de la relation  $T_2^* = \frac{1}{\pi(LW)}$  avec  $LW$  la largeur à mi-hauteur. Les données de la figure 116 sont ajustées selon un modèle de type  $A \exp\left(-\frac{\tau + t_{echo}}{T_2}\right)$

Tentative d'interprétation des valeurs expérimentales des temps de relaxation  $T_2$  et  $T_2^*$  du nitrite de sodium :

Rappelons que les temps de relaxation transversale  $T_2$  et  $T_2^*$  caractérisent la décroissance du signal RQN dans le domaine des temps. Cette décroissance a pour origine des interférences destructives entre signaux de fréquences légèrement différentes, correspondant donc à des interactions quadripolaires légèrement différentes. Nous avons déjà montré que la fréquence de résonance en RQN était directement proportionnelle à l'interaction quadripolaire. Ceci est en opposition avec la RMN pour laquelle la fréquence de résonance dépend essentiellement de l'interaction Zeeman (due au champ  $B_0$  appliqué) et non pas aux interactions responsables des phénomènes de relaxation.

En RQN, si ces différences d'interactions quadripolaires sont dues à des variations spatiales au sein de l'échantillon, la décroissance du signal RQN liée à ces variations est caractérisée par  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2^*}$ .  $T_2$ , quant à lui provient, de différences d'interactions quadripolaires temporelles (dus par exemple

aux vibrations de réseau) et doivent présenter, comme tout phénomène de relaxation, une certaine cohérence caractérisée par la fonction de corrélation [22] :

$$G(t) = \overline{(\omega_Q(t) - \omega_{Q_0})(\omega_Q(0) - \omega_{Q_0})} \quad (\text{V.31})$$

où  $\omega_Q$  représente l'interaction quadripolaire,  $\omega_{Q_0}$  correspond à la valeur autour de laquelle l'interaction quadripolaire fluctue et la barre indique une moyenne d'ensemble.

L'introduction d'un temps de corrélation  $\tau_c$  et, plus précisément du facteur  $e^{\frac{-t}{\tau_c}}$ , constitue le modèle le plus utilisé pour modéliser  $G(t)$  :

$$G(t) = c e^{\frac{-t}{\tau_c}} \quad (\text{V.32})$$

L'efficacité de ce mécanisme de relaxation à une fréquence de transition donnée se déduit de la fonction de densité spectrale  $J(\omega)$  (transformée de Fourier de la fonction de corrélation (V.32)) :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{i\omega t} dt \propto \frac{c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{V.33})$$

La vitesse de relaxation transversale pour une transition à la fréquence  $\omega_0$  peut donc s'exprimer selon

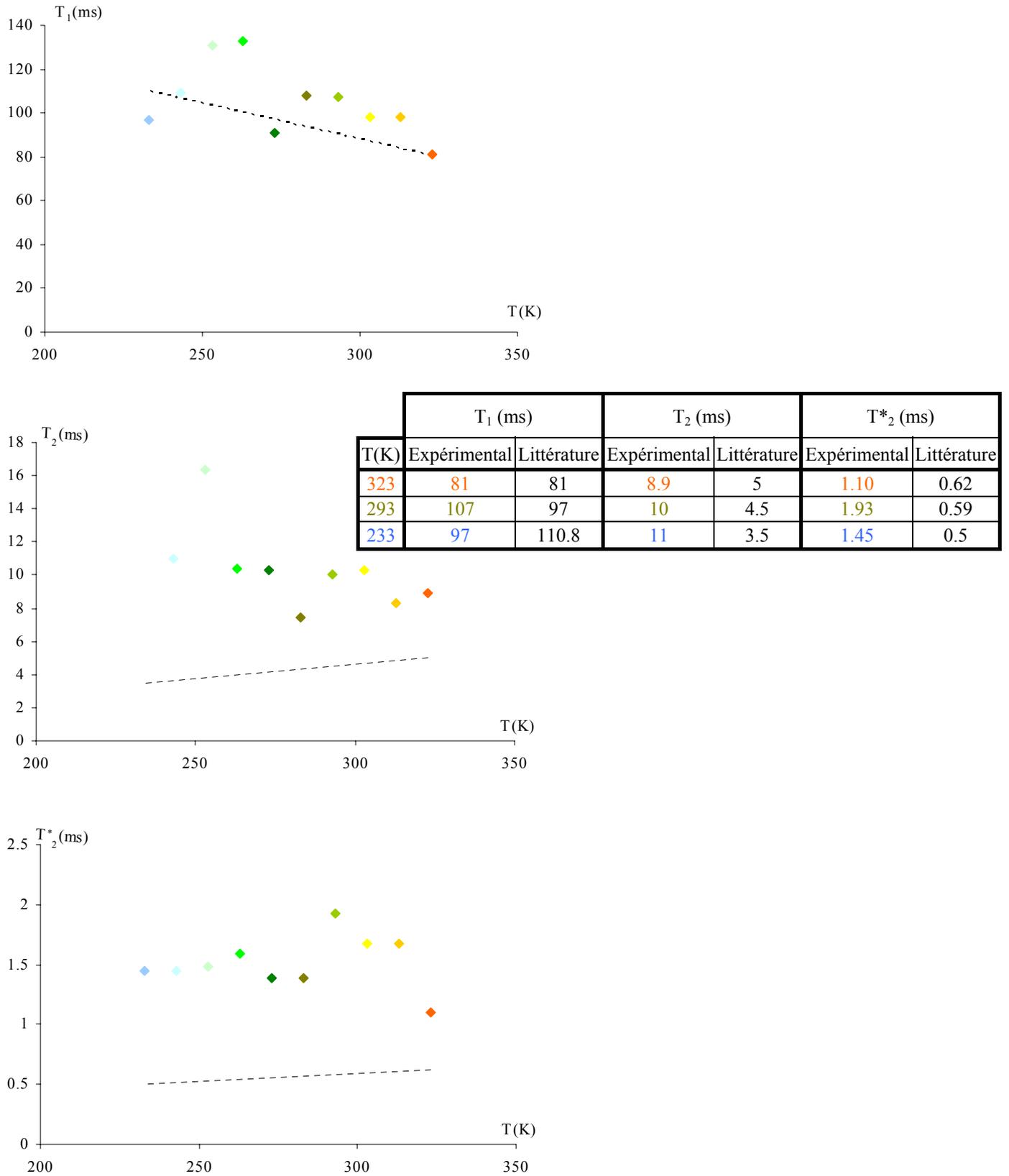
$$R_2(\omega_0) = \frac{C}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (\text{V.34})$$

Nous retrouvons parfaitement les valeurs du  $R_2$  des trois transitions du nitrite de sodium avec  $C = 38s^{-1}$  et  $\tau_c = 57ns$ . Comme il existe trois observables pour deux paramètres à déterminer, nous pourrions penser que le modèle est validé. Il convient cependant de procéder à d'autres vérifications (tests sur d'autres composés).

### 3.3. Dépendance en température des temps de relaxation longitudinale et transversale

Pour clore notre étude sur les temps de relaxation en RQN, nous avons mesuré la dépendance en température de ces temps de relaxation ( $T_1, T_2, T_2^*$ ). Cette dernière application permet de faire le lien entre l'étude menée sur l'influence de la température en RQN, exposée dans le deuxième paragraphe de ce chapitre et la mise au point des méthodes fiables et efficaces pour mesurer les temps de relaxation.

Pour cela, nous avons mesuré les temps de relaxation longitudinale et transversale du nitrite de sodium pour la transition  $\omega_x$  à différentes températures (de 233K à 323K) et les résultats sont rassemblés dans la figure 118. Nous avons comparé ces résultats à ceux trouvés dans la littérature [13] (figure 118, droite en pointillé). Nous constatons que les valeurs expérimentales du temps de relaxation  $T_1$  coïncident parfaitement avec ceux de la littérature et nous observons une légère baisse du temps de relaxation longitudinale lorsque la température augmente. Les temps de relaxation  $T_2$  et  $T_2^*$  mesurés expérimentalement sont presque deux fois plus élevés que ceux annoncés par G.Perterson et P.J.Bray (constatations déjà faite dans le paragraphe précédent). Cependant, l'allure de la variation des valeurs des temps de relaxation  $T_2$  et  $T_2^*$  est vérifiée. Cette étude est encore en cours puisque ces vérifications n'ont été faire que pour la transition  $\omega_x$  du nitrite de sodium, il reste donc à étudié la dépendance en température des temps de relaxation des transitions  $\omega_y$  et  $\omega_z$  du nitrite de sodium et du HMT.



**Figure 118** : Dépendance en température des temps de relaxation ( $T_1, T_2, T_2^*$ ) du nitrite de sodium (transition  $\omega_x$ ) et comparaison avec les données de la littérature [13] (courbe en pointillé)

## **Conclusion du Chapitre 5.**

Le but de ce chapitre était d'exposer trois grandes applications de la RQN à des composés azotés, à savoir la détection d'explosifs, les effets de la température sur les spectres RQN et enfin les mesures de temps de relaxation. Ces applications nous ont aussi permis de vérifier expérimentalement les prévisions théoriques que nous avons établies au cours du quatrième chapitre.

Ainsi, en optimisant les paramètres d'une séquence simple de RQN à une impulsion, nous sommes parvenus à détecter les neuf résonances du RDX, un explosif couramment utilisé dans les mines antipersonnel. Nous avons même pu vérifier que la Résonance Quadripolaire Nucléaire permettait non seulement la détection des explosifs mais aussi leur caractérisation. Nous avons ainsi montré que par une simple analyse de spectre (fréquence de résonance, hauteur de pics et largeur à mi-hauteur), il était possible de différencier deux échantillons de RDX de qualités cristallines différentes.

Une étude approfondie de l'effet de la température sur les spectres de RQN nous a permis de chiffrer la variation de la fréquence de résonance du nitrite de sodium (pour ses trois fréquences) et de l'héxaméthylènetétramine en fonction de la température sur une plage allant de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+100^{\circ}\text{C}$ . Nous avons ainsi vérifié dans la fréquence de résonance augmentait lorsque la température diminuait ce qui est conforme à la théorie de Bayer. Les valeurs et les tendances obtenues sont en parfaites concordance avec celles trouvées dans la littérature. Nous avons tenté d'interpréter ces résultats grâce à des calculs quantiques. En calculant théoriquement les valeurs du tenseur de gradient de champ électrique en fonction de la température, nous avons montré que la variation de l'interaction quadripolaire ne peut être due aux vibrations moléculaires mais plutôt à des vibrations de réseau. Nous avons ébauché une interprétation fondée sur les vibrations d'élongation qui pourrait expliquer, contrairement à la théorie de Bayer, la variation avec la température du paramètre d'asymétrie. En effectuant des manipulations à très basse température (température de l'azote liquide), nous avons mis en évidence un phénomène, baptisé « effet Ferrari » qui par un saut brutal de température (de 293K à 77K) permet, dans certains cas, d'augmenter de manière considérable l'intensité des signaux RQN. Une tentative d'interprétation de ces observations a donné lieu à une théorie basée sur la surpopulation du niveau d'énergie  $E_0$ .

La dernière application concerne la mesure des temps de relaxation longitudinale et transversale en RQN (cas des noyaux de spin 1). Nous avons validé les recettes que nous avons établies à partir de développements théoriques. Nous avons ainsi vérifié que la mesure du temps de relaxation

longitudinal en RQN pouvait se faire grâce à une séquence de type inversion-récupération à condition d'utiliser un cycle de phase approprié. Les valeurs de  $T_1$  mesurés sont très proches de celles trouvées dans la littérature. Les temps de relaxation transversale ont été mesurés sans difficulté avec une séquence de type écho de Hahn et un cycle de phase judicieusement choisi. Nous sommes même allés plus loin en nous intéressant aux mécanismes de relaxation. Par de simples considérations, il semble que ces deux types de relaxation ne relèvent pas du même mécanisme. En effet, les différences d'interactions quadripolaires sont vraisemblablement responsables des phénomènes de relaxation transversale alors qu'elles ne peuvent être à l'origine du mécanisme de relaxation longitudinale. Dans ce dernier cas, il pourrait s'agir plutôt de champs magnétiques aléatoires (encore appelée champs locaux fluctuants).

## **Bibliographie du Chapitre 5.**

- [1] M. Ostafin, B. Nogaj, *Measurement*, **40** 43 (2007).
- [2] M.L.Buess, A.N.Garroway, *Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) Methods and Apparatus for detecting a Nitramine Explosive*, United States Patent 6, 104 (2000).
- [3] N.T. Rudakov, V.T. Mikhaltsevich, O.P. Selchikhin, *J. Phys. D*, **30** 1377 (1997).
- [4] A.Hudson, A.Chongpison, D.Loganathan, J.Kury; *Appl. Magn. Reson.* **25** 355 (2004).
- [5] M.L.Buess, S.M.Caulder, *Appl. Magn. reson.*, **25** 383 (2004).
- [6] L.Borne, Proc. of the 6<sup>th</sup> International Congress on pyrotechnics, EUROPYRO 1995, Tours, France, pp125 (1995).
- [7] L.Borne, Proc. Of the 11th Symposium on detonation, Snowmass, CO, pp 657 (1998).
- [8] S.M.Caulder, M.L.Buess, A.N.Garroway, P.J.Miller, Proc. of the 8<sup>th</sup> International Congress on pyrotechnics, 30th International Pyrotechnics Seminar, EUROPYRO 2003, Saint Malo, France pp 28-35 (2003).
- [9] G. D. Watkins, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **85** 1062 (1952)
- [10] G. A. Matzkanin, T. N. O'Neal, T. A. Scott, P. J. Haigh, *J. Chem. Phys.*, **44** 4171 (1966).
- [11] I.P.Biryukov, M.G.Voronkov, I.A.Safin, *Tables of Nuclear Quadrupole Resonance frequencies*, Israel Program for scientific translation Jerusalem 1969.
- [12] H. Bayer, *Z. Physik*, **130** 227 (1951).
- [13] G. Petreson, P.J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **64** 522 (1976).
- [14] H. Chihara, N.Nakamura, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data, Landolt-Börnstein, New Series*, Hellwege, K.-H.; Hellwege, A.M., III/**20a** 331 (1988).
- [15] M.Ferrari, A.Retournard, D.Canet, *J. Magn. Reson.*, **88** 275 (2007).
- [16] P.Pykkö, *Mol. Phys.*, **99** 1617 (2001).
- [17] E.A.C.Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press (1969).
- [18] S.Alexander, A.Tzalmona ; *Phys.Rev.*, **138** 845 (1964).
- [19] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique II*, Hermann Paris, 1275 (1973).
- [20] M. Carravetta, O.G. Johannessen, and M.H. Levitt, Beyond the T<sub>1</sub> Limit: Singlet Nuclear Spin States in Low Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 153003.
- [21] D. Canet, S. Bouguet-Bonnet, C. Aroulanda, and F. Reineri, About Long-Lived Nuclear Spin States Involved in Para-Hydrogenated Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 1445.
- [22] D.Canet, J.C.Boubel, E.Canet Soulas, *La RMN-Concepts, méthodes et applications seconde édition*; Dunod (2002).
- [23] M.Ferrari, D.Canet, *Molec. Phys.*, (2008) sous presse.

- [24] G.W. Leppelmeier, E.L. Hahn ; *Phys. Rev.*, **141**, 724 (1965).  
[25] T.N Rudakov, V.T. Mikhaltsvitch ; *Chem. Phys. Let.*, **363**,1 (2002).  
[26] K.L. Sauer, B.H. Suits, A.N. Garroway, J.B. Miller ; *J. Chem. Phys.*, **118**, 5071(2003).

# **Conclusion générale**

La Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) est une méthode spectroscopique qui permet de détecter, dans une poudre, les noyaux quadripolaires, c'est-à-dire les noyaux ayant un spin supérieur à  $\frac{1}{2}$ , comme par exemple le chlore-35 et l'azote-14. Cette technique existe depuis 1950 et elle connaît depuis ces dernières années un regain d'intérêt puisqu'elle semble être prédestinée à la détection des drogues et explosifs. Le but de cette thèse n'était pas de savoir si oui ou non la RQN est une technique de choix pour de telles applications. Bien que d'autres chercheurs aient déjà statué en sa faveur, la RQN n'est cependant pas utilisée en routine, sans doute du fait de sa faible sensibilité.

Durant ces trois années, nous avons donc essayé de trouver des solutions qui permettraient d'utiliser la Résonance Quadripolaire Nucléaire au maximum de ces capacités. Apporter une solution à un problème, implique que l'on ait cerné son origine. Nous avons donc commencé par établir les fondements théoriques de la RQN pour un noyau de spin 1. Sachant que la faible sensibilité de la technique est liée au fait que l'azote-14 résonne à de très basses fréquences (entre 0.5 et 6MHz), il faut mettre au point des méthodes de mesures fiables et surtout optimiser les paramètres expérimentaux. Dans un premier temps, nos préoccupations ont été essentiellement d'ordre théorique. Pour cela, nous avons établi une approche particulièrement intéressante qui peut être appliquée de façon systématique sans avoir recours à la spécificité de l'expérience. Une des difficultés qui apparaît dans ces calculs, réside dans le fait qu'il n'existe pas de direction privilégiée en RQN et qu'il est donc nécessaire après chaque quantité calculée d'effectuer une « moyenne de poudre » permettant de prendre en compte l'orientation de toutes les micro-cristallites constituant l'échantillon.

Nous avons ainsi démontré que le spectre RQN obtenu par accumulation dans le domaine des temps, à partir d'une simple séquence à une impulsion, a une intensité maximale pour le temps de répétition le plus court possible. Nous avons ensuite abordé le problème des séquences à deux impulsions destinées à la mesure des temps de relaxation en RQN. Nous avons montré que la mesure du temps de relaxation longitudinale pouvait s'effectuer à partir d'une séquence de type inversion-récupération à condition d'utiliser un cycle de phase approprié. Le temps de relaxation transversale peut, quant à lui, être mesuré à partir d'une séquence de type écho de Hahn avec là encore un cycle de phase judicieusement choisi.

Toutes ces considérations théoriques ont bien sûr fait l'objet de vérifications expérimentales. Aucun spectromètre complet de RQN n'existant commercialement, l'une des priorités du laboratoire a été de développer un spectromètre par impulsion ainsi qu'un logiciel spécialement conçu pour des expériences de RQN. Nous avons étudié des composés inertes comme le nitrite de sodium et l'hexaméthylènetétramine ainsi qu'un explosif, le RDX. Ainsi, de nombreuses applications et

vérifications ont été possibles comme la détection et la caractérisation d'échantillons de RDX de qualités cristallines différentes ou encore les mesures de temps de relaxation longitudinale et transversale en fonction de la température. Une autre application a été de mettre en avant les effets de la température sur les raies de Résonance Quadripolaire Nucléaire ce qui nous a permis de mettre en évidence une autre alternative pour augmenter la sensibilité en RQN (« effet Ferrari »). Nous avons découvert qu'un saut brutal de température entre 293K et 77K, pouvait dans certains cas, accroître le rapport signal sur bruit de deux ordres de grandeur.

Après trois années études basées sur les fondements théoriques de la Résonance Quadripolaire Nucléaire et ces applications, nous appréhendons un peu mieux les influences de certaines variables comme la température ou les paramètres de séquences. Il y a encore cependant de nombreux points à préciser :

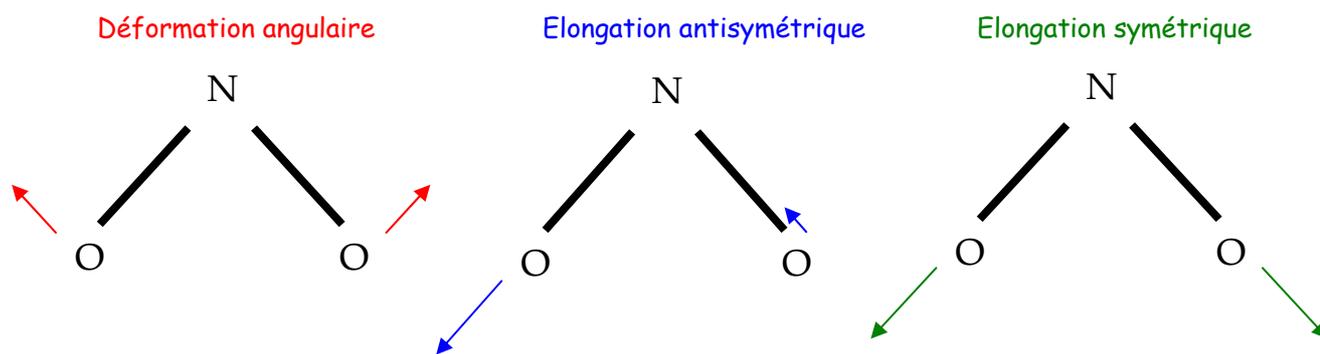
- Améliorer la modélisation des effets de température sur les fréquences de résonance.
- Appliquer les mesures de temps de relaxation à d'autres composés azotés, en particulier le RDX, dans le but de valider et d'affiner l'ébauche de théorie concernant les mécanismes de relaxation.

**Annexe. Détermination des éléments  
du tenseur de gradient de champ  
électrique par calculs quantiques**

Il s'agit de mettre en parallèle nos résultats expérimentaux avec ceux calculés par des méthodes de la chimie quantique. Ce calcul des éléments du tenseur de gradient de champ ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ ) est effectué en utilisant le logiciel de modélisation moléculaire Gaussian 98 [1]. Ces calculs de simulation ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire de Chimie et Biochimie Théoriques de Nancy par Aurore Parent (stagiaire de Master deuxième année [2]) sous la direction du Professeur Xavier Assfeld. Le calcul du gradient de champ pour le cristal de  $\text{NaNO}_2$  n'est pas techniquement possible à l'heure actuelle. Nous avons donc choisi de modéliser le cristal par ces plus petites entités :  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NaNO}_2$ . Les calculs sont effectués sur des molécules isolées supposées être à l'état gazeux et à 0 K.

La méthode employée est celle issue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet d'avoir des résultats d'une précision suffisante pour un temps de calcul raisonnable [3-4]. La base utilisée est 6-311 ++ G (d,p). Il s'agit d'une base split valence triple zeta (on triple le nombre d'orbitales atomiques de valence par atome), avec ajout des fonctions diffuses et de polarisation. Les fonctions diffuses sont typiquement utilisées pour des molécules fortement chargées négativement. Elles permettent de mieux décrire les parties des orbitales moléculaires éloignées du noyau. Les fonctions de polarisation présentent une valeur plus élevée pour le nombre quantique l par rapport aux orbitales occupées. Elles sont introduites afin de rendre compte de la distorsion des orbitales lors de la formation de la liaison chimique.

Les grandeurs moléculaires sont calculées à partir de l'équation de Schrödinger électronique. Lors du calcul du gradient de champ électrique, nous tenons compte de l'approximation de Born-Oppenheimer qui indique que les mouvements des noyaux sont indépendants des mouvements électroniques, les noyaux étant considérés comme fixes, ils sont donc supposés sans énergie cinétique. De ce fait, les résultats des calculs réalisés sont totalement indépendants de la température. Il faut donc aller au-delà des calculs de chimie quantique pour inclure les effets de température. Nous avons ici considéré exclusivement les vibrations moléculaires et nous avons déterminé les éléments du gradient de champ électrique pour différentes géométries du nitrite de sodium, et ce, pour tous ses modes de vibrations [5]. Il s'avère que  $\text{NO}_2^-$ , la première molécule modélisée possède 3 modes de vibrations (Figure 119), un mode de déformation angulaire (nombre d'onde  $799.6048 \text{ cm}^{-1}$ ) et deux modes d'élongations, un symétrique (nombre d'onde  $1334.4834 \text{ cm}^{-1}$ ) et un antisymétrique (nombre d'onde  $1296.8205 \text{ cm}^{-1}$ ).

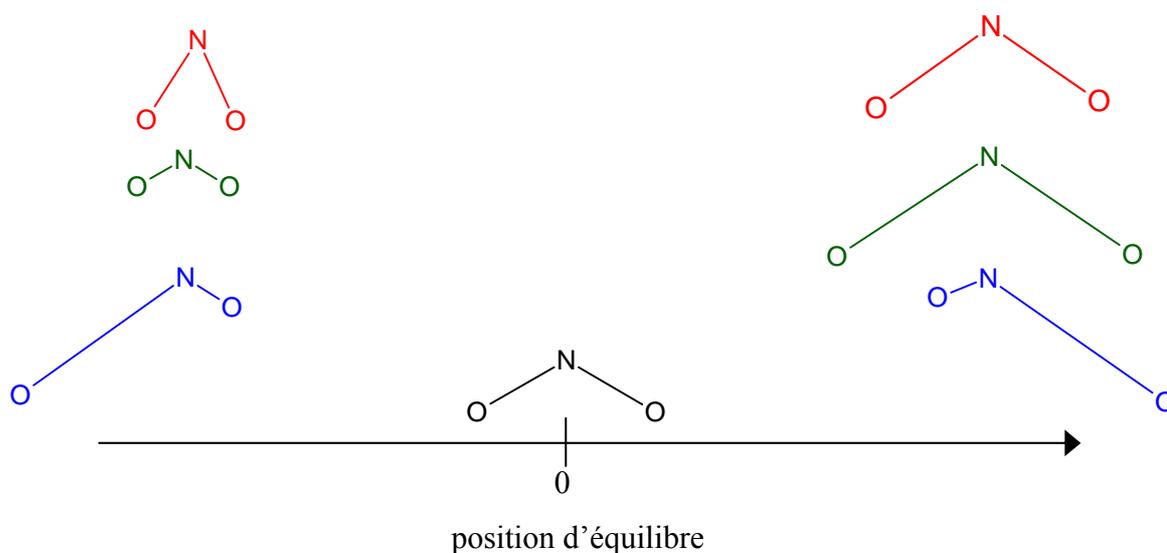


**Figure 119** : Schématisation des trois modes de vibration de l'entité  $\text{NO}_2$

Nous avons donc calculé les valeurs de  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  à l'équilibre (0K), à partir des fonctions d'onde multiélectronique  $\Psi_e$ , pour chacun de ces modes de vibration. Nous aurons par exemple pour l'élément  $V_{xx}$  la relation (à partir de l'équation (V.14)) :

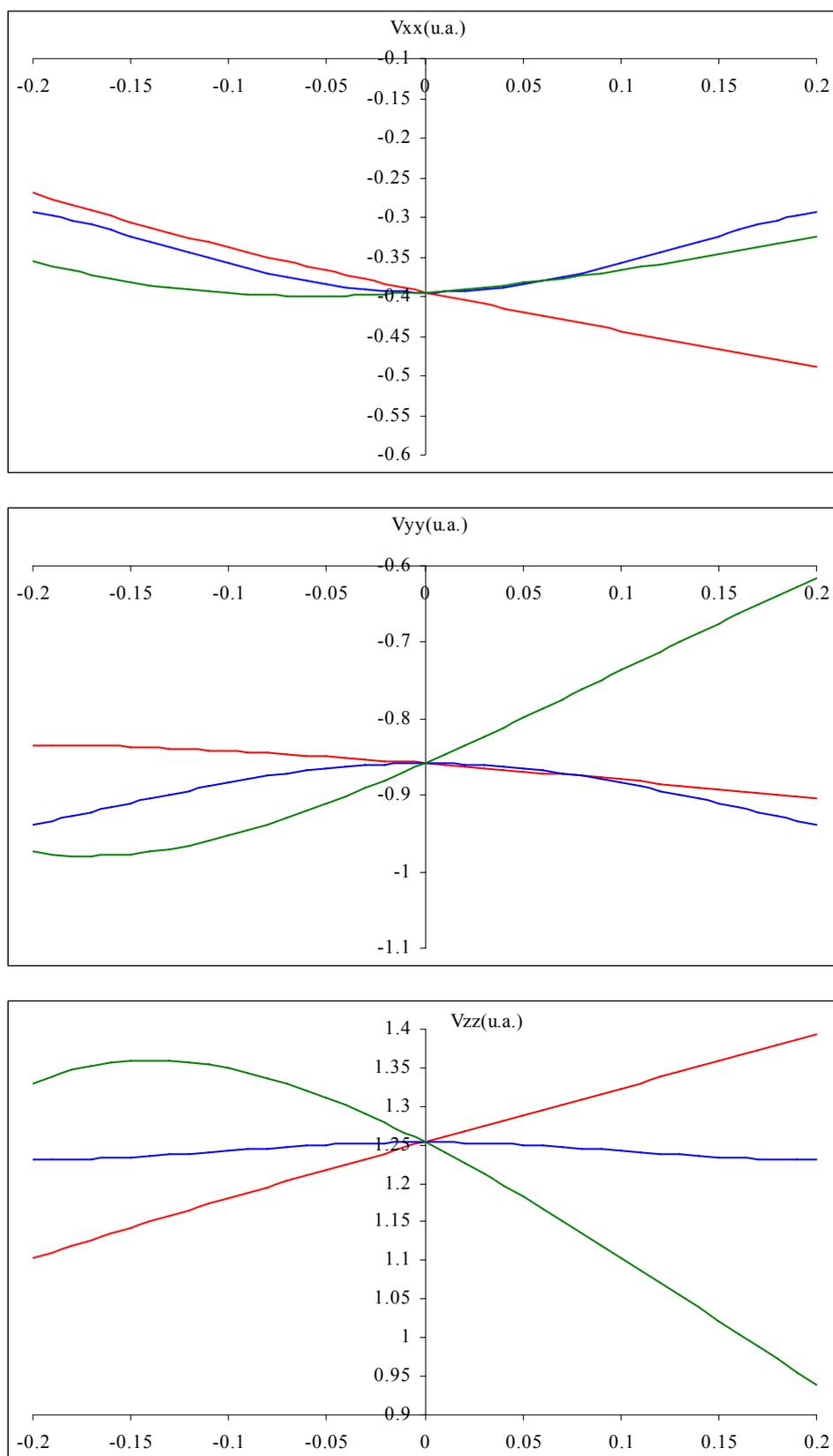
$$V_{xx} = \langle \Psi_e | \frac{3x^2 - r^2}{r^5} | \Psi_e \rangle \quad (\text{A.1})$$

Ensuite, nous réitérons ces calculs toujours à 0K, mais pour différentes géométries de la molécule (variation de l'angle et de la longueur des liaisons, voir figure 120).



**Figure 120** : Schématisation de la variation de la géométrie de la molécule  $\text{NO}_2^-$  à partir de sa position d'équilibre et ce pour ces trois modes de vibration : déformation angulaire (en rouge), élongation antisymétrique (en bleu) et élongation symétrique (en vert)

Les résultats théoriques obtenus sont rassemblés dans les graphiques de la figure ci-dessous .



**Figure 121 :** Variation des éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  du tenseur de gradient de champ électrique de l'entité  $\text{NO}_2^-$  à partir de la position d'équilibre pour ses trois mode de vibration : déformation angulaire (en rouge), élongation antisymétrique (en bleu) et élongation symétrique (en vert)

Nous pouvons constater que les modes de vibration n'ont pas tous la même influence sur la variation des éléments du tenseur, par exemple, le mode d'élongation antisymétrique a moins d'influence sur l'élément  $V_{zz}$  que les deux autres modes.

Pour calculer la dépendance en température des éléments de  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ , nous utilisons les relations (A.2) :

$$\begin{aligned} V_{xx}(T) &= n_0(T)V_{xx}(v=0) + n_1(T)V_{xx}(v=1) + n_2(T)V_{xx}(v=2) + n_3(T)V_{xx}(v=3) \\ V_{yy}(T) &= n_0(T)V_{yy}(v=0) + n_1(T)V_{yy}(v=1) + n_2(T)V_{yy}(v=2) + n_3(T)V_{yy}(v=3) \\ V_{zz}(T) &= n_0(T)V_{zz}(v=0) + n_1(T)V_{zz}(v=1) + n_2(T)V_{zz}(v=2) + n_3(T)V_{zz}(v=3) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Il faut donc calculer le nombre de molécules à l'état fondamental ( $n_0$ ) et le nombre de molécules des niveaux de vibration ( $n_1$  pour le niveau  $v=1$ ,  $n_2$  pour le niveau  $v=2$  ...). Pour cela nous utilisons la loi statistique de Maxwell Boltzmann (A.3) qui indique que plus la température augmente et plus les niveaux supérieurs de vibration se peuplent:

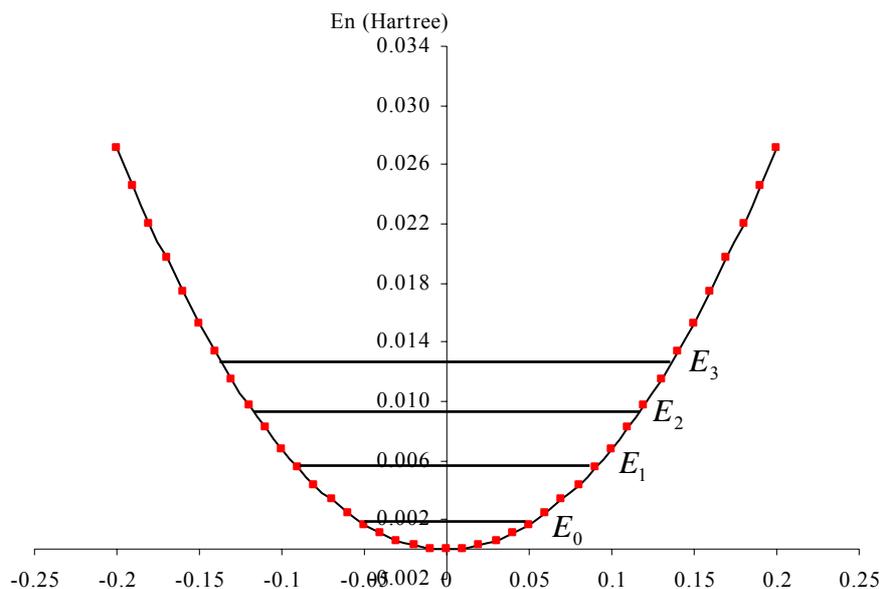
$$\frac{n_v}{n_0} = \exp\left(\frac{E_v - E_{v=0}}{k_b T}\right) \quad (\text{A.3})$$

Ce calcul implique de connaître l'énergie du niveau fondamental ( $E_0$ ) ainsi que les énergies des niveaux de vibration ( $E_1, E_2, E_3 \dots$ ) qui s'obtiennent grâce à la relation ci-dessous :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \omega_{vib} \quad (\text{A.4})$$

avec  $\omega_{vib}$  la fréquence de vibration du mode considéré.

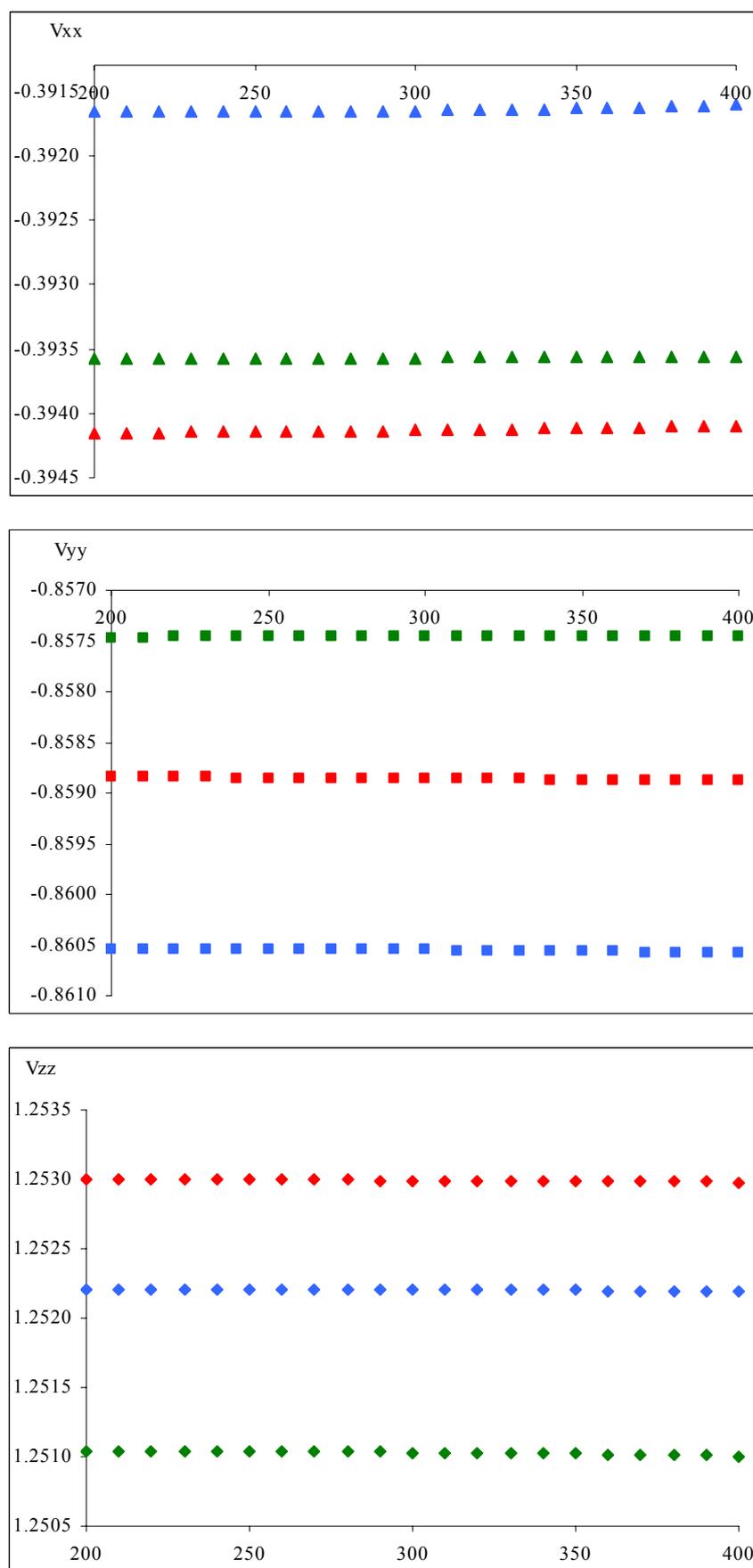
Un exemple des énergies des niveaux de vibration calculées dans le cas de la déformation angulaire est présenté sur le graphique de la figure 122.



**Figure 122** : Courbe d'énergie potentielle de la molécule  $\text{NO}_2^-$  pour le mode de déformation angulaire et niveaux de vibration

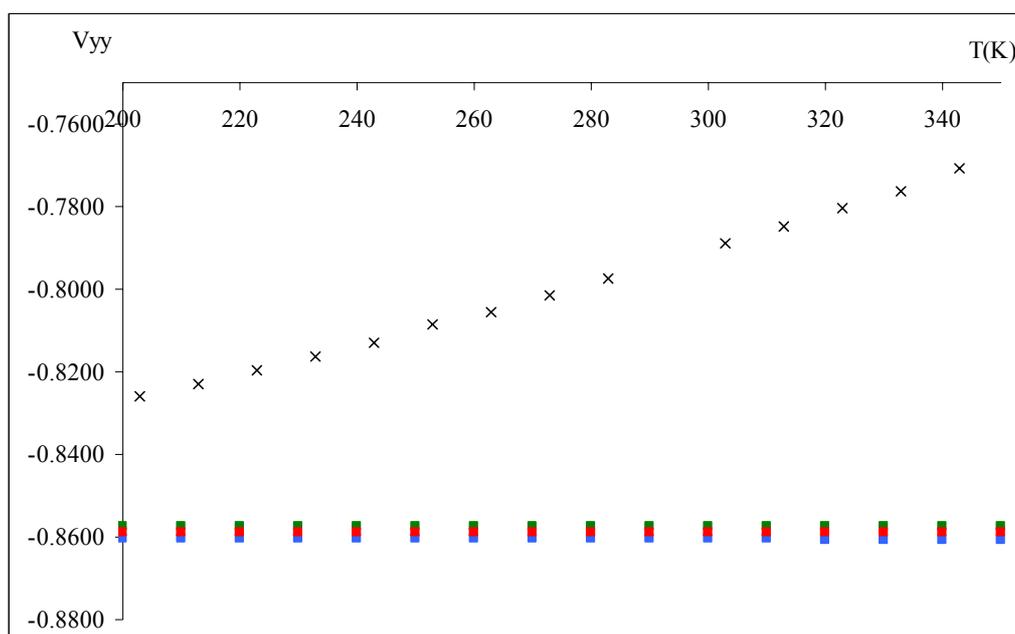
D'autre part, dans les équations (A.1), il faut connaître les éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  pour chacun des trois premiers niveaux d'énergie ( $V_{xx}(\nu=1), V_{yy}(\nu=1), V_{zz}(\nu=1), V_{xx}(\nu=2), \dots$ ). Or nous savons que  $V(\nu) = \langle \Psi_\nu | V | \Psi_\nu \rangle$  d'où par exemple  $V_{xx}(\nu=1) = \langle \Psi_{\nu=1} | V_{xx} | \Psi_{\nu=1} \rangle$ . Il faut donc établir les fonctions d'onde de vibration ( $\Psi_{\nu=1}, \Psi_{\nu=2}, \dots$ ) associées à l'état fondamentale et aux niveaux vibrationnels [6].

Moyennant toutes ces séries de calculs quantiques, il est possible d'évaluer la dépendance en température des éléments du tenseur de gradient de champ électrique (équation (A.2)) pour chaque mode de vibration de la molécule  $\text{NO}_2^-$  (figure 123). Grâce à ces résultats théoriques, il est maintenant possible de les comparer à ceux calculés à partir des données expérimentales (fréquences de résonance) (Figure 101). Pour être rigoureux, il faudrait calculer les éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  « réels » de la molécule à partir des valeurs obtenues pour chaque mode de vibration mais ceci impliquerait de connaître le poids de chaque mode de vibration et nous n'en sommes pas capables. Cependant ce calcul ne changerait vraisemblablement ni l'ordre de grandeur des éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ , ni leur dépendance vis-à-vis de la température.



**Figure 123 :** Variation des éléments du tenseur de gradient de champ électrique avec la température calculés à partir des formules (A.1) pour la molécule de  $\text{NO}_2^-$

Nous constatons que les valeurs calculées pour les éléments  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  sont du même ordre de grandeur que ceux calculés précédemment à partir des fréquences de résonance expérimentales, ainsi nous retrouvons les éléments  $V_{xx}$  aux alentours de -0.3,  $V_{yy}$  proche de 0.8 et enfin  $V_{zz}$  entre 1.1 et 1.3. Par contre les éléments calculés à l'aide de la chimie quantique ont une dépendance en température très inférieure à celle obtenue expérimentalement, nous pouvons en voir un exemple voir sur le graphique de la figure 124 avec la comparaison entre les valeurs de  $V_{yy}$  expérimentales et celles calculées théoriquement pour les trois modes de vibration du  $\text{NO}_2^-$ .



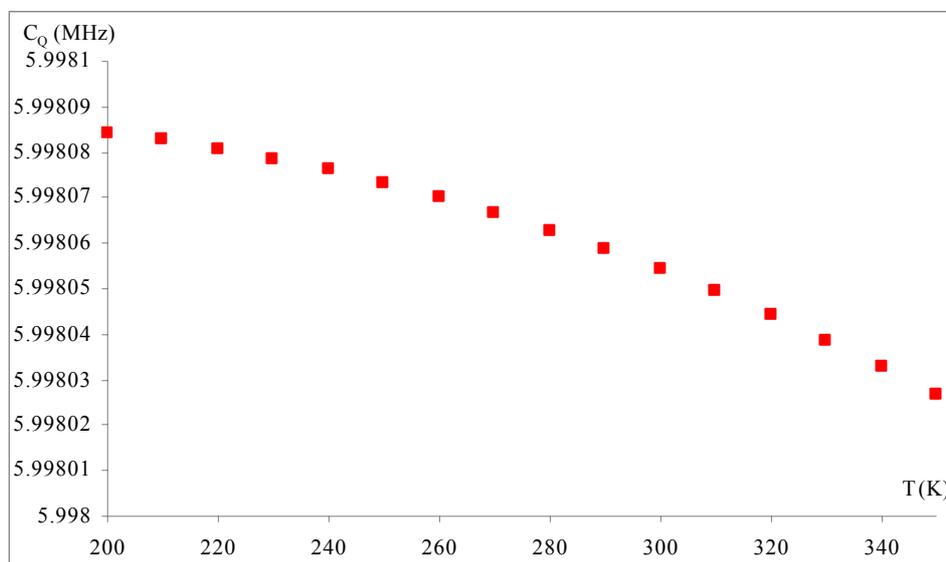
**Figure 124** : Comparaison de la dépendance en température entre les valeurs théoriques de  $V_{yy}$  obtenues pour le mode de déformation du  $\text{NO}_2^-$  (figure 123) et les valeurs expérimentales (figure 101)

Pour se convaincre de ces observations, nous avons procédé aux mêmes développements théoriques pour la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$ . De la détermination de l'élément  $V_{zz}$  du tenseur de gradient de champ électrique, nous en déduisons la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  définie ici par :

$$C_Q = \frac{e * Q * V_{zz}}{h} \quad (\text{A.5})$$

avec  $e$  la charge élémentaire,  $Q$  le moment quadripolaire nucléaire,  $V_{zz}$  l'élément du tenseur gradient de champs électrique précédemment calculé et  $h$  la constante de Planck.

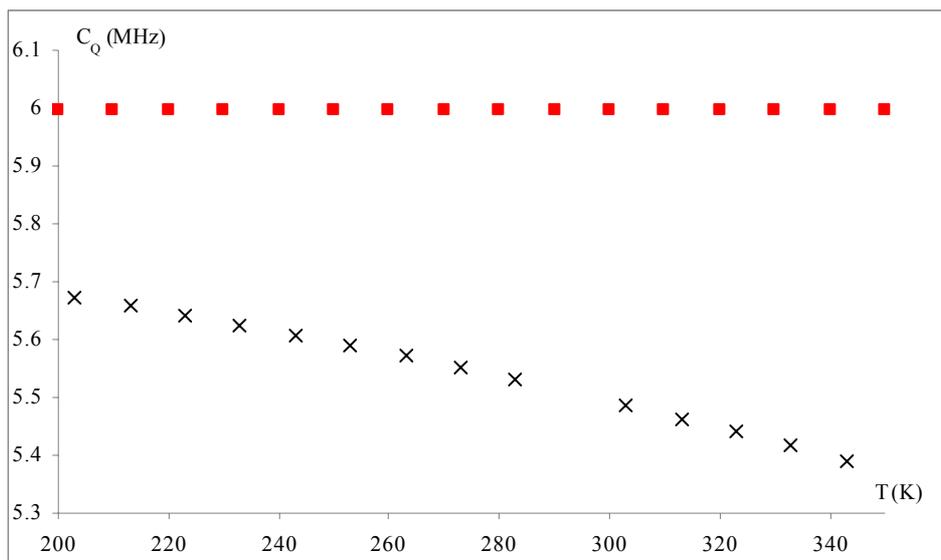
Il est possible de calculer très facilement la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  à une température T et un exemple des résultats que nous avons obtenus pour la molécule  $\text{NO}_2^-$  dans le cas du mode de déformation angulaire est présenté ci-dessous:



**Figure 125** : Dépendance en température de la constante de couple quadripolaire du  $\text{NO}_2^-$  (mode de déformation angulaire)

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux obtenus expérimentalement (Figure 126). A partir des fréquences de résonance expérimentales du nitrite de sodium (pour la transition  $\omega_x$ ) et connaissant les relations (V.1), (V.2) et (A.4) nous en déduisons que :

$$(C_Q)_{\text{expérimentale}} = \frac{4}{3} \times \frac{(\omega_x)_{\text{mesurée}}}{\left(1 + \frac{\eta}{3}\right)} \quad (\text{A.6})$$



**Figure 126 :** Comparaison des constantes de couplages expérimentales (formule (A.7) ; croix noires) et des constantes de couplages théoriques (formule (A.6) ; carrés rouges) en fonction de la température

Nous pouvons constater que la dépendance en température de la constante de couplage quadripolaire calculée à partir de données expérimentales ou à partir de calculs quantiques va dans le même sens. Elle diminue lorsque la température augmente (figure 125 et 126). Nous avons obtenu une même allure de courbe et des valeurs du même ordre de grandeur (exemple : théoriquement à 200K nous trouvons  $C_Q=5.99\text{MHz}$  contre  $5.67\text{MHz}$  à 203K à partir des données expérimentales). Cependant, la variation est très différente, en effet nous mesurons, entre 200K et 350K une variation expérimentale de  $2025\text{Hz}/^\circ$  alors que théoriquement, cette variation est inférieure à  $1\text{Hz}/^\circ$ . Le modèle utilisé,  $\text{NO}_2^-$  (ion isolé), et ses vibrations moléculaires ne permettent donc pas de rendre compte de la réalité expérimentale.

Pour tenter d'obtenir une meilleure concordance entre l'expérience et les valeurs obtenues par la chimie quantique, nous avons donc étendu ce modèle à la molécule de  $\text{NaNO}_2$  et de considérer ainsi l'influence de l'ion sodium et d'un début de maille cristalline. Nous obtenons ainsi une représentation plus réaliste de l'environnement du  $\text{NO}_2^-$  dans le cristal.

Dans ce cas, la méthode de calcul utilisée est la même que pour l'ion nitrite mais il faut à présent considérer 6 modes de vibration au lieu de 3. Malgré l'extension du modèle au  $\text{NaNO}_2$ , le résultat obtenu par la chimie quantique reste encore très éloigné observations expérimentales. Nous trouvons toujours une courbe décroissante et des valeurs absolues du même ordre de grandeur mais la variation expérimentale de la constante de couplage en fonction de la température est très

supérieure à celle obtenue par les calculs de chimie quantique. A noter que des calculs similaires sur une molécule de HMT ( $\eta = 0$ ) sont en cours, ils n'ont jusqu'à présent pas donné satisfaction. Il semble donc que la dépendance en température de l'interaction quadripolaire ne soit pas due aux vibrations moléculaires (les calculs proposés ne concernaient que des molécules isolées à l'état gazeux) mais aux vibrations du réseau cristallin.

## **Bibliographie de l'Annexe.**

- [1], M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [2] A. Parent, *Etude expérimentale et théorique de l'évolution avec la température de la fréquence de résonance quadripolaire nucléaire (RQN)*., rapport de stage (2006).
- [3] A.J.Woo, R.E.Wasylishen ; J. Korean Magn. Reson. Society, **8** 70 (2004).
- [4] W.C.Bailey, *Chem.Phys.*, **252** 57 (2000).
- [5] B. C. Mort, J. Autschbach, *Chem. Phys. Chem.* **8** 605 (2007).
- [6] M.Chabanel ; *Liaison chimique et spectroscopie* ; Ellipse, p 37-40 (1991).