Résonance quadrupolaire de l'azote-14 : amélioration de la qualité spectrale et effet d'un champ magnétique statique de faible amplitude

Sarra Aissani

▶ **To cite this version:**

Sarra Aissani. Résonance quadrupolaire de l'azote-14 : amélioration de la qualité spectrale et effet d'un champ magnétique statique de faible amplitude. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0069 . tel-01750792

HAL Id: tel-01750792
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750792

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

ÉCOLE DOCTORALE SESAMES
Synthèses, Expériences, Simulations,
Applications : de la Molécule aux Edifices Supramoléculaires

T H È S E

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : Chimie

Présentée et soutenue par

Sarra AISSANI

Résonance Quadrupolaire de l'azote-14 : amélioration de la qualité spectrale et effet d'un champ magnétique statique de faible amplitude

Thèse dirigée par le Professeur Daniel CANET et encadrée par le docteur Laouès GUENDOUZ (MCF)

préparée au sein de l'équipe de méthodologie RMN du laboratoire CRM^2

soutenue le 20 Juin 2014

Membres du jury :

Président du jury et rapporteur
M. Jean-Marc NUZILLARD - Directeur de Recherche - CNRS,(ICMR,Université de Reims)

Rapporteur :
M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE - MCF (HDR), (Laboratoire de Science et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI)

Examinateurs :
M. Daniel CANET - Professeur, (IJB, Université de Lorraine)
M. Laouès GUENDOUZ - MCF, - (IJL, Université de Lorraine)
M. Hassan RABAH - Professeur, (IJL, Université de Lorraine)
Mme. Mihaela LUPU - Ingénieur de recherche, (Institut Curie, Université Paris-Sud 11)

Invité :
M. Sébastien LECLERC - Ingénieur de recherche, (LEMTA, Université de Lorraine)

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein de l'équipe de Méthodologie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du CRM2. Je souhaite ici exprimer ma profonde reconnaissance à M. Daniel CANET, professeur, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir fait confiance depuis le master. J'ai eu l'honneur et le privilège de travailler sous sa direction. C'est grâce à son savoir, sa passion pour la recherche, sa rigueur scientifique, son suivi, sa disponibilité, sa persévérance, et son énergie que cette thèse à été possible. Aussi, je le remercie infiniment pour sa lecture attentive et ses corrections considérables concernant mon manuscrit.

Je ne saurais oublier mon encadrant Laouès GUENDOUZ, maître de conférence au sein de l'équipe Mesures et Architectures Electroniques de l'institut Jean Lamour (IJL). Je le remercie pour ses qualités scientifiques, ses conseils, sa disponibilité, son soutien dans les moments-clefs, sa patience et sa gentillesse.

Ensuite, mes remerciements vont aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail. J'adresse mes remerciements à M. Jean-Marc NUZILLARD, directeur de recherche-CNRS à l'ICMR (Institut de Chimie Moléculaire de Reims) ainsi qu'à M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE de LACAILLERIE, maître de conférence à ESPCI ParisTech au Laboratoire SIMM (Sciences et Ingénierie de la Matière Molle), qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail de recherche en acceptant les rôles de rapporteur. Je remercie encore M. Jean-Marc NUZILLARD d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je remercie vivement M. Hassan RABAH, directeur de l'équipe Mesures et Architectures Electroniques de l'institut Jean Lamour (IJL) et Mme. Mihaela LUPU, ingénieur de recherche à l'institut Curie à Université Paris-Sud 11 pour tout l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail et pour avoir participé à ce jury.

Je tiens à remercier Sébastien LECLERC, ingénieur de recherche au LEMTA pour son aide

précieuse (durant mon master et la thèse) malgré le fait qu'il soit toujours overbooké et encore pour sa participation au jury en tant qu'invité.

Je remercie M. Alain RETOURNARD pour son aide précieuse, sa disponibilité et pour sa bonne humeur légendaire.

Je tiens à remercier M. Pierre-Louis MARANDE notre chef mécanicien pour toutes ses réalisations et pour les diverses discussions (politico-socio-economico-historico-philosophico-technico-scientifiques) qu'on a pu avoir.

Je souhaiterai remercier les anciens du labo et plus particulièrement Anthony qui m'a initiée à l'utilisation du spectromètre RQN et Jeremy avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et de discuter sur divers sujets.

Merci au reste des membres de l'équipe pour leur bonne humeur et leur sympathie avec une mention spéciale à Sabine, Mme. Christine MAY et M. Jean-Marie ESCANYE.

Je n'oublie pas non plus de remercier Maude FERRARI l'ancienne RQNniste du labo, sur les traces de laquelle j'ai pu avancer tranquillement.

Parmi les nombreuses personnes que ces trois années m'ont permis de rencontrer, je ne peux oublier de mentionner les liens d'amitié qui se sont tissés. Aussi j'adresse mes remerciements : à Amel et Djamel pour leur aide, leur bienveillance et leur gentillesse, à mon adorable petite Houda pour toutes ces longues parties de badminton toujours dans des endroits improbables (et à des heures impossibles !), à Souhaib merci "barcha" pour ton sens de l'humour très spécial et ta gentillesse. Je pense aussi aux doctorants d'autres laboratoires. Un grand merci à Abdel Wadoud pour ton humeur toujours joviale et pour toutes les soirées à la "feinte de l'ours" qui étaient pour moi un moyen de penser à autre chose qu'à la thèse ! et à Ryad pour les bons moments passés en ta compagnie et aussi pour ton code wifi !!! Je remercie aussi : Ibtissem[2], Saif, Dima, Karine, Jing, Khoudia, François, Yuan, Manel, Cheng, Christophe, Frédéric, Mahjouba, Thomas

et Emmanuel.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et plus spécialement à ma très chère mère qui m'a toujours " poussée " à aller plus loin dans les études, pour son amour et son soutien infaillible et à mon très cher père qui m'a toujours supportée et encouragée ainsi que pour toutes ses petites attentions, même lointaines qui m'ont aidée à avancer. Ma grande sœur pour son écoute, sa compréhension, ses encouragements et qui a joué un rôle important dans le maintien de mon équilibre "mental" durant ces trois années, mais aussi ma petite sœur et mon petit frère. Ma chère cousine Chiraz pour ses encouragements et son soutien - tu as toujours su trouver les mots pour m'encourager merci "batbouta". Je ne pourrais oublier le soutien et les encouragements de mes deux oncles Abdel Rhani et Abdel Wahab.

Un grand merci à mes amies de cœur Amina, Imen-chan, Meriem, Nawel et Nouara qui m'accompagnent depuis longtemps ! pour votre soutien, votre écoute et vos encouragements. À votre amitié unique à chacune.

Le problème lorsqu'on remercie, c'est qu'on risque d'oublier. À tous ceux que je n'ai pas cités ici, mais qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de cette thèse, je vous remercie !

Dedicated to my mother a worrier and a warrior

Table des matières

INTRODUCTION **2**

CHAPITRE 1 **6**

1 Le signal RQN de l'azote-14 **7**

1.1 Domaines d'applications de la RQN 8

1.1.1 Détection des mines antipersonnel 9

1.1.2 Détection d'explosif dans les aéroports et à l'intérieur de véhicule 9

1.1.3 Détection des drogues 10

1.1.4 Authentification des médicaments 11

1.2 Principe physique de la RQN 12

1.2.1 Les noyaux quadrupolaires 12

1.2.2 L'interaction quadrupolaire 13

1.2.3 L'Hamiltonien quadrupolaire 14

1.3 Les résonances quadrupolaires nucléaires dans le cas d'un noyau de spin 1 15

1.3.1 Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire lorsque $\eta = 0$ (tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale) 17

1.3.2 Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire lorsque $\eta \neq 0$ (cas général : tenseur de gradient de champ électrique sans aucune symétrie) 17

1.3.3 Transitions permises 18

1.3.4 Diagrammes d'énergie 20

1.4 RQN par impulsions radio-fréquences 21

1.4.1 Hamiltonien dépendant du temps : inclusion de l'interaction avec le champ radio-fréquence 23

1.4.2 La matrice densité 24

1.4.3 Evolution de l'opérateur-densité sous l'effet d'une impulsion de champ radio-fréquence 25

1.4.4 Calcul du signal détecté dans le cas d'une bobine seule d'émission/réception 33

1.4.5 Eventualité de détection du signal RQN de l'azote-14 dans le cas d'une bobine de réception orthogonale à la bobine d'émission 36

1.5 Conclusion du chapitre I 37

CHAPITRE 2 **39**

2 Instrumentation RQN de l'azote-14 **39**

2.1 Console RQN 40

2.1.1 Le synthétiseur de fréquence 42

2.1.2 Le pulser 43

2.1.3 L'unité d'émission/réception 44

2.1.4 L'unité basse fréquence 45

2.1.5 Amplificateur de puissance, amplificateur faible bruit et circuit d'aiguillage 45

2.1.6 Unité d'acquisition 47

2.1.7 L'ordinateur maître 47

2.2 Sonde RQN 48

2.2.1 Détermination du champ magnétique par calcul de champ 49
2.2.2 Circuit d'accord et d'adaptation de la sonde - mesure du facteur de qualité 55
2.2.3 Modélisation de la sonde par mesure d'impédance 58
2.2.4 Couplage capacitif versatile équilibré 60
2.3 Mesures à basse puissance 62
2.3.1 Courbes de nutation 65
2.3.2 Nutation en RQN 66
2.3.3 Comparaison de la nutation en RQN et en RMN 66
2.3.4 Sélectivité spectrale 68
2.3.5 Théorie du profil de sélectivité spectrale en RMN 69
2.3.6 Bases théorique de la sélectivité spectrale en RQN 70
2.3.7 RQN vs RMN 73
2.4 Q-switch à base de CMOS 75
2.4.1 Circuit proposé 78
2.4.2 Mesures expérimentales 82
2.5 Conclusion du chapitre II 84

CHAPITRE 3 **86**

3 Effets d'un champ magnétique statique de faible amplitude en RQN de l'azote-14 **87**

3.1 Doublets Zeeman : cas d'un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale 89
3.1.1 Amplitude du signal dans le domaine des fréquences 91
3.1.2 Résultats expérimentaux 97

3.2 Cas général : tenseur de gradient de champ électrique sans symétrie. Détermination du paramètre d'asymétrie à partir d'une seule transition 113

3.2.1 Calcul du déplacement en fréquence 114

3.2.2 Formes de raie 117

3.2.3 Vérification expérimentale de la détermination du paramètre d'asymétrie . 120

3.3 Conclusion du chapitre III 121

CONCLUSION **124**

Bibliographie **127**

INTRODUCTION

La Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN) est apparue en 1950, seulement quatre ans après la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). C'est une spectroscopie de résonance magnétique, appliquée exclusivement à l'état solide, et qui, contrairement à la RMN, ne nécessite aucun champ magnétique statique. Par voie de conséquence, sa mise en œuvre est en principe plus simple. La RQN consiste à observer des transitions entre les niveaux d'énergie des spins nucléaires qui se séparent du fait de l'interaction quadrupolaire. Cette dernière peut exister entre le moment quadrupolaire électrique d'un noyau de spin supérieur à 1/2 (dit noyau quadrupolaire) et le tenseur du gradient de champ électrique au niveau de ce noyau. Du fait des mouvements moléculaires rapides, ce tenseur s'annule par effet de moyenne en phase liquide. En revanche, il devient directement mesurable en phase solide et, comme il reflète l'environnement électrique (en particulier la distribution électronique) autour du noyau quadrupolaire, il doit permettre une identification non ambigüe de la molécule considérée. Depuis quelques années la RQN, plus spécialement celle de l'azote-14 (spin 1), connait un regain d'intérêt, car elle permet de détecter les drogues et les explosifs qui correspondent, pour la plupart, à des molécules azotées. L'instrumentation est assez comparable à celle de la RMN par impulsions (et transformée de Fourier) avec, malheureusement, une différence majeure qui tient au fait que les résonances quadrupolaires de l'azote-14 se situent dans une gamme de fréquences (quelques centaines de kHz à 6 MHz), rendant assez délicate la mise en œuvre de la technique. Ces fréquences basses sont tout d'abord à l'origine d'un sévère problème de sensibilité : comme pour toute résonance magnétique, l'intensité du signal est proportionnelle à la différence de population des niveaux d'énergie connectés par la transition considérée ; cette différence est d'autant plus faible que la fréquence de la transition est basse (loi de Boltzmann) et, contrairement à la RMN, il n'existe aucun moyen d'augmenter cette fréquence. L'autre problème, critique aux basses fréquences, est celui des signaux parasites suivant l'impulsion d'excitation. Ce phénomène, connu sous le nom de « *ringing* », est susceptible d'altérer gravement l'allure du

spectre dans le domaine des fréquences avec, en plus, une détérioration de la sensibilité due à l'insertion d'un temps mort entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition des données. Les différences avec la RMN ne s'arrêtent pas là : bien que considérée (à tort) comme relevant d'une technique RMN à champ nul, les signaux de RQN n'obéissent pas à des règles aussi simples. Cela est dû à l'absence d'un axe de quantification (la direction du champ magnétique statique en RMN) et, partant, à l'impossibilité de s'appuyer sur le concept du « repère tournant ». Les fondements théoriques conduisant à l'expression des signaux de RQN d'un spin 1 (azote-14) seront rappelés dans le premier chapitre de ce mémoire. Ces expressions constitueront la base des travaux exposés ultérieurement dans cette thèse.

Depuis plus de dix ans, le laboratoire s'intéresse à la RQN de l'azote-14. Un spectromètre dédié à ces travaux y a été entièrement conçu, construit et amélioré au cours des ans. L'objectif initial de cette thèse était non seulement l'amélioration des performances de l'instrument mais également le développement de méthodes expérimentales voire la réalisation de dispositifs électroniques permettant l'obtention de spectres de qualité. Cet objectif a été tenu et les travaux y afférant sont exposés dans le deuxième chapitre de ce mémoire. Nous avons en particulier montré que, contrairement à une idée reçue, la RQN de l'azote-14 pouvait se pratiquer à basse puissance d'émission, ce qui a le mérite de réduire considérablement les phénomènes de *ringing*. Ayant opté pour cette option « basse puissance », il devenait possible de concevoir un circuit original de commutation du facteur de qualité (« Q-switch ») fondé sur la technologie CMOS qui permet une réduction supplémentaire du temps mort auquel il a été fait allusion plus haut. Dans le cas général, trois transitions sont observables par RQN de l'azote-14. Le tenseur de gradient de champ électrique étant défini par deux paramètres (dénommés généralement « constante de couplage quadrupolaire » et « paramètre d'asymétrie »), la recherche d'au moins deux de ces transitions s'avère indispensable pour identifier parfaitement la molécule azotée. Bien évidemment, si ce tenseur est de

symétrie axiale (paramètre d'asymétrie égal à zéro), une seule transition est observée. C'est pour ce cas simple que nous avons d'abord recherché ce que pouvaient être les effets d'un champ magnétique statique de faible amplitude (considéré comme une perturbation au premier ordre). Nous avons observé des élargissements, voire des doublets Zeeman parfaitement définis, et déterminé l'influence des divers paramètres expérimentaux. Nous avons également pu mettre en évidence l'influence du champ terrestre. Dans le cas général, il s'agit d'une perturbation au deuxième ordre donc nécessitant un champ plus important vis-à-vis duquel le champ terrestre est négligeable. Des mesures ont été effectuées sur la transition la plus élevée en fréquence (donc la plus sensible). L'interprétation des formes de raie observées indique qu'il est possible d'en déduire et la constante de couplage quadrupolaire, et le paramètre d'asymétrie. On aboutit donc à un résultat particulièrement intéressant qui a trait à la caractérisation complète du tenseur de gradient de champ électrique à partir d'une seule transition.

Chapitre 1

Le signal RQN de l'azote-14

1.1 Domaines d'applications de la RQN

Comme c'est le cas pour la RMN, le but de la spectroscopie RQN est de déterminer les transitions des noyaux quadrupolaires et/ou les temps de relaxation afin d'obtenir des informations physico-chimique sur le matériau étudié, comme par exemple : la structure cristalline, la liaison chimique, les mouvements intramoléculaires, le changement du réseau cristallin en fonction de la pression, la transition de phase en solide [1], etc. D'autre part, la RQN peut aussi être utilisée pour vérifier la présence, ou non, d'une molécule contenant un noyau quadrupolaire. On dit alors qu'elle est utilisée en mode de détection. En effet, chaque molécule possède une réponse fréquentielle unique, qu'on peut comparer à une empreinte digitale, qui permettrait de l'identifier d'une manière fiable et non ambigüe. Il se trouve que la plupart des explosifs, drogues et médicaments contiennent un noyau quadrupolaire d'où l'intérêt de la RQN dans le domaine de la sécurité militaire et civile. Sur la figure qui suit on peut voir quelques exemples de réponses RQN [2].

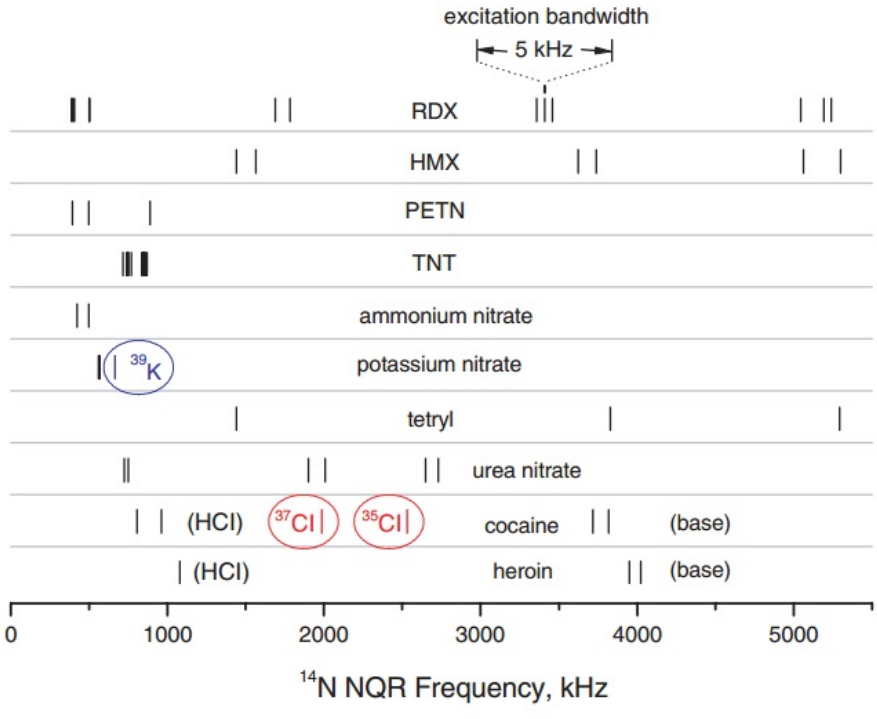

FIGURE 1.1 – Les fréquences RQN de certains explosifs et drogues

1.1.1 Détection des mines antipersonnel

Longtemps après la fin d'une guerre, les mines antipersonnel continuent de mutiler et de tuer des milliers de civils. Les techniques classiquement utilisées pour le déminage, notamment les détecteurs de métaux, souffrent d'un pourcentage élevé de fausses alarmes. De plus, les mines antipersonnel les plus récentes, dont l'enveloppe n'est pas métallique, rendent totalement inefficace la détection. Contrairement aux autres techniques, la RQN a l'avantage de détecter directement le produit explosif. L'intérêt suscité par cette technique et d'autant plus grandissant que plusieurs projets ont été financés dans plusieurs pays [3–7], pour développer des prototypes utilisés pour la détection des mines antipersonnel comme cela est montré dans la photo [8] de la figure ci-dessous :

FIGURE 1.2 – Photographie d'un détecteur de mines antipersonnel. Appareil portatif, à gauche. Appareil monté sur un véhicule, à droite

1.1.2 Détection d'explosif dans les aéroports et à l'intérieur de véhicule

Même hors des champs de mines, le besoin de détecter les explosifs demeure primordial comme c'est le cas dans les aéroports. Là encore les techniques classiquement utilisées (chiens renifleurs, capteur chimique) qui reposent sur les molécules odorantes dégagées par les explosifs deviennent inutiles lorsque l'explosif est hermétiquement scellé. Dans certains aéroports, la RQN a déjà été intégrée à des scanners à rayon X. Comme c'est le cas par exemple du scanner QXR 1000 [9] (figure 1.3).

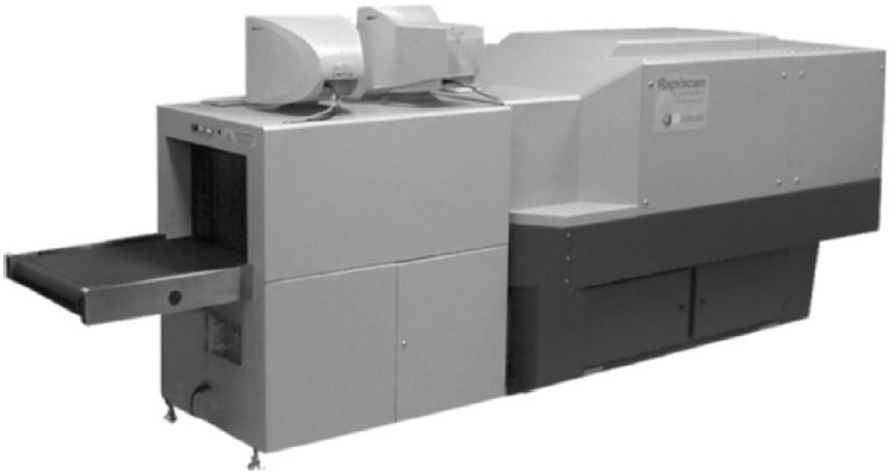

FIGURE 1.3 – Scanner à bagages QXR 1000

Au delà des aéroports, il existe un projet ambitieux qui permettra de détecter les explosifs à l'intérieur des véhicules [10] en utilisant une bobine géante (figure 1.4).

FIGURE 1.4 – Scanner RQN de véhicule. Schéma de principe avec une bobine toroïdale, à gauche. Photographie du prototype utilisé pour les voitures, à droite

1.1.3 Détection des drogues

Une autre utilisation intéressante de la RQN est la détection de certaines drogues (méthamphétamine, cocaïne, héroïne, etc.) [11–13]. Dans un monde où les trafiquants sont prêts à tout pour faire passer leur marchandise, allant même à avaler des capsules contenant de la drogue, les procédés de détection doivent eux aussi évoluer. En plus des appareils RQN pour la détection de drogues à l'intérieur des bagages, l'équipe japonaise du professeur Itozaki propose un dispositif pour scanner les individus comme le montre la photo de la figure 1.5.

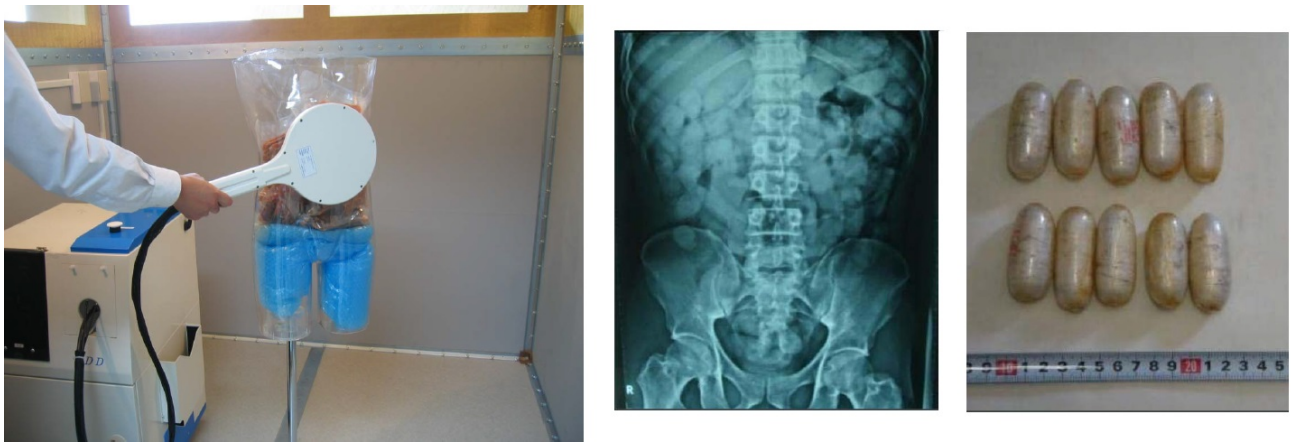

FIGURE 1.5 – Photographie du dispositif mis en place à Osaka (Japon) pour la détection de drogues

1.1.4 Authentification des médicaments

La contrefaçon de médicaments est devenue un véritable fléau pour de la santé publique à l'échelle mondiale. Cela tient à des médicaments sous-dosés, sur-dosés, sans principe actif et souvent toxiques qui mettent des vies en danger [14]. Contrairement aux techniques classiquement utilisées pour l'authentification des médicaments notamment la chromatographie en phase liquide, les spectroscopies de masse, Raman, infrarouge ou même la diffraction X de poudre, qui impliquent souvent un pré-traitement de l'échantillon, les mesures en RQN peuvent être réalisées (éventuellement sur de grande quantités) sans avoir à ouvrir l'emballage [15]. Il en résulte un gain en temps considérable. Un prototype portatif dédié à des mesures RQN de ce type a été construit par le groupe RQN du King's College à Londres [16] (figure 1.6).

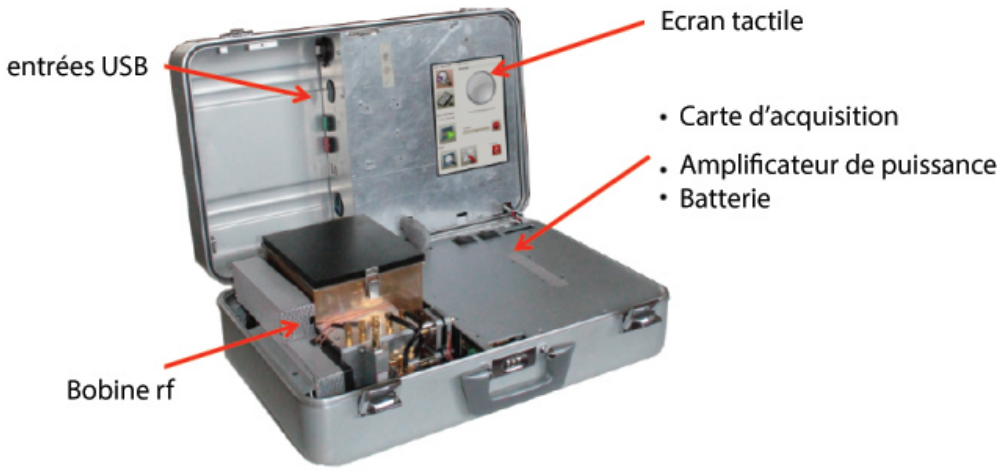

FIGURE 1.6 – Photographie d'un appareil RQN portatif utilisé pour l'authentification des médicaments

1.2 Principe physique de la RQN

Les développements auxquels nous avons procédés dans le cadre de cette thèse impliquent une maîtrise du phénomène de RQN et, notamment, de la théorie qui lui est sous-jacente. C'est l'objectif de ce paragraphe.

1.2.1 Les noyaux quadrupolaires

La RQN permet l'étude des noyaux qui possèdent un nombre de spin I supérieur à $\frac{1}{2}$. Ce qui est le cas des trois-quarts des éléments du tableau périodique (figure 1.7).

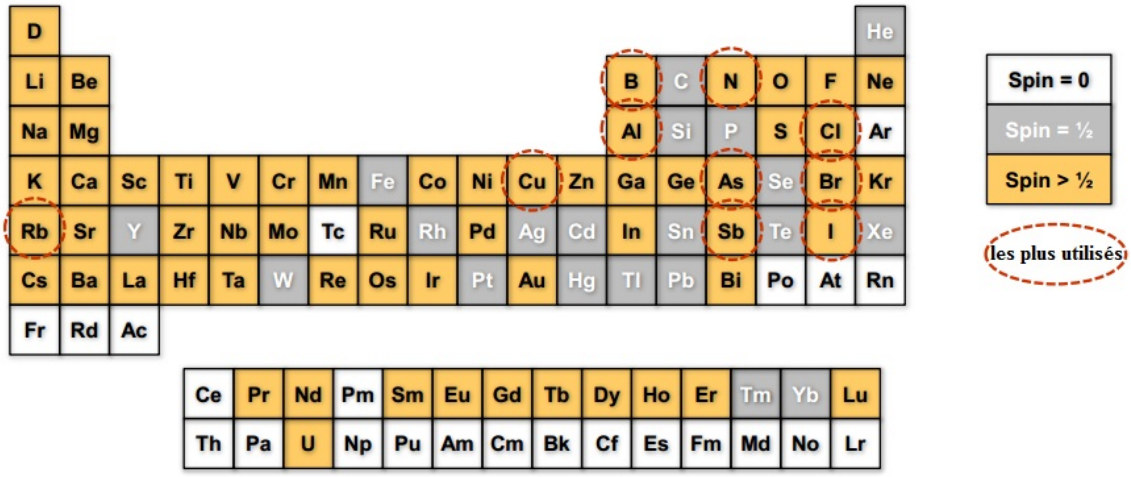

FIGURE 1.7 – Tableau périodique des éléments

Le moment de spin est une propriété quantique intrinsèque associée à chaque particule de même manière que sa masse et sa charge électrique. Une des caractéristiques des noyaux dits «quadrupolaires» ($I > 1/2$) est qu'ils possèdent une distribution de charges (positives) non sphérique. Cette distribution de charges non sphérique, illustrée par la figure 1.8 à droite, va donner naissance à un moment quadrupolaire électrique Q d'où l'appellation communément utilisée.

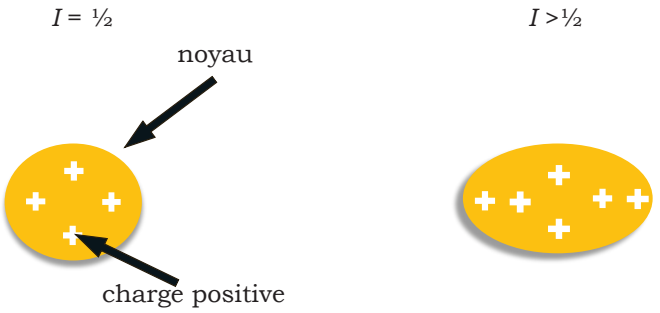

FIGURE 1.8 – Répartition des charges positives. À gauche : un noyau qui possède une distribution sphérique de charge (ne conduisant pas à un signal RQN). À droite : un noyau quadrupolaire

1.2.2 L'interaction quadrupolaire

Le principe de la RQN repose sur l'interaction entre le moment quadrupolaire électrique Q (qui résulte de la distribution non sphérique des charges positives) et le gradient de champ électrique (créé par les charges qui entourent le noyau : celles des électrons et des autres noyaux). Cette interaction va alors produire un éclatement des niveaux d'énergie, contrairement à la RMN, pour laquelle on applique un champ magnétique statique qui, par effet Zeeman, crée des niveaux d'énergie distincts. Ceux-ci peuvent éclater du fait d'autres interactions, dont l'interaction quadrupolaire en phase solide (voir ci-dessous).

Le gradient du champ électrique est représenté par un tenseur cartésien qui peut être diagonalisé dans un référentiel moléculaire (x,y,z). Celui-ci constitue le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique :

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \tag{1.1}$$

avec $V_{xx} = \dfrac{-\partial^2 V}{\partial x^2} = \dfrac{\partial E_x}{\partial x}$ où V est le potentiel électrique qui satisfait à l'équation de Laplace :

$$\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \tag{1.2}$$

L'équation 1.2 indique, entre autres, que le tenseur de gradient de champ électrique est de trace nulle. Rappelons que la trace d'une matrice, somme de ses éléments diagonaux, est un invariant. En phase liquide, du fait des réorientations moléculaires rapides, toute quantité tensorielle est mesurée en moyenne (sur toutes les orientations), cette moyenne pouvant s'exprimer par le tiers de la trace du tenseur. Il s'ensuit, qu'en phase liquide, l'interaction quadrupolaire ne conduit à aucun éclatement des niveaux d'énergie. Ainsi, la RQN ne peut se pratiquer que sur des échantillons solides [17]. Une autre conséquence de l'équation de Laplace est que deux paramètres suffisent pour caractériser le tenseur de gradient de champ électrique :

$$\begin{cases} V \equiv V_{zz} \\ \eta = \dfrac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{cases} \tag{1.3}$$

avec $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

où η est le paramètre d'asymétrie qui varie entre -1 et +1.

En fait, les paramètres η et V décrivent l'environnement électrique dans lequel se trouve le noyau quadrupolaire. Cet environnement étant spécifique de chaque molécule puisque lié à la distribution électronique, les fréquences des signaux de RQN permettent une identification non ambiguë des molécules possédant un noyau quadrupolaire.

1.2.3 L'Hamiltonien quadrupolaire

Pour décrire un système quantique, on utilise l'opérateur Hamiltonien. Dans notre cas il s'agit de l'Hamiltonien quadrupolaire dont l'expression est donnée ci-dessous [18] :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)}[(3\hat{I}_x^2 - \hat{I}^2)V_{xx} + (3\hat{I}_y^2 - \hat{I}^2)V_{yy} + (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)V_{zz}] \tag{1.4}$$

avec e la charge de l'électron, Q le moment quadrupolaire nucléaire, I le nombre de spin, $\hat{I}_x$,$\hat{I}_y$,$\hat{I}_z$ sont les opérateurs associés au moment de spin, l'opérateur $\hat{I}^2$ ($\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$) a pour valeur propre $I(I+1)$. En introduisant V et η dans l'expression de l'Hamiltonien quadripolaire, on obtient :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV}{6I(2I-1)}[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \tag{1.5}$$

Ce qui nous donne l'expression suivante dans le cas du noyau d'azote-14 dont le spin est égal à 1 :

$$\hat{H}_Q = \frac{\omega_Q}{3}[(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \tag{1.6}$$

avec $\omega_Q = \dfrac{eQV}{2}$, exprimé généralement en rad.s^{-1}.

Les valeurs propres et les vecteurs propres de cet Hamiltonien vont permettre de déterminer les fréquences des transitions ainsi que leur intensité (nulle si la transition est interdite), comme cela est exposé dans les paragraphes suivants.

1.3 Les résonances quadrupolaires nucléaires dans le cas d'un noyau de spin 1

Afin de calculer les valeurs des niveaux d'énergie, qui correspondent aux valeurs propres de l'Hamiltonien quadrupolaire, nous devons commencer par établir la matrice qui lui est associée. La matrice H_Q sera construite sur la base des vecteurs propres $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ de l'opérateur I_z. On utilisera les relations fondamentales qui sont rappelées ci-dessous :

$$\hat{I}_z|m\rangle = m|m\rangle \tag{1.7}$$

avec $-I \leq m \leq +I$, par pas de 1

$$\hat{I}_{\pm}|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}|m \pm 1\rangle \tag{1.8}$$

ou 0 si $|m \pm 1\rangle$ n'existe pas.

$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$, sont les opérateurs de montée et de descente, permettant de construire facilement les matrices associées aux deux opérateurs $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$. Elles sont données ci-dessous, ainsi que la matrice associée à $\hat{I}_z$ qui, elle, est triviale :

$$\hat{I}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{I}_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{I}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1.9}$$

La matrice associée à l'Hamiltonien définit par l'équation 1.6 s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}_Q = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta \\ 0 & -2 & 0 \\ \eta & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

On peut alors résoudre l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres :

$$\hat{H}_Q \Psi = E\Psi \tag{1.11}$$

De façon à aller du plus simple au plus compliqué, on distinguera alors les deux cas $\eta = 0$ et $\eta \neq 0$, qui vont être traités ci-dessous.

1.3.1 Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire lorsque $\eta = 0$ (tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale)

Avec $\eta = 0$, l'Hamiltonien va s'écrire sous la forme :

$$\hat{H_Q} = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

Dans ce cas, la matrice associée à l'Hamiltonien est déjà diagonale, les valeurs propres correspondent aux éléments diagonaux et les vecteurs propres sont les vecteurs de la base $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$. Les valeurs de l'énergie associées sont donc données par :

$$E_{+1} = \frac{\omega_Q}{3} \quad \text{associée au vecteur propre} \quad |+1\rangle \tag{1.13a}$$

$$E_0 = \frac{-2\omega_Q}{3} \quad \text{associée au vecteur propre} \quad |0\rangle \tag{1.13b}$$

$$E_{-1} = \frac{\omega_Q}{3} \quad \text{associée au vecteur propre} \quad |-1\rangle \tag{1.13c}$$

On constate que les deux valeurs de l'énergie E_{+1} et E_{-1} sont identiques bien que correspondant à deux vecteurs propres distincts. On dit que l'énergie est dégénérée d'ordre 2.

1.3.2 Valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien quadripolaire lorsque $\eta \neq 0$ (cas général : tenseur de gradient de champ électrique sans aucune symétrie)

Il faut rechercher les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de l'équation 1.10. Bien qu'il s'agisse d'une matrice (3,3), on obtient sans difficulté une solution analytique et l'Hamiltonien

est évidemment diagonal s'il est exprimé dans la base des vecteurs propres

$$\hat{H_Q} = \frac{w_Q}{3} \begin{pmatrix} (1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & (1-\eta) \end{pmatrix} \tag{1.14}$$

Dans le cas général, il y a bien trois niveaux d'énergie distincts :

$$E_{+1} = \frac{\omega_Q}{3}(1+\eta) \qquad \text{associée au vecteur propre} \qquad \Psi_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle + |-1\rangle) \tag{1.15a}$$

$$E_0 = -\frac{2\omega_Q}{3} \qquad \text{associée au vecteur propre} \qquad \Psi_0 = |0\rangle \tag{1.15b}$$

$$E_{-1} = \frac{\omega_Q}{3}(1-\eta) \qquad \text{associée au vecteur propre} \qquad \Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle - |-1\rangle) \tag{1.15c}$$

On constate, cette fois, qu'il n'y a plus dégenerscence mais que les vecteurs propres, mis à part Ψ_0, ne sont plus ceux de l'opérateur $\hat{I}_z$, ce qui aura d'importantes conséquences quant aux probabilités de transition.

1.3.3 Transitions permises

Un champ magnétique alternatif (appelé champ radio-fréquence) peut induire une transition entre deux niveaux d'énergie si les deux conditions ci-dessous sont satisfaites [17] :

- $\langle\Psi|\hat{U}|\Psi\prime\rangle \neq 0$, avec Ψ et $\Psi\prime$ les deux vecteurs propres associés aux deux niveaux d'énergie considérés et $\hat{U}$ l'opérateur associé à l'énergie d'interaction entre le spin et le champ radio-fréquence (perturbation).
- La fréquence du champ radio-fréquence ν vérifie la relation de Bohr $\Delta E = h\nu$

Dans ce cas de figure, c'est le champ magnétique radio-fréquence qui va induire une transition en interagissant avec le moment magnétique, ce qui conduit à l'opérateur $\hat{U}$

$$\hat{U} = -\hat{\vec{\mu}}.\vec{B}_1 \cos \omega t \tag{1.16}$$

où $\hat{\vec{\mu}}$ est le moment magnétique associé au moment de spin ($\hat{\vec{\mu}} = \gamma\hbar\vec{I}$), γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π et $\vec{B}_1 \cos \omega t$ le champ radio-fréquence (ω est sa pulsation). Les composantes de $\vec{B}_1$ sont notées (B_{1x},B_{1y},B_{1z}). L'opérateur $\hat{U}$ s'écrira alors :

$$\hat{U} = -\gamma\hbar \cos \omega t(B_{1x}\hat{I}_x + B_{1y}\hat{I}_y + B_{1z}\hat{I}_z) \tag{1.17}$$

Comme il a été montré précédemment dans le cas où $\eta \neq 0$, il existe trois niveaux d'énergies distincts, donc trois transitions possibles qui peuvent être calculées en utilisant les produits scalaires suivant :

la transition	$E_0 \longrightarrow E_{+1}$	associée au produit scalaire	$\langle\Psi_0\|\hat{U}\|\Psi_{+1}\rangle$	(1.18a)
la transition	$E_0 \longrightarrow E_{-1}$	associée au produit scalaire	$\langle\Psi_0\|\hat{U}\|\Psi_{-1}\rangle$	(1.18b)
la transition	$E_{+1} \longrightarrow E_{-1}$	associée au produit scalaire	$\langle\Psi_{+1}\|\hat{U}\|\Psi_{-1}\rangle$	(1.18c)

Nous allons traiter l'exemple de la transition $E_0 \rightarrow E_{+1}$, dont la probabilité est donnée par le produit scalaire suivant :

$$\langle\Psi_0|\hat{U}|\Psi_{+1}\rangle \propto \langle\Psi_0|B_{1x}\hat{I}_x + B_{1y}\hat{I}_y + B_{1z}\hat{I}_z|\Psi_{+1}\rangle \tag{1.19}$$

Ce qui revient à calculer trois termes en utilisant les vecteurs propres de l'équation 1.15 et les opérateurs de montée et de descente équation (1.8) :

$$\langle\Psi_0|\hat{I}_x|\Psi_{+1}\rangle = \langle 0|\hat{I}_x|+1\rangle + \langle 0|\hat{I}_x|-1\rangle = \frac{1}{2}\langle 0|\hat{I}_+ + \hat{I}_-|+1\rangle + \frac{1}{2}\langle 0|\hat{I}_+ + \hat{I}_-|-1\rangle = \sqrt{2} \quad (1.20a)$$

$$\langle\Psi_0|\hat{I}_y|\Psi_{+1}\rangle = \langle 0|\hat{I}_y|+1\rangle + \langle 0|\hat{I}_y|-1\rangle = \frac{1}{2i}\langle 0|\hat{I}_+ - \hat{I}_-|+1\rangle + \frac{1}{2i}\langle 0|\hat{I}_+ - \hat{I}_-|-1\rangle = 0 \quad (1.20b)$$

$$\langle\Psi_0|\hat{I}_z|\Psi_{+1}\rangle = \langle 0|\hat{I}_z|+1\rangle + \langle 0|\hat{I}_z|-1\rangle = 0 \quad (1.20c)$$

C'est donc le terme comportant l'opérateur $\hat{I}_x$ qui va induire la transition $E_0 \rightarrow E_{+1}$. La fréquence est donc notée ω_x (ou ω_+, selon les notations couramment utilisées). De la même façon la transition $E_0 \rightarrow E_{-1}$ sera notée ω_y (ou ω_-) et la transition $E_{-1} \rightarrow E_{+1}$ sera noté ω_z (ou ω_0).

$$\omega_x = \omega_Q(1 + \frac{\eta}{3}) \quad (1.21a)$$

$$\omega_y = \omega_Q(1 - \frac{\eta}{3}) \quad (1.21b)$$

$$\omega_z = \frac{2\omega_Q\eta}{3} \quad (1.21c)$$

Dans le cas $\eta = 0$, on aura une seul transition $E_0 \rightarrow E_{\pm 1}$ à la fréquence :

$$\omega_{x,y} = \omega_Q \quad (1.22)$$

1.3.4 Diagrammes d'énergie

Les résultats des paragraphes précédents peuvent être résumés et schématisés au moyen des diagrammes d'énergie correspondants aux deux cas $\eta = 0$ (figure 1.9) et $\eta \neq 0$ (figure 1.10).

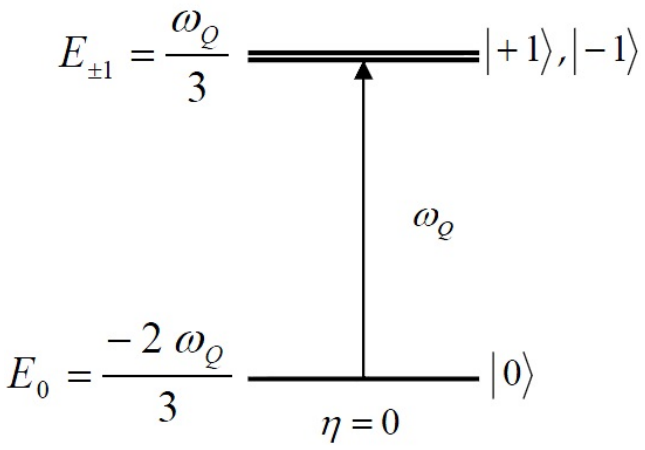

FIGURE 1.9 – Diagramme d'énergie d'un spin 1 lorsque le paramètre d'asymétrie est nul

Pour un composé dont le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale $\eta = 0$, comme c'est le cas du Hexaméthylènetétramine $(CH_2)_6N_4$ noté (HMT), une seule transition est observée (à 3.301 MHz pour le HMT).

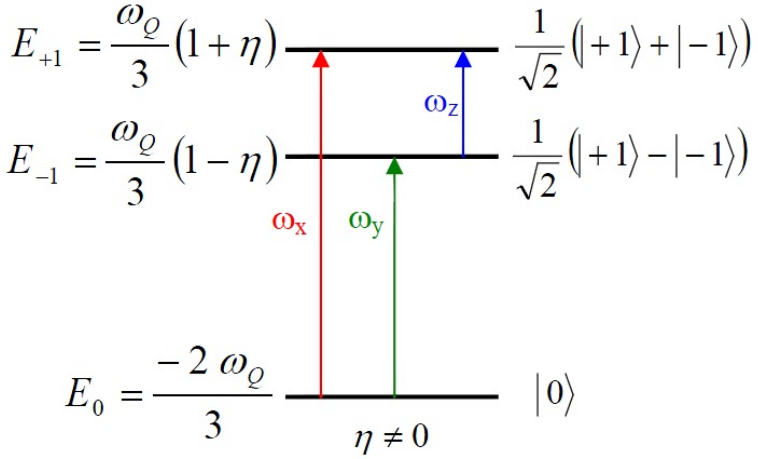

FIGURE 1.10 – Diagramme d'énergie d'un spin 1 lorsque le paramètre d'asymétrie est non nul

Dans le cas du nitrite de sodium ($NaNO_2$) pour lequel $\eta = 0,37$, ces fréquences sont respectivement : 4,64 MHz 3,6 MHz et 1,04 MHz.

1.4 RQN par impulsions radio-fréquences

À l'instar de la RMN, la détection d'un signal RQN fait appel aux techniques impulsionnelles et à la transformée de Fourier. Pour cela, on applique pendant une durée déterminée et à une

fréquence proche de celle de la transition étudiée un champ radio-fréquence (rf) grâce à une bobine rf comme représenté par la figure 1.11. Dans la plupart des cas cette même bobine est utilisée en émission et en réception. Une fois l'acquisition terminée, la réponse à cette excitation se présente sous la forme d'une sinusoïde amortie appelée FID (Free Induction Decay). Ensuite, grâce à une transformée de Fourier, on obtient le spectre RQN, comme il est illustré dans la figure 1.11 (à droite).

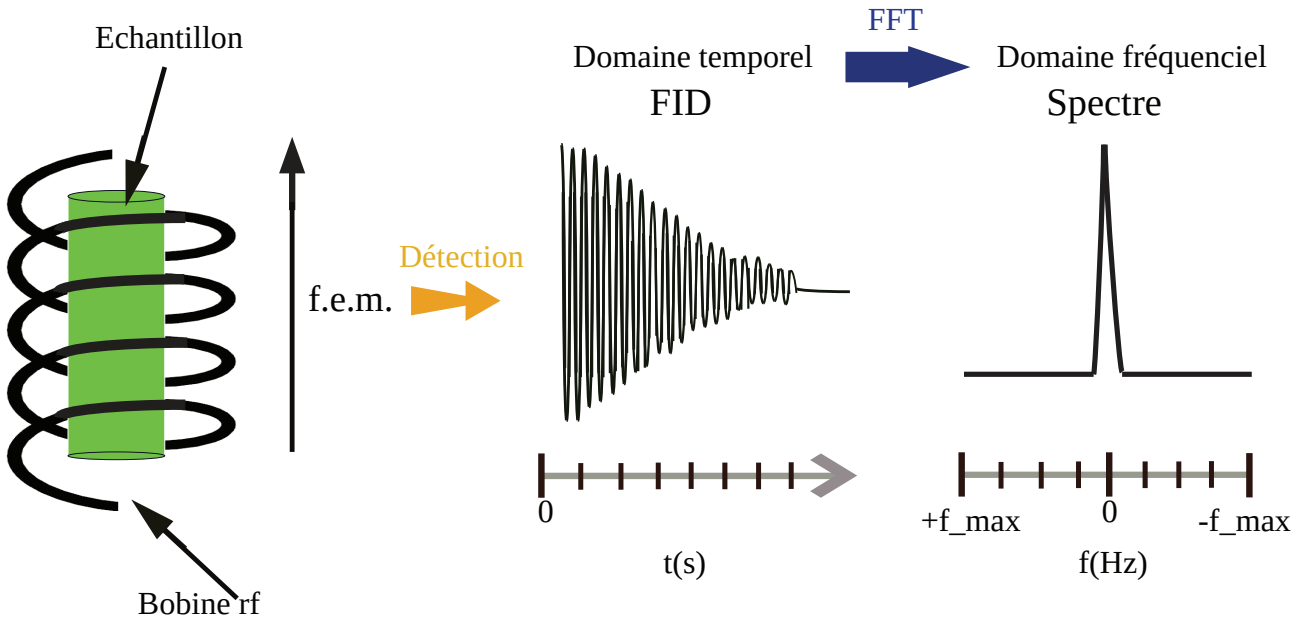

FIGURE 1.11 – RQN par impulsions rf. La bobine rf utilisée pour l'émission et la réception, à gauche. Réponse à une impulsion rf avec le FID dans le domaine des temps et le spectre après transformée de Fourier, à droite.

En effet, le signal détecté aux bornes de la bobine n'est autre que la force électromotrice (ε) qui résulte de la variation temporelle du flux magnétique Φ d'après la loi de Lenz-Faraday :

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi(t)}{dt} \tag{1.23}$$

En RMN, la réponse à une excitation rf se calcule aisément (tout du moins pour un seul spin et une seule impulsion) grâce au concept du repère mobile (« rotating frame »). Celui-ci est animé d'un mouvement de rotation, à une vitesse angulaire qui correspond à la fréquence de l'émission radio-

fréquence, *par rapport à la direction du champ magnétique statique* B_0. Ce champ n'existant pas en RQN, il en va de même pour le repère tournant. Le calcul de la réponse RQN à une impulsion radio-fréquence est loin d'être trivial et implique des développements de mécanique quantique ainsi que la mise en œuvre d'un outil adapté, qui est la matrice-densité (ou l'opérateur-densité). Une difficulté supplémentaire provient de l'échantillon qui, généralement, se présente sous forme d'une poudre dont les micro-cristallites sont orientés de manière aléatoire par rapport à la seule direction physiquement définie qui est celle de la bobine rf. Il faudra donc effectuer ce que l'on appelle « une moyenne de poudre » qui consistera à prendre en compte l'orientation spatiale du champ rf par rapport à chaque micro-cristallite. À nouveau, nous verrons que ce calcul est loin d'être trivial.

Compte tenu des aspects de la RQN de l'azote-14 abordés dans cette thèse, il est apparu nécessaire de s'appuyer sur une théorie solide et adaptable aux diverses situations expérimentales que nous avons rencontrées. C'est cette théorie qui est exposée dans les paragraphes suivants.

1.4.1 Hamiltonien dépendant du temps : inclusion de l'interaction avec le champ radio-fréquence

L'Hamiltonien complet du système doit prendre en compte la perturbation due au champ rf en plus de l'Hamiltonien quadrupolaire statique de l'équation 1.6. On a alors affaire à un système dépendant du temps dont la fonction d'onde obéit à l'équation la plus générale de la mécanique quantique (appelée parfois équation de Schrödinger de deuxième espèce) :

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{1.24}$$

où $\hat{H}(t)$ est l'Hamiltonien dépendant du temps donné par :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_Q + \hat{U}(t) \tag{1.25}$$

$\hat{H}_Q$ est l'Hamiltonien quadrupolaire classique (indépendant du temps, donné par l'expression 1.6) alors que l'opérateur $\hat{U}(t)$, donné par l'expression 1.17 et étant associé à l'application du champ radio-fréquence, dépend évidemment du temps.

La fonction d'onde $\Psi(t)$, solution de l'équation 1.24, peut toujours être exprimée dans la base des vecteurs propres $\{\phi_k\}$ de l'Hamiltonien statique $\hat{H}_Q$:

$$\Psi(t) = \sum_{k=1}^{n} c_k(t)\phi_k \tag{1.26}$$

n représente la dimension de l'espace de Hilbert (espace des fonctions d'onde) et est évidemment égal à 3 dans le cas d'un spin 1.

1.4.2 La matrice densité

La fonction d'onde ne prend en compte qu'un seul système. De façon à traiter l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon, on peut avoir recours à un outil appelé la matrice-densité. Elle est généralement notée σ définie par son élément kl [19] :

$$\sigma_{kl} = \overline{c_k c_l^*} \tag{1.27}$$

La barre indique une moyenne d'ensemble et l'étoile le conjugué complexe. c_k et c_l^* sont les coefficients du développement 1.26. On notera que l'élément diagonal σ_{kk}, qui est égal à $\overline{|c_k|}^2$, représente la population du k^{ime} niveau d'énergie. À l'équilibre, il n'existe aucune relation de phase entre les fonctions d'onde relatives aux différents systèmes. Par conséquent et du fait de

la moyenne dans l'équation 1.27, les éléments hors-diagonaux de la matice-densité sont nuls. Un élément hors-diagonal non nul traduit donc l'apparition d'une cohérence de phase (appelée simplement cohérence) qui peut résulter de l'application d'un champ rf. Ainsi, la matrice densité va décrire l'évolution des populations et va mettre en évidence l'existence de cohérences, ces dernières conduisant aux signaux susceptibles d'être détectés. Un autre intérêt de cette méthodologie réside dans la capacité de calculer la valeur à un instant donné de toute quantité G

$$\overline{\langle G \rangle} = Tr(\hat{\sigma}\hat{G}) \tag{1.28}$$

$\hat{G}$ est l'opérateur associé à cette quantité et $\hat{\sigma}$ est l'opérateur-densité associé à la matrice-densité. Le symbole Tr correspond à la trace de la matrice correspondante (somme des éléments diagonaux, qui est un invariant).

L'évolution de l'opérateur densité est gouvernée par l'équation de Liouville-von Neumann

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = i[\hat{\sigma}, \hat{H}(t)] \tag{1.29}$$

Le symbole [,] représente le commutateur des deux opérateurs : $\hat{\sigma}\hat{H} - \hat{H}\hat{\sigma}$

1.4.3 Evolution de l'opérateur-densité sous l'effet d'une impulsion de champ radio-fréquence

Afin de sortir de l'abstraction du paragraphe précédent et de résoudre l'équation 1.29 dans le cas d'un spin 1 perturbé par une impulsion radio-fréquence. on peut dans un premier temps développer l'opérateur densité sur une base orthonormée de neuf opérateurs $\hat{A}_k$ (neuf étant le nombre d'éléments indépendants de la matrice densité) tel que $\langle \hat{A}_k | \hat{A}_l \rangle = Tr(\hat{A}_k^\dagger \hat{A}_l)$ ($A^\dagger$: adjoint de A). Le choix de ces opérateurs n'est pas unique. On peut par exemple opter pour ceux qui

sont vecteurs propres du super opérateur Liouvillien, ce qui facilitera les calculs ultérieurs. Ce super-opérateur Liouvillien, noté $\hat{\hat{L}}$ s'applique à un opérateur $\hat{A}$ et non à une fonction d'onde. Il est défini par :

$$\hat{\hat{L}}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{H}] \tag{1.30}$$

On doit chercher les opérateurs $\hat{A}_k$ tels que :

$$\hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_k = \omega_k\hat{A}_k \tag{1.31}$$

avec $\hat{\hat{L}}_Q$ le Liouvillien associé à l'Hamiltonien quadrupolaire $\hat{H}_Q$.

On partira 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 on calcule leurs commutateurs avec $\hat{H}_Q$. On déterminera ensuite leurs combinaisons linéaires qui satisferont l'équation 1.31. Après normation, on obtient l'expression des neuf opérateurs recherchés :

$$\hat{A}_1 = \frac{1}{2}(\hat{I}_x - i\hat{I}_y\hat{I}_z - i\hat{I}_z\hat{I}_y) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_1 = \omega_x\hat{A}_1 \tag{1.32a}$$

$$\hat{A}_2 = \frac{1}{2}(i\hat{I}_y + \hat{I}_x\hat{I}_z + i\hat{I}_z\hat{I}_x) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_2 = -\omega_y\hat{A}_2 \tag{1.32b}$$

$$\hat{A}_3 = (\hat{I}_z + i\hat{I}_x\hat{I}_y) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_3 = \omega_z\hat{A}_3 \tag{1.32c}$$

$$\hat{A}_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z^2 - 2) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_4 = 0 \tag{1.32d}$$

$$\hat{A}_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_5 = 0 \tag{1.32e}$$

$$\hat{A}_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{E}) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_6 = 0 \tag{1.32f}$$

$$\hat{A}_7 = \frac{1}{2}(\hat{I}_x + i\hat{I}_y\hat{I}_z + i\hat{I}_z\hat{I}_y) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_7 = -\omega_x\hat{A}_7 \tag{1.32g}$$

$$\hat{A}_8 = \frac{1}{2}(i\hat{I}_y - \hat{I}_x\hat{I}_z - \hat{I}_z\hat{I}_x) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_8 = \omega_y\hat{A}_8 \tag{1.32h}$$

$$\hat{A}_9 = (\hat{I}_z - i\hat{I}_x\hat{I}_y) \qquad \hat{\hat{L}}_Q\hat{A}_9 = -\omega_z\hat{A}_9 \tag{1.32i}$$

$\hat{E}$ est l'opérateur identité. ω_x, ω_y et ω_z étant les trois fréquences de transition rencontrées précédemment.

Anticipant le facteur $e^{i\omega_k t}$, on peut développer l'opérateur-densité sur la base donnée par les équations 1.32

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_{k=1}^{9} a_k(t)\hat{A}_k e^{i\omega_k t} \tag{1.33}$$

L'étape suivante est de résoudre l'équation 1.30, ce qui implique de choisir un Hamiltonien adapté à la transition que l'on veut étudier et de développer cet Hamiltonien sur la base donnée par les équations 1.32. Nous prendrons comme exemple la transition $\omega_x \equiv \omega_+$ qui fait intervenir l'opérateur $\hat{I}_x$. La partie active de l'Hamiltonien dépendant du temps peut donc s'écrire

$$\hat{H}_{rf} = \Omega_1^{eff} cos\omega t \hat{I}_x \tag{1.34}$$

avec ω proche de ω_x et

$$\Omega_1^{eff} = \gamma B_1 \sin\theta \cos\varphi \tag{1.35}$$

où θ et φ sont les angles polaires définissant l'orientation du champ radio-fréquence dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique pour le micro-cristallite considéré (figure 1.12).

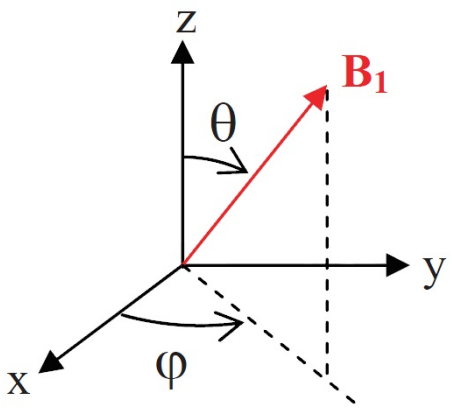

FIGURE 1.12 – Orientation du champ radio-fréquence dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique

Compte tenu de l'équation 1.30, des relations 1.32 et de l'orthonormation de la base des $\hat{A}_k$, on aboutit aux 9 équations différentielles relatives à la transition ω_x :

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_4 + a_5) \tag{1.36a}$$

$$\frac{da_2}{dt} \approx 0 \tag{1.36b}$$

$$\frac{da_3}{dt} \approx 0 \tag{1.36c}$$

$$\frac{da_4}{dt} = \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}\sqrt{3}(a_1 - a_7) \tag{1.36d}$$

$$\frac{da_5}{dt} = \frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(a_1 - a_7) \tag{1.36e}$$

$$\frac{da_6}{dt} \approx 0 \tag{1.36f}$$

$$\frac{da_7}{dt} = -\frac{i\Omega_1^{eff}}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3}a_4 + a_5) \tag{1.36g}$$

$$\frac{da_8}{dt} \approx 0 \tag{1.36h}$$

$$\frac{da_9}{dt} \approx 0 \tag{1.36i}$$

Après simplification ces neuf équations peuvent être ramenées à quatre équations qui dépendent de a_1, a_4, a_5, a_7 selon

$$b_1 = \sqrt{2}(a_1 - a_7) \tag{1.37a}$$

$$b_2 = \sqrt{3}a_4 + a_5 \tag{1.37b}$$

$$b_3 = a_1 + a_7 \tag{1.37c}$$

$$b_4 = a_4 - \sqrt{3}a_5 \tag{1.37d}$$

Ce qui conduit à

$$\frac{db_1}{dt} = i\Omega_1^{eff} b_2 \tag{1.38a}$$

$$\frac{db_2}{dt} = i\Omega_1^{eff} b_1 \tag{1.38b}$$

$$\frac{db_3}{dt} \approx 0 \tag{1.38c}$$

$$\frac{db_4}{dt} = 0 \tag{1.38d}$$

Par conséquent, seulement deux équations différentielles sont suffisantes pour traiter ce problème et expliciter l'opérateur-densité :

$$\hat{\sigma} = b_1\hat{B}_1 + b_2\hat{B}_2 \tag{1.39}$$

avec

$$\hat{B}_1 = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\hat{A}_1 - \hat{A}_7) = \frac{-1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_y\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_y) \tag{1.40a}$$

$$\hat{B}_2 = \frac{1}{2}(\sqrt{3}\hat{A}_4 + \hat{A}_5) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_z^2 - \hat{I}_y^2) \tag{1.40b}$$

Il s'avérera commode d'exprimer l'équation 1.40 sous forme matricielle. À partir de ces relations, il est facile de construire les matrices associées à $\hat{B}_1$ et $\hat{B}_2$ sur la base des vecteurs propres de $\hat{I}_z$

$$B_1 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, B_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1.41}$$

Sur la base des vecteurs propres de l'Hamiltonien quadrupolaire, elles deviennent :

$$B_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, B_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.42}$$

Parce que nous nous intéressons à la transition $\omega_x(|0\rangle \longrightarrow (1/\sqrt{2})(|+1\rangle + |-1\rangle))$, la partie utile de la matrice densité est la matrice (2,2) en haut à gauche, ce qui correspond d'ailleurs à la partie non nulle des matrices B_1 et B_2 et ce qui va simplifier les calculs à venir

$$B_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix}, B_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{bmatrix} \tag{1.43}$$

σ_{11} et σ_{22} représentent les populations des niveaux d'énergie respectivement associées à $(1/\sqrt{2})(|+1\rangle + |-1\rangle))$ et $|0\rangle$. Les éléments hors-diagonaux quant à eux représentent les cohérences et correspondent au signal détecté. À noter que les matrices B_1 et B_2 sont similaires aux matrices associées aux opérateurs $-\hat{I}_y$ et $\hat{I}_z$ d'un spin $\frac{1}{2}$. Elles n'en différent que par le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ à la place du facteur $\frac{1}{2}$.

On peut alors revenir à la matrice-densité en s'appuyant sur l'équation 1.39.

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} b_2 & ib_1 \\ -ib_1 & b_2 \end{bmatrix} \tag{1.44}$$

L'élément hors-diagonal ib_1 de la matrice-densité indique l'existence d'une cohérence, autrement dit d'un signal RQN susceptible d'être détecté. Il est démontré ci-dessous que ce signal est représenté par la quantité $\langle I_x \rangle$ qui, en vertu de 1.32a et de 1.32g, peut être calculée par

$$\langle I_x \rangle = Tr(\hat{\sigma}\hat{I}_x) = Tr[(\Sigma_k a_k e i\omega_k t \hat{A}_k)(\hat{A}_1 + \hat{A}_7)] \tag{1.45}$$

Ce qui conduit à

$$\langle I_x \rangle = (a_1 + a_7)\cos\omega_x t - i(a_1 + a_7)\sin\omega_x t = b_3 \cos\omega_x t - \frac{i}{\sqrt{2}} b_1 \sin\omega_x t \tag{1.46}$$

Comme b_3 n'intervient pas dans la transition ω_x (voir 1.38c et 1.44), 1.46 se réduit à

$$\langle I_x \rangle = b_1 \sin \omega_x t \tag{1.47}$$

On peut démontrer par la même méthode que les deux éléments b_1 et b_2 n'interviennent ni dans l'expression de $\langle I_y \rangle$ ni dans celle de $\langle I_z \rangle$ [20]. Ces résultats montrent que le signal RQN à la fréquence ω_x est polarisé selon l'axe x (du système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique). Le même résultat peut être généralisé pour les signaux ω_y et ω_z qui seront respectivement polarisés selon y et z.

Afin de connaitre les facteurs b_1 et b_2, ils nous restent à résoudre les deux équations différentielles 1.38a et 1.38b, ce qui donne :

$$\begin{bmatrix} b_1^+ \\ b_2^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\beta_{eff} & \sin\beta_{eff} \\ -\sin\beta_{eff} & \cos\beta_{eff} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1^- \\ b_2^- \end{bmatrix} \tag{1.48}$$

(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 radio-fréquence. β_{eff} est l'équivalent de l'angle de basculement en RMN.

$$\beta_{eff} = \Omega_1^{eff} \tau \tag{1.49}$$

avec τ la durée de l'impulsion radio-fréquence. En utilisant les équations 1.44 et 1.48, on peut calculer σ^+ en fonction de b_1^- et b_2^- après une impulsion de champ radio-fréquence :

$$\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \sin\beta_{eff} b_1^- + \cos\beta_{eff} b_2^- & i(\cos\beta_{eff} b_1^- + \sin\beta_{eff} b_2^-) \\ -i(\cos\beta_{eff} b_1^- + \sin\beta_{eff} b_2^-) & \sin\beta_{eff} b_1^- - \cos\beta_{eff} b_2^- \end{bmatrix} \tag{1.50}$$

Il se trouve qu'on peut obtenir le même résultat en faisant appel à des matrices de rotation

couramment utilisées en RMN [21].

$$\hat{\sigma}^{+} = \hat{R}^{\dagger}_{0^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2})\hat{\sigma}^{-}\hat{R}_{0^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2}) \tag{1.51}$$

$$R_{0^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2}) = \begin{bmatrix} \cos\frac{\beta_{eff}}{2} & i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} \\ i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} & \cos\frac{\beta_{eff}}{2} \end{bmatrix} \tag{1.52}$$

où σ_{-} est la matrice-densité avant l'impulsion. $R_{0^{\circ}}$ représente une matrice de rotation associée à une phase d'émission de 0° et $R^{\dagger}_{0^{\circ}}$ sa transposée conjuguée complexe.

Les mêmes étapes de ce calcul peuvent être appliquées dans le cas d'une impulsion de phase 90° avec

$$\hat{\sigma}^{+} = \hat{R}^{\dagger}_{90^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2})\hat{\sigma}^{-}\hat{R}_{90^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2}) \tag{1.53}$$

$$R_{90^{\circ}}(\frac{\beta_{eff}}{2}) = \begin{bmatrix} \cos\frac{\beta_{eff}}{2} & -\sin\frac{\beta_{eff}}{2} \\ \sin\frac{\beta_{eff}}{2} & \cos\frac{\beta_{eff}}{2} \end{bmatrix} \tag{1.54}$$

Ces matrices de rotation sont les mêmes que celles utilisées en RMN dans le cas d'un spin $\frac{1}{2}$ et qui décrivent l'effet d'une impulsion de champ radio-fréquence (de phase 0° ou 90°) qui fait basculer l'aimantation d'un angle $\frac{\beta}{2}$. Or, les équations 1.48 et 1.50, spécifiques de la RQN, font bel et bien apparaître un angle β. Cela signifie que *le champ radio-fréquence est deux fois plus efficace en RQN qu'en RMN*. Physiquement, on peut le concevoir en se souvenant qu'en RMN la définition du repère tournant (et donc de la notion d'angle de basculement) implique que l'on ait divisé par deux l'amplitude du champ radio-fréquence.

1.4.4 Calcul du signal détecté dans le cas d'une bobine seule d'émission/réception

Comme en RMN, la possibilité d'utiliser une même bobine pour l'émission et la réception rend la technique RQN attractive. Néanmoins la faible sensibilité de la RQN demeure pénalisante, celle-ci s'explique, entre autres, par le fait qu'il n'y ait pas, comme en RMN, une direction privilégiée correspondant à la polarisation de l'ensemble des spins par le champ magnétique statique. L'échantillon étant sous forme de poudre, l'effet d'un champ radio-fréquence, aussi bien que la réponse des spins, varie d'un micro-cristallite à un autre et le signal observé n'est autre qu'une superposition des spectres des différentes micro-cristallites ; comme indiqué plus haut, on parle alors de moyenne de poudre. Ce n'est pas le cas de la RMN, pour laquelle, du fait de la polarisation des spins, tous les micro-cristallites sont équivalents vis-à-vis de la bobine d'émission-réception. À noter que l'on parle également de moyenne de poudre en RMN, *mais* simplement pour rendre compte des formes de raie. Au demeurant, il ne s'agit pas du même type de calcul.

Les calculs effectués jusqu'ici, ont été réalisés pour une seule bobine d'émission/réception dans le cas d'un micro-cristallite (dont l'orientation est définie par les angles polaires $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$ et $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$ figure 1.12).

Toutes les études figurant dans cette thèse font appel à l'intensité du signal RQN voire à sa forme de raie. Il importe donc de disposer d'une expression théorique qui prenne en compte les caractéristiques de l'impulsion de champ radio-fréquence, celles de la réception et enfin la moyenne à effectuer sur l'ensemble des micro-cristallites. Pour ce faire, nous allons tout d'abord traiter l'effet d'une impulsion de champ radio-fréquence sur un état d'équilibre dans le cas de la transition ω_x lorsque $\eta \neq 0$.

D'après les résultats précédents, et sur la base des vecteurs propres de l'Hamiltonien statique $\hat{H}_Q$,

la matrice densité à l'état d'équilibre peut s'écrire de la manière suivante :

$$\sigma_{eq} = \begin{bmatrix} p_0 - \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & p_0 + \frac{\Delta}{2} \end{bmatrix} = (p_0 - \frac{\Delta}{2})E + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{bmatrix} \tag{1.55}$$

$$\sigma_{eq} = (p_0 - \frac{\Delta}{2})E + \sigma_0 \tag{1.56}$$

avec p_0 la population du niveau le plus bas et Δ la différence de populations entre les deux niveaux d'énergie. Sachant que la matrice identité est invariante quelque soit la rotation, seule l'évolution de σ_0 sera prise en compte.

On appliquera tout d'abord l'équation 1.51.

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}^+ &= \begin{bmatrix} \cos\frac{\beta_{eff}}{2} & i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} \\ -i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} & \cos\frac{\beta_{eff}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\frac{\beta_{eff}}{2} & i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} \\ -i\sin\frac{\beta_{eff}}{2} & \cos\frac{\beta_{eff}}{2} \end{bmatrix} \\ &= \Delta \begin{bmatrix} \sin^2\frac{\beta_{eff}}{2} & i\sin\frac{\beta_{eff}}{2}\sin\frac{\beta_{eff}}{2}\cos\frac{\beta_{eff}}{2} \\ -i\sin\frac{\beta_{eff}}{2}\sin\frac{\beta_{eff}}{2}\cos\frac{\beta_{eff}}{2} & \cos^2\frac{\beta_{eff}}{2} \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{1.57}$$

En se référant à l'équation 1.47, on sait que l'amplitude du signal RQN correspondant à la transition ω_x est proportionnelle à b_1, c'est-à-dire à l'élément (1,2) de la matrice-densité, soit $\sin(\gamma B_1 \tau \sin\theta\cos\varphi)$. Il faut également prendre en compte la réceptivité de ce signal, en d'autres termes sa projection selon l'axe de la bobine d'émission-réception. Comme l'onde électromagnétique correspondant à ce signal est polarisée selon x, il vient un facteur supplémentaire égal à $\sin\theta\cos\varphi$. On doit également calculer une moyenne de poudre sachant que les orientations des micro-cristallites sont équiprobables, ce qui implique une intégration sur les angles polaires θ et φ et l'introduction du Jacobien $\sin\theta d\theta d\varphi$ ainsi que le facteur $\frac{1}{4\pi}$ égal à la probabilité de l'angle solide correspondant. On introduira également la notation β, angle qui correspond à la moitié de

l'angle de basculement utilisé en RMN puisque, dans ce cas, la moitié de l'amplitude de B_1 est active (voir plus haut) :

$$\beta = \gamma B_1 \tau \tag{1.58}$$

Il vient alors

$$S_x(\beta) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\beta \sin\theta \cos\varphi) \sin\theta^2 \cos\varphi d\theta d\varphi \tag{1.59}$$

On peut remarquer que la projection sur l'axe x figure dans le terme relatif à l'excitation aussi bien que dans le terme relatif à la réception, ce qui permet de transposer sans peine l'équation 1.59 aux deux autres transitions :

$$S_y(\beta) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\beta \sin\theta \sin\varphi) \sin\theta^2 \sin\varphi d\theta d\varphi \tag{1.60}$$

$$S_z(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \sin(\beta \cos\theta) \cos\theta \sin\theta d\theta \tag{1.61}$$

Le choix des angles polaires θ et φ par rapport aux axes x, y, z est parfaitement arbitraire. On aurait pu, par exemple, définir θ par rapport à x. Il s'ensuit que les variations de S_x, S_y et S_z avec l'angle β doivent être parfaitement identiques en dépit de formes mathématiques apparemment très différentes.

Les formules ci-dessus ne s'appliquent plus au cas où le paramètre d'asymétrie est nul puisque la transition disparaît et que les transitions ω_x et ω_y se confondent (voir figures 1.9 et 1.10). Cela signifie, entre autres, que les axes x et y deviennent parfaitement arbitraires (ou équivalents). On pourra donc choisir (par exemple) une configuration telle que l'axe de la bobine rf (direction de B_1 ; voir figure 1.12) soit dans le plan (x,z). Conformément à ce qui a été dit plus haut, il suffira alors de considérer les projections de x et y sur l'axe B_1. Évidemment, la projection de y est nulle

alors que celle de x vaut $\sin\theta$, d'où l'expression du signal

$$S_{x,y}(\beta) = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \sin(\beta\sin\theta)\sin^2\theta d\theta \tag{1.62}$$

If faut finalement noter que cette dernière expression donne des résultats sensiblement différents de ceux issus des relations 1.59 à 1.61. Ainsi le premier maximum des courbes de nutation (variation de l'intensité du signal avec β), qui correspondrait à une impulsion dite «à 90°» en RMN (en fait telle que $\gamma(B_1/2)\tau = \pi/2$), intervient pour $\beta = 119,5^\circ$ dans le cas général ($\eta \neq 0$) et pour $\beta = 101,5^\circ$ lorsque $\eta = 0$.

1.4.5 Eventualité de détection du signal RQN de l'azote-14 dans le cas d'une bobine de réception orthogonale à la bobine d'émission

Un des problèmes de la RQN de l'azote-14 réside dans l'apparition de signaux transitoires immédiatement après l'impulsion d'excitation. Ces signaux, appelés encore « ringing », sont beaucoup plus intenses que le signal RQN qui est ainsi masqué tant qu'ils n'ont pas disparu. On doit donc inclure un temps mort entre la fin de l'impulsion rf et le début de l'acquisition du signal. Dans la pratique, ce temps mort est de plusieurs centaines de micro-secondes, ce qui peut se traduire par une perte importante de sensibilité. Un des objectifs de cette thèse étant la réduction de ce temps mort, une première idée consistait à mettre œuvre une bobine de détection qui ne perçoive pas les « ringing » de la bobine d'émission, donc qui lui soit orthogonale. Cette idée était d'autant plus séduisante qu'un tel arrangement de bobines croisées est relativement fréquent en RMN. Il se trouve que, malheureusement, cette idée ne résiste pas à une simple analyse comme cela est exposé ci-dessous.

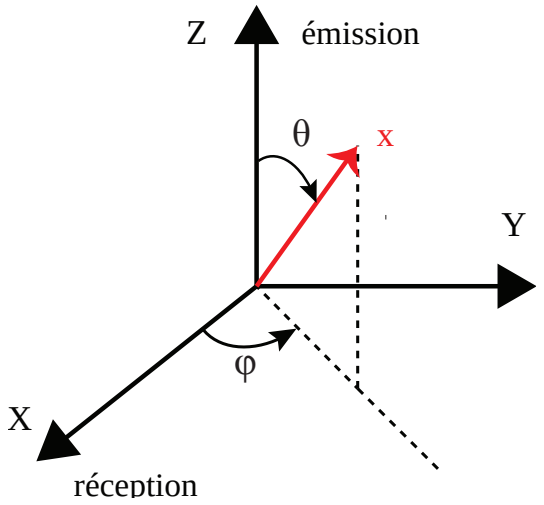

FIGURE 1.13 – Systèmes d'axes utilisés. (X,Y,Z) est un repère fixe, Z étant l'axe de la bobine d'émission et X, celui de la bobine de réception. x est une des directions du système moléculaire des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique.

Revenons à l'une des transitions, par exemple la transition ω_x. Nous avons vu (équation 1.59) que seuls importaient les projections de l'axe x sur l'axe de la bobine d'émission et sur celui de la bobine de réception. En se référant à la figure 1.13 et en tenant compte de la nouvelle définition des angles polaires (équivalente à la précédente), nous pouvons réécrire l'équation 1.59 comme suit

$$S_x(\beta) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin(\beta\cos\theta)\sin^2\theta\cos\varphi d\theta d\varphi = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} \sin(\beta\cos\theta)\sin^2\theta d\theta \int_0^{2\pi}\cos\varphi d\varphi = 0 \tag{1.63}$$

Ce calcul peut être étendu aux autres transitions, y compris à la transition unique correspondant à $\eta = 0$.

1.5 Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre, nous avons examiné quelques principes physiques de la RQN de l'azote-14 par impulsions. Nous avons établi de façon cohérente l'expression du signal correspondant aux transitions observables dans le cas général (tenseur de gradient de champ électrique sans symétrie) et montré (ou redémontré) les différences qui peuvent exister avec le cas où le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale. Ces expressions, qui sont fondamentalement différentes de

celles qui prévalent en RMN, constituent la base des travaux qui seront exposés dans les chapitres suivants.

Nous avons également montré que les problèmes liés aux oscillations transitoires suivant une impulsion d'excitation ne pouvaient pas être résolus par la technique des bobines croisées, telle qu'elle est utilisée en RMN

Chapitre 2

Instrumentation RQN de l'azote-14

Les principes physiques de la RQN ayant été présentés au premier chapitre, nous pouvons maintenant introduire l'instrumentation permettant la mise en œuvre d'une grande variété d'expériences de RQN. Nous commencerons dans ce deuxième chapitre par une vue d'ensemble de la console RQN (construite au laboratoire) puis, au travers d'une analyse assez complète au niveau magnétique et électrique, nous nous intéresserons plus en détail aux sondes (construites également au laboratoire), qui constituent en fait la partie la plus critique du spectromètre RQN. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous expliquerons le choix des mesures à basse puissance et nous proposerons un circuit de Q-switch à base de CMOS adapté à notre environnement matériel.

2.1 Console RQN

L'équipe de méthodologie RMN, qui possède un électroaimant utilisé en RMN à champ variable et fonctionnant, entre autres, à basse fréquence (de quelques MHz à quelques dizaines de MHz), s'était investie, il y a quelques années, dans la conception et le développement d'une console universelle et capable, en particulier, d'opérer à basse fréquence (voir photographie de la figure 2.1). Cette dernière, qui est facilement évolutive et beaucoup moins couteuse qu'une console commerciale, s'est avérée aussi utile en RQN [22–24].

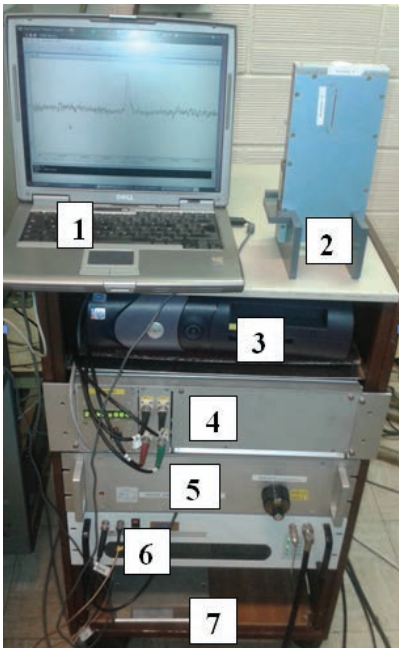

FIGURE 2.1 – Photographie de la console RQN/RMN et de la sonde.1) ordinateur maître. 2)sonde. 3) unité d'acquisition. 4) synthétiseur de fréquence et unité d'émission/réception. 5) unité basse fréquence. 6) amplificateur de puissance. 7) pulser.

Son schéma de principe est donné à la figure 2.2. Sa structure est parfaitement compatible avec le déroulement d'une expérience RQN que l'on peut résumer de la manière suivante :

- L'utilisateur doit d'abord indiquer les paramètres de l'expérience (nom de la séquence, paramètres d'émission et d'acquisition) directement dans logiciel NQR NANCY qui sert d'interface.
- **L'ordinateur maître** va alors ajuster la fréquence du **synthétiseur** et la fréquence de coupure du filtre de l'**unité basse fréquence**, puis va charger le programme du Pulser (générateur d'impulsions).
- Le **Pulser** va, suivant la séquence, piloter les différentes unités (**synthétiseur de fréquence, unité d'émission/réception, unité d'acquisition et l'amplificateur de puissance 300 W**) pour générer une impulsion rf de fréquence ν_r et de durée déterminée. L'impulsion rf est dirigée, à travers le circuit d'aiguillage, vers **la sonde** qui se compose de la bobine qui génère le champ radio-fréquence ainsi que son circuit d'accord et d'adaptation.
- L'échantillon qui est placé à l'intérieur de la bobine répond alors à cette excitation en produisant un signal de fréquence ν_0 qui est recueilli à la sortie du circuit de la bobine. Lors de cette phase de réception le signal RQN est amplifié par l'amplificateur faible bruit et démodulé en quadrature par rapport à la fréquence de la porteuse ν_r au niveau de **l'unité d'émission/réception**.
- Une fois le signal basse-fréquence obtenu, celui-ci est filtré et de nouveau amplifié au niveau de **l'unité basse fréquence**. Enfin **l'acquisition** est déclenchée grâce à un « trigger » commandé par le pulser. Le signal RQN est alors numérisé et affiché au niveau de l'interface NQR NANCY.

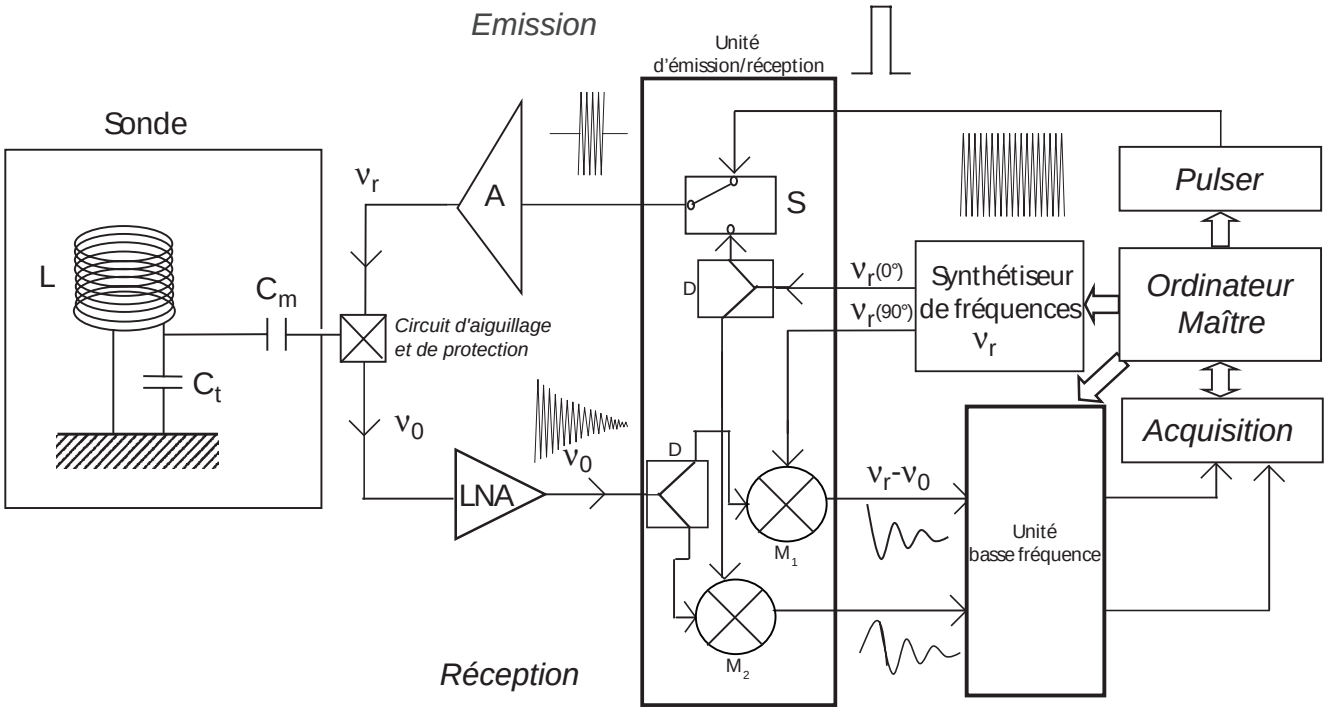

FIGURE 2.2 – Schéma de principe du spectromètre RQN

2.1.1 Le synthétiseur de fréquence

Le synthétiseur de fréquence va permettre de générer les deux signaux sinusoïdaux en quadrature (déphasés de 90°). La fréquence ν_r est programmée par l'ordinateur maître. La phase, quant à elle, est contrôlée par le pulser. Suivant le signal du pulser qui est sur 2 bits la phase peut prendre quatre valeurs 0°, 90°, 180° et 270°.

Dans notre cas, la génération de signaux repose sur l'utilisation d'un synthétiseur numérique direct (Direct Digital Synthesizer ou DDS) dont le schéma de principe est donné par la figure 2.3. Un DDS est composé d'un accumulateur de phase (additionneur et registre), d'un convertisseur phase/amplitude, d'un convertisseur numérique/analogique (CNA) et d'un filtre passe-bas. À chaque front d'horloge, le mot de contrôle de la fréquence (MCF) est ajouté à la valeur déjà stockée dans le registre de l'accumulateur. Le convertisseur phase/amplitude transforme la phase fournie par l'accumulateur de phase en une amplitude et ceci en lui appliquant une fonction qui est généralement un $\sin(x)$. Ensuite, la valeur numérique de l'amplitude est envoyée vers un convertisseur numérique/analogique. Pour finir, le signal analogique est lissé grâce à un filtre

passe-bas.

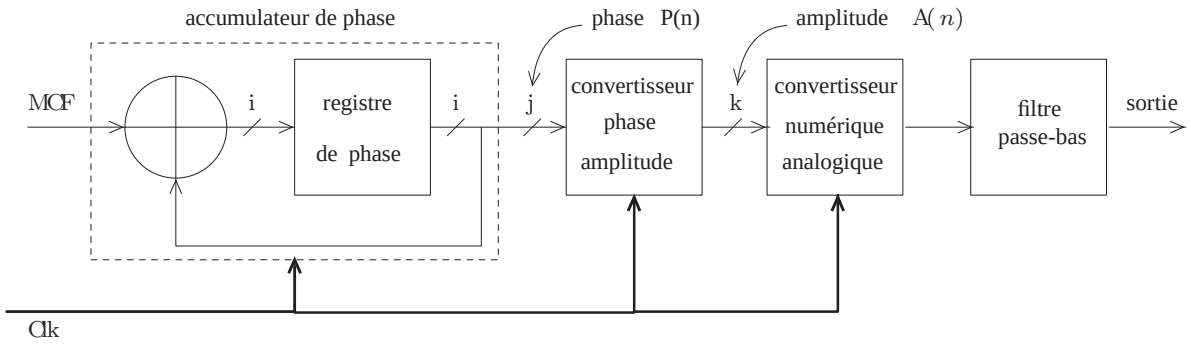

FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la synthèse directe de fréquence

Cette unité est composée d'une carte d'évaluation AD9954 (Analog Devices, Norwood, USA) comprenant deux synthétiseurs DDS indépendants et déphasés de 90°. Quatre phases sont préalablement programmées (0°, 90°, 180° et 270°) et peuvent être contrôlées.

2.1.2 Le pulser

Dans le cadre de cette thèse, nous avons été amenés à programmer un nouveau générateur d'impulsions (pulser), plus performant et plus fiable que celui qui existait jusqu'ici. Cette unité assure le bon fonctionnement d'une expérience RMN/RQN. En effet, après avoir reçu les informations nécessaires de l'ordinateur maître, elle va générer une séquence d'impulsions. Les cinq sorties utilisées sont :

1) PLS : reliée à l'unité d'émission/réception, cette ligne permet de commander l'interrupteur rf qui sert à moduler le signal à l'émission (impulsion rf).

2) BLK «blanking» : reliée à l'amplificateur de puissance, elle permet d'activer l'amplificateur de puissance dès qu'une impulsion radio-fréquence est présente. De cette manière, le signal RQN/RMN reçu n'est pas pollué par le bruit de fond de l'amplificateur.

3) TRIGG : Il s'agit du signal de déclenchement de l'acquisition des données. Il est relié directement à la carte du module d'acquisition.

4) PH1 et 5) PH2 : Ces deux lignes sont reliées au synthétiseur de fréquence et permettent le basculement automatique de la phase. On dispose alors à l'émission de quatre phases : 0°, 90°,

180° et 270° également notées x, y, -x, -y.

Pour cette unité, nous avons programmé en C un générateur d'impulsions multicanaux PulseBlasterUSB. Il est capable de générer des impulsions et des délais allant de 50 ns à 45 secondes (avec une horloge interne de 100 MHz). Il présente 24 canaux de sortie qui sont contrôlés indépendamment, avec un niveau de sortie TTL 3,3V.

2.1.3 L'unité d'émission/réception

Cette unité a été développée entièrement au laboratoire, essentiellement par Alain Retournard, son schéma-bloc est représenté sur la figure 2.4. Lors de l'émission, l'interrupteur rf, qui est commandé par le pulser (PLS), permet de moduler en tout ou rien le signal rf émis par le module synthétiseur (sortie phase 0° du synthétiseur). À la réception, le signal RQN provenant du préamplificateur subit une démodulation en quadrature à partir des composantes en phase et en quadrature de la porteuse fournies par le synthétiseur.

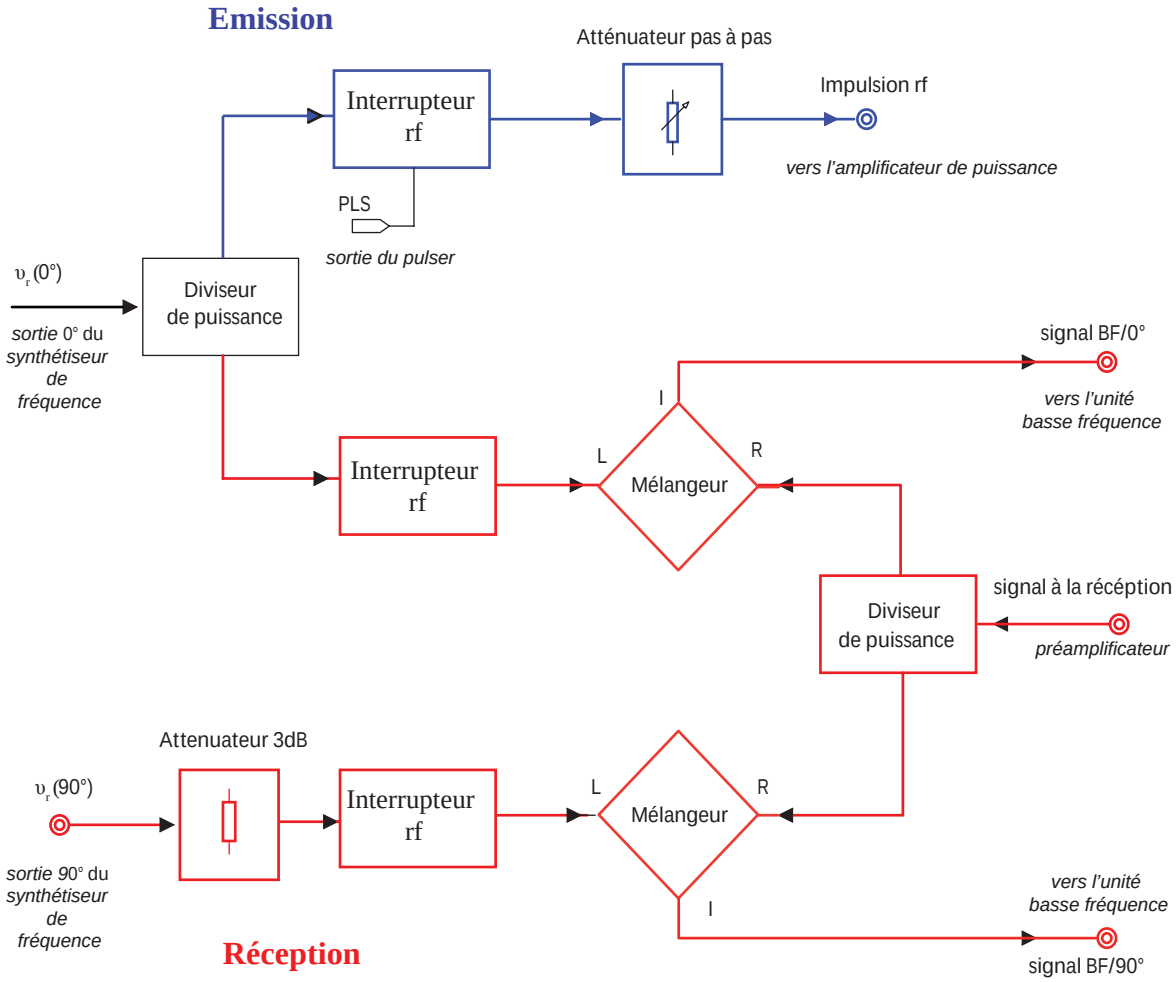

FIGURE 2.4 – Schéma-bloc de l'unité radio-fréquence.

2.1.4 L'unité basse fréquence

Également conçue au laboratoire de RMN (Alain Retournard), comme le montre la figure 2.5, cette unité est constituée des trois éléments suivants :

-Un amplificateur à gain programmable qui permet de modifier l'amplitude du signal basse-fréquence.

-Un filtre passe-bas programmable dont la fréquence de coupure est contrôlée par l'ordinateur maître.

-Un convertisseur numérique/analogique (CNA) qui permet de compenser la composante continue qui se traduit par un décalage vertical du FID présent dans le cas d'une démodulation directe. Dans le cas d'une détection en quadrature chacune des deux lignes en quadrature possède ces trois éléments.

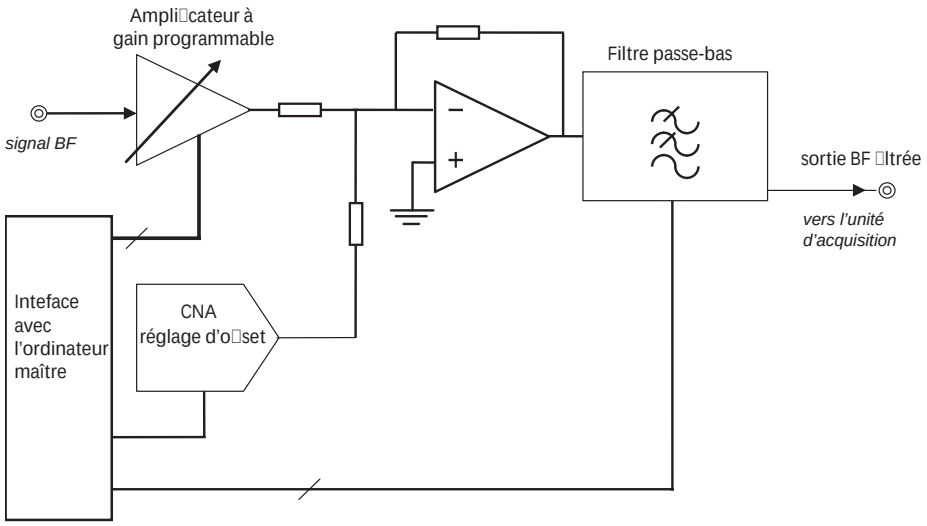

FIGURE 2.5 – Schéma bloc d'un canal de l'unité basse-fréquence. Les paramètres (gain et fréquence de coupure) sont contrôlés par l'ordinateur maître

2.1.5 Amplificateur de puissance, amplificateur faible bruit et circuit d'aiguillage

La figure 2.6 présente la sonde et le circuit d'aiguillage utilisé. En mode d'émission, toute la puissance provenant de l'amplificateur de puissance est envoyée à la sonde. À la fréquence de

résonance, le filtre passe-bas (figure 2.6 cadre en bleu) se comporte comme une ligne quart d'onde. En mode d'émission, les diodes montées tête-bêche (B) conduisent et la ligne court-circuitée en sortie, présente une haute impédance en entrée, ce qui permet d'isoler l'amplificateur faible bruit. En mode de réception, lorsque la tension au point P est faible, les diodes montées tête-bêche (A) isolent l'amplificateur de puissance du circuit. Les diodes (B) quant à elles, ne conduisent pas et le filtre se comporte alors comme un simple déphaseur (équivalent à une ligne quart d'onde adaptée).

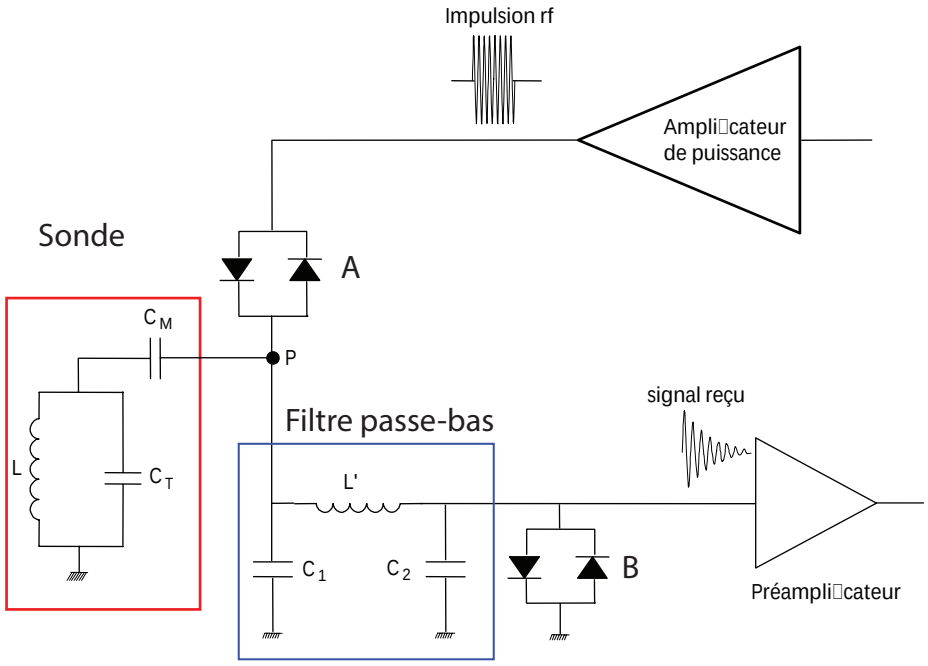

FIGURE 2.6 – Schéma bloc de la sonde et du circuit d'aiguillage. L est l'inductance de la bobine rf (à l'intérieur de la sonde). C_t et C_m sont respectivement les capacités d'accord et d'adaptation.

L'amplificateur de puissance utilisé (TOMCO BT 00250) peut délivrer une puissance maximale de 300 W dans la gamme de fréquence qui s'étend de 1 à 30 MHz. Le préamplificateur est constitué de deux amplificateurs à faible bruit montés en série. Tous deux possèdent les références suivantes : MACOM AM-110 ayant un gain de 30 dB dans la gamme de fréquence 0,5 à 100 MHz et un facteur de bruit de 4,5 dB.

2.1.6 Unité d'acquisition

Elle sert à acquérir les deux signaux (en quadrature) à la sortie de l'unité basse fréquence grâce à deux convertisseurs analogique/numérique (CAN) 12 bits dont la fréquence d'échantillonnage simultanée maximale est de 20 MSPS (20 Méga échantillons par seconde). Les données échantillonnées sont stockées au fur et à mesure de la conversion dans une mémoire de type FIFO 32K (First In First Out) puis envoyé à l'ordinateur maître. L'acquisition est déclenchée simultanément sur les deux canaux par le signal TRIGG du pulser. Les paramètres d'acquisition (temps d'échantillonnage et nombre de points) quant à eux, sont envoyés depuis l'ordinateur maître.
Cette unité est constituée d'une carte d'acquisition Adlink PCI 9812 (Adlink, USA) connectée à une unité centrale sous Linux Fedora via un bus PCI.

2.1.7 L'ordinateur maître

Il est la clef de la console RQN/RMN car il permet de gérer une expérience grâce au logiciel NQR Nancy. Ce dernier, qui a été développé au laboratoire [25], fonctionne sous le système d'exploitation Linux (Ubuntu) et représente une interface graphique qui permet à l'utilisateur de modifier :

-La fréquence du synthétiseur de fréquence.

-La valeur du gain programmable et la fréquence de coupure du filtre passe-bas (unité basse fréquence).

-Les paramètres d'acquisition (nombre de point et temps d'échantillonnage).

-Créer et lancer une séquence d'impulsions qui est exécutée par le pulser.

-Afficher en temps réel les données d'acquisition (FID) et les traiter (multiplication exponentielle, transformée de Fourier, correction de la ligne de base, phasage, etc.).

2.2 Sonde RQN

Composée d'une bobine d'émission/réception et de condensateurs d'accord C_t (tuning) en fréquence et d'adaptation en impédance C_m (matching), la sonde RQN est au cœur de notre instrumentation. En effet, c'est de la qualité de ce dispositif électronique (en termes d'uniformité de champ, de facteur de qualité, etc.) dont vont dépendre, pour l'essentiel, les performances de la chaîne d'instrumentation.

Comme le montre la figure 2.7 (à droite) la sonde initialement utilisée (qu'on va appeler sonde A), a été conçue pour être placée dans l'entrefer de l'électroaimant figure 2.7 (à gauche). La bobine qui est de type solénoïde (résonateur axial), est réalisée à partir d'un fil de cuivre étamé de diamètre 0,7 mm. Elle possède 64 spires de rayon égal à 8 mm et espacées de 0,9 mm. Les échantillons ($NaNO_2$ et HMT) sont conditionnés dans des tubes RMN standards, de 10 mm de diamètre et de 8 cm de longueur. Les tubes sont scellés ce qui permet la conservation des échantillons et sont remplis à hauteur de 3,5 cm.

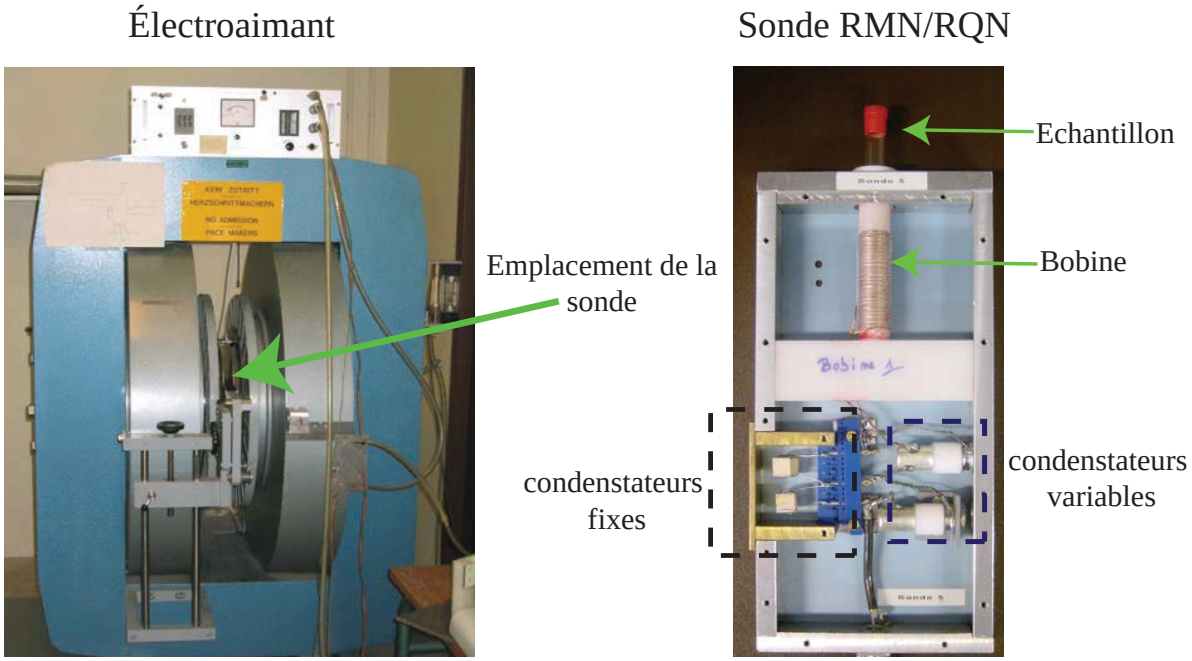

FIGURE 2.7 – À gauche l'électroaimant utilisé en RMN à champ variable (0-2,1 T). À droite : sonde RQN/RMN.

Avant toute utilisation intensive de la sonde A et dans la perspective de modifications, la né-

cessité de procéder à une caractérisation complète s'impose. Il s'agit d'abord d'estimer les performances magnétiques de la bobine seule, donc sans boîtier ni échantillon. À noter que, les échantillons utilisés sont amagnétiques et ne sont pas de type conducteur, aussi leur influence sur le champ magnétique reste négligeable.

2.2.1 Détermination du champ magnétique par calcul de champ

L'étape la plus importante lors de la conception d'une sonde est de connaître la configuration spatiale du champ magnétique en termes d'uniformité et d'amplitude de la bobine rf. En pratique, il convient que l'échantillon remplisse un volume utile où le champ est suffisamment uniforme en amplitude et en phase de façon à ce que l'excitation vue en tous points soit sensiblement la même. Il en sera de même pour la réception en vertu du principe de réciprocité [26].

2.2.1.1 Méthode et outils

Pour ce problème purement électromagnétique, il est question de résoudre les équations de Maxwell (équations 2.1) avec les conditions aux limites appropriées.

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0(\vec{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \tag{2.1a}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.1b}$$

$$\nabla . \vec{E} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{2.1c}$$

$$\nabla . \vec{B} = 0 \tag{2.1d}$$

avec $\vec{E}$ le champ électrique, $\vec{B}$ l'induction magnétique, $\vec{J}$ la densité de courant, ε_0 la permittivité diélectrique du vide qui vaut $8,8510^{-12}F/m$, ρ la densité de charge électrique et μ_0 la perméabilité magnétique du vide qui vaut $4\pi 10^{-7}H/m$. Pour rappel, les équations 2.1a et 2.1b sont appelées respectivement loi de Maxwell-Ampère et loi de Maxwell-Faraday. Les équations 2.1c et 2.1d sont

deux formes de la loi de Gauss (la forme électrique et la forme magnétique).

La solution des équations de Maxwell est facilitée par l'introduction du potentiel vecteur du champ magnétique $\vec{A}$ et le potentiel scalaire électrique V, qui sont donnés par les équations suivantes :

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \tag{2.2a}$$

$$\vec{E} = -\nabla V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \tag{2.2b}$$

En remplaçant $\vec{B}$ (équation 2.2a) et $\vec{E}$ (équation 2.2b) dans l'équation 2.1a et en définissant la densité de courant par $J = \sigma E + J_e$ (J_e densité de courant de la source), on obtient l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\sigma \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \nabla \times (\mu_0^{-1} \nabla \times \vec{A}) - \sigma V \times (\nabla \times A) + \sigma \nabla V = J_e \tag{2.3}$$

L'une des principales méthodes numériques utilisées en électromagnétisme est la méthode des éléments finis [27, 28] qui permet de trouver des solutions approchées d'équations aux dérivées partielles, en procédant préalablement à une discrétisation de la géométrie étudiée en petits éléments. Les étapes de résolution d'un modèle sont résumées comme suit :

- discrétisation du milieu continu en sous domaines grâce à un maillage.

- construction de l'approximation nodale par sous domaine.

- calcul des matrices élémentaires correspondant à la forme intégrale du problème.

- assemblage des matrices élémentaires.

- prise en compte des conditions aux limites.

- résolution du système d'équations.

Pour nos simulations nous allons utiliser le logicel *Comsol Multiphysics 4.1* qui fait appel à cette méthode [29] et dont l'équipe Mesures et Architectures Electroniques de l'IJL (Institut Jean La-

mour) dispose.

2.2.1.2 Calcul du champ produit par la bobine avec ou sans blindage

Afin de mettre en évidence l'influence du boîtier, nous allons procéder à une comparaison entre le champ magnétique généré par la bobine seule et celui en présence du boîtier. Lors de notre simulation, le courant rf parcourant la bobine a pour amplitude 1 Ampère et une fréquence de 4,64 MHz. Cette fréquence utilisée pour la simulation, correspond à la plus haute fréquence de transition dans le cas du nitrite de sodium ($NaNO_2$). En choisissant un maillage fin on obtient le résultat de la figure 2.8 dans le cas de la bobine seule.

Pour cette étude, nous avons choisi un modèle 2D. En choisissant la fonction *Coil Group Domain* qui précise que la coupe en 2D est celle d'un solénoïde à enroulement hélicoïdal et non à spires plates, il est possible de paramétrer le second membre de l'équation 2.3. En choisissant le maillage (triangulaire) le plus fin (0,3 mm) on obtient les résultats ci-dessous :

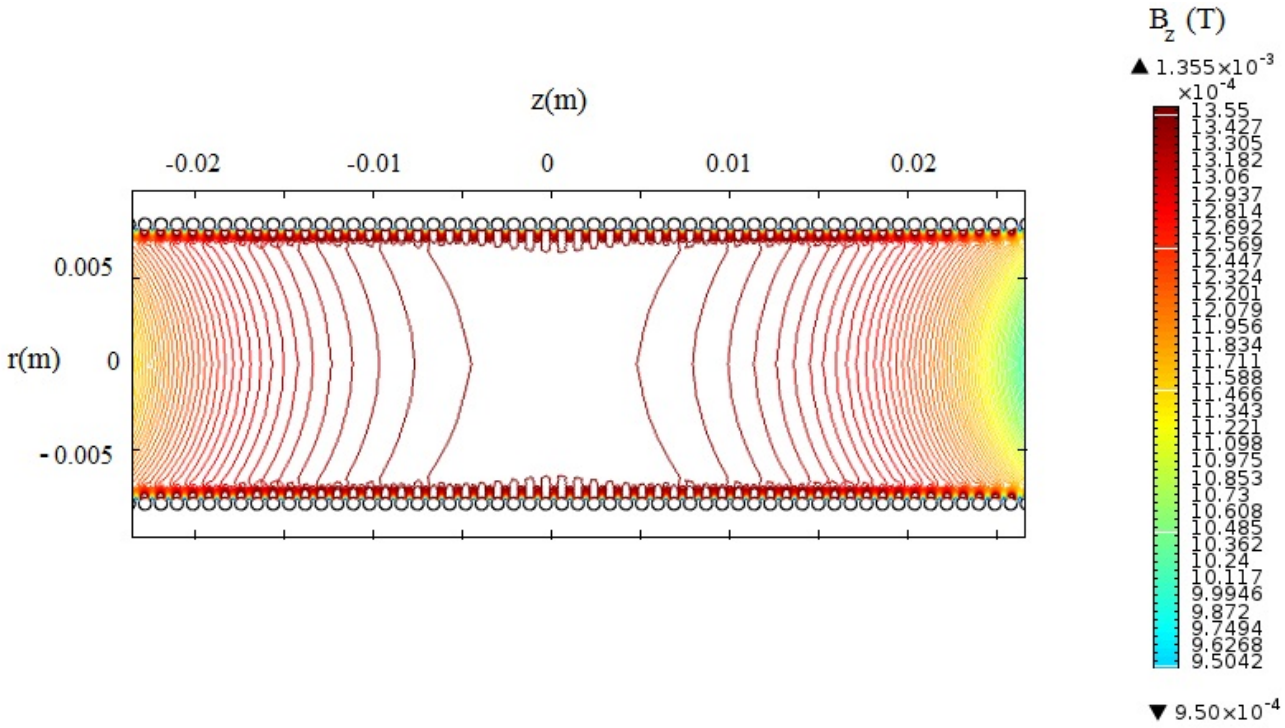

FIGURE 2.8 – Courbes iso-valeurs du champ magnétique B_z de la bobine seule à la fréquence 4,64 MHz.

La zone centrale de largeur 8 mm suivant l'axe Oz correspond à une homogénéité du champ de

1 %.

Pour simuler l'effet du boîtier, nous allons supposer que seules les deux plaques qui sont assez proches de la bobine (0,4 cm) peuvent perturber le champ magnétique. Ainsi, en gardant les mêmes paramètres de simulation que précédemment et en ajoutant les deux plaques (de longueur infinie) connectées à la masse, on obtient le résultat de la figure 2.9. On remarque alors que la zone d'homogénéité à 1% du champ magnétique au centre de la bobine augmente suivant l'axe Oz (largeur égale à 19 mm) et se contracte légèrement dans la direction radiale. Néanmoins, la valeur du champ diminue de moitié par rapport à celle obtenue avec la bobine seule.

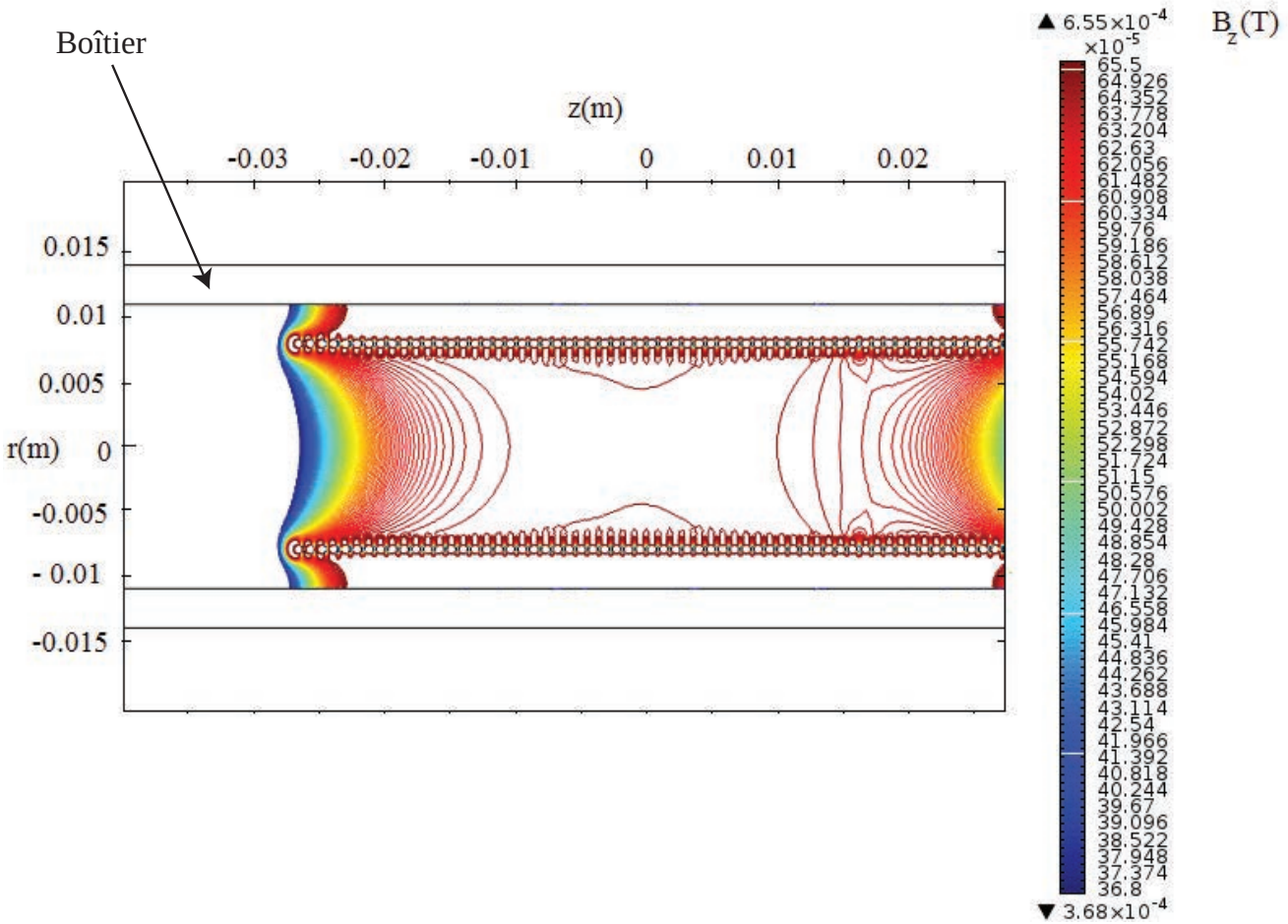

FIGURE 2.9 – Courbes iso-valeurs du champ magnétique B_z de la bobine en présence du boîtier, à la fréquence 4,64 MHz.

En effet, le champ magnétique perpendiculaire induit par la bobine sur la paroi du boîtier est annulé, comme une bobine image qui génère un champ magnétique opposé, ce phénomène est appelé "effet miroir". Il en résulte de cet effet une inductance effective et une inductance mutuelle

entre la bobine et le boîtier.

On peut comparer ces résultats donnés grâce à *Comsol* à celui donné par l'équation analytique classique suivante [30] :

$$B_z = \frac{\mu_0 N I}{2l}\left[\frac{z+\frac{l}{2}}{\sqrt{a^2+(z+\frac{l}{2})^2}} - \frac{z-\frac{l}{2}}{\sqrt{a^2+(z-\frac{l}{2})^2}}\right] \tag{2.4}$$

où a est le rayon de la bobine, l sa longueur, N le nombre de tours, I le courant qui la traverse, B_z le champ magnétique suivant l'axe z.

En comparant les différents profils de B_z obtenus précédemment grâce à la figure 2.10, on peut remarquer qu'en présence de l'écran la zone d'homogénéité est supérieure à celle de la bobine seule. Par ailleurs, en terme d'efficacité de la bobine (cad. la valeur de B_z/I au centre de la bobine) la présence d'un écran fait chuter cette dernière comme le montre le tableau 2.1 .

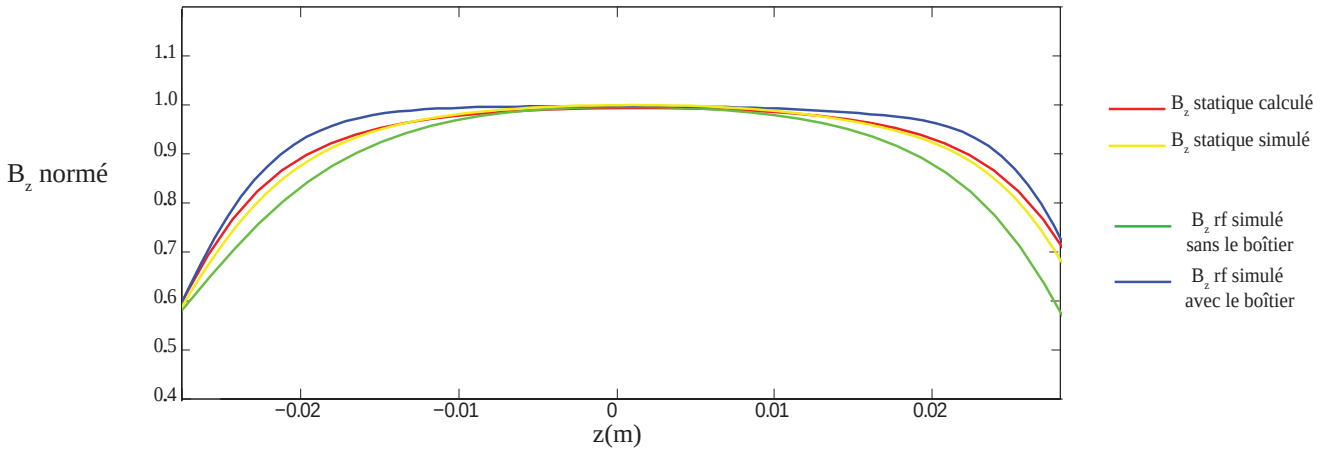

FIGURE 2.10 – Profils normés de B_z suivant l'axe principal de la bobine Oz.

Régime	Calcul	$B_z/I(T/A)$ au centre
statique	Equation 2.4	1,33
statique	Comsol (sans écran)	1,35
AC-4,64 MHz	Comsol (sans écran)	1,34
AC-4,64 MHz	Comsol (avec écran)	0,65

Tableau 2.1 – Valeurs théoriques de l'efficacité $B_z(T)/I(A)$ au centre de la bobine

2.2.1.3 Prédétermination des paramètres électriques de la sonde

En termes de circuit, une bobine réelle peut être modélisée électriquement par une inductance pure L en série avec une résistance r. L'inductance emmagasine l'énergie magnétique mais une partie de celle-ci est perdue à travers sa résistance. La qualité d'une bobine se traduit (en régime transitoire) par sa capacité à garder son énergie aussi longtemps que possible. On définit le facteur de qualité Q_L comme le rapport entre l'énergie emmagasinée et l'énergie perdue à travers sa résistance par cycle. Il est donné par : $Q_L = \frac{L\omega}{r}$. Par exemple, pour la sonde A, la valeur approchée (en BF) de l'inductance de la bobine est donnée par la formule suivante [30] : $L = \frac{\mu N^2 \pi a^2}{l}$ avec a le rayon de la bobine, l sa longueur, N le nombre de tours et μ la perméabilité magnétique. Quant à sa résistance en continu, elle s'écrit : $r_0 = \frac{\rho l_w}{s_w}$ avec l_w est longueur du fil, ρ est la résistivité du matériau et s_w sa section ce qui nous donne 0,137 Ω. Néanmoins, cette valeur de résistance n'est plus exacte en rf car la densité de courant n'est plus répartie sur toute la section, mais décroît de façon exponentielle au fur et à mesure que l'on pénètre dans le conducteur, c'est l'effet de peau [31]. En haute fréquence, on peut considérer que la conduction s'effectue dans une épaisseur dite de "peau" δ donnée par $\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma\mu f}}$ avec f la fréquence, σ qui est ici la conductivité et μ la perméabilité magnétique. Par conséquent, la résistance va augmenter suivant l'équation [31] :

$$r_{hf} = r_0 \frac{b}{2\delta} \tag{2.5}$$

si ($\delta << b$) avec b le rayon du fil de cuivre, cela nous donne $r_{hf} = 0,78\ \Omega$. De plus, étant donnée la proximité entre chaque spire (0,2 mm) le courant aura tendance à circuler seulement sur les parties des conducteurs en vis à vis (figure 2.11). Ce qui augmentera encore la résistance d'un facteur $2,6$ dans le cas de cette géométrie [32] $r_{hf\prime} = 2,03\ \Omega$.

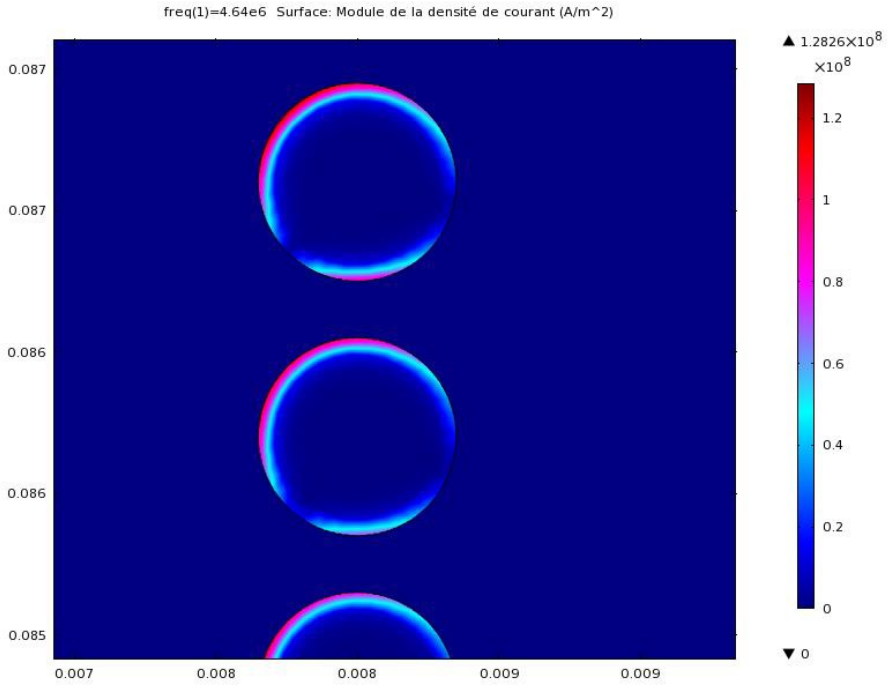

FIGURE 2.11 – Répartition de la densité de courant des premières spires qui illustre l'effet de proximité ajouté à l'effet de peau à 4,64 MHz .

À l'aide des valeurs données par Comsol : L = 14,89 μH et $r_{hf} = 2,18\ \Omega$, on peut calculer le facteur de qualité à vide de notre bobine seule qui est $Q_L = 199$. En revanche, en tenant compte du boîtier, cette valeur chute à L = 7,52 μH (inductance effective) et la résistance garde la même valeur $r_{hf} = 2,23\ \Omega$, ce qui nous donne $Q_L = 96$.

	Comsol @ 4,64MHz		résultats analytiques
	Sans écran	Avec écran	
L(µH)	14,89	7,52	17.84
r(Ω)	2,18	2,23	2.03
Q_L	199	98	256

Tableau 2.2 – Récapitulatif des valeurs calculées et simulées de L, r et Q_L

2.2.2 Circuit d'accord et d'adaptation de la sonde - mesure du facteur de qualité

Comme on a pu le voir, la bobine d'émission-réception est modélisée en haute fréquence (HF) par une inductance et une résistance en série. Pour un rendement optimal en puissance lors

de la transmission du signal, on doit adapter l'impédance de la sonde à 50Ω, qui est l'impédance caractéristique du câble de liaison, l'impédance de sortie de l'amplificateur rf de puissance ainsi que l'impédance d'entrée du préamplificateur. L'adaptation peut se faire grâce à un couplage capacitif ou bien inductif. Dans le cas de notre sonde, il s'agit d'un couplage capacitif qui utilise deux condensateurs (figure 2.6, carré en rouge) ; un condensateur parallèle qui intervient principalement au niveau de l'accord (Tuning) C_t et un condensateur série au niveau de l'adaptation d'impédance (Matching) C_m. Ainsi, il résulte que le couplage capacitif est relativement facile à mettre œuvre et présente de faibles pertes liées aux diélectriques. Néanmoins il possède quelques inconvénients, citons par exemple la dépendance du réglage des capacités d'accord et d'adaptation, ce qui peut nécessiter quelques corrections lorsqu'on introduit l'échantillon dans la bobine.

Pour toutes les mesures que nous avons effectuées, il s'avère que l'influence des échantillons utilisés est assez limitée et se traduit par un léger décalage ou «shift » sur les conditions d'accord et d'adaptation. Ce que l'on peut modéliser par une augmentation de la résistance r traduisant les pertes et une capacité parallèle parasite venant s'ajouter à la capacité d'accord C_t, là encore le circuit proposé reste valide et son impédance d'entrée est donnée par :

$$Z(\omega) = \frac{1}{(r + jL\omega)^{-1} + jC_t\omega} + \frac{1}{jC_m\omega} \tag{2.6}$$

L'accord et l'adaptation sont obtenus en réalisant :

$$\Re e(Z(\omega)) = Z_0 = 50\Omega \quad \text{et} \quad \Im m(Z(\omega)) = 0 \tag{2.7}$$

Dans le cas fréquent de faibles pertes ($Q_L >> 1$ et $r << Z_0$), connaissant la valeur de l'inductance L et celle de la résistance r, on peut retrouver facilement l'expression des deux capacités en

utilisant les équations suivantes [33] :

$$C_t = \frac{Q_L \pm A}{B\omega_0} \tag{2.8}$$

$$C_m = \frac{1}{\omega_0 Z_0 A} \tag{2.9}$$

avec

$$B = r(1 + Q_L^2) \tag{2.10}$$

et

$$A = \sqrt{(\frac{B}{Z_0} - 1)} \tag{2.11}$$

En pratique, les condensateurs utilisés présentent en général de très faibles pertes et un très bon facteur de qualité (en l'occurrence : condensateurs fixes céramiques ATC de l'ordre de dizaines de pF possédant un facteur de qualité Q>2000 à 1 MHz, associés à un condensateur variable Polyflon de 10 pF et de facteur de qualité Q>5000 à 1 MHz). Au niveau expérimental, il est possible de mesurer indirectement le facteur de qualité de la sonde en procédant par exemple à une mesure du coefficient de réflexion du circuit S_{11}. Pour cela, nous avons utilisé l'analyseur de réseau Agilent E5062A (300 kHz à 3 GHz), les mesures sont reportées à la figure 2.12.

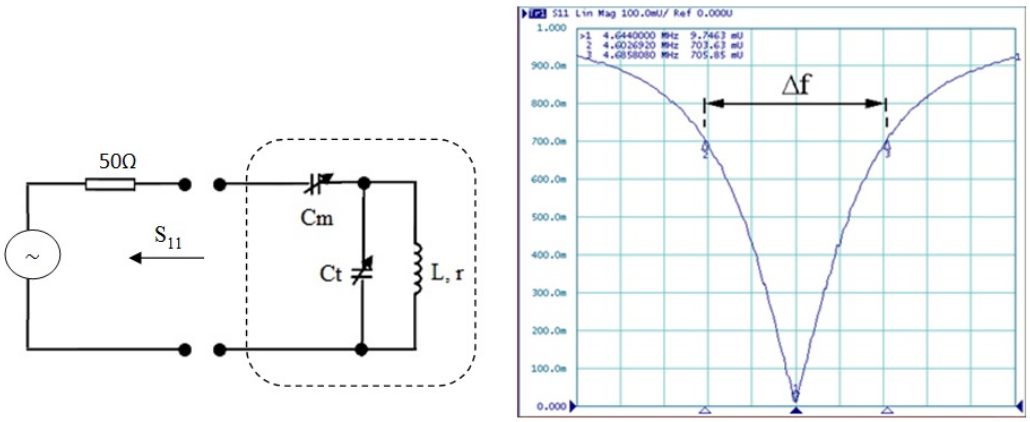

FIGURE 2.12 – Mesure du facteur de qualité à l'aide de la courbe du coefficient de réflexion S_{11} donnée par l'analyseur de réseau.

On démontre aisément que dans les conditions d'accord et d'adaptation, le facteur de qualité de la bobine peut être calculé par $Q_L = \dfrac{2f_0}{\Delta f}$, où f_0 est la fréquence de résonance du circuit et Δf est la largeur de bande à $-3dB$ (voir la courbe de S_{11} en fonction de la fréquence, figure 2.12). Le facteur « 2 » s'explique par le fait que la moitié de l'énergie est dissipée à travers l'impédance de la source et l'autre moitié à travers l'impédance de la sonde (d'impédance équivalente de charge égale à 50Ω).

Pour la sonde A (étudiée jusqu'ici), la détermination expérimentale (cf. figure 2.12) du facteur de qualité de la bobine avec boîtier (à 4,64 MHz) conduit à $Q_L = 111,6$, ce qui est très proche du facteur de qualité estimé par simulation à l'aide de Comsol dans le cas avec boîtier ($Q_L = 96$).

La sonde testée ne pouvant être inutilement démontée, nous avons complété nos investigations en réalisant une bobine « jumelle » isolée. Un point intéressant est de vérifier l'auto résonance de la bobine isolée en raison de la capacité inter-spire. Cette dernière étant en général assez faible, il convient pour des raisons pratiques de refermer la bobine sur un condensateur de valeur correctement choisie (en l'occurrence, deux valeurs testées : 4,7 pF et 10 pF). Des mesures indirectes de la fréquence de résonance du circuit isolé par mesure du coefficient de réflexion sur une bobine de test couplée magnétiquement à la bobine « jumelle » ont permis d'estimer la capacité inter-spire $C_{is} = 1,1$ pF, et par ailleurs l'inductance de la bobine seule $L_{isole} = 16,92\mu H$ (assez proche de la valeur trouvée par simulation $14,89\mu H$). L'auto résonance de la bobine se produit en principe pour une fréquence de 36,9 MHz ($=1/(2\pi\sqrt{L_{isole}C_{is}})$), ce qui autorise sans problème une utilisation à des fréquences de quelques MHz (3 à 5 MHz pour nos expériences de RQN).

2.2.3 Modélisation de la sonde par mesure d'impédance

Les mesures du coefficient de réflexion S_{11} sont insuffisantes pour la modélisation de la sonde, il peut être intéressant de procéder de façon complémentaire à des mesures d'impédance. Pour cela, nous avons utilisé l'analyseur de réseau HP4195A en mode impédance-mètre avec le KIT

de mesure 4075 (figure 2.13). Avant d'entreprendre des mesures, il est nécessaire de procéder au calibrage de l'instrument et à la compensation du KIT de mesure et du KIT de connexion (connecteurs HP et BNC type N) en large bande. La mesure de l'impédance de la sonde (voir figure 2.13) a été effectuée à bande étroite dans la plage 4 à 6 MHz, deux modes de résonance série et parallèle apparaissent assez proches de façon analogue au modèle élémentaire d'un quartz, dont le modèle électrique est intégré par défaut dans l'instrument de mesure.

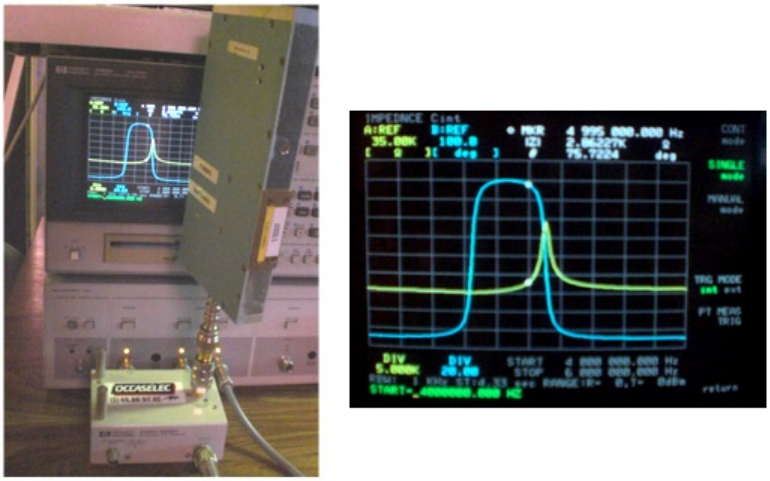

FIGURE 2.13 – Mesure de l'impédance de la sonde. Montage sur le Kit de mesure de l'analyseur de réseau HP4195A, à gauche. Module en bleu et phase en jaune en bande étroite, à droite.

Après compensation du KIT de raccordement qui ramène une capacité parasite de l'ordre de 5pF, un calcul rapide des paramètres du circuit équivalent d'accord et de tuning est possible à l'aide de la transformation indiquée à la figure 2.14. Les grandeurs électriques mesurées ont pour valeur : L_a = 181,1μH, C_a =6,5 pF, r_a = 52,5 Ω et C_b = 33,9 pF, à noter que les courbes de simulation associées sont très proches des courbes d'impédance réelles. Les grandeurs déduites du circuit d'accord sont : L = 6,10 μH, C_m = 35,4 pF, C_t = 157,5 pF et r = 1,77 Ω (r qui prend en compte toutes les pertes du circuit). On trouve donc une valeur de l'inductance proche mais inférieure à celle obtenue par simulation avec Comsol (7,52 μH) il en va de même pour le facteur de qualité de la bobine qui est de 100,6.

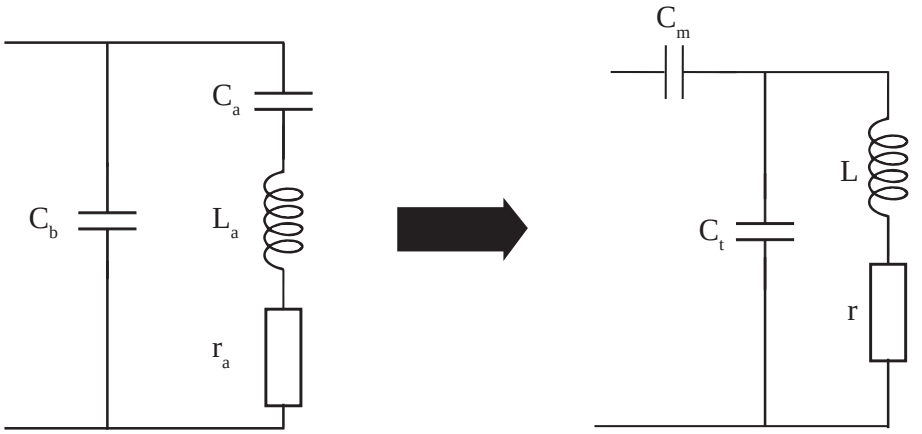

FIGURE 2.14 – Transformation du modèle équivalent du quartz en celui de la sonde (couplage capacitif simple).

Il va sans dire que les valeurs des condensateurs obtenues prennent en compte les effets du blindage réel répartis sur la sonde. Pour cette raison, les valeurs des condensateurs sont supérieures aux condensateurs C_m et C_t effectivement implémentés et qui ont pour valeurs centrales ou moyennes 25,3 pF et 56,8 pF (condensateurs fixes - ATC et variables - Polyfon RP VC 10 12 10 pF).

Dans tous les cas, même si les simulations et les mesures concourent à une prédétermination ou à une détermination des caractéristiques et du comportement de la sonde, au niveau pratique l'accord et le l'adaptation restent en partie empirique.

2.2.4 Couplage capacitif versatile équilibré

Le couplage capacitif simple (asymétrique) présente quelques inconvénients, notamment une certaine sensibilité aux bruits électriques externes à cause de la dissymétrie du circuit. Le circuit équilibré de la figure 2.15 (à gauche), fait apparaître une capacité supplémentaire, dite capacité de pied ou de symétrisation. Il a l'avantage d'être moins sensible aux bruits électriques externes [33]. En effet, la réception de ces bruits de manière symétrique permet leur annulation. Cependant le réglage des condensateurs est davantage interdépendant. Le condensateur de pied C_s est censé

compenser la moitié de l'inductance de la bobine

$$\frac{L}{2}C_s\omega_0^2 = 1 \tag{2.12}$$

Il se trouve alors que les tensions aux bornes de la bobine sont égales et de phases opposées, réalisant ainsi l'équilibrage électrique du circuit. Les capacités d'accord et d'adaptation peuvent être estimées en utilisant les équations suivantes [33]

$$C_t = \frac{Q_{\text{eff}} - A}{B\omega_0} \tag{2.13}$$

$$C_m = \frac{1}{\omega_0 Z_0 A} \tag{2.14}$$

avec $Q_{\text{eff}} = \frac{L\omega_0}{2r}$, B et A sont définies respectivement par les équations 2.10 et 2.11 .
De plus, l'amplitude de la tension est réduite de moitié comparée au circuit non symétrique ce qui diminue les pertes électriques dans l'échantillon.

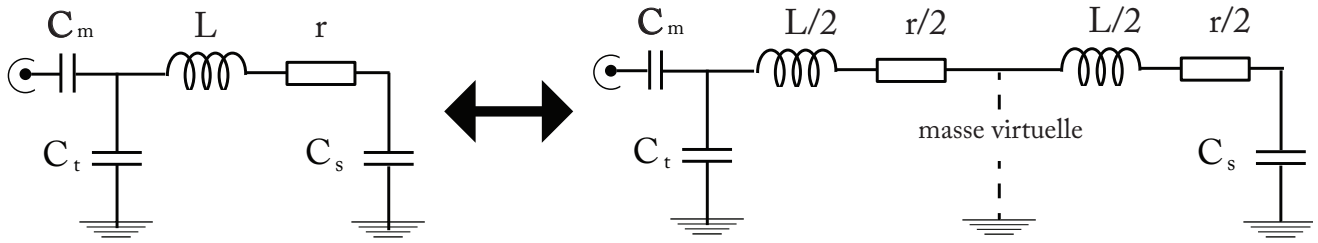

FIGURE 2.15 – Schéma électrique d'un couplage capacitif versatile équilibré, à gauche. Schéma équivalent équivalent figurant une masse virtuelle, à droite. C_m la capacité d'adaptation, C_t la capacité d'accord, C_s la capacité de symétrisation, L l'inductance de la bobine et r la résistance de la bobine.

Grâce aux calculs, mesures et simulations décrits ci-dessus, nous avons pu concevoir deux nouvelles sondes. La première avec la même bobine que celle étudiée précédemment mais en intégrant un circuit capacitif équilibré dans un boîtier de forme cylindrique de rayon 5 cm. Ainsi le facteur de qualité a été amélioré avec une valeur de 158 (rappelons qu'il était 111,6 avec l'ancien boîtier).

Par ailleurs, une sonde orientable (voire chapitre 3) à été développée avec une nouvelle bobine (rayon du fil = 0,4 mm, rayon de la bobine = 1 cm, nombre de spires = 98, distance entre chaque spire 0,3 mm). Le facteur de qualité est d'environ 180 (à 4,64 MHz) avec une homogénéité du champ à 1% qui s'étale sur 4 cm.

2.3 Mesures à basse puissance

Comme on a pu le voir, l'instrumentation électronique qui sert à la RQN est la même que celle utilisée pour la RMN (à basse fréquence). La durée de l'impulsion rf nécessaire à l'obtention d'un signal maximum en RMN ou en RQN étant inversement proportionnelle à la puissance utilisée, les mesures standards sont souvent effectuées en haute puissance. Dans le cas de la RMN, il est important que l'impulsions rf soit très courte (de l'ordre de la dizaine de μs parfois moins) dans le but de disposer d'une large fenêtre spectrale (présence de plusieurs pics ou résonances présentant un élargissement inhomogène). En RQN de l'azote-14 où la sensibilité est très faible, les oscillations indésirables (*ringing*) qui suivent l'impulsion rf sont plus importantes lorsqu'il s'agit de mesures à haute puissance (impulsion rf très courte). Ce phénomène est illustré par la figure 2.16. Ces oscillogrammes ont été obtenus grâce à une boucle de mesure placée à l'intérieur et au centre de la bobine (sonde A). On remarque qu'à haute puissance (175 W), les oscillations indésirables qui suivent l'impulsion sont assez importantes et décroissent lentement rendant ainsi l'émission active pendant un laps de temps très important (comparé à la durée de l'impulsion). Inversement, en basse puissance (3 W), ces oscillations sont relativement faibles et décroissent rapidement (toujours en comparaison avec la durée de l'impulsion). Ces signaux parasites, causés par la bobine qui continue de résonner même après la fin de l'impulsion rf, vont noyer le signal RQN qui est déjà très faible. En effet, comme on l'a vu dans la section précédente, pour cette plage de fréquence on peut modéliser la bobine par un circuit rL où L est son inductance et r sa résistance liée aux pertes. Si on fait abstraction de porteuse de pulsation ω_0, en réponse à un

échelon de tension, l'intensité du courant $i(t)$ à travers la bobine est donnée par :

$$i(t) = [i(\infty) - i(0)](1 - e^{-t/\tau_r}) + i(0) \tag{2.15}$$

avec τ_r la constante de temps donnée par $\tau_r = \dfrac{Q_L}{\omega_0} = \dfrac{L}{r}$ (proportionnelle au facteur de qualité de la bobine Q_L et inversement proportionnelle à la fréquence). L'enveloppe de la réponse de la bobine (figure 2.16, traits discontinus) est une superposition de deux signaux obéissant à l'équation 2.15. Le premier signal correspond au front montant de l'impulsion rectangulaire (figure 2.16, en vert) le second à son front descendant.

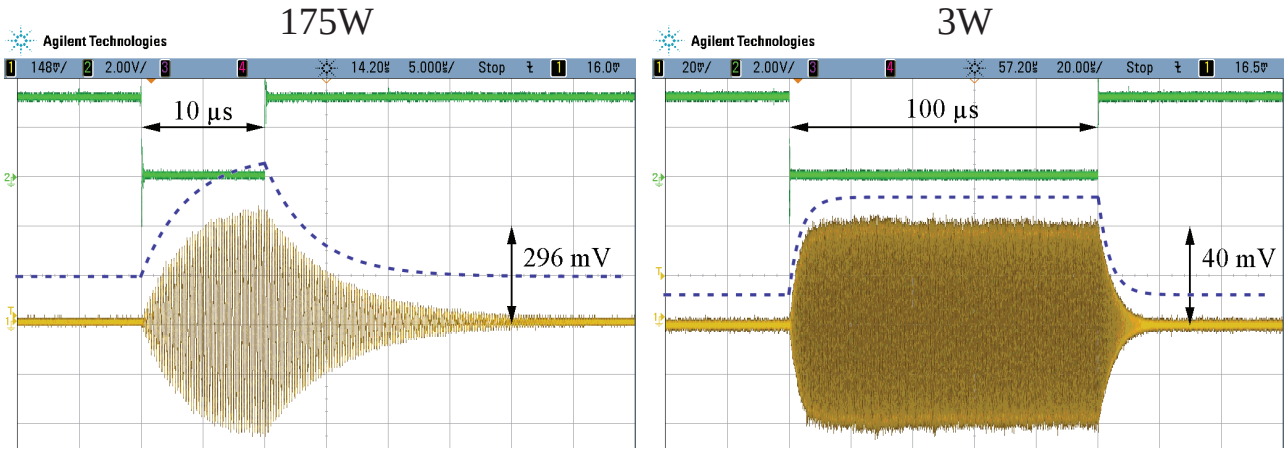

FIGURE 2.16 – L'impulsion rf (4,64 MHz) à différentes valeurs de puissance (les durées correspondent au maximum du signal RQN).

Du point de vue de la RQN, il est intéressant de comparer les spectres à différents niveaux de puissance. Ainsi, comme le montre la figure 2.17, où les spectres de $NaNO_2$ à 4,64 MHz ont été obtenus dans les mêmes conditions, le spectre obtenu en basse puissance (3 W) avec une impulsion de 100 μs et non seulement comparable en terme d'amplitude à celui obtenu en haute puissance (175 W) avec une impulsion de 10 μs, mais aussi possède une ligne de base nettement améliorée. En effet, les mesures RQN basse puissance dans le cas de l'azote-14 sont possibles car les pertes de signal liées aux phénomènes de relaxation (retour à l'équilibre des noyaux) sont relativement faibles. Ainsi, avec une impulsion de 500μs qui correspond à une puissance de 0,1 W, les pertes en termes de rapport signal/bruit représentent moins de 30% en comparaissant avec le spectre à

175W (figure 2.18).

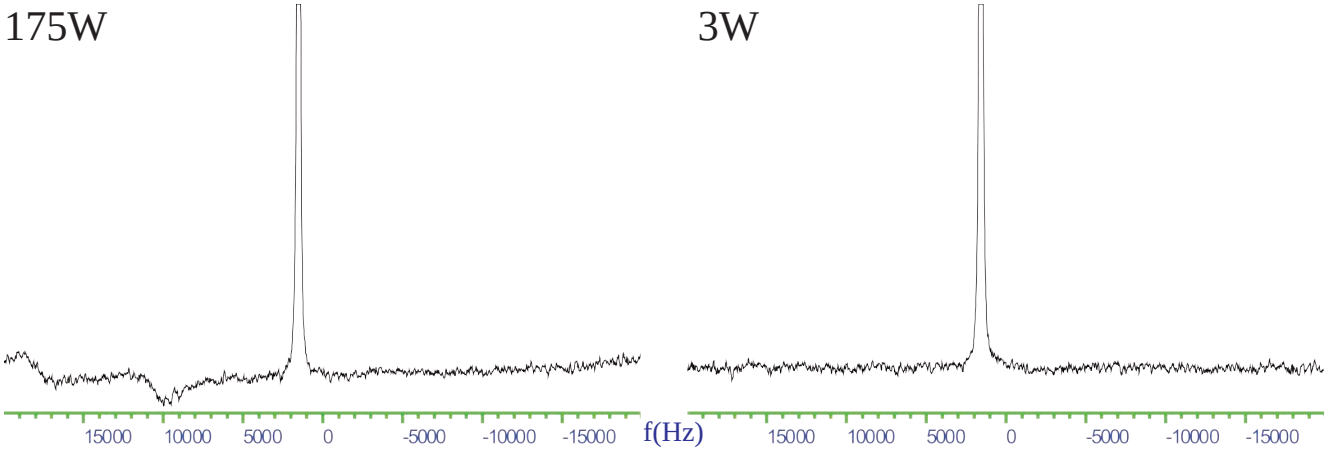

FIGURE 2.17 – Spectre du $NaNO_2$ (4,64 MHz) à différentes valeurs de puissance. Afin de mettre en évidence les défauts de la ligne de base 4000 accumulations ont été effectuées. La largeur à mi-hauteur est 130 Hz.

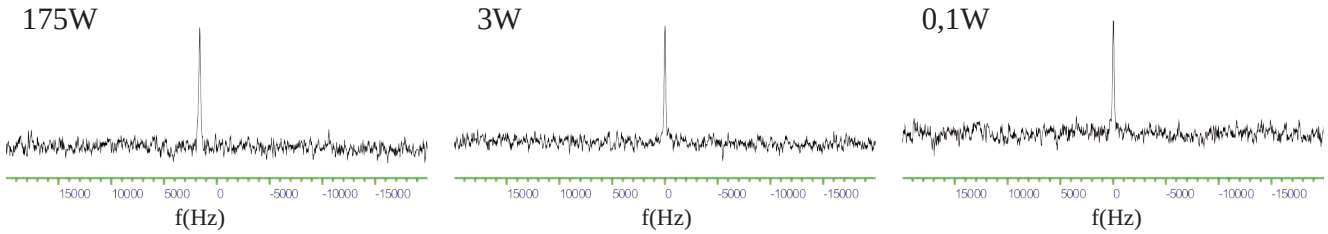

FIGURE 2.18 – Spectre du $NaNO_2$ (4,64 MHz) à différentes valeurs de puissance avec 8 accumulations. Le décalage en fréquence est dû à la différence en température à l'intérieur de l'échantillon.

Outre l'avantage d'éviter l'échauffement des échantillons (la RQN étant sensible à la variation de température), les mesures en basse puissance sont d'autant plus intéressantes lorsque l'échantillon présente un faible rapport signal/bruit, rendant ainsi les signaux parasites plus visibles. En l'occurrence, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire du CRAN (Centre de Recherche en Automatique de Nancy) et de la thèse de Jérémy Jover [34] qui porte sur la détection par RQN des molécules de $NaNO_2$ et de HMT recristallisées dans le bois (marquage de bois), il est apparu que le rapport signal/bruit des spectres mesurés était très faible. Comme le montre la figure 2.19, qui présente des spectres de $NaNO_2$ recristallisé dans le bois [35], en passant d'une impulsion de 175 W à 3 W, on parvient à améliorer la ligne de base. Ainsi, les artéfacts présents à 175 W sont éliminés à 3 W, ce qui écarte l'hypothèse d'une mauvaise recristallisation.

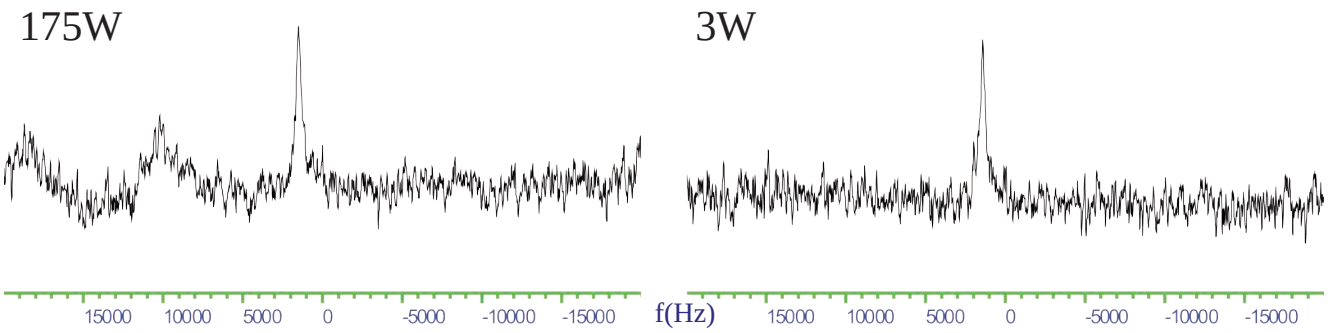

FIGURE 2.19 – Spectres du nitrite de sodium (4,64 MHz) recristallisé dans du bois obtenus à différentes valeurs de puissance. Ces spectres ont été obtenus avec 16 000 accumulations et une fenêtre spectrale de 40 kHz.

Afin de connaître les propriétés fondamentales qui nous permettent de réduire la puissance de l'impulsion rf, ainsi que les effets indésirables d'un champ rf faible amplitude qui sont dus à l'éloignement de la fréquence de résonance par rapport à celle de l'émetteur (effet d'*offset*), il est nécessaire de procéder à l'étude des courbes de nutation et des profils de selectivité spectrale.

2.3.1 Courbes de nutation

Une courbe de nutation traduit l'évolution de l'intensité du signal de résonance magnétique en fonction de la durée de l'impulsion d'excitation, la fréquence du champ rf d'excitation ($\nu_r = \omega_r/2\pi$) devant être proche de celle de la résonance. Il se trouve que les bases théoriques de la nutation en RQN sont beaucoup plus complexes que celle de la RMN, dont la compréhension est simplifiée grâce au concept du repère tournant qui est lié à l'existence d'un champ magnétique statique [36]. En RMN, le champ magnétique radio fréquence $B_1 \cos \omega_r t$ peut être décomposé en deux inductions d'amplitude $B_1/2$, qui sont animées de mouvement de rotation à des vitesses angulaires constantes et opposées ($+\omega_r$ et $-\omega_r$). Seule la composante tournant dans le même sens que la précession nucléaire peut interagir avec cette dernière. Dans la suite, on considère que le champ magnétique statique B_0 est orienté selon l'axe Z d'un repère fixe (X,Y,Z). La composante active du champ magnétique rf B_1, quant à elle, est orientée suivant l'axe x du repère mobile (x,y,Z), ce dernier étant en rotation autour de l'axe Z à la vitesse angulaire $-\omega_r$. L'aimantation nucléaire est alors animée d'un mouvement de rotation (appelée nutation) autour de l'axe x à la vitesse angulaire

$\gamma B_1/2$. Le signal RMN correspond à la composante de l'aimantation nucléaire selon l'axe y du repère mobile. Son amplitude, en fonction de la durée τ d'application du champ rf (durée de l'impulsion), conduit à la courbe de nutation et est donnée par [37].

$$I^{NMR}(\tau) \propto \sin(\gamma \frac{B_1}{2} \tau) \tag{2.16}$$

À noter que, dans cette équation, les phénomènes de relaxation ont été négligés car les temps de relaxation sont généralement très grands en comparaison à la durée d'impulsion rf.

2.3.2 Nutation en RQN

En l'absence d'un champ magnétique statique et donc de polarisation, l'approche théorique simple basée sur le repère mobile n'est plus valable en RQN. Il a été montré dans le chapitre 1, grâce à des développements théoriques fondés sur la matrice-densité que, dans le cas général (absence de symétrie du tenseur de gradient de champ électrique), l'intensité du signal RQN en fonction de la durée d'impulsion τ est donnée par :

$$I_{gen}^{RQN}(\tau) \propto \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin[sin\theta \cos\phi \gamma B_1 \tau] sin^2\theta \cos\phi d\theta d\phi \tag{2.17}$$

Rappelons que l'intégration représente la moyenne de poudre où l'orientation de chaque micro-cristallite est prise en compte. Dans le cas d'un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale on a

$$I_{axial}^{RQN}(\tau) \propto \int_0^{\pi} \sin[sin\theta \gamma B_1 \tau] sin^2\theta d\theta \tag{2.18}$$

2.3.3 Comparaison de la nutation en RQN et en RMN

Contrairement à la RMN pour laquelle la moitié de l'amplitude de B_1 est active, la RQN bénéficie de la totalité de cette l'amplitude. Il s'ensuit que les besoins en termes de puissance d'émission

sont moins importants en RQN qu'en RMN. En revanche, compte tenu de la moyenne de poudre, les impulsion rf sont plus longues en RQN. En effet, avec $\beta = \gamma B_1 \tau$ (l'angle de basculement en RMN), le signal RQN est maximal pour $\beta = 119,5^\circ$ dans le cas général ($NaNO_2$) et $\beta = 101,5^\circ$ lorsque le tenseur du gradient de champ électrique est de symétrie axiale (exemple du HMT), contre $\beta = 90^\circ$ en RMN. Les courbes de nutation pour des impulsions basse puissance (3W) sont présentées à gauche dans les figures 2.20 et 2.21. Ces dernières sont comparées à leur équivalent en RMN du proton (échantillon d'eau) en utilisant la sonde RQN accordée à la même fréquence [38]. La fréquence de résonance du proton est ajustée à la même fréquence de résonance qu'en RQN grâce à un électroaimant (figure 2.7). Afin de pouvoir comparer les deux courbes de nutation (RQN et RMN) dans les deux cas ($NaNO_2$ à 4,64 MHz et HMT à 3,31 MHz) les valeurs obtenues ont été divisées par le rapport des constantes gyromagnétiques $\gamma(^1H)/\gamma(^{14}N)$. Dans les figures 2.20 et 2.21, on notera le bon accord entre les données expérimentales et les courbes théoriques.

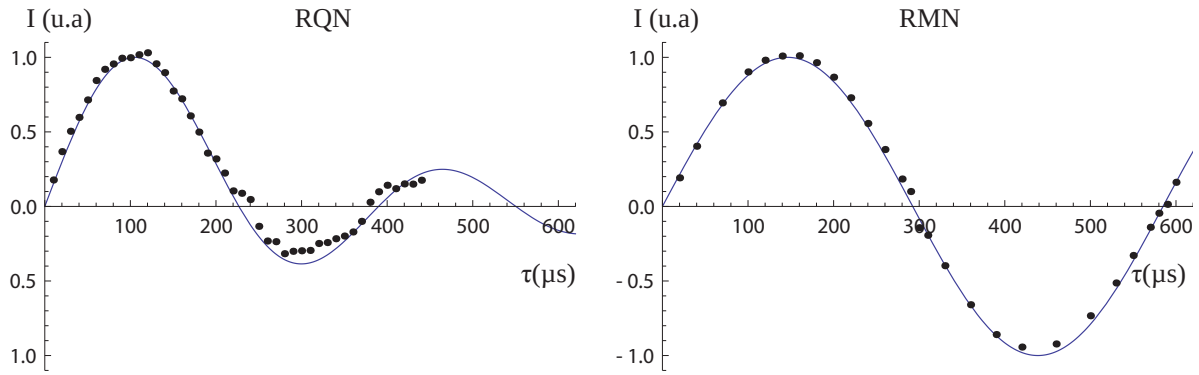

FIGURE 2.20 – Courbes de nutation obtenues à 4,64 MHz et avec une puissance de 3 W. Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes continues ont été calculées selon l'équation 2.17 pour la RQN et l'équation 2.16 pour la RMN.

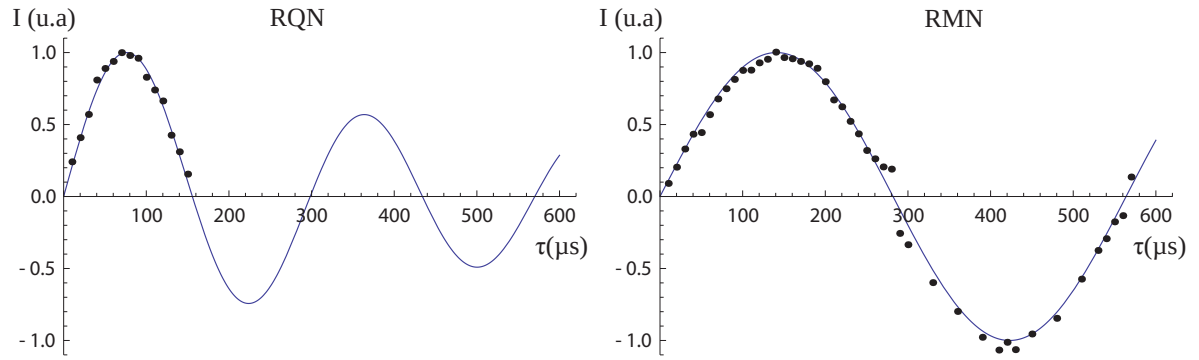

FIGURE 2.21 – Courbes de nutation obtenues à 3,31 MHz et avec une puissance de 3 W. Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes continues ont été calculées selon l'équation 2.18 pour la RQN et l'équation 2.16 pour la RMN.

2.3.4 Sélectivité spectrale

En RMN, les impulsions de faible puissance s'accompagne de la sélection d'une zone spectrale limitée [39]. La sélectivité, largeur de la zone excitée de part et d'autre de la fréquence υ_r, s'avère utile dans le cas de spectres possédant plusieurs raies et si on cherche à sélectionner l'une d'entre elles. À noter que la forme de l'impulsion peut améliorer le profil de la zone spectrale sélectionnée [40].

En RQN, sachant que la totalité de l'amplitude du champ rf est effective, contrairement à la RMN ($B_1/2$), la largeur spectrale est plus importante. Cette propriété est illustrée par la figure 2.22 qui présente une comparaison entre deux profils de sélectivité spectrale en RMN du proton (échantillon d'eau) et en RQN ($NaNO_2$) obtenue avec la même amplitude du champ rf (puissance de 3 W).

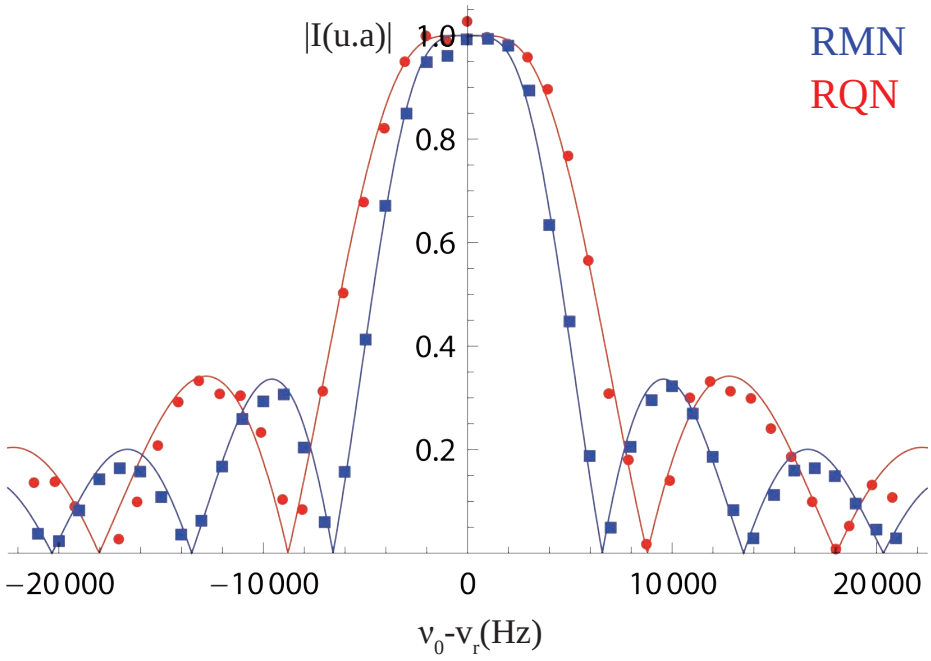

FIGURE 2.22 – Profils de sélectivité spectrale (valeur absolue) à 4,64 MHz à 3 W obtenus en faisant varier la fréquence de la porteuse. Les durées d'impulsion ont été choisies afin d'obtenir le maximum de signal. Les courbes continues correspondent à la théorie (RMN selon l'équation 2.29 et RQN selon l'équation 2.21).

Ces derniers représentent l'intensité du signal (valeur absolue) en fonction de la différence entre la fréquence de la porteuse et celle de la résonance (effets d'*offset*). Les faibles écarts entre la

courbe théorique et les points expérimentaux en RQN sont probablement dus au faible rapport signal/bruit. On remarque qu'on obtient le maximum de sensibilité en RQN dans une fenêtre spectrale (d'environ 10 kHz) plus large que celle en RMN.

Dans le but de déterminer les conditions optimales pour l'observation du signal RQN à faible puissance, on doit d'abord pouvoir calculer avec précision la forme des profils de sélectivité en fonction de l'amplitude du champ rf et de la durée des impulsions. Comme expliqué plus haut, les calculs en RQN des profils de sélectivité sont complexes [20], c'est pourquoi nous allons commencer par ceux de la RMN en utilisant le concept du repère tournant [36].

2.3.5 Théorie du profil de sélectivité spectrale en RMN

Trois repères sont définis dans la figure 2.23 : (X,Y,Z) le repère fixe, (x,y,Z) le repère mobile habituel et (x′,y′,z′) un repère adapté à la visualisation des effets d'offset.

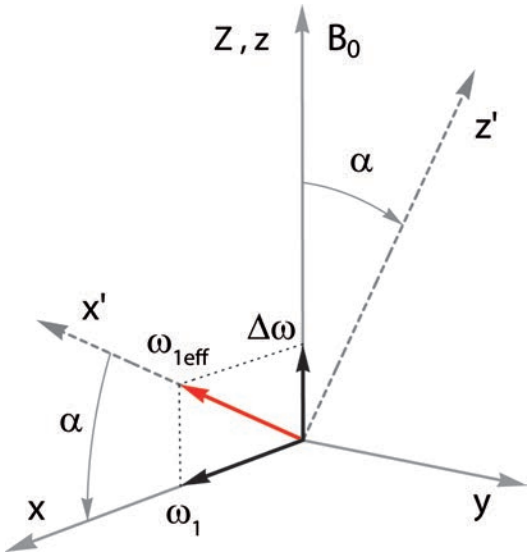

FIGURE 2.23 – Les trois repères utilisés pour le calcul des effets d'off-resonance en RMN. (X,Y,Z) est le repère fixe, (x,y,z) le repère mobile habituel, (x′,y′,z′) le repère utilisé pour les calculs d'effets d'offset.

Lorsque l'amplitude du champ rf (multipliée par le rapport gyromagnétique) est du même ordre de grandeur que l'écart (multiplié par 2π) entre la fréquence de résonance et la fréquence de la porteuse, la nutation ne se fait plus autour de l'axe x du repère tournant mais plutôt autour de l'axe x′ de la figure 2.23. Soit $\omega_1 = \gamma B_1$, ce qui permet de définir un champ rf effectif d'amplitude

$\omega_1^{\text{eff}} = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2}$ et aligné selon l'axe x′ qui fait un angle α avec l'axe x :

$$\alpha = arctan(\Delta\omega/\omega_1) \tag{2.19}$$

où $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_r$ est le décalage entre la fréquence de résonance ω_0 et celle de la porteuse ω_r. Bien entendu, si $\omega_1 >> \Delta\omega$, x′ se confond avec x et on retrouve les conditions habituelles d'une expérience de RMN (impulsions non sélectives). Revenons à la situation qui nous intéresse. Sous l'effet d'une impulsion rf de durée τ, l'aimantation bascule de son état d'équilibre (suivant l'axe Z) d'un angle β qui est défini par :

$$\beta = \omega_1^{\text{eff}}\tau \tag{2.20}$$

À partir des équations 2.19 et 2.20, on retrouve l'expression du signal RMN [36], correspondant à la composante de l'aimantation nucléaire selon l'axe y du repère mobile

$$I^{RMN}(\alpha, \beta) = \cos\alpha\sqrt{\sin^2\alpha(1 - \cos^2\beta) + \sin^2\beta} \tag{2.21}$$

2.3.6 Bases théorique de la sélectivité spectrale en RQN

Dans le premier chapitre, l'influence du champ rf a été étudiée grâce à l'outil matrice-densité (absence de champ statique), cela sans prendre en considération un éventuel décalage en fréquence (effets d'offset). Dans l'analyse qui suit, seuls les calculs correspondant à la transition la plus élevée ω_x seront développés dans le cas du tenseur de gradient de champ électrique sans symétrie axiale. Avant de pouvoir rétablir la nouvelle expression du signal détecté dans le cas d'un seul micro-cristallite $\langle I_x \rangle$, il convient de définir les trois variables suivantes :

$$a = \sqrt{3}a_4 + a_5 \tag{2.22a}$$

$$s = a_1 e^{-i(\omega-\omega_x)t} + a_7 e^{-i(\omega-\omega_x)t} \tag{2.22b}$$

$$u = a_1 e^{-i(\omega-\omega_x)t} - a_7 e^{-i(\omega-\omega_x)t} \tag{2.22c}$$

où a_1, a_4, a_5 et a_7 sont définis précédemment (§ 1.4.3). Ces trois équations conduisent après dérivation par rapport au temps aux équations suivantes :

$$\frac{da}{dt} = i\Omega_1\sqrt{2}\sin\theta\cos\phi(u) \tag{2.23a}$$

$$\frac{ds}{dt} = -i(\omega-\omega_x)(u) \tag{2.23b}$$

$$\frac{du}{dt} = -i(\omega-\omega_x)(s) + (i\Omega_1\sqrt{2})\sin\theta\cos\phi(a) \tag{2.23c}$$

avec $\Omega_1 = \gamma B_1$ et (θ, φ) les angles polaires qui définissent l'orientation d'un micro-cristallite donnée par rapport à la direction de B_1.

Afin de calculer $\langle I_x \rangle$, seules les expressions de s(t) et u(t) sont utilisées. Après intégrations et quelques simplifications, on arrive aux expressions suivantes :

$$s(t) = A\sqrt{2}\frac{(\omega-\omega_x)\Omega_1}{\lambda^2}\sin\theta\cos\phi\sin^2\frac{\lambda t}{2} \tag{2.24a}$$

$$u(t) = iA\frac{\Omega_1}{\sqrt{2}\lambda}\sin\theta\cos\phi\sin(\lambda t) \tag{2.24b}$$

avec $\lambda = \sqrt{(\omega-\omega_x)^2 + \Omega_1^2\sin^2\theta\cos^2\varphi}$ et A un facteur d'échelle qui peut être retrouvé grâce aux conditions initiales. Il est maintenant possible de formuler $\langle I_x \rangle$

$$\langle I_x(\theta,\varphi,\Omega,\tau)\rangle = A\frac{\Omega_1}{\sqrt{2}\lambda}\sin\theta\cos\varphi[\frac{2(\omega-\omega_x)}{\lambda}\sin^2\frac{\lambda\tau}{2}\cos(2\omega_x-\omega)\tau + \sin\lambda\tau\sin(2\omega_x-\omega)] \tag{2.25}$$

À noter que l'expression ci-dessus implique deux termes qui oscillent à la même fréquence $\omega' = 2\omega_x - \omega$. Ainsi, on peut simplifier cette expression par

$$\langle I_x(\theta, \phi, \Omega, \tau)\rangle = U(\theta, \phi, \Omega, \tau)\cos\omega'\tau + V(\theta, \phi, \Omega, \tau)\sin\omega'\tau \tag{2.26}$$

Les fonctions cosinus et sinus sont indépendantes des angles polaires, aussi, le calcul de la moyenne de poudre est seulement effectué pour U et V, en prenant en compte le facteur de réceptivité $\sin\theta\cos\varphi$. Il vient :

$$\overline{U} = A\sqrt{2}\Omega_1(\omega - \omega_x)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin^2(\lambda\tau/2)}{\lambda^2}\sin^2\theta\cos^2\phi d\theta d\phi \tag{2.27}$$

$$\overline{V} = A\frac{\Omega_1}{\sqrt{2}}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin(\lambda\tau)}{\lambda}\sin^2\theta\cos^2\phi d\theta d\phi \tag{2.28}$$

Enfin, l'amplitude du premier point du fid (surface du spectre) est donnée par

$$I(\Omega_1, \tau) = \sqrt{\overline{U}^2 + \overline{V}^2} \tag{2.29}$$

À la résonance, l'équation 2.27 est annulée, tandis que l'équation 2.28 peut être résolue analytiquement. On obtient alors

$$I(\Omega_1, \tau) = A(4\pi)\frac{|-(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_1\tau) + \sin(\Omega_1\tau)|}{\sqrt{2}(\Omega_1\tau)^2} \tag{2.30}$$

Cette expression est valable pour les transitions ω_y et ω_z. Néanmoins, dans le cas où le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale, φ n'a pas à être pris en compte (équation 2.27 et 2.28).

La figure 2.24 montre qu'il existe une parfaite concordance entre les données expérimentales et

les profils simulés en utilisant l'équation 2.29 pour deux valeurs $\Omega_1\tau = 119^\circ$ et $\Omega_1\tau = 135^\circ$.

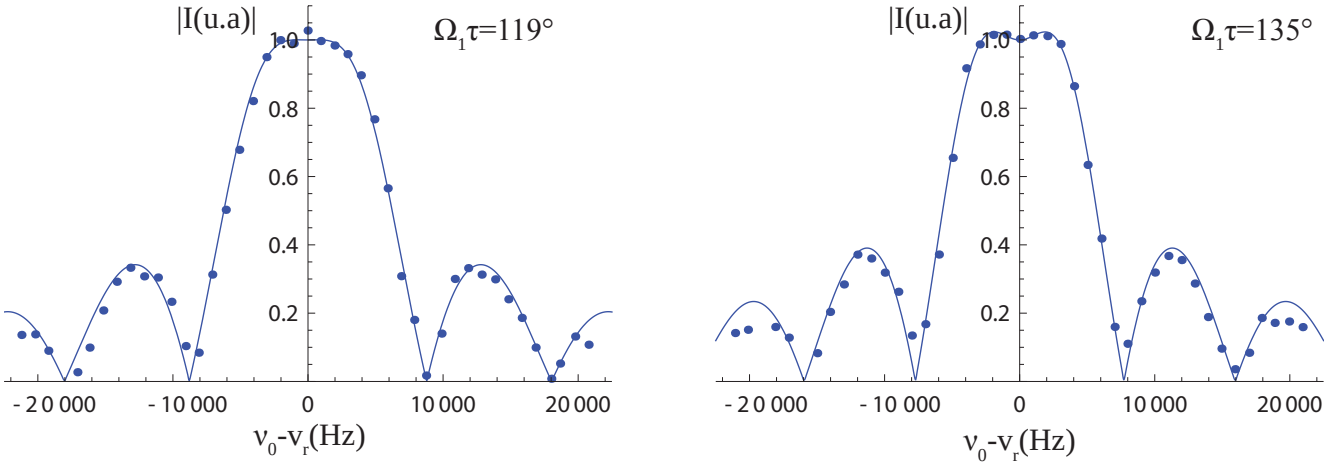

FIGURE 2.24 – Profils de sélectivité spectrale (en valeur absolue) correspondants à la fréquence 4,64 MHz ($NaNO_2$) avec une puissance de 3W obtenus en faisant varier la fréquence de la porteuse.

2.3.7 RQN vs RMN

Contrairement à ce qu'on peut croire, compte tenu de la complexité des équations 2.25 et 2.26 en RQN par rapport à celle en RMN équation 2.21, les profils de sélectivité spectrale (en valeur absolue) sont identiques (figure 2.25), à condition que le maximum soit ajusté à l'aide de la courbe de nutation dans les deux cas et que les durées des impulsions soient identiques. Ceci n'est pas contradictoire avec ce qui précède. En effet, la différence des deux profils de la figure 2.22 provient de conditions expérimentales différentes (durées des impulsions ajustées pour que le signal soit maximum). Il est primordial que l'angle de basculement corresponde au premier maximum de la courbe de nutation pour avoir cette similitude entre les deux profils RMN et RQN. Cette propriété est illustrée par les diagrammes bidimensionnels de la figure 2.26. Sachant que la transformé de Fourier d'une impulsion rectangulaire est un sinus cardinal, les minimas du profil de sélectivité se produisent systématiquement à $\pm 1/2\tau$, $\pm 1/\tau$, $\pm 3/2\tau$ (avec τ la durée d'impulsion), etc.

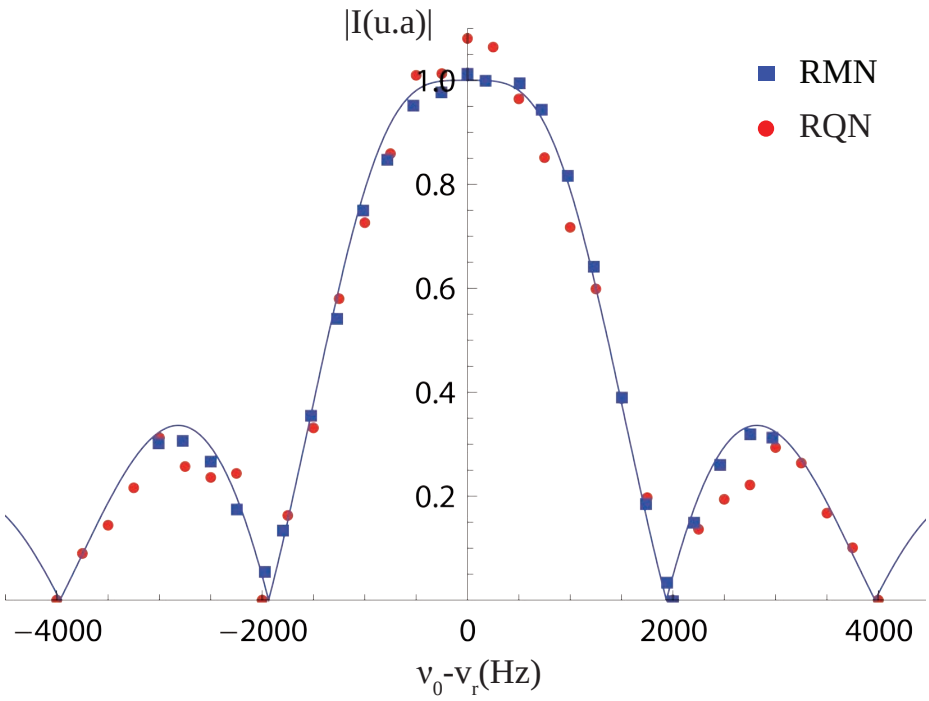

FIGURE 2.25 – Profils de sélectivité spectrale (en valeur absolue) obtenus avec la même durée d'impulsion $500\mu s$ en faisant varier la fréquence de la porteuse. Les courbes continues ont été calculées selon l'équation 2.29 pour RQN et l'équation 2.21 pour la RMN.

Outre les différences entre les courbes de niveau en RMN et RQN, on peut remarquer que la RQN est moins sensible que la RMN à la durée de l'impulsion. En effet, si on observe l'échelle verticale se plaçant à la résonance (correspondant au zéro de l'échelle horizontale), l'intensité du signal RMN tend vers zéro pour 3 rad, alors que ce point est plus éloigné dans le cas de la RQN (4 - 4,5 rad). De plus, la forme du contour correspondant à la valeur 0,9 montre que les réglages de longueur d'impulsion et de décalages ne sont pas aussi préjudiciables qu'en RMN. Ce qui représente un argument supplémentaire en faveur de la RQN à faible puissance.

L'étude qui précède montre que la RQN de l'azote-14 à faible puissance est parfaitement viable et que les effets d'offset sont beaucoup moins pénalisants en RQN qu'en RMN. Cependant, même si les signaux transitoires (*ringing*) de la sonde sont nettement affaiblis par les mesures en basse puissance, ils restent important par rapport au signal RQN qui est très faible. C'est pourquoi, nous allons proposer dans le paragraphe suivant une solution adaptée aux mesures en basse puissance qui devrait permettre une réduction significative de ces signaux transitoires.

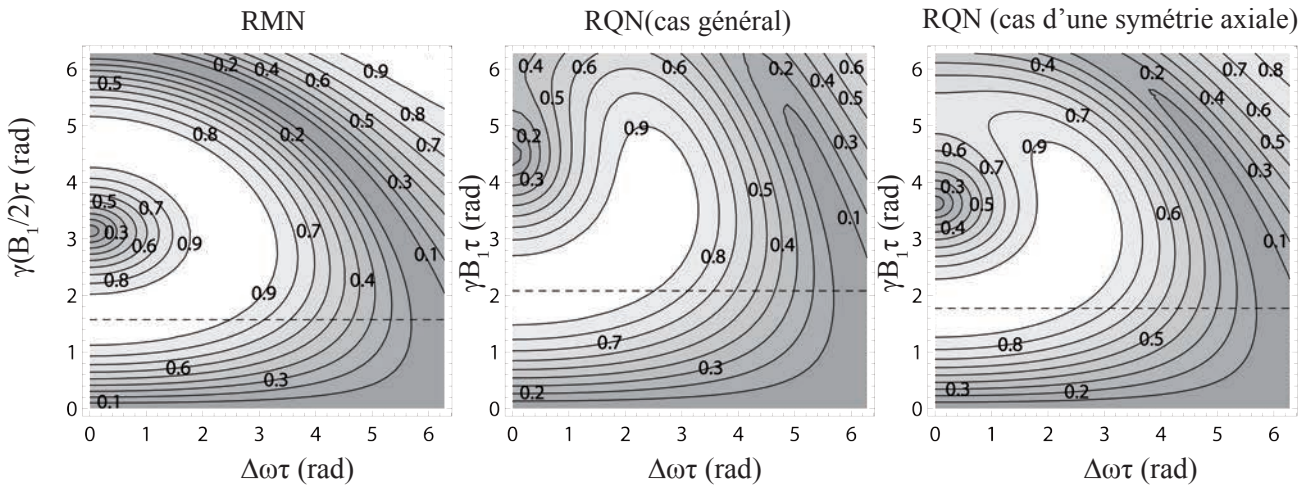

FIGURE 2.26 – Tracés de contour de la valeur absolue de l'intensité du signal en fonction de l'angle de basculement et du décalage en fréquence normé $\Delta\omega\tau$. La ligne horizontale en pointillés correspond au maximum d'intensité de signal en résonance

2.4 Q-switch à base de CMOS

Pour un volume d'échantillon donné le rapport signal/bruit va dépendre du facteur de remplissage η et aussi du facteur de qualité de la bobine Q_L [41] :

$$S/B \propto \sqrt{\eta V Q_L} \tag{2.31}$$

Une manière d'améliorer le rapport signal/bruit, est d'augmenter le facteur de qualité de la bobine. Néanmoins, en augmentant ce dernier on est confronté aux signaux transitoires qui suivent l'impulsion rf (*ringing*). Ce phénomène qui possède une constante de temps τ_r, est d'autant plus important en RQN de l'azote-14 car les fréquences sont faibles (0,5 MHz et 6 MHz). Cette constante τ_r est donnée par l'équation suivante, qui est valide pour un circuit accordé et adapté (50 Ω) à la fréquence f_0 :

$$\tau_r = \frac{Q_L}{2\pi f_0} \tag{2.32}$$

En pratique, le signal RQN étant très faible, il est nécessaire d'ajouter un temps mort (généralement 20 fois τ_r), entre la fin de l'impulsion rf et le début de l'acquisition, ce qui entraîne la perte

des premiers points du fid.

Afin de réduire ce temps mort, plusieurs méthodes ont été proposées. On peut citer, l'utilisation d'une impulsion très courte qui possède une phase opposée à l'impulsion rf [42]. Cette technique repose sur la précision de l'accord de la sonde et du déclenchement de l'impulsion de phase inverse. Récemment, la compensation totale du signal transitoire qui suit l'impulsion rf a été proposé [43] et ceci en programmant une nouvelle forme d'impulsion qui tient compte de la réponse de la sonde. Une fois encore, l'efficacité de cette méthode repose sur la précision de la mesure et la conversion numérique/analogique de l'impulsion calculée.

Une autre technique plus répandue et qui nécessite des modifications du circuit de la sonde, consiste à faire commuter le facteur de qualité de la sonde Q à la fin de l'impulsion rf et pendant un laps de temps approprié (valeur minimum de Q) et de le rétablir juste avant le début de l'acquisition (valeur maximum de Q). Cette technique est souvent réalisée en contrôlant un second circuit inductivement couplé à la sonde et qui est accordé à la même fréquence que celle-ci [44–46]. Lorsque le circuit secondaire est activé, il fait chuter le facteur de qualité de la sonde, ce qui permet à la bobine de dissiper rapidement son énergie. Inversement, lorsque le circuit secondaire est désactivé, la sonde fonctionne normalement. Le circuit secondaire est activé ou désactivé en contrôlant des interrupteurs (transistors MOSFET ou diode PIN). Cette dernière approche peut être mise en œuvre dans les techniques d'acquisition qui, pour vérifier la présence d'un signal RQN, font appel à l'addition d'échos multiples et qui, de ce fait, nécessitent un train d'impulsions de refocalisation. Ces impulsions doivent être courtes, donc d'assez forte puissance avec comme inconvénient, comme nous l'avons vu plus haut, des signaux transitoires qui impliqueraient un temps mort non négligeable. Ainsi, en réduisant le temps mort à l'aide du Q-switch, il est possible d'avoir une amélioration du rapport signal/bruit d'un facteur 4,9 et ceci en utilisant la séquence multi-impulsionelles TONROF (transmission on - réception off) [46] qui permet de réduire l'in-

tervalle de temps entre les impulsions.

Dans cette thèse, nous nous sommes souvent intéressés à la largeur des raies et à leur forme, il est nécessaire de disposer de l'intégralité du fid qui suit une seule impulsion rf. Notre but n'était donc moins de rechercher une amélioration du rapport signal/bruit que d'éviter une distorsion du signal dans le domaine des temps. Pour autant, l'amélioration du rapport signal sur bruit est donnée par l'équation :

$$S_2/S_1 = e^{\pi(d_1-d_2)LW} \tag{2.33}$$

où S_1 est l'amplitude du fid obtenu avec la sonde de base et d_1 le temps mort que l'on doit insérer avec cette sonde. S_2 est l'amplitude du fid et d_2 le temps mort utilisé pour la même sonde équipée d'un circuit de Q-switch. LW est la largeur de raie à mi-hauteur.

Nous allons proposer ici un circuit de Q-switch très simple basé sur un commutateur rf CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Un commutateur rf est composé de deux ou plusieurs interrupteurs et permet d'aiguiller un signal rf. Il existe deux types de commutateur rf : adapté à 50 Ω ou 75 Ω (absorptive switch) ou non adapté (reflective switch). Nous utiliserons donc un commutateur rf CMOS (composé de transistors CMOS comme le montre la figure 2.27) non adapté (car placé à l'intérieur de la sonde) de type SPDT (Single Pole Double Throw) qui permet d'aiguiller une entrée vers l'une des deux sorties disponibles. Ce commutateur présente de faibles pertes d'insertion (0,35 dB), a l'avantage d'être large bande (DC-4 GHz) et ne nécessite aucun autre composant extérieur. Les temps de commutation sont typiquement : $t_{ON} = 200ns$ et $t_{OFF} = 90ns$. De plus, il peut être contrôlé par un signal de niveau TTL de 3,3 V [47]. Cette technologie est toutefois réservée à une puissance relativement faible (de l'ordre de quelques Watts), ce qui est compatible avec nos expériences à basse puissance.

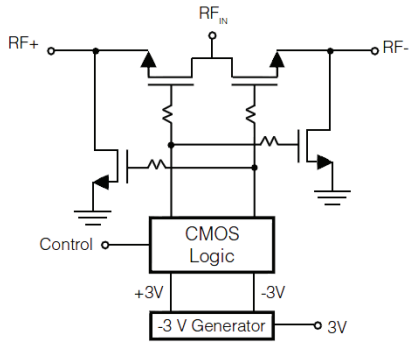

FIGURE 2.27 – Commutateur CMOS rf de type SPDT.

2.4.1 Circuit proposé

Le circuit que nous proposons est constitué d'un commutateur rf CMOS et d'une résistance qui permettra de faire chuter le facteur de qualité. Ces derniers éléments sont intégrés à la sonde avec un couplage capacitif équilibré comme le montre la figure 2.28. Le circuit décrit ci-après a été, tout d'abord, implanté dans la sonde orientable, destinée à l'étude des effets d'un champ magnétique statique de faible amplitude (voir chapitre 3).

Dans l'analyse qui suit, nous supposons que la résistance r englobe toutes les pertes du circuit de la sonde. La capacité de symétrisation (voir paragraphe 2.2.4) a été divisée ici en deux capacités (C_{s1} et C_{s2}). Le commutateur rf est inséré entre la capacité C_{s1} et la masse. Ce dernier est commandé par notre générateur d'impulsions (Pulser). Lorsque le signal de commande est à l'état haut (3,3 V) -cet état est noté OFF- la capacité C_{s1} est donc reliée à la masse et la sonde est parfaitement accordée et adaptée, le facteur de qualité a une valeur maximale (notée Q_{high}). À l'inverse, lorsque la tension de commande est ramenée au niveau bas (0 V) - cet état est noté ON - la capacité C_{s1} est reliée à une résistance ce qui va faire chuter considérablement le facteur de qualité (noté Q_{low}). L'efficacité de ce Q-switch repose essentiellement sur le choix de la capacité de symétrisation à commuter C_{s1} et de la résistance r_{low} (figure 2.28). Nous allons donc décrire les étapes qui permettent de les choisir.

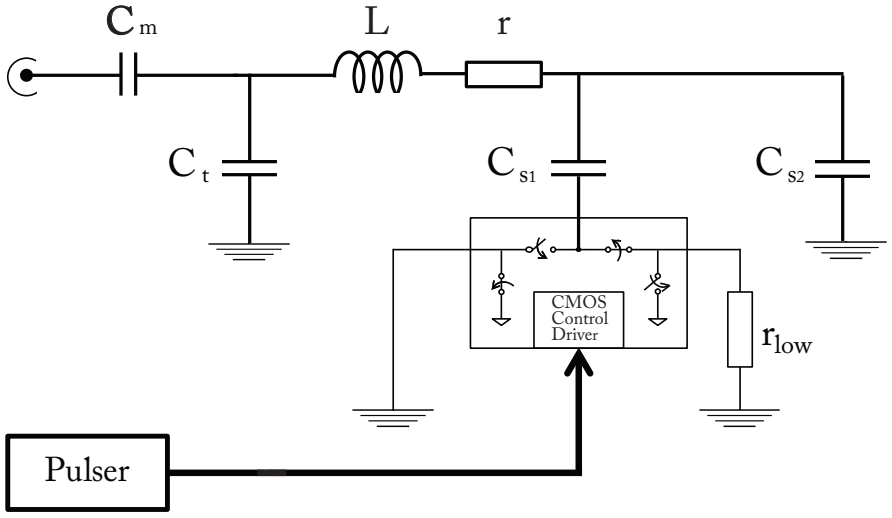

FIGURE 2.28 – Circuit de la sonde RQN ^{14}N avec le commutateur CMOS intégré. C_m la capacité d'adaptation, C_t la capacité d'accord, C_{s1} et C_{s2} sont les capacités de symétrisation. Les connections, telles qu'elles sont schématisées, représentent le cas Q_{low}.

Dans un premier temps, le circuit de la sonde est accordé à 3,31 MHz (fréquence de résonance dans le cas du HMT) et adapté à 50Ω. Notre bobine (sonde orientable) possède une inductance d'environ $24,4\mu H$, la capacité fixe d'accord est de 33 pF et la capacité fixe d'adaptation est de 168 pF. Pour effectuer des réglages précis, un condensateur variable de 10 pF est monté en parallèle avec chacun des condensateurs d'accord et d'adaptation. La capacité de symétrisation d'environ 304,8 pF se compose de cinq condensateurs céramiques fixes mis en parallèle (c'est à dire, 6,8 + 33 + 47 + 68 + 150 pF), qui seront répartis de façon appropriée entre C_{s1} et C_{s2} (voir plus bas). Le facteur de qualité mesuré de la bobine (sans le commutateur) est de 180, ce qui conduit à une valeur de résistance $r = 2,8\Omega$. Dans un deuxième temps, la capacité à commuter C_{s1} doit être soigneusement choisie. En effet, lorsque le commutateur est en mode OFF, le facteur de qualité Q_{high} dépend en grande partie de la valeur de C_{s1} selon l'équation suivante :

$$Q_{high} = \frac{L\omega_0}{r + r_{switch}(\frac{C_{s1}}{C_s})^2} \tag{2.34}$$

où r_{switch} est assimilée aux pertes dans le commutateur. L'énergie dissipée l'est à travers les résistances r et r_{switch} en fonction du rapport capacitif $(\frac{C_{s1}}{C_s})^2$. On suppose alors que le facteur

de qualité du circuit série $r_{switch}C_{s1}$ est suffisamment élevée $\frac{1}{(r_{switch}C_{s1}\omega_0)} >> 1$. D'autre part, la valeur de C_{s1} doit être suffisante pour faire chuter Q_{low} et en même temps ne pas dépasser un certain seuil pour conserver une valeur raisonnable de Q_{high}. Afin de vérifier expérimentalement l'influence de C_{s1}, nous avons mesuré Q_{high} pour différentes valeurs discrètes de C_{s1} 6,8 pF, 33 pF, 68 pF, 47+68 pF, 150+6,8 pF et 304,8 pF qui correspondent respectivement aux rapports C_{s1}/C_s de 2%, 11%, 22%, 37%, 51% et 100%. Le facteur de qualité Q_{high} est calculé en utilisant les courbes du coefficient de réflexion S_{11} données par l'analyseur de réseau. Avant chaque mesure, les réglages de l'accord et l'adaptation ont été légèrement ajustés en utilisant les condensateurs variables. Les résultats expérimentaux présentés dans la figure 2.29 sont en bon accord avec la courbe théorique dérivée de l'équation 2.34.

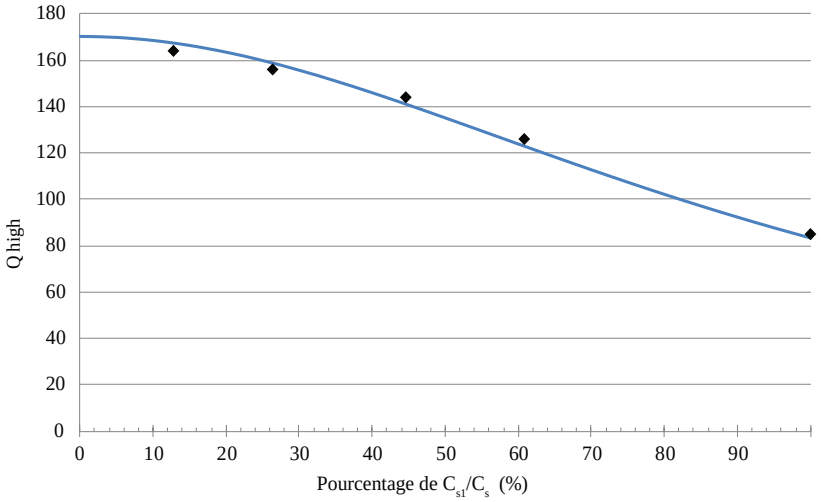

FIGURE 2.29 – Le facteur de qualité Q_{high} en fonction du rapport C_{s1}/C_s à 3,31MHz. Les losanges correspondent aux mesures expérimentales. La courbe continue a été calculée à l'aide de l'équation 2.34

Avec un facteur de qualité acceptable $Q_{high} = 164$, nous avons choisi de commuter 11% de la capacité de symétrisation. Dans une dernière étape, il faut déterminer la valeur de la résistance r_{low} qui va faire chuter le facteur de qualité à la valeur Q_{low}. Ce dernier peut être estimé à partir de l'équation suivante :

$$Q_{low} = \frac{L\omega_0}{r + r_{low}(\frac{C_{s1}}{C_s})^2} \tag{2.35}$$

La résistance $r_{switch} \approx 0,3\Omega$ a été négligée car très faible par rapport à r_{low}. Cette équation est une première approximation de Q_{low}, par le fait qu'elle ne prend pas en compte le décalage en fréquence induit par la résistance r_{low}. Les relevés expérimentaux du coefficient de réflexion S_{11} du circuit de la sonde sont représentés dans la figure 2.30.

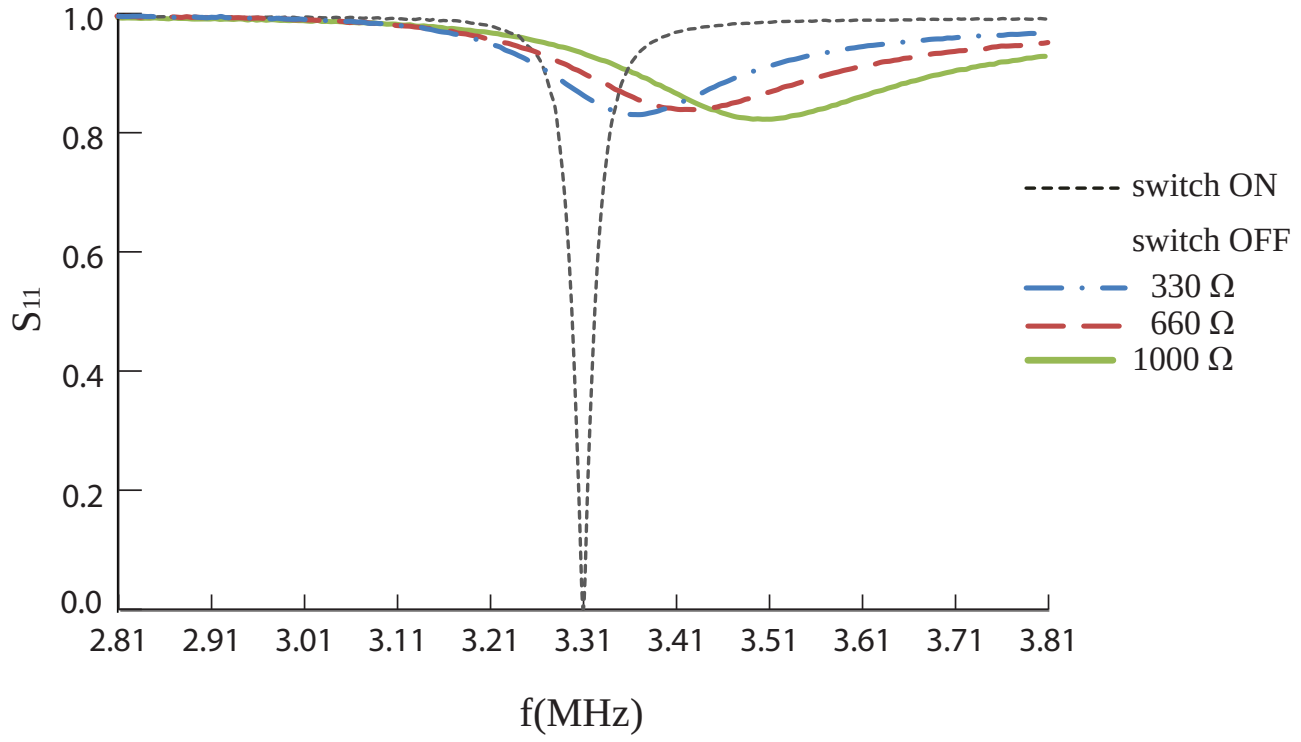

FIGURE 2.30 – Mesures expérimentales du coefficient de réflexion S_{11} (à 3,31 MHz) en utilisant l'analyseur de réseau pour différentes valeurs de r_{low}. Ces mesures ont été faites dans le cas où nous avons commuté 11% de la capacité de symétrisation.

En effet, lorsque le commutateur est en mode ON la valeur de la résistance r_{low} affecte non seulement l'adaptation, mais aussi l'accord introduisant par conséquent un décalage en fréquence. Notre choix s'est porté sur une résistance r_{low} de $1k\Omega$ qui fait chuter le facteur de qualité à $Q_{low} \approx 33$ (valeur estimée en utilisant l'équation 2.35). Une étape importante après avoir dimensionné notre Q-switch est de le tester électriquement, ce qui va nous permettre de trouver le temps nécessaire à la bobine pour dissiper son énergie à travers la résistance r_{low} (c'est à dire la durée du mode OFF). Dans le cas de notre circuit, 30 μs sont nécessaires. Comme le montre la figure 2.31, le signal à la fin de l'impulsion rf a été diminué d'un facteur 7.

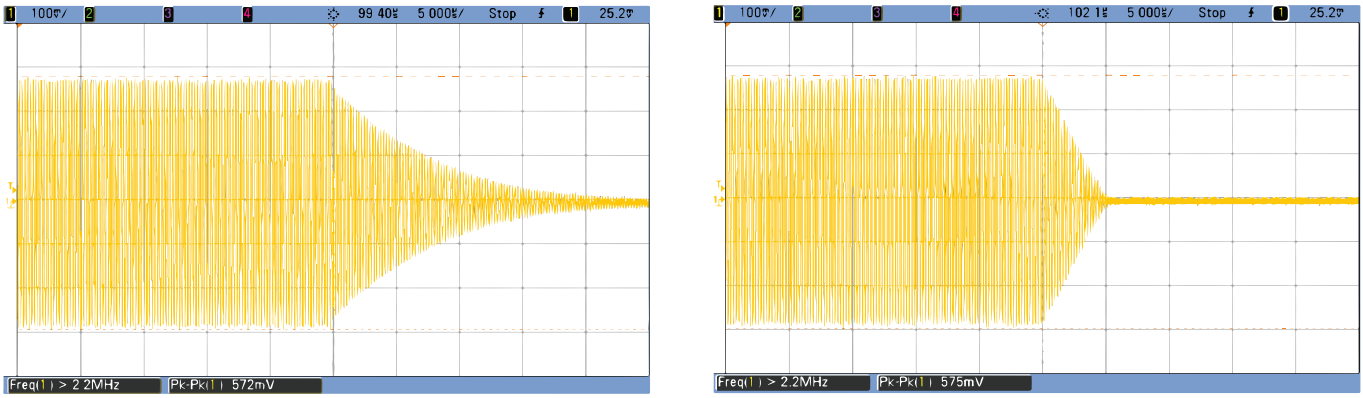

FIGURE 2.31 – L'impulsion rf vue par une boucle de mesure (à 3,31MHz). Sonde sans le Q-switch, à gauche. Sonde avec le Q-switch actif pendant $30\mu s$, à droite. L'échelle horizontale correspond à $5\mu s/div$

2.4.2 Mesures expérimentales

L'objectif initial de ce Q-switch était de réduire le temps mort ($250\mu s$ dans le cas de nos mesures) de manière à augmenter le rapport signal/bruit (cf. équation 2.33), tout en conservant une ligne de base correcte. Il s'avère que les oscillogrammes précédents (figure 2.31) sont trompeurs dans le sens où le signal de *ringing* même affaibli reste présent après un certain laps de temps. Ainsi, pour obtenir une ligne de base parfaitement propre, un temps mort de 150 μs doit être inséré. Par conséquent, l'amélioration du rapport signal/bruit n'est pas significative mais reste en accord avec l'équation 2.33, cela du moins pour les spectres présentant des raies relativement fines. Si l'on est moins exigeant sur la ligne de base, notre Q-switch s'avère tout à fait efficace. Ceci est illustré par l'exemple de la figure 2.32, qui concerne le spectre du HMT à 3,31 MHz. Avec un temps mort de 50 μs on obtient le spectre obtenu avec une sonde classique est difficilement lisible (figure 2.32, à gauche). En revanche, pour la même sonde avec le Q-switch et avec le même temps mort (50 μs)on obtient un spectre avec une ligne de base acceptable (figure 2.32, à droite). On peut aussi remarquer que l'amplitude du signal RQN n'est pas altérée par la mise en place du Q-switch dans la sonde.

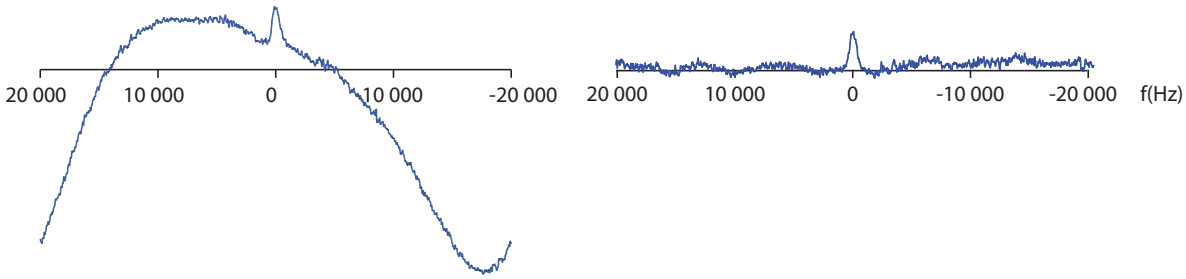

FIGURE 2.32 – Spectres de l'HMT à 3,31 MHz obtenus avec la séquence comportant une seule impulsion (one-pulse ; 128 accumulations et un temps mort de $50\mu s$). Sonde sans le Q-switch, à gauche. Sonde avec le Q-switch actif pendant $30\mu s$, à droite.

Une autre application de ce circuit, intéressante et inattendue, est apparue lors de notre étude portant sur l'effet d'un faible champ magnétique statique sur la RQN de l'azote-14 (chapitre 3). Ce champ magnétique produit un élargissement de la raie de résonance, voire l'apparition d'une structure fine que l'on peut apparenter à l'effet Zeeman. Cet élargissement et cette éventuelle structure fine peuvent conduire à des paramètres moléculaires et il convient de les mesurer le plus précisément possible. Comme l'information spectrale correspondante est contenue principalement dans les premiers points du FID, un temps mort trop long contribue évidemment à son altération et à l'apparition d'artéfacts après transformée de Fourier (et passage au domaine des fréquences). Il s'avère que le Q-switch proposé, puisqu'il autorise la mesure de davantage de points au début du FID, permet de s'affranchir de l'essentiel de ces artéfacts. Cette propriété est illustrée par la figure 2.33, où les spectres en rouge ont été obtenus avec une sonde classique nécessitant un temps mort de $300\mu s$. Grâce au Q-switch, qui permet de réduire ce temps mort à $150\mu s$, les formes de raie sont corrigées (spectres en bleu) et deviennent conformes aux prédictions théoriques et/ou aux spectres obtenus après correction des FIDs par prédiction linéaire. De plus, le Q-switch nous a permis d'augmenter le rapport signal/bruit d'environ un facteur de deux (comme prévu par l'équation 2.33).

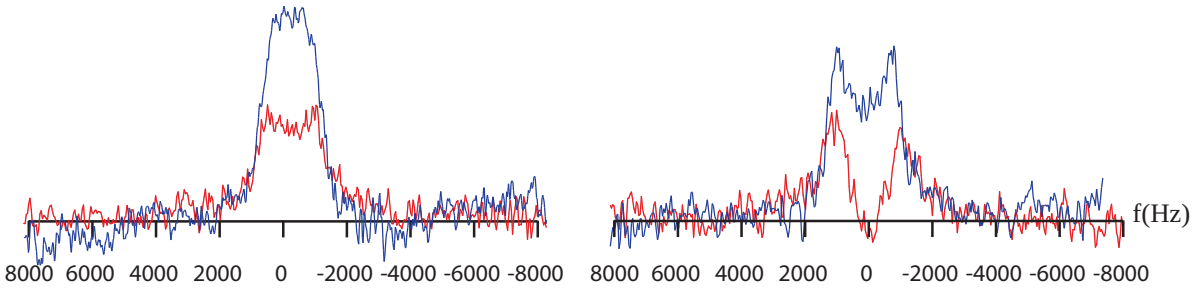

FIGURE 2.33 – Spectres de l'HMT en présence d'un faible champ magnetique statique (B_0), 1024 accumulations. (B_0) colinéaire au champ rf (B_1), à gauche. (B_0) perpendiculaire à (B_1), à droite. Spectres en bleu : sonde avec le Q-switch actif pendant $30\mu s$ avec un temps mort de $150\mu s$. Spectres en rouge : sonde sans le Q-switch avec un temps mort de $300\mu s$.

2.5 Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les outils et les méthodes qui permettaient d'optimiser les performances d'une sonde RQN destinée à l'observation de l'azote-14. Une telle sonde se différencie des sondes RMN classiques par les particularités liées à un fonctionnement à basse fréquence (inférieure à 6 MHz). Nous avons montré en particulier (formellement et expérimentalement) tous les avantages d'une symétrisation de telles sondes.

L'autre aspect de la RQN de l'azote-14 auquel nous nous sommes intéressés concerne la puissance de l'amplificateur d'émission. Une idée reçue voulait que plusieurs centaines de watt fussent indispensables à l'obtention de résultats fiables. Les inconvénients de ces fortes puissances sont bien connus : importantes oscillations parasites de la sonde (« *ringing* »), échauffement de la sonde et de l'échantillon, et, par voie de conséquence, décalage de la fréquence de résonance et altération des réglages d'accord et d'adaptation en impédance. Nous avons franchi le pas en effectuant une étude exhaustive, tant expérimentale que théorique, qui nous a permis de conclure qu'une puissance de 3 W était largement suffisante avec comme avantages essentiels une diminution du *ringing* et l'absence d'échauffement. Par rapport à la RMN, nous avons montré, entre autres, que la puissance requise était plus faible et que les effets d'offset (décalage entre la fréquence de résonance et la fréquence d'émission) étaient moins pénalisants.

Nous avons franchi un pas supplémentaire en concevant un circuit de « Q-switch », fondé sur la

technologie CMOS et, de ce fait, réservé aux basses puissances, convenant donc parfaitement à nos nouvelles procédures expérimentales. La technique du Q-switch consiste à abaisser brutalement le facteur de qualité de la sonde immédiatement après l'impulsion d'excitation et pendant un laps de temps aussi court que possible. Cette technique permet donc de réduire le *ringing* de la sonde et ainsi de diminuer le temps mort entre la fin de l'impulsion d'excitation et le début de l'acquisition des données. Par rapport aux Q-switch proposés dans la littérature, le notre est très simple et facilement réglable. Hormis l'amélioration attendue du rapport signal-sur-bruit (puisque le début du « fid » peut être enregistré), il nous a permis d'améliorer, de façon très significative, la qualité des spectres RQN obtenus en présence d'un champ magnétique statique de faible amplitude (chapitre 3).

Chapitre 3

Effets d'un champ magnétique statique de faible amplitude en RQN de l'azote-14

Bien que la RQN « pure » ne nécessite aucun champ magnétique statique, on a pu avoir recours à un champ magnétique intense dans le but de polariser les protons de la molécule (si, évidemment, elle en possède) et de transférer cette polarisation vers l'azote-14 ou bien de détecter indirectement les transitions RQN par RMN du proton [48]. Dans les deux cas, il s'agit d'augmenter la sensibilité de l'expérience de RQN en mettant à profit le rapport gyromagnétique du proton qui est 14 fois plus important que celui de l'azote-14. On peut noter également que la mesure RQN se déroule sans champ magnétique ou, dans certains cas (mesures indirectes par RMN), en présence d'un champ relativement intense. Le problème que nous abordons dans ce chapitre est celui de l'application d'un faible champ magnétique statique (pouvant aller jusqu'au champ terrestre) durant la mesure RQN. En ce qui concerne la RQN de l'azote-14, la littérature est très peu abondante. Il y a très longtemps, l'éclatement du signal RQN d'un monocristal de HMT (dont le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale $\eta = 0$) a été utilisé en guise de gaussmètre pour de faibles valeurs de champ magnétique statique [49]. Récemment, il a été montré qu'un champ magnétique statique produit des formes spécifiques de spectre pour chacune des deux transitions (ω_+, ω_-) du nitrite de sodium [50](tenseur de gradient du champ électrique non symétrique $\eta \neq 0$). L'interprétation de toutes ces expériences repose sur l'addition d'un terme Zeeman à l'Hamiltonien RQN. Ce terme peut conduire à l'observation d'un doublet Zeeman dans la cas d'une symétrie axiale du tenseur de gradient de champ électrique $\eta = 0$. Cependant, dans aucune des études antérieures, le champ magnétique rf, qui est d'une importance primordiale dans le cas de la RQN impulsionnelle, n'a été pris en compte [51].

Dans ce chapitre, nous présenterons une théorie assez complète sur l'influence d'un faible champ magnétique statique B_0 en RQN de l'azote-14 dans les deux cas $\eta = 0$ et $\eta \neq 0$. En effet, nous verrons que le signal RQN dépend non seulement de l'amplitude du champ magnétique statique mais aussi de celle du champ magnétique rf et de l'orientation de B_0 par rapport à l'axe de la

bobine rf (B_1). Ainsi, nous verrons que le champ magnétique terrestre élargit significativement le signal RQN dans le cas où le paramètre d'asymétrie est nul et que, dans le cas général ($\eta \neq 0$), le spectre observé peut être assez complexe et dépendre, entre autres, du paramètre d'asymétrie η qui devient donc déterminable à partir d'une seule transition.

3.1 Doublets Zeeman : cas d'un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale

Dans le cas où $\eta = 0$, c'est à dire, lorsque le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale, l'Hamiltonien quadrupolaire du noyau de l'azote-14 (équation 1.6) dans le système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique (x,y,z) se réduit à :

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{3}\omega_Q(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \tag{3.1}$$

où ω_Q est la constante de couplage quadrupolaire exprimée en ($rad.s^{-1}$) et $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ et $\hat{I}_z$ sont les opérateurs associés au moment de spin du noyau de l'azote-14. Rappelons que, dans ce cas, il existe une seule transition comme indiqué dans la partie gauche de la figure 3.1.

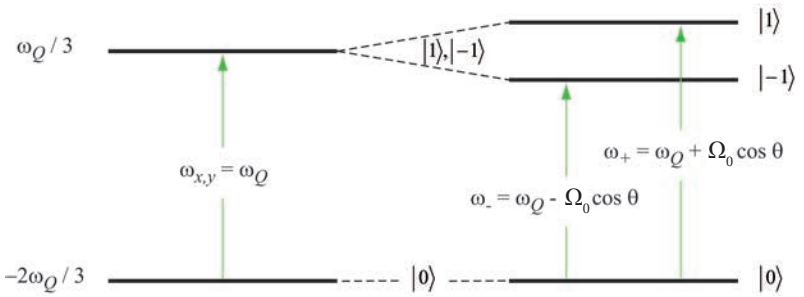

FIGURE 3.1 – Diagrammes d'énergie d'un spin 1 dans le cas d'un tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale. En l'absence d'un champ magnétique statique, à gauche. En présence d'un faible champ magnétique statique, à droite.

Lorsqu'on un champ magnétique statique est appliqué le long de l'axe Z du repère du laboratoire (X,Y,Z) (voir figure 3.2), il est nécessaire de prendre en considération la perturbation Zeeman dont

l'expression est donnée par

$$\hat{H}_z = -\gamma_0(u_x\hat{I}_x - u_y\hat{I}_y - u_z\hat{I}_z) \tag{3.2}$$

où $\Omega_0 = \gamma B_0$, γ étant le rapport gyromagnétique de l'azote-14 égale à $1,93.10^7 rad.s^{-1}T^{-1}$. $u_x = \cos(Z,x)$, $u_y = \cos(Z,y)$, $u_z = \cos(Z,z) \equiv \cos\theta$. On suppose que γB_0 est suffisamment faible pour que l'on puisse appliquer la méthode des perturbations, bien connue en mécanique quantique [17]. Un simple calcul au premier ordre conduit à une levée de dégénérescence du niveau $m = \pm 1$ donc à l'apparition de deux transitions aux fréquences suivantes (partie droite de la figure 3.2) :

$$\omega_p = \omega_Q + \Omega_0 \cos\theta \tag{3.3a}$$

$$\omega_m = \omega_Q - \Omega_0 \cos\theta \tag{3.3b}$$

Comme ces deux quantités dépendent de l'angle θ entre la direction du champ magnétique statique (suivant l'axe Z) et l'axe de symétrie du tenseur de gradient de champ électrique (suivant l'axe z), la perturbation varie d'un micro-cristallite à une autre.

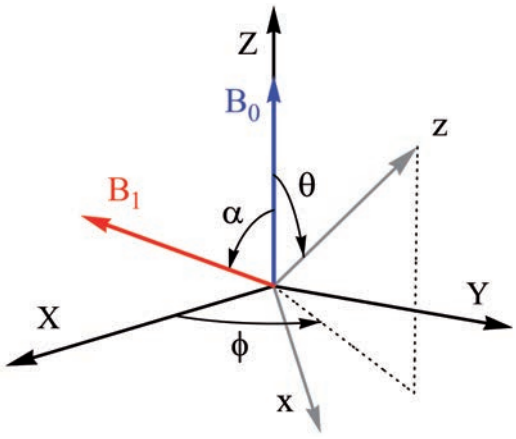

FIGURE 3.2 – Définition des deux systèmes d'axes utilisés dans les calculs théoriques. X, Y, Z sont les trois axes du repère du laboratoire, B_0 et B_1 sont définit dans le plan (X,Z). x et z sont deux des axes principaux (x,y,z) du tenseur de gradient de champ électrique de symétrie axiale, z étant l'axe de symétrie.

Aussi, pour un échantillon sous forme de poudre, il est nécessaire de prendre en considération toutes les orientations en procédant à une moyenne de poudre. D'autre part, pour calculer l'intensité du signal, on doit non seulement prendre en compte l'amplitude du champ magnétique

rf ainsi que le temps durant lequel il est appliqué (durée d'impulsion), mais aussi l'orientation relative des deux champs magnétiques (l'angle α de la figure 3.2).

3.1.1 Amplitude du signal dans le domaine des fréquences

L'ensemble du spectre est une superposition des deux pics aux fréquences $\pm\omega = \pm\Omega_0 \cos\theta$. Ce qui signifie que pour une fréquence donnée ω, l'angle θ est parfaitement défini. L'intensité du spectre $F(\omega)$ est donnée par :

$$F(\omega)d\omega = K(\omega)dN \tag{3.4}$$

où dN est le nombre de micro-cristallites correspondant à $d\omega$. $K(\omega)$ est donné par [51] :

$$K(\omega) = \int_0^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\theta\cos\phi - \cos\alpha\sin\theta)](\sin\alpha\cos\theta\cos\phi - \cos\alpha\sin\theta)d\phi \tag{3.5}$$

avec $\beta = \gamma B_1 \tau$ et $\sin\alpha\cos\theta\cos\phi - \cos\alpha\sin\theta$ la projection de B_1 sur l'axe x qui correspond à la transition ω_x. Le premier terme reflète l'efficacité de l'impulsion rf pour une valeur donnée de θ. Le second terme, quant à lui, est lié à la réceptivité dans le cas d'une bobine d'émission/réception. Afin de tenir compte de toutes les orientations possibles des micro-cristallites, il est nécessaire d'intégrer sur toutes les valeurs possibles de l'angle ϕ. Dans le cas où B_0 et B_1 sont parallèles, l'équation 3.5 est réduite à

$$K(\omega) = 2\pi \sin(\beta \sin\theta)\sin\theta \tag{3.6}$$

on peut exprimer $\cos\theta$ et $\sin\theta$ en fonction de ω comme suit

$$\cos\theta = \omega/\Omega_0 \tag{3.7a}$$

$$\sin\theta = \sqrt{1 - (\omega/\Omega_0)^2} \tag{3.7b}$$

Afin d'obtenir l'expression de $F(\omega)$, il est nécessaire de calculer dN en fonction de ω [18]. Ainsi, on peut écrire dN de la manière suivante

$$dN = \left|\frac{dN}{d\theta}\right|\left|\frac{d\theta}{d\omega}d\omega\right| \tag{3.8}$$

d'autre part, dN est de la forme

$$dN = P(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi \tag{3.9}$$

où $P(\theta,\phi)$ est la probabilité d'orientation d'un micro-cristallite donné. Cette probabilité étant uniforme, on a $P(\theta,\phi) = \dfrac{1}{4\pi}$. Par conséquent

$$dN = \frac{1}{4\pi}\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \tag{3.10a}$$

$$\frac{dN}{d\theta} = \frac{\sin\theta}{2} \tag{3.10b}$$

D'autre part, on a $d\omega = -\Omega_0 \sin\theta d\theta$. Ceci implique

$$\left|\frac{d\theta}{d\omega}\right| = \frac{1}{\Omega_0 \sin\theta} \tag{3.11}$$

Enfin, comme nous avons affaire à deux transitions qui mènent au même résultat, $F(\omega)$ peut être formulée par

$$F(\omega) = \frac{1}{\Omega_0}\int_0^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\phi\frac{\omega}{\Omega_0} - \cos\alpha\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\Omega_0^2}})](\sin\alpha\cos\phi\frac{\omega}{\Omega_0} - \cos\alpha\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\Omega_0^2}}))d\phi \tag{3.12}$$

Pour des raisons de simplification on réécrit $F(\omega)$ en fonction de la variable réduite $u = \frac{\omega}{\Omega_0}$ comme suit

$$F(u) = \int_0^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})](\sin\alpha\cos\phi\frac{\omega}{\Omega_0} - \cos\alpha\sqrt{1-u^2}))d\phi \tag{3.13}$$

Sa solution analytique est donnée par

$$F(u) = 2\pi[u\sin\alpha\cos(\beta\sqrt{1-u^2}\cos\alpha)J_1(u\beta\sin\alpha) + \sqrt{1-u^2}\cos\alpha\sin(\beta\sqrt{1-u^2}\cos\alpha)J_0(u\beta\sin\alpha) \tag{3.14}$$

où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel.

Si B_0 et B_1 sont parallèles, l'équation est réduite à

$$F(\omega) = \frac{2\pi}{\Omega_0}\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\Omega_0^2}}\sin(\beta\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\Omega_0^2}}) \tag{3.15}$$

ou

$$F(u) = 2\pi\sqrt{1-u^2}\sin(\beta\sqrt{1-u^2}) \tag{3.16}$$

3.1.1.1 Intensité globale du signal dans le cas B_0 parallèle à B_1 et dans le cas B_0 perpendiculaire à B_1

L'intensité du signal se traduit par l'amplitude du fid au temps zéro dans le domaine temporel et par l'aire du spectre dans le domaine fréquentiel

$$I = \int_{-\Omega_0}^{\Omega_0} F(\omega)d\omega = \Omega_0\int_{-1}^{1} F(u)du \tag{3.17}$$

En remplaçant l'équation 3.12 dans l'équation 3.17, on obtient :

$$I = \int_{-1}^{1}\int_{0}^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})](\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2}))d\phi du \qquad (3.18)$$

Lorsque B_0 et B_1 sont perpendiculaire ($\alpha = \pi/2$), la solution de l'équation 3.18 est donnée par $I = (2\pi^2/\beta)[J_1(\beta)H_0(\beta) - J_0(\beta)H_1(\beta)]$ où H_0 et H_1 sont les fonctions de Struve. Si B_0 et B_1 sont parallèles ($\alpha = 0$), l'équation 3.18 est réduite à

$$I = 2\pi \int_{-1}^{1} \sqrt{1-u^2}\sin(\beta\sqrt{1-u^2})du \qquad (3.19)$$

Sa solution analytique est de la forme

$$I = 2\pi[(2\beta/3) - \pi H_2(\beta) + \pi H_1(\beta)/\beta] \qquad (3.20)$$

Comme on peut le voir dans les équations 3.18 et 3.19, l'intensité du signal dépend uniquement de β et de l'angle α entre le champ magnétique statique et le champ magnétique radio-fréquence. De façon à illustrer l'influence de ces deux paramètres sur l'intensité du signal, nous avons calculé les courbes de nutation (intensité du signal en fonction de l'angle de basculement β) dans les deux cas $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$. Les résultats sont montrés à la figure 3.3. On remarque qu'il existe une perte du signal (presque d'un facteur 3) lorsqu'on passe du cas parallèle au cas perpendiculaire. Le maximum sera atteint lorsque le champ magnétique rf est parallèle au champ magnétique statique.

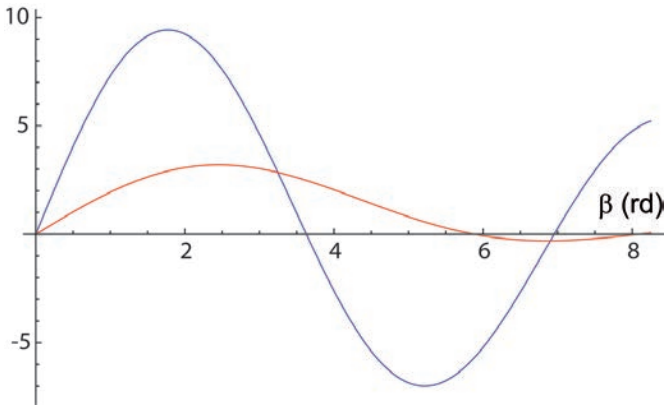

FIGURE 3.3 – Courbes théoriques de nutation en fonction de β, pour B_0 et B_1 parallèles (en bleu) et B_0 et B_1 perpendiculaires (en rouge). Dans le cas où B_0 et B_1 sont parallèles, et le premier maximum se produit à $\beta = 1,77rad$ (101,6°), et la premier zéro se produit à $\beta = 3,63rad$ (208°). Dans le cas où B_0 et B_1 sont perpendiculaires, le premier maximum se produit à $\beta = 2,45rad$ (140,5°) et le premièr zéro se produit à $\beta = 5,88rad$ (337,1°).

3.1.1.2 Distance entre les deux pics du Zeeman (*splitting*)

Le *splitting* est obtenu en cherchant les zéros de la dérivée de $F(\omega)$ par rapport à ω. Dans le cas général, ces racines sont obtenues à partir de l'équation suivante

$$\int_0^{2\pi} (\sin\alpha\cos\phi + \cos\alpha\frac{u}{\sqrt{1-u^2}})\{\beta(\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2}) \\ \cos[\beta(\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})] + \sin[\beta(\sin\alpha\cos\phi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})]\}d\phi = 0 \tag{3.21}$$

L'intégration de l'équation 3.21 conduit à l'équation analytique suivante

$$\frac{\pi}{\sqrt{1-u^2}}\{\beta(2u^2-1)\sin(2\alpha)\sin(\beta\sqrt{1-u^2}\cos\alpha)J_1(u\beta\sin\alpha) - \\ 2u[\beta\sqrt{1-u^2}\cos(2\alpha\cos(\beta\sqrt{1-u^2}\cos\alpha)) + \cos\alpha\sin(\beta\sqrt{1-u^2}\cos\alpha)]J_0(u\beta\sin\alpha)\} = 0 \tag{3.22}$$

Le cas parallèle est beaucoup plus facile à traiter, ainsi nous obtenons de l'équation 3.16 l'expression suivante

$$u[\beta\sqrt{1-u^2}\cos(\beta\sqrt{1-u^2}) + \sin(\beta\sqrt{1-u^2})] = 0 \tag{3.23}$$

D'après cette équation, un minimum se produit à $u = 0$, ce qui devrait être le centre du doublet Zeeman. Les deux autres racines sont symétriques par rapport à $u = 0$. Compte tenu de l'équation

3.21, le *splitting* ne dépend pas seulement de Ω_0 (amplitude de B_0) mais aussi de β (amplitude de B_1). En effet, l'équation 3.23 peut être écrite comme

$$\tan x = -x \text{ avec } x = \beta\sqrt{1-u^2} \tag{3.24}$$

La première racine de l'équation 3.24 est 2, ce qui implique qu'un doublet se produit lorsque β est plus petit que 2 rad. Pour les valeurs de β supérieur à 2 rad, la distance entre les deux pics est donnée par

$$\Delta\omega_{//} = 2\Omega_0\sqrt{1-4/\beta^2} \tag{3.25}$$

ou exprimé en fonction de la variable réduite

$$\Delta u_{//} = 2\sqrt{1-4/\beta^2} \tag{3.26}$$

Pour d'autres orientations de B_0 par rapport à B_1, il n'y a pas de solutions simples comparables à celle de équation 3.26 dans le cas parallèle. Aussi, pour trouver les racines correspondantes, il faut résoudre numériquement l'équation 3.22. Comme le montre la figure 3.4, nous avons calculé le *splitting* Zeeman dans le cas perpendiculaire $\Delta u_{\perp}$ et nous l'avons superposé à la courbe correspondante au cas parallèle (équation 3.26). On peut noter que dans le cas parallèle, la valeur du *splitting* qui peut fournir directement l'amplitude du champ magnétique statique n'est atteinte que pour de grandes valeurs de β ($\beta \to \infty$). À l'inverse, dans le cas perpendiculaire un *splitting* est toujours observé $\Delta u = 2$) et ceci à partir de $\beta = 0$ jusqu'à $\beta \approx 2$, au-delà de cette valeur on observe une forte diminution.

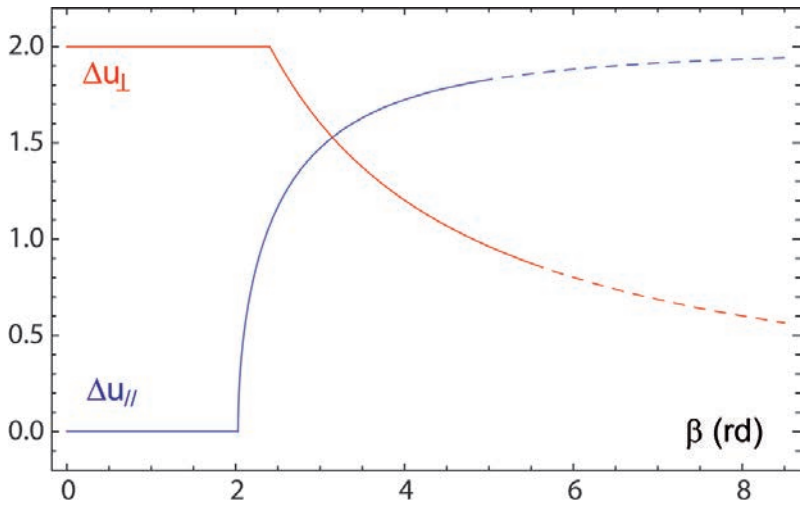

FIGURE 3.4 – Splitting Zeeman ($u = \omega/\Omega_0$) calculé théoriquement en fonction de β exprimé en radian. La courbe bleue correspond au cas parallèle. La courbe rouge correspond au cas perpendiculaire.

Enfin, on peut remarquer que d'autres racines des équations 3.22 ou 3.24 peuvent conduire à l'apparition de pics supplémentaires (au-delà des lignes continues de la figure 3.4).

3.1.2 Résultats expérimentaux

3.1.2.1 Aimant à bobines à air et à géométrie ellipsoïdale

Pour ce qui est de générer un (faible) champ magnétique statique, avec un dispositif adapté à notre instrumentation, une contrainte matérielle est de pouvoir placer la sonde A de manière à ce que le champ magnétique rf (bobine) soit perpendiculaire ou bien parallèle au champ statique (aimant). Quant au dimensionnement du système un compromis doit être réalisé : d'une part le dispositif doit être de taille suffisamment grande pour offrir une homogénéité de champ satisfaisante sur l'échantillon (tube de diamètre de 10 mm et de longueur utile 40 mm), d'autre part sa taille doit être suffisamment réduite pour limiter sa masse et les contraintes d'alimentation en courant. En conséquence, nous avons opté pour un système de quatre bobines circulaires à air qui offre effectivement un double accès [52, 53]. En outre, avec des bobines reliées en série et donc parcourues par le même courant, comme le montre l'illustration de la figure 3.5, il est possible d'obtenir une uniformité du champ magnétique à l'ordre huit - c'est le maximum avec un système de quatre bobines [52–54] - avec une structure de forme ellipsoïdale correspondant aux

« bobines de Braunbeck » [55]. À titre de comparaison, les bobines classiques d'Helmholtz sont moins performantes en termes conjugués d'uniformité de champ (ordre 4 seulement), d'efficacité de champ (B_0/I) et d'encombrement que la structure retenue.

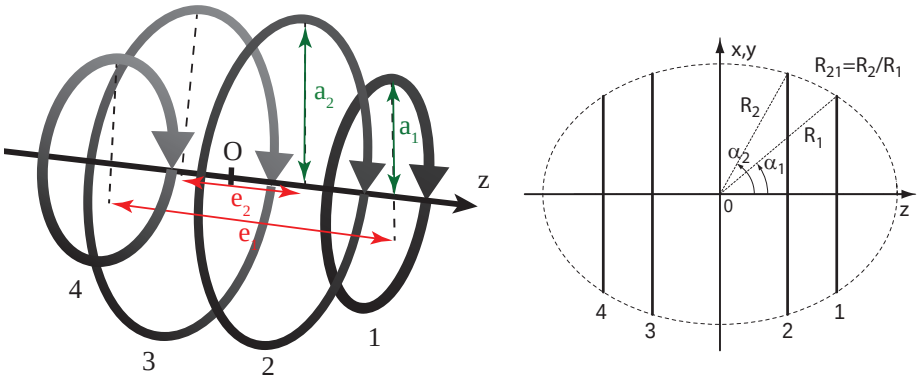

FIGURE 3.5 – Système de bobines à quatre spires et de géométrie elliptique. Vue 3D avec paramètres géométriques primaires, à gauche. Vue 2D partielle avec paramètres auxiliaires, à droite (voir le texte pour la définition des paramètres).

Sans reprendre entièrement le calcul de champ, il est possible de retrouver simplement les propriétés géométriques de la structure envisagée. Ainsi dans l'hypothèse de spires minces, le champ d'induction magnétique global créé sur l'axe Oz, peut s'exprimer en s'aidant de la formule de Biot-Savart [56] :

$$B_{0z}|_{z-axis} = \frac{\mu_0 I}{2}\left(\frac{a_1^2}{\sqrt{a_1^2+(z+e_1/2)^2}^3}+\frac{a_2^2}{\sqrt{a_2^2+(z+e_2/2)^2}^3}+\frac{a_2^2}{\sqrt{a_2^2+(z-e_2/2)^2}^3}+\frac{a_1^2}{\sqrt{a_1^2+(z-e_1/2)^2}^3}\right) \tag{3.27}$$

où μ_0 est la permittivité de l'air, a_1 et a_2 sont respectivement les rayons des spires extérieures et intérieures, et e_1 et e_2 sont respectivement les distances entre les spires extérieures et intérieures (figure 3.5).

Le calcul des dérivées d'ordre 2, 4 et 6 à l'origine O (les termes impairs étant nuls en raison de la symétrie) et leur annulation conduit au système suivant d'équations polynomiales qui fait apparaître des variables sans dimensions :

$$R_{21}^3(1-6X_1+5X_1^2)+(1-6X_2+5X_2^2)=0 \tag{3.28a}$$

$$R_{21}^{5}(1-15X_1+35X_1^2-21X_1^3)+(1-15X_2+35X_2^2-21X_2^3)=0 \tag{3.28b}$$

$$R_{21}^{7}(-5+140X_1-630X_1^2+924X_1^3-429X_1^4)+(-5+140X_2-630X_2^2+924X_2^3-429X_2^4)=0 \tag{3.28c}$$

où $X_i = \cos^2(\alpha_i)$ avec $\alpha_i = \arctan(2a_i, /e_i)$ et (i = 1, 2), $R_{21} = R_2/R_1$ est égal au rapport des distances (à l'origine O) R_2 et R_1 des spires intérieures et extérieures (c.-à-d. $R_i = \sqrt{a_i^2 + e_i^2/4}$, avec i = 1, 2) (figure 3.5). Dans le cas d'une structure sphérique ($R_{21} = 1$), il ne correspond à aucune solution au système complet. Néanmoins, il existe une solution intéressante (sans aucune ondulation) avec une uniformité de champ d'ordre six pour laquelle seules les dérivées d'ordre 2 et 4 sont nulles [55]. Dans le cas général d'une structure ellipsoïdale, il existe une seule solution avantageuse avec une uniformité de champ à l'ordre huit. Cette solution est de type sphéroïdal prolate (c.-à-d. une structure allongée suivant l'axe Oz) et l'arrangement correspond à $R_{21} = 0,91078$, $X_1 = 0,55067$ et $X_2 = 0,07175$ (cad. $\alpha_1 \approx 42.1^\circ$ et $\alpha_2 \approx 74.5^\circ$). Il ressort que le long de l'axe le champ s'écrit :

$$B_{0z}|_{z-axis} = \frac{\mu_0 I}{2a_2} 2,7061 - 1,705(z/a_2)^8 + 2,903(z/a_2)^{10} + ... \tag{3.29}$$

Il est à noter qu'avec ce type de systèmes de bobines symétriques le degré d'uniformité de champ s'avère être le même dans toutes les directions à partir de l'origine O [52]. D'un point de vue pratique, les dimensions réelles et moyennes retenues pour notre prototype sont : $a_1 = a_4 = 8,4$ cm, $a_2 = a_3 = 11,1$ cm, $e_1 = 18,8$ cm et $e_2 = 6,2$ cm. Pour parvenir à une efficacité acceptable avec une alimentation de courant standard (30 Volts - 2x10A), nous avons réalisé des bobines circulaires comptant 110 spires de fil de cuivre émaillé (section d'une bobine d'environ 6 cm^2) comme le montre la figure 3.6.

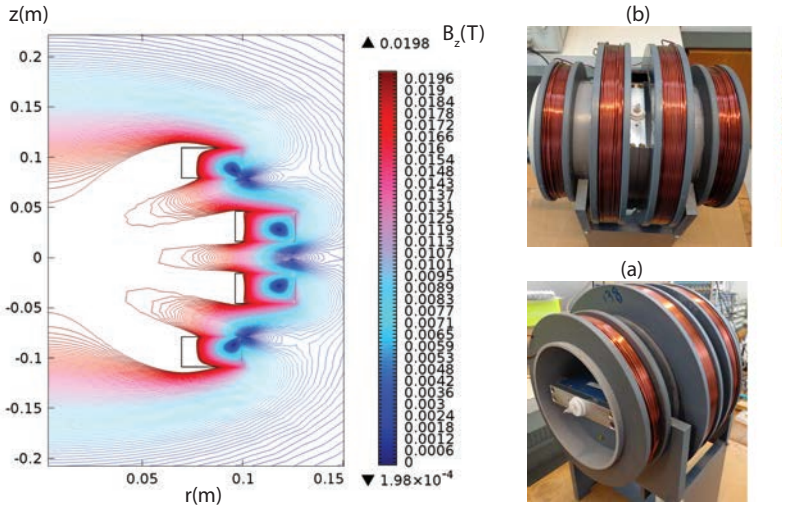

FIGURE 3.6 – Contours à 1% de la valeur champ magnétique statique B_z, à gauche. Photographies de l'aimant et la sonde RQN utilisée pour cette étude, à droite. (a) : B_0 et B_1 parallèles (cette photographie montre le positionnement de la sonde avant que celle-ci ne soit déplacée vers le centre de l'aimant). (b) : B_0 et B_1 perpendiculaires.

En conséquence l'efficacité peut être estimée à environ $B_0/I \approx 16,9$ Gauss/A. En toute rigueur dans le cas de bobines de section non négligeable (bobines non filaires), la démarche précédente peut effectivement servir de point de départ [53], cependant les performances du système peuvent être déterminées plus précisément par simulation. Ainsi à l'aide du logiciel Comsol, nous avons simulé le champ magnétique statique dans un plan de symétrie. Comme le montre la figure 3.6 (à gauche), la zone d'homogénéité à 1% est présente sur un volume suffisant qui englobe tout l'échantillon. L'homogénéité du champ magnétique dans la direction radiale (à partir de O) est presque la même que celle suivant l'axe principal. En complément de nos simulations, nous avons réalisé un calibrage de l'aimant à l'aide d'un gauss-mètre équipé d'une sonde axiale, l'efficacité mesurée au centre est d'environ $B_0/I \approx 16,7$ Gauss/A .

3.1.2.2 Spectres du HMT en présence d'un faible champ magnétique statique

Quelques résultats expérimentaux typiques sont présentés sur la figure 3.7.

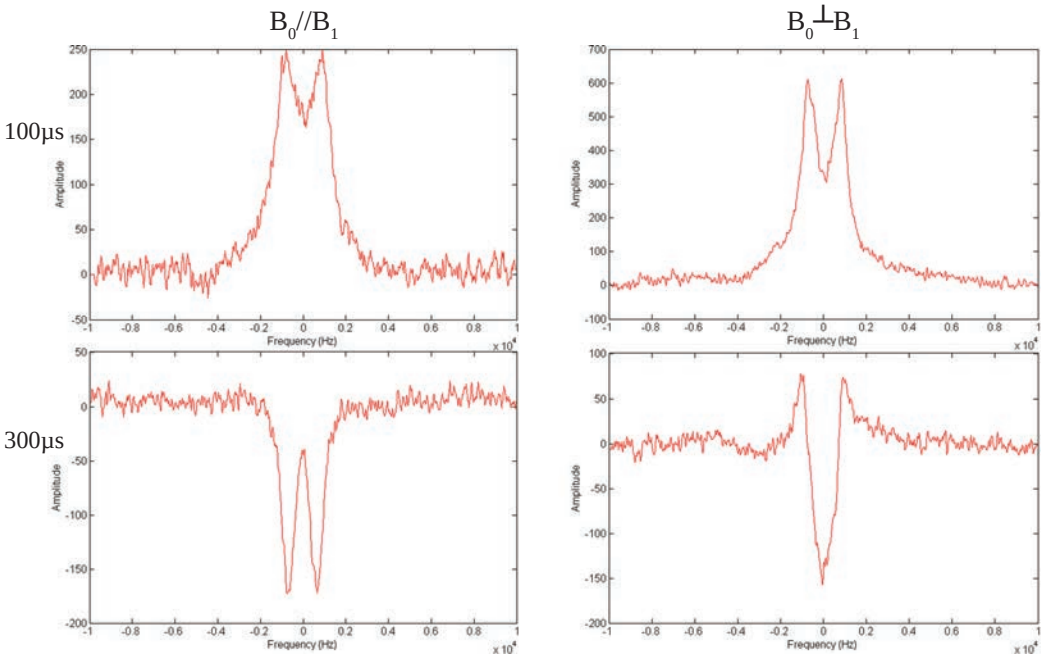

FIGURE 3.7 – Doublets Zeeman obtenus avec un échantillon de HMT à 3,3 MHz en présence d'un champ magnétique statique de 2,6 Gauss (1024 accumulations, séquence d'impulsion one-pulse, temps d'échantillonnage : 50μs, 2048 points, temps mort : 300μs. En haut : durée d'impulsion correspondant au premier maximum de la courbe de nutation sans champ magnétique statique (pseudo-impulsion à 90°). En bas : durée d'impulsion correspondant à une pseudo-impulsion à 180°.

Comme prévu (et espéré), on observe des doublets Zeeman. On peut cependant remarquer qu'en fonction de la durée d'impulsion rf et de l'orientation relative des deux champs magnétiques, ces doublets sont plus ou moins prononcés. De plus, lorsque l'impulsion rf devient suffisamment longue, les pics deviennent négatifs et la forme du spectre change.

3.1.2.3 Courbes de nutation du HMT en présence d'un faible champ magnétique statique

Les courbes de nutation (intensité du signal en fonction de la durée de l'impulsion d'excitation) constituent le premier test de la théorie développée ci-dessus. Les résultats expérimentaux de la figure 3.8 ont été obtenus avec un champ magnétique statique de 4 G dans le cas où les deux champs magnétiques sont parallèles. On a fait varier l'angle β directement proportionnel à la durée de l'impulsion, de 0,25 rad à 9 rad. On remarque une excellente concordance entre les points expérimentaux et la courbe théorique (équation 3.19).

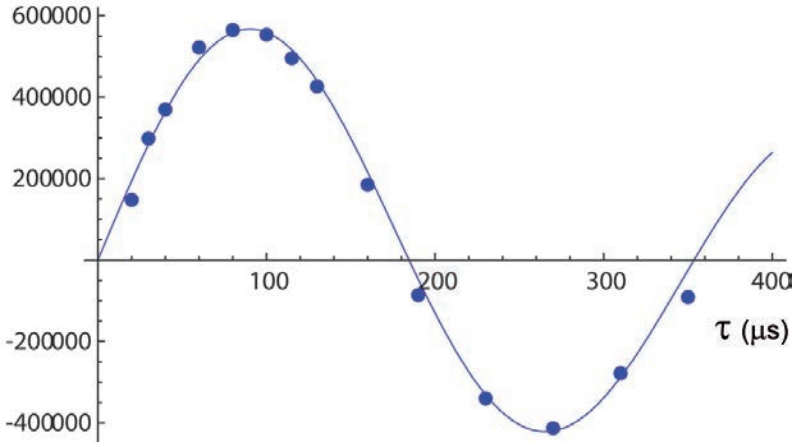

FIGURE 3.8 – Courbe de nutation du HMT obtenue à 3,3MHz en présence d'un champ magnétique statique de 4 Gauss qui est parallèle au champ rf. L'échelle horizontale correspond à la durée de l'impulsion en μs. La courbe continue est calculée à partir de l'équation 3.16 avec 19667 $rad.s^{-1}$ (voir aussi la figure 3.3)

Dans le cas perpendiculaire, il est impossible d'obtenir une superposition des points expérimentaux de la figure 3.9 (points rouges, à droite) avec la courbe théorique de la figure 3.3 (en rouge). Cependant, comme les échelles verticales des figures 3.8 et 3.9 sont identiques, on constate que les différences d'intensité entre le cas perpendiculaire et le cas parallèle, prédites théoriquement (voir la figure 3.3), semblent être approximativement vérifiées.

Pour expliquer cette différence entre les cas parallèle et perpendiculaire, on peut remarquer que, dans le cas perpendiculaire, les pics sont plus larges et semblent être affectés de déformations (distorsions) indésirables. Nous avons alors pris conscience que ces artéfacts pourraient être dus au temps mort ajouté entre la fin de l'impulsion rf et le début de l'acquisition de données (à l'époque où cette étude a été menée, nous n'avions pas encore mis en service le « Q-switch » décrit au chapitre 2). En effet, ce temps mort entraîne une perte d'information qui dépend fortement de l'amortissement du fid. Cet amortissement est évidemment lié à la largeur de raie effective dans le domaine spectral mesurée sur le doublet Zeeman, celle-ci étant fortement dépendant de la durée d'impulsion (figure 3.4). Par conséquent, dans ce cas, la perte de l'information varie le long de la courbe de nutation. D'autre part, nous avons négligé jusqu'ici le champ magnétique local. Ce dernier comprend le champ magnétique terrestre de l'ordre de 0,5 Gauss et qui est modifié par l'environnement magnétique local.

En raison des conditions d'acquisition (temps mort = $200\mu s$) et du post traitement (« left shift » de deux points), les six premiers points du fid sont perdus. Compte tenu du rôle important de ces premiers points dans la définition de l'intensité du signal global (qui se traduit dans le domaine temporel par l'amplitude du fid au temps zéro ou par l'aire du spectre dans le domaine fréquentiel), il semble important d'en récupérer, au moins, une partie. Pour cela, nous allons utiliser une technique de post-traitement communément utilisée en RMN et qui permet de prédire les points avant (« forward ») ou arrière (« backward ») des points du fid. Cette prédiction est dite linéaire, car la valeur prédite est une fonction linéaire des données qui la précédent ou qui la suivent. Dans notre cas, il est s'agit de « Backward Linear Prediction » qui est donnée par l'équation [57] :

$$a_k = \sum_{m=1}^{M} b_m a_{k+m} + e_k \tag{3.30}$$

où M est l'ordre de l'équation linéaire. b_m sont les coefficients que l'on doit évaluer et e_k représente le bruit.

Cette méthode n'est pas infaillible et peut conduire à des résultats erronés qui se traduisent (par exemple) par un spectre trois fois plus large que la normale. Aussi, dans notre cas, seul trois des six points perdus ont pu être restaurés. Le résultat de la prédiction (après transformée de Fourier) est donné par le spectre de la figure 3.9, à gauche. Comme on peut le remarquer, l'intensité globale du spectre corrigé est trois fois supérieure à celle du spectre brut, ce qui représente une amélioration considérable. L'autre caractéristique frappante est le changement de la forme du spectre (et l'élimination de ce qui, à l'évidence, correspondait à des distorsions), avec notamment une légère diminution de l'éclatement Zeeman. C'est ce qui explique les écarts entre les points bruts et les points corrigés par prédiction de la figure 3.9, à droite. Finalement, grâce à l'application de ces techniques de prédiction linéaire, on parvient à retrouver, pour ce qui est des courbes de nutation, un accord acceptable entre théorie et expérience.

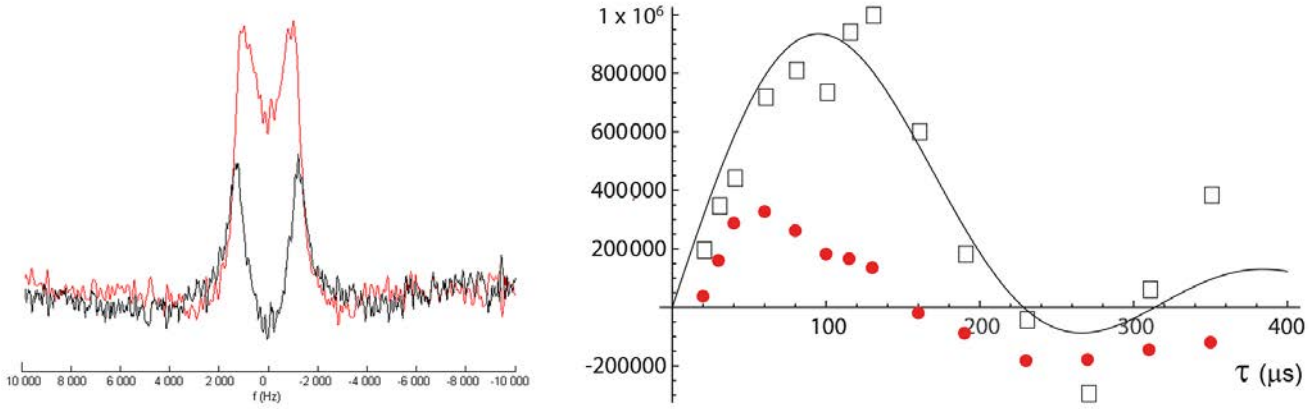

FIGURE 3.9 – À gauche : spectres du HMT obtenus à 3,3MHz dans le cas perpendiculaire pour un champ magnétique statique estimé à 4 G et pour une longueur d'impulsion de $100\mu s$ qui correspond au premier maximum de la courbe de nutation (sans champ magnétique). Doublet en noir : transformée de Fourier du fid brut. Doublet en rouge : transformée de Fourier du fid après mise en œuvre des techniques de prédiction linaire LP (voir texte). À droite : courbe de nutation expérimental dans le cas perpendiculaire. Points rouges : données brutes, carrés : données corrigées par LP. La courbe continue a été recalculée à partir de l'équation 3.18.

3.1.2.4 Eclatements Zeeman et simulations

L'autre grandeur facilement mesurable est l'écartement (« *splitting* ») du doublet Zeeman (quand il existe). En fait, comme suggéré plus haut, cet écartement ne fournit pas directement la valeur du champ B_0 (sauf dans certaines conditions expérimentales, voir plus bas). Ce *splitting* constitue donc un test intéressant des simulations issues des développements théoriques exposés plus haut. En fait, nous avons procédé à des simulations de la totalité du spectre qui prennent en compte les conditions d'acquisition du signal (ou de sa reconstruction partielle). Ces simulations ont été réalisées en reconstruisant le signal dans le domaine des temps (fid) puis en revenant au domaine des fréquences (spectre) par transformée de Fourier. Une analyse de forme de raie fait nécessairement appel aux équations 3.12 qui prennent en compte l'effet de l'impulsion rf et la moyenne de poudre. Chaque fréquence $\nu - \nu_0$ (ν_0 étant la fréquence de résonance) est associée à une valeur donnée de l'angle θ selon la relation

$$\cos\theta = \frac{2\pi(\nu - \nu_0)}{\Omega_0} \tag{3.31}$$

Le spectre s'étalant dans la plage de fréquence $[-\frac{\Omega_0}{2\pi}, \frac{\Omega_0}{2\pi}]$, celle-ci est divisé en N intervalles (en pratique, $N = 1024$) de telle sorte que la fréquence du k^{ime} point $(\frac{-N}{2} \leqslant k \leqslant \frac{N}{2})$ soit donnée par

$$\cos\theta = \frac{2\pi k\Omega_0}{N/2} \tag{3.32}$$

Les données dans le domaine des temps sont alors synthétisées selon l'expression ci-dessous :

$$S(t) = \sum_{-k=N/2}^{k=N/2} F[2\pi(\nu_k - \nu_c)]exp[2i\pi(\nu_k - \nu_c)t]exp(-t/T_2) \tag{3.33}$$

La constante de temps T_2 correspond à un temps de relaxation transversale effectif qui caractérise l'amortissement du fid. Bien que l'expression ci-dessus constitue un fid idéal, elle peut être modifiée sans difficulté de manière à simuler les conditions réelles d'acquisition du signal, par exemple en éliminant les premiers points du fid et en appliquant éventuellement une procédure de prédiction linéaire.

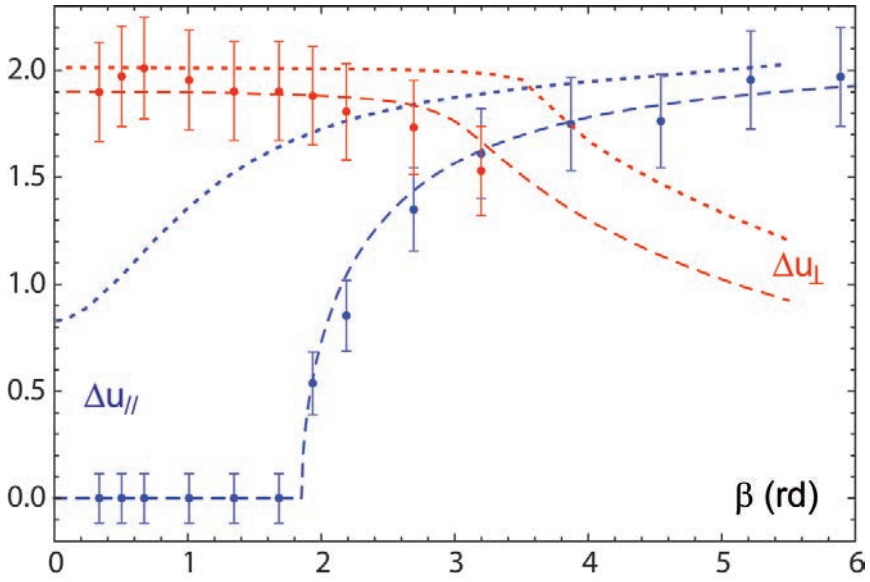

FIGURE 3.10 – *Splitting*(s) Zeeman représentés par la variable réduite $u = \omega/\Omega_0$ (avec $\Omega_0 = 199 rad.s^{-1}$ qui correspond à un champ $B_0 = 4,04G$). Les points avec les barres d'erreur correspondent aux résultats mesurés à partir des spectres corrigés. Les courbes en tirets sont les résultats simulés en tenant compte du temps mort. Courbe pointillée : résultats simulés en prenant en compte les données corrigées. Courbes rouges : cas perpendiculaire. Courbes bleues : cas parallèle.

Comme les corrections par prédiction linéaire des fids conduisent à la restauration de seulement

trois points au début du fid, il n'est pas surprenant que les courbes simulées de la figure 3.10 diffèrent des courbes théoriques de la figure 3.4 (qui correspondent à des fids idéaux). L'accord entre les points expérimentaux et les courbes simulées semble tout à fait satisfaisant. On peut voir que pour le cas perpendiculaire, les deux courbes simulées présentent la même tendance que la courbe idéale de la figure 3.4. En revanche, dans le cas parallèle, les courbes simulées diffèrent de manière significative de la courbe idéale de la figure 3.4. En particulier lorsque le *splitting* qui n'est pas censé apparaitre pour de faibles valeurs de β devient visible. La conséquence du temps mort souligne l'importance des premiers points dans la détermination de la forme des spectres. Ceci est illustré par la comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés à la figure 3.11. Globalement, l'accord entre l'expérience et la simulation est acceptable mais reste meilleur dans le cas parallèle. Dans ce dernier cas, les données brutes conduisent à un faux *splitting* (figure 3.11, en haut, à gauche) ou à une résolution spectrale accrue qui fait que le *splitting* est légèrement supérieur à la normal (figure 3.11, en haut, à droite). Les *splitting*s mesurés directement à partir des données brutes sont aussi légèrement erronés dans le cas perpendiculaire. L'autre avantage de la prédiction linéaire est l'amélioration du rapport signal/bruit. Comme nous l'avons déjà signalé, la prédiction linéaire n'est pas "la technique magique" qui fournit systématiquement un résultat fiable. Aussi, c'est à la suite de cette étude que nous avons commencé à réfléchir à la mise en œuvre du circuit de Q-switch (chapitre précédent). La figure 3.12 permet d'apprécier les améliorations apportées par ce dispositif expérimental (qui ne fait donc appel à aucun calcul ni à aucun modèle) et qui, dans ce cas, conduit à un résultat très proche de celui obtenu par prédiction linéaire.

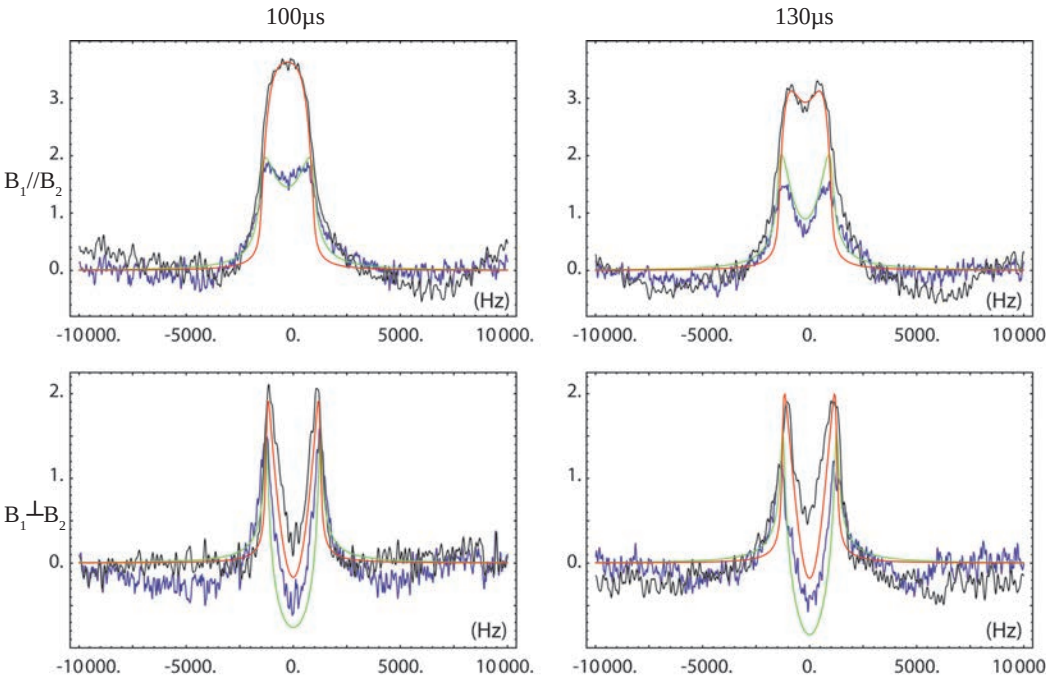

FIGURE 3.11 – Comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés (avec les mêmes paramètres que ceux indiqués dans la légende de la figure 3.10). Les spectres bruts sont en bleu et les spectres simulés correspondants sont en vert. Les spectres corrigés par prédiction linéaire sont en noir et les spectres simulés correspondants sont en rouge.

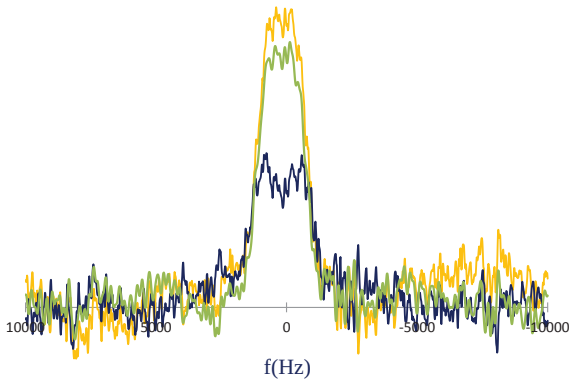

FIGURE 3.12 – Comparaison entre un spectre brut (en bleu, sonde standard nécessitant un temps mort de 300 μs), un spectre issu d'un traitement par prédiction linéaire (en vert, prédiction de 3 points qui précèdent le fid correspondant au spectre brut), un spectre obtenu avec activation du dispositif de Q-switch (en jaune, avec un temps mort de 150 μs). On pourra noter que le spectre brut fait apparaître un « faux » doublet.

3.1.2.5 Influence de l'orientation de B_0 par rapport à B_1 sur l'intensité du signal. Incidence du champ magnétique terrestre.

Les développements théoriques précédents ainsi que les vérifications expérimentales indiquent clairement que l'application d'un champ magnétique statique relativement faible, durant une simple expérience de RQN de l'azote-14 dans le cas où le tenseur de gradient de champ électrique

est de symétrie axiale, avait une influence considérable non seulement sur la forme de raie (avec, pour le moins un certain élargissement du signal, et, éventuellement, l'apparition d'un doublet Zeeman) mais également sur l'intensité du signal. On peut dès lors s'interroger sur l'incidence du champ magnétique terrestre qui, sauf mise en œuvre d'un dispositif expérimental extrêmement complexe et coûteux, ne peut sérieusement être annulé. Ce champ magnétique étant très faible, il ne faut pas s'attendre à des effets spectaculaires. Néanmoins, nous verrons que l'intensité du signal aussi bien que la largeur de raie du HMT en dépendent effectivement.

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés à l'intensité du signal seulement dans les deux cas de champs B_0 et B_1 parallèles ou perpendiculaires. Dans le but d'observer l'influence d'une orientation quelconque, une sonde orientable a été construite par Monsieur Pierre-Louis Marande (technicien en mécanique au laboratoire). Le but ultime sera de faire varier l'orientation de la bobine rf par rapport au champ magnétique terrestre. Auparavant, nous avons voulu vérifier la formule 3.18 qui met en évidence l'influence de l'angle α entre B_0 et B_1. Pour ce faire, nous avons utilisé un champ magnétique statique de 6 G parfaitement défini et suffisamment intense, non seulement par rapport au champ terrestre, mais permettant également de s'affranchir d'effets éventuels de la largeur de raie naturelle (voir plus bas à propos du champ terrestre).

Comme le montre la photographie de la figure 3.13 à droite, il est possible d'orienter le champ B_1 par rapport à B_0 suivant les deux angles polaires Θ et φ, ce qui revient à faire varier l'angle α de la formule 3.18.

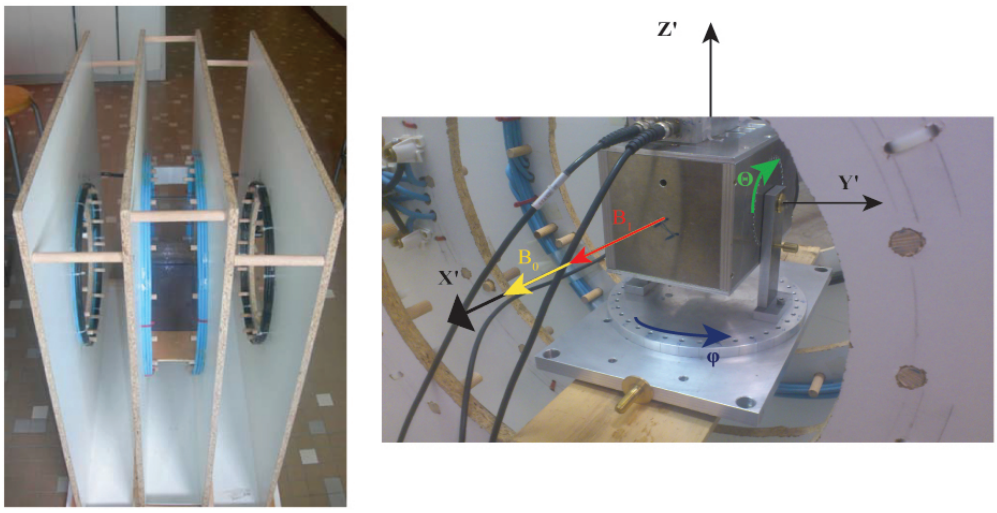

FIGURE 3.13 – Photographie du banc de mesure. À gauche : aimant à bobines à air avec une structure sphérique. À droite : la sonde orientable à l'intérieur de l'électroaimant avec une représentation des angles polaires (Θ et φ) qui définissent l'orientation du champ magnétique rf B_1 dans le repère fixe (X′,Y′,Z′).

Pour générer le champ magnétique statique B_0, nous avons utilisé un aimant à quatre bobines circulaires à air (bobines de Braunbeck) dont la structure est sphérique ($a_1 = a_4 = 21,8$ cm, $a_2 = a_3 = 30$ cm, $e_1 = 43,2$ cm et $e_2 = 12,9$ cm). Ce dernier a été construit dans le cadre des travaux de thèse de Jean-Paul Andretzko [58] au laboratoire d'Electronique de la Faculté des Sciences de Nancy et présente une efficacité d'environ $B_0/I \approx 0,36$ Gauss/A.

Nous avons donc mesuré l'intensité du signal du HMT en présence d'un champ magnétique statique B_0 de 6 Gauss, avec $\beta = 0,9$ rad (durée d'impulsion = $100\mu s$) et en faisant varier dans un premier temps l'angle Θ puis l'angle φ. Quelques spectres sont montrés à la figure 3.14.

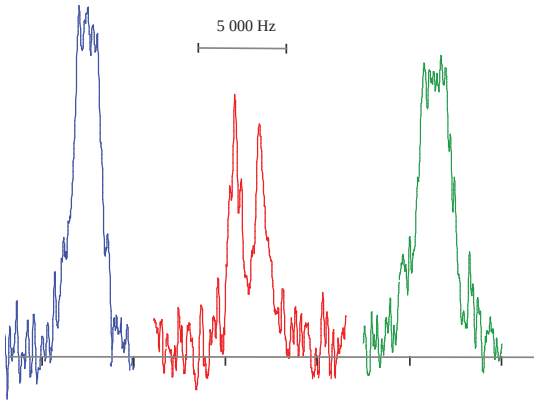

FIGURE 3.14 – Spectres de HMT en présence d'un champ magnétique statique de 6 Gauss pour différentes orientations de la bobine rf par rapport à la direction du champ magnétique statique. Spectre bleu : 0°, rouge : 90°, vert : 180°.

Comme le montre la figure 3.15, en plus de la similitude entre les résultats obtenus en variant

l'angle Θ (points verts) ou l'angle φ (losanges rouges), on retrouve la perte de sensibilité d'un facteur 3 qui a été mise en évidence auparavant. Les écarts entre la courbe théorique et les points expérimentaux sont parfaitement acceptables compte tenu des conditions expérimentales (influence même mineure du champ terrestre, inhomogénéité du champ appliqué, rotation de l'échantillon ...).

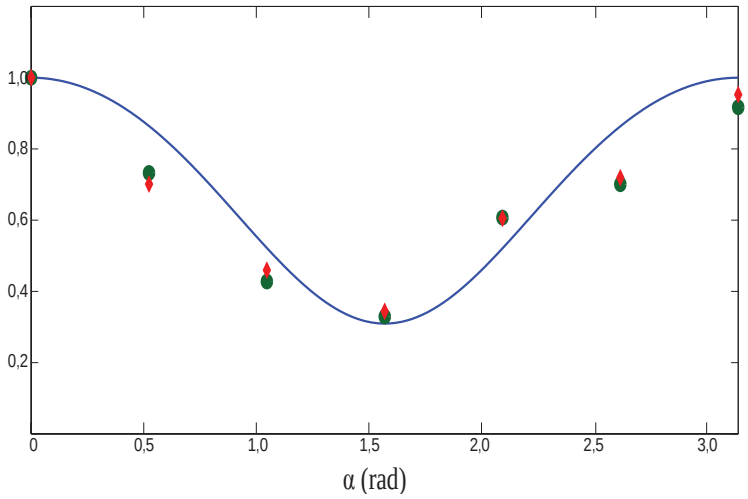

FIGURE 3.15 – Variation normalisée de l'intensité du signal RQN du HMT en fonction de l'angle α entre le champ magnétique statique de $B_0 = 6$ Gauss et le champ magnétique rf. En bleu : courbe théorique. Les points verts sont obtenus en faisant varier l'angle Θ. Les losanges rouges sont obtenus en faisant varier l'angle φ.

Le bien-fondé de la théorie développée ci-dessus étant vérifié, nous pouvons passer aux effets du champ magnétique terrestre qui, compte tenu de diverses perturbations, sera plutôt qualifié de « champ magnétique statique local ». Tout d'abord, nous avons, à l'aide d'un gaussmètre, déterminé l'amplitude et la direction de ce champ local. Ensuite, nous avons positionné la sonde orientable de telle manière que l'angle α puisse varier entre 0 et π. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 3.16, où on peut remarquer que la variation de l'intensité du signal n'est pas aussi grande que celle observée avec un champ de 6 Gauss. Quelques spectres sont montrés à la figure 3.17. Pour expliquer cette différence, nous pouvons tenter de prendre en compte la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_{1/2}$ en l'absence de tout champ magnétique statique (largeur de raie naturelle). On peut considérer que le champ magnétique statique n'a pas d'effet sur le signal RQN, tant que le décalage en fréquence $\omega = \gamma B_0 \cos\Theta = \Omega_0 \cos\Theta$ est plus petit que $\Delta\omega_{1/2}$. À cet effet, on définira

r de la façon suivante

$$r = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Omega_0} = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\gamma B_0} \tag{3.34}$$

En effet, lorsque γB_0 est grand par rapport à la largeur à mi-hauteur, r devient négligeable et donc l'équation 3.18 reste valable. En revanche, lorsque $r > 1$ le champ magnétique statique ne devrait avoir aucun effet visible sur le spectre RQN. Ainsi, dans le cas où $r < 1$ et que $-r < u < r$, l'intensité du signal en fonction de α est donnée par :

$$\begin{aligned} I(\alpha, r) = &\int_r^1 \int_0^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\varphi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})](\sin\alpha\cos\varphi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2}))d\varphi du + \\ &\int_{-1}^r \int_0^{2\pi} \sin[\beta(\sin\alpha\cos\varphi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2})](\sin\alpha\cos\varphi u - \cos\alpha\sqrt{1-u^2}))d\varphi du \end{aligned} \tag{3.35}$$

La courbe théorique suivant l'équation 3.35 a été ajustée en utilisant la valeur mesurée du champ magnétique local B_0 =0,42 Gauss (courbe en bleu de la figure 3.16), ce qui nous a permis d'extraire la valeur de $\Delta\omega_{1/2} = 1760 \pm 120$ rad/s (280 ± 20 Hz).

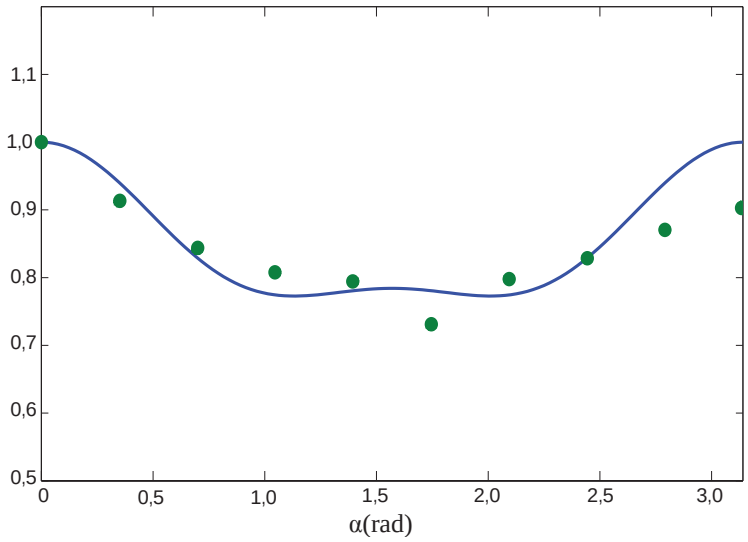

FIGURE 3.16 – Variation normalisée de l'intensité du signal RQN du HMT en fonction de l'angle α entre le champ magnétique statique local et le champ magnétique rf. En bleu : courbe théorique ajustée avec $B_0 = 0,42$ Gauss, en vert : les points expérimentaux.

Plutôt qu'une troncature de l'intégrale (comme dans l'équation 3.35), il est aussi possible de retrouver l'élargissement naturel des raies en superposant ces dernières aux spectres expérimentaux

comme le montre la figure 3.17.

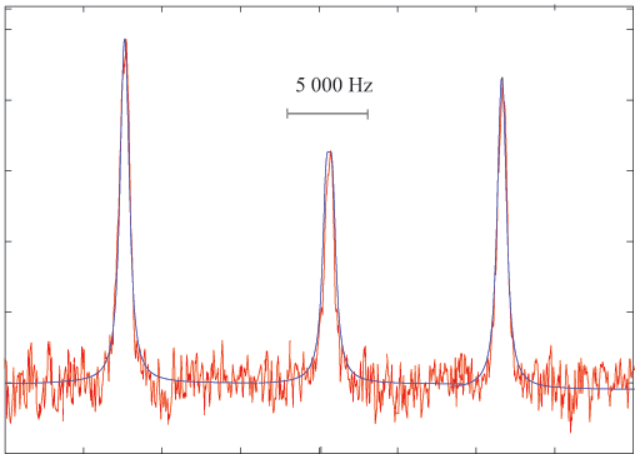

FIGURE 3.17 – Spectres de HMT en présence d'un champ magnétique statique local de 0,42 Gauss pour différentes orientations de la bobine rf par rapport à la direction du champ magnétique statique. De gauche à droite : 0°, 90°, 180°.

En fait, il apparaît que la valeur trouvée pour la largeur de raie à mi-hauteur est tout à fait comparable au résultat précédent. Il se trouve que la largeur de la raie RQN du HMT est de l'ordre de 600 Hz. Il est bien évident que, vu sa faible valeur, le champ magnétique terrestre ne peut induire un doublet Zeeman. En revanche, les résultats ci-dessus montrent qu'il provoque *un élargissement du même ordre de grandeur que la largeur de raie naturelle*. D'un point de vue physicochimique, ce résultat est important et justifie sans doute l'étude expérimentale et théorique que nous avons menée. Jusqu'ici, il était en effet difficile d'expliquer la différence entre le temps de relaxation transversale mesuré par les méthodes impulsionnelles (T_2) [59–61] et le temps de relaxation transversale déduit de la largeur de raie (T_2^*).

Ce point est maintenant éclairci mais il faut remarquer que cela ne s'applique qu'aux tenseurs de gradient de champ de symétrie axiale. En effet, dans le cas général (tenseur sans symétrie ; ce qui fait l'objet du paragraphe suivant), le champ terrestre, du fait de sa faible valeur, ne peut apporter aucun effet palpable.

3.2 Cas général : tenseur de gradient de champ électrique sans symétrie. Détermination du paramètre d'asymétrie à partir d'une seule transition

La situation est ici radicalement différente du cas précédent. En effet, la dégénérescence du niveau d'énergie correspondant à $m = \pm 1$ est levée et, au lieu d'une seule transition, on a affaire à trois transitions (voir chapitre 1). L'Hamiltonien quadrupolaire étant plus compliqué, il est évident que l'adjonction d'un terme Zeeman ne pourra être traitée de la même manière. En contrepartie de cette complexité, il faut s'attendre à ce que les effets dus à l'application d'un champ magnétique faible apportent davantage d'information.

Afin de caractériser un composé inconnu, on doit connaître ses deux paramètres V_{zz} et η qui décrivent l'environnement électrique dans lequel se trouve le noyau quadrupolaire (cf. chapitre 1 §2.2). Or, comme on a pu le voir, les fréquences de transition dépendent directement de ces deux paramètres. Aussi, il est indispensable de déterminer expérimentalement, au moins, deux de ces fréquences. Avec une gamme de fréquence qui s'étend de quelques centaines de kHz à 6 MHz, la recherche de résonance peut être très longue et fastidieuse, lorsqu'on ne dispose pas d'un appareil large bande [62]. Pour des raisons de sensibilité, la résonance à la fréquence la plus élevée (ω_+) est la moins difficile à retrouver. Aussi, nous allons décrire une méthode qui va permettre de retrouver les paramètres V_{zz} et η en analysant le spectre de la transition ω_+ obtenu en présence d'un faible champ magnétique statique. Nous allons démontrer dans le paragraphe qui suit que la forme du spectre obtenu en présence d'un faible champ magnétique statique ne dépend pas uniquement du champ magnétique rf et de l'amplitude du champ magnétique statique mais également du paramètre d'asymétrie η.

3.2.1 Calcul du déplacement en fréquence

Nous nous intéressons à la transition ω_+ qui se produit entre les deux états $|0\rangle$ et $(1/\sqrt{2})(|1\rangle + |-1\rangle)$ où $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|-1\rangle$ représentent les vecteurs propres de l'opérateur $\hat{I}_z$ respectivement associés aux valeurs propres 0, 1 et -1. Si l'on suppose que le champ magnétique statique B_0 est appliqué le long de l'axe Z du repère de laboratoire, l'Hamiltonien Zeeman $\hat{H}_z$ vu précédemment (équation 3.2) reste valable. On considère, de nouveau, que γB_0 est suffisamment faible pour que l'énergie des différents niveaux puisse être corrigée par un calcul de perturbation [18]. Partant de ces hypothèses, nous allons construire la matrice associée à $\hat{H}_z$ sur la base des vecteurs propres de $\hat{H}_Q$. Nous obtenons

$$[H_z] = -\gamma B_0 \begin{pmatrix} 0 & iu_y & u_x \\ -iu_y & 0 & u_z \\ u_x & u_z & 0 \end{pmatrix} \tag{3.36}$$

Compte tenu de l'équation 3.36, et contrairement au cas $\eta = 0$, il apparaît que les corrections de premier ordre (éléments diagonaux) sont nulles. Par conséquent, nous devons nous tourner vers les corrections de deuxième ordre [63]. Pour chaque niveau d'énergie r, cette correction peut être exprimée sous la forme

$$\Delta E_r = -\sum_{k \neq r} \frac{|(H_z)_{rk}|^2}{\omega_{rk}^{(0)}} \tag{3.37}$$

où $\omega_{rk}^{(0)}$ correspond à la fréquence de la transition $r \to k$, en l'absence de tout champ magnétique. À l'aide de l'équation 3.37, il est très simple de corriger la fréquence de la transition ω_+ par

$$\omega_+^{(B_0)} = \omega_Q(1 + \eta/3) + \frac{\Omega_0^2}{\omega_Q}\left(\frac{2u_x^2}{1+\eta/3} + \frac{u_y^2}{1-\eta/3} + \frac{u_z^2}{2\eta/3}\right) \tag{3.38}$$

avec $\Omega_0 = \gamma B_0$. À l'exception d'un facteur 4/3 présent dans l'expression de ω_Q, l'équation 3.38 est en parfait accord avec les calculs antérieurs [64]. On pourra remarquer que la correction est ici

Ω_0^2/ω_Q en nécessitant un champ plus important (de l'ordre de la centaine de Gauss) que lorsque le tenseur de gradient de champ est de symétrie axiale. Dans ce cas, la correction était simplement en Ω_0, requérant un champ, au plus, de quelques Gauss.

D'autre part, deux points importants sont à noter : i) la correction est toujours positive, donc le spectre devrait s'étendre d'un côté du pic mesuré en l'absence de B_0 ; ii) chaque terme implique le carré d'une fonction cosinus (par exemple, u_z^2 est égale à $\cos^2\theta$ où θ est l'angle entre Z et z) ; On s'attend donc à un spectre qualitatif qui ressemblerait à un modèle d'anisotropie de déplacement chimique RMN qui implique également un $\cos^2\theta$. En effet, toutes les variables de l'équation 3.38 peuvent être exprimées en fonction des angles polaires $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ qui précisent l'orientation de B_0 dans le système d'axes principaux. Dans ce cas, l'ensemble de ces angles doivent être considérés pour la transformation du repère (X,Y,Z) vers (x,y,z). Cette dernière est obtenue, d'abord, par une rotation propre autour de X qui amène Z à z, suivie d'une rotation propre autour de z qui amène X à x. Les plages de variation de ces deux angles de rotation sont identiques à celles de θ et φ. Ainsi, nous pouvons écrire

$$u_x = \cos(Z,x) = \sin\theta\cos\varphi \tag{3.39a}$$

$$u_y = \cos(Z,y) = \sin\theta\sin\varphi \tag{3.39b}$$

$$u_z = \cos(Z,z) = \cos\theta \tag{3.39c}$$

En considérant seulement le décalage par rapport à la fréquence de résonance $\omega_Q(1+\eta/3)$ et après avoir remplacé les expressions de u_x, u_y et u_z dans l'équation 3.38, on aboutit à

$$\omega(\theta,\varphi) = \frac{\Omega_0^2}{\omega_Q}\left(\frac{2\sin^2\theta\cos^2\varphi}{1+\eta/3} + \frac{\sin^2\theta\sin^2\varphi}{1-\eta/3} + \frac{\cos^2\theta}{2\eta/3}\right) \tag{3.40}$$

En annulant la dérivée de l'équation 3.40 par rapport à θ et φ, on obtient la valeur maximum de $\omega(\theta, \varphi)$ pour $\theta = 0$ quelque soit la valeur φ

$$\omega_{max} = \frac{\Omega_0^2}{\omega_Q} \frac{3}{2\eta} \tag{3.41}$$

avec $|\eta| < 1$

De même, il existe une valeur minimale pour $\theta = \phi = \pi/2$

$$\omega_{min} = \frac{\Omega_0^2}{\omega_Q} \frac{1}{1 - \eta/3} \tag{3.42}$$

Dans le but de retrouver l'expression de η, on définit r par

$$r = \frac{\omega_{max}}{\omega_{min}} \tag{3.43}$$

et, à partir des équations 3.41 et 3.42, on peut écrire :

$$\eta = \frac{3}{2r + 1} \tag{3.44}$$

Le paramètre d'asymétrie η peut donc être déterminé avec précision à condition qu'il y ait un écart suffisant entre ω_{max} et ω_{min}. Cette propriété est représenté à la figure 3.18 où on peut voir que la transition la plus haute ω_+ présente la plus grande variation en fonction de η. Deux autres caractéristiques, visibles sur la figure 3.18, méritent quelques commentaires : i) lorsque $\eta \to 0$, les calculs de perturbation de second ordre ne sont plus valables (dans le cas où η est strictement nul, un calcul de perturbation au premier ordre peut être appliqué) et un calcul exact est nécessaire [65], ii) quand $\eta \to 1$, des valeurs plus grande du champ magnétique statique sont nécessaires pour parvenir à une différence entre ω_{max} et ω_{min}.

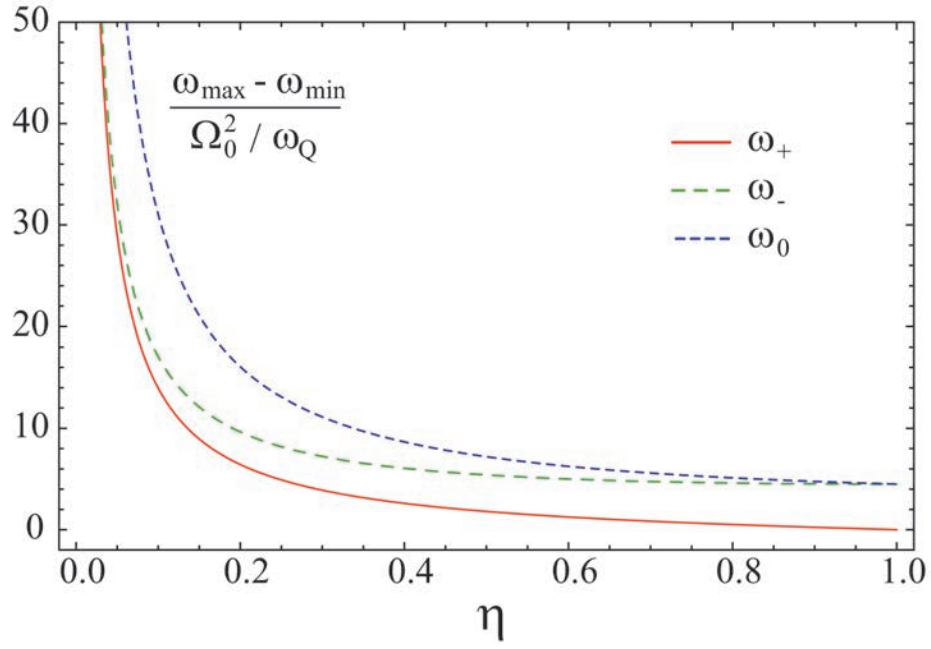

FIGURE 3.18 – Sensibilité des trois transitions de l'azote-14 en fonction du paramètre d'asymétrie η, en présence d'un faible champ magnétique statique. Cette fonction est représentée par la fréquence relative d'étalement de chaque ligne (voir le texte pour la signification des différents symboles).

3.2.2 Formes de raie

Pour calculer l'amplitude du signal, on doit prendre en compte non seulement l'amplitude du champ rf, mais aussi l'orientation relative des deux champs magnétiques.

3.2.2.1 Cas où les deux champs magnétiques sont parallèles

Lorsque la direction de B_1 et celle de B_0 coïncident, l'amplitude du signal d'un micro-cristallite ne dépend que des angles polaires (θ, φ) qui ont été définis plus haut [18]. Rappelons que, conformément à cette définition, l'axe X du repère fixe, nécessairement perpendiculaire à Z, et également perpendiculaire à l'axe z (un des axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique).

$$P(\theta, \varphi) = \sin(\beta \sin\theta \cos\varphi) \sin\theta \cos\varphi \sin\theta \tag{3.45}$$

avec $\beta = \gamma B_1 \tau$, τ étant la durée de l'impulsion (voir plus haut).

En raison de la complexité des expressions impliquées dans les calculs du signal dans le domaine fréquentiel, nous nous sommes tournés vers une méthode numérique. À cette fin, le domaine

fréquentiel $[0, \omega_{max}]$ a été fractionné en n intervalles identiques (dans notre cas $n = 256$), et on fait varier θ (de 0 à π) et φ (de 0 à 2π) selon un pas régulier tel que 500 valeurs couvrent chacun de ces intervalles. Pour chaque couple (θ,φ), la fréquence ω est calculée (équation 3.40) ainsi que l'amplitude correspondante (équation 3.45).). Celle-ci est ajoutée à ce qui avait été obtenu pour les précédents couples (θ,φ). Au final, on obtient pour chaque valeur de ω_k l'amplitude du signal $S(\omega_k)$. Cependant le résultat $(\omega_k, S(\omega_k))$ correspond à une distribution dans le domaine spectral (qu'on peut appeler "spectre primitif") et non au véritable spectre, qui peut être retrouvé après convolution avec une fonction d'élargissement (lorentzienne ou gaussienne). En pratique, cette dernière opération est réalisé dans le domaine temporelle où le signal est simplement multiplié par une fonction appropriée d'élargissement (par exemple, une multiplication exponentielle). À un instant donné t_l, on a

$$T(t_l) = \sum_{k=l}^{n} S(\omega_k) \cos(\omega_k t_l) exp(-t_l/T_2^*) \tag{3.46}$$

Après transformée de Fourier, on obtient le spectre final comme le montre la figure 3.19.

3.2.2.2 Cas où les deux champs magnétiques sont perpendiculaires

Là encore, il est nécessaire de passer du repère de laboratoire (X,Y,Z) à celui du tenseur de gradient de champ électrique (x,y,z). On rappelle, que l'axe Z correspond à la direction du champ magnétique statique B_0 tandis que X correspond à la direction du champ magnétique rf B_1. Ce dernier axe ne peut donc plus être choisi arbitrairement par rapport à (x,y,z). De manière à se retrouver dans une situation faisant intervenir les angles θ et φ, il faut d'abord amener, au moyen d'une rotation autour de Z, l'axe X perpendiculairement au plan (Z,z). L'angle de cette rotation, désigné par χ dans ce qui suit, dépend évidemment de chaque microcristallite. Les trois angles (χ, θ, φ) ne sont autres que les trois angles d'Euler et, comme, il existe deux façons de faire en

sorte que X soit perpendiculaire au plan (Z,z), la plage de variation des trois angles d'Euler se limite à l'intervalle $[0, \pi]$. Les quantités u_x, u_y et u_z de l'équation 3.39 sont toujours valables et la seule différence concerne l'équation 3.45 où il est nécessaire de définir un angle Φ entre l'axe x du repère du tenseur de gradient de champ électrique et de l'axe X du repère de laboratoire (direction de B_1). L'amplitude du signal, pour un micro-cristallite donné, s'écrit de la manière suivante :

$$P(\Phi) = \sin(\gamma B_1 \cos\Phi)\cos\Phi\sin\theta \tag{3.47}$$

Φ peut être exprimé en fonction des trois angles d'Euler avec

$$\cos(\Phi) = \cos\chi\cos\theta\cos\varphi - \sin\chi\sin\varphi \tag{3.48}$$

Le résultat de la simulation qui fait appel aux mêmes méthodes et aux mêmes paramètres que pour le cas parallèle, est présenté figure 3.19.

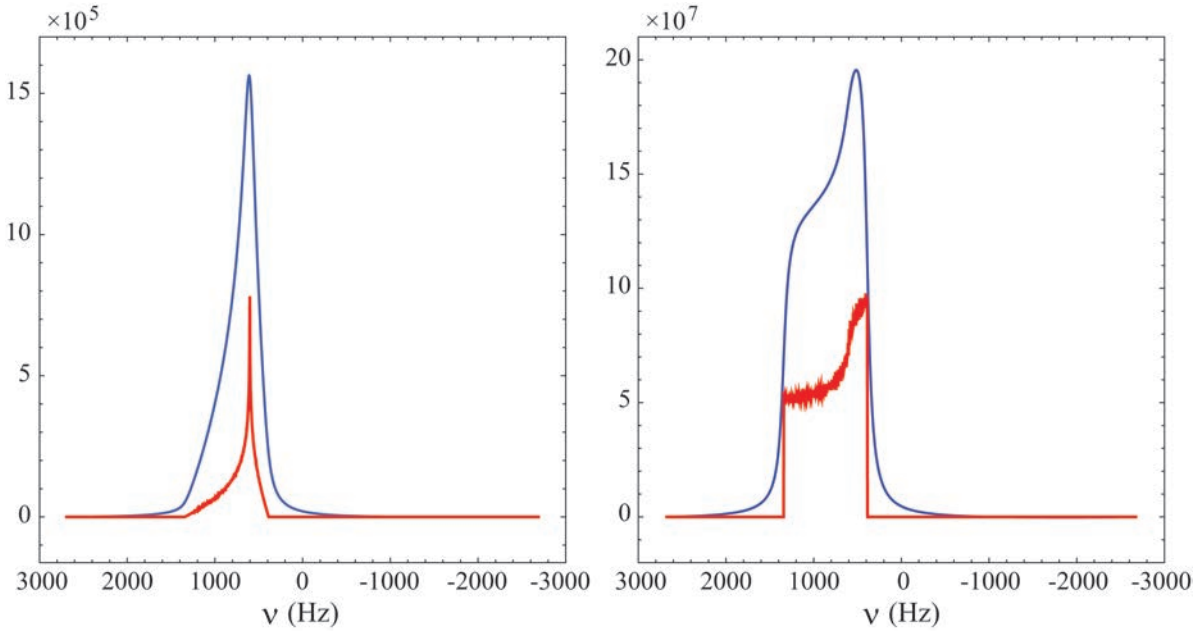

FIGURE 3.19 – Simulation de spectres de la transition ω_+ en présence d'un faible champ magnétique statique. À gauche : B_1 parallèle à B_0. À droite : B_1 perpendiculaire à B_0 le cas perpendiculaire. En bleu : spectre après convolution. En rouge : spectre primitif dont l'amplitude a été divisée par deux pour des raisons de lisibilité. Paramètres $\omega_Q = 25,8810^6 rad.s^{-1}$, $\eta = 0,38$, $B_0 = 122G$, $\beta = 80^\circ$ (choisi pour éviter des formes de raie plus compliquées intervenant à des valeurs plus importantes de β ; voir plus bas), $T_2^* = 2,1ms$, $\gamma(N-14) = 1932 rad/G$

Outre les différences que présentent les spectres correspondant aux deux orientations, ils démontrent l'importance du choix entre les deux orientations en vue du calcul du paramètre d'asymétrie. Par exemple, pour le cas perpendiculaire (figure 3.19, à droite), le spectre est limité par de quasi-verticales qui correspondent respectivement à $\omega_{\min}$ et à $\omega_{\max}$, ce qui permet un calcul direct de η (voir l'équation 3.48).

3.2.3 Vérification expérimentale de la détermination du paramètre d'asymétrie

Dans le but de valider notre théorie nous avons réalisé des expériences sur l'échantillon de nitrite de sodium $NaNO_2$ à la fréquence la plus élevée ω_+ (4,64 MHz), en utilisant l'aimant décrit précédemment (figure 3.6). Sur la figure 3.20, on peut voir deux spectres typiques obtenus avec différentes durées de l'impulsion ($\beta = 80^\circ$ et 300°), dans le cas perpendiculaire (le cas le plus adapté pour le calcul de η). Outre la différence de signe, les deux spectres expérimentaux présentent des formes spéciales qui rejoignent celles trouvées par simulation (en utilisant les équations 3.47 et 3.48). De plus, nous pouvons remarquer quelques petits écarts qui sont dus probablement aux variations de température lors du processus d'accumulation des fids. Une autre origine possible de ces écarts peut être la formation d'écho lors de l'acquisition du signal [66]. Ce phénomène apparaît en raison de la combinaison des effets d'offset et de l'élargissement non homogène du pic (comme c'est le cas ici) et est susceptible de se produire à des valeurs élevées de β (comme c'est cas du spectre de la figure 3.20, à droite). En mesurant les deux extrémités verticales du spectre de la figure 3.20 à gauche ($\omega_{max} = 1,485 \pm 50Hz$ et $\omega_{min} = 376 \pm 40Hz$), on peut estimer le paramètre d'asymétrie en utilisant l'équation 3.48, ce qui nous conduit à $\eta = 0,34 \pm 0,05$ qui est très proche de la valeur exacte 0,38 (calculé à partir des fréquences expérimentales des transition ω_+ et ω_-). Une valeur plus précise serait vraisemblablement obtenue par ajustement de la totalité du spectre. Une fois connue la valeur de η, on déduit celle de ω_Q à partir de la fréquence de résonance (sans

champ magnétique) et on accède ainsi aux deux paramètres définissant le tenseur de gradient de champ électrique.

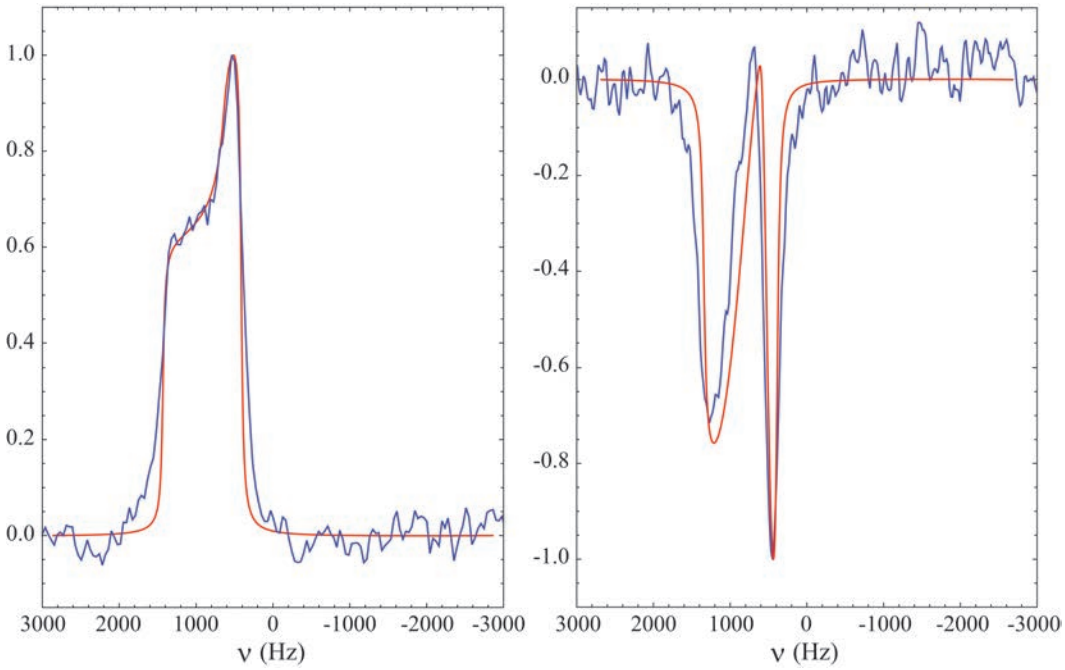

FIGURE 3.20 – Spectres de $NaNO_2$ à 4,64 MHz en présence d'un champ magnétique statique, dans le cas où B_1 est perpendiculaire à B_0. En rouge les spectres simulés. En bleu les spectres expérimentaux. À gauche : $\beta = 80^\circ$. À droite : $\beta = 300^\circ$. Autres paramètres : $T_2^* = 4,5ms$, $\omega_Q = 25,8810^6 rad.s^{-1}$, $\eta = 0,38$, $B_1 = 122G$, $B_1 \approx 10,5G$, $\gamma(N-14) = 1932rad/G$

3.3 Conclusion du chapitre III

Nous avons pu établir, dans ce chapitre, une théorie assez complète de l'effet d'un faible champ magnétique statique en RQN de l'azote-14. On distingue deux cas, selon que le paramètre d'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique η soit nul ou non.

-Dans le premier cas ($\eta = 0$), on a pu démontrer qu'un véritable doublet Zeeman n'est pas toujours visible. De plus, ce dernier ne varie pas seulement en fonction de l'amplitude de B_0 mais aussi de l'amplitude B_1 (traduite par la durée d'impulsion) sans oublier l'orientation de B_0 par rapport à B_1, ce qui exclut l'hypothèse des mesures directes de B_0 (gaussmètre RQN). Un autre résultat tout aussi intéressant est le gain en sensibilité en passant de B_0 perpendiculaire à B_1 à B_0 parallèle à B_1, qui est approximativement d'un facteur 3 lorsque le champ est important et un facteur 1,4 en champ local. Une retombée essentielle est la mesure, grâce à ces procédures

expérimentales, de la largeur de raie naturelle. Il s'avère en effet que la largeur de raie observée est due pour moitié au champ magnétique terrestre. D'autre part, nous avons pu tester, dans le cas de nos expériences, les méthodes de prédiction linéaire. Grâce à ces méthodes, nous avons pu restaurer trois des six premiers points du fid (perdus à cause du temps mort) qui comportent l'essentiel des informations concernant la forme du spectre, ce qui nous a permis d'améliorer la résolution du spectre mais aussi le rapport signal/bruit.

-Dans le cas $\eta \neq 0$, on a pu constater qu'en plus des trois paramètres : amplitudes de B_0 et de B_1 et l'orientation de B_0 par rapport à B_1, la forme du spectre est liée au paramètre d'asymétrie η. Ainsi, ce dernier peut être calculé en analysant le spectre correspondant à une seule transition (en présence d'un faible champ magnétique), ce qui, dans le cas d'une molécule qui n'a pas encore été étudiée par RQN de l'azote-14, réduit de plus d'un facteur deux le temps consacré à la recherche des transitions permettant une caractérisation du tenseur de gradient de champ électrique.

CONCLUSION GENERALE

Eu égard à la variété et à l'intérêt des molécules contenant un ou plusieurs atomes d'azote, à la nécessité de les identifier et de les caractériser, on peut inférer que la RQN de l'azote-14 est appelée à se développer et à devenir, de par sa fiabilité, un moyen d'investigation majeur. Les fréquences de résonance sont en effet des indicateurs extrêmement précis de ce que sont ces molécules à l'état solide. Néanmoins, comme cela a été montré tout au long de ce mémoire, cette technique spectroscopique ne va pas sans difficultés, la principale d'entre elles ayant trait à l'acquisition du signal. Comme les résonances se situent dans une gamme de fréquences très basse, ce signal est faible et, par voie de conséquence, peut être en partie masqué par les signaux transitoires qui suivent l'impulsion d'excitation (encore appelée impulsion de champ radio-fréquence). Ce sont ces deux aspects de la Résonance Quadrupolaire de l'azote-14 auxquels nous avons tout d'abord tenté d'apporter notre contribution. Nous avons optimisé les sondes et surtout montré, lors d'une étude assez exhaustive, que l'impulsion d'excitation conservait toute son efficacité avec une faible puissance radio-fréquence. En plus d'avantages instrumentaux évidents, les signaux transitoires sont très atténués, ce qui permet de réduire le temps mort inséré entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition des données. Ce temps mort peut être responsable de sévères distorsions du spectre, une fois ce signal converti dans le domaine des fréquences par Transformée de Fourier. Nous avons réalisé ultérieurement que travailler à basse puissance pouvait ne pas suffire. Nous avons alors mis au point un dispositif électronique qui permet, pendant un court instant de commuter le facteur de qualité de la sonde (« Q-switch ») et, ainsi, de réduire encore les signaux transitoires. Bien que l'idée du Q-switch ne soit pas nouvelle, notre dispositif est original en ce sens qu'il est fondé sur une technologie simple et efficace mais limitée aux basses puissances que nous avions, de toute façon, décidé d'utiliser systématiquement. Effectivement, la combinaison de ces deux approches expérimentales et instrumentales a conduit à des spectres sans distorsion, en particulier, ceux que nous avons obtenus en présence d'un champ magnétique faible.

Un des avantages de la RQN est que cette technique ne nécessite aucun champ magnétique statique (contrairement à la Résonance Magnétique Nucléaire - RMN). Ce nonobstant, le deuxième volet de cette thèse a été d'explorer les effets de l'application d'un champ magnétique faible (pour qu'il puisse être considéré comme une perturbation) lors d'une mesure de Résonance Quadrupolaire de l'azote-14. Ce domaine, très peu exploré jusqu'ici, nous a réservé quelques surprises. Dans un premier temps, nous pensions observer des « doublets Zeeman » comme en spectroscopie électronique. Effectivement, quand le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale (l'entité qui est à la base de la RQN, définie dans ce cas par un seul paramètre), ces doublets sont observables sous certaines conditions. Dans ce cas, une *seule* transition existe et un champ magnétique très faible (de quelques gauss, voire moins) permet d'en observer les effets. Nous avons même pu montrer que le *champ magnétique terrestre* était capable d'élargir une raie de résonance d'environ 300 Hz. Ce résultat revêt une certaine importance puisqu'il évite une interprétation erronée de la largeur de raie en termes de relaxation de spin. Les effets d'un champ magnétique statique deviennent très différents lorsque l'on passe au cas général, c'est-à-dire à un tenseur de gradient de champ sans symétrie. Trois transitions existent, deux paramètres définissent ce tenseur et un champ magnétique plus intense (une centaine de gauss) est nécessaire pour observer des effets palpables. Le champ magnétique terrestre devient négligeable et la forme du spectre varie en fonction des divers paramètres expérimentaux : amplitude et orientation relative des deux champs magnétiques (champ radio-fréquence et champ statique). Jusqu'ici la détermination des deux paramètres gouvernant le tenseur de gradient de champ électrique requérait l'observation de deux transitions sur les trois. Même avec un équipement large-bande (qui est loin d'exister) et compte tenu des problèmes de sensibilité, cette recherche peut s'avérer très longue et fastidieuse (on parle de plusieurs semaines). Un résultat sans doute important de cette étude est la démonstration que ces deux paramètres peuvent être déduits de la forme de raie d'une seule transition à condition

d'appliquer un champ magnétique statique durant la mesure RQN. Cette propriété, inconnue jusqu'ici, devrait permettre un gain de temps significatif (par plus d'un facteur deux) lors de l'investigation de nouveaux composés azotés.

Bibliographie

[1] B. H. Suits, "Nuclear quadrupole resonance spectroscopy," in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, pp. 65–96, Springer US, 2006. 8

[2] A. N. Garroway, "Nuclear quadrupole resonance (paper ii)," in *Alternatives for Landmine Detection*, pp. 179–189, Rand Corporation, 2003. 8

[3] A. Garroway, M. Buess, J. Miller, B. H. Suits, A. Hibbs, G. Barrall, R. Matthews, and L. Burnett, "Remote sensing by nuclear quadrupole resonance," *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on*, vol. 39, no. 6, pp. 1108–1118, 2001. 9

[4] J. Barras, M. Gaskell, N. Hunt, R. Jenkinson, K. Mann, D. Peddar, G. Shilstone, and J. Smith, "Detection of ammonium nitrate inside vehicles by Nuclear Quadrupole Resonance," in *Detection of bulk explosives : advanced techniques against terrorism* (Schubert, H and Kuznetsov, A, ed.), vol. 138 of *Nato Science Series, Series II : Mathematics, physics and chemistry*, p. 125, 2004. 9

[5] H. Itozaki, G. Ota, M. Tachiki, and D. He, "Development of nqr explosive detector in japan," *Proc. SPIE*, vol. 6553, 2007. 9

[6] X. Zhang, N. Schemm, S. Balkir, and M. W. Hoffman, "A Low-Power Compact NQR Based Explosive Detection System," *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, no. 2, pp. 497–507, 2014. 9

[7] X. Zhang, S. Balkir, M. Hoffman, and N. Schemm, "A Robust CMOS Receiver Front-end for Nuclear Quadrupole Resonance Based Explosives Detection," in *53rd IEEE international*

midwest symposium on circuits and systems, pp. 1093–1096, 2010. 9

[8] A. D. Hibbs, "Nuclear quadrupole resonance (paper i)," in *Alternatives for Landmine Detection*, pp. 169–178, Rand Corporation, 2003. 9

[9] T. N. Rudakov, "Detection of explosives by nqr method : Main aspects for transport security," in *Explosives Detection Using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques*, NATO Science for Peace and Security Series B : Physics and Biophysics, pp. 111–138, Fraissard, Jacques and Lapina, Olga, 2009. 9

[10] J. Barras, M. Gaskell, N. Hunt, R. Jenkinson, K. Mann, D. Pedder, G. Shilstone, and J. Smith, "Detection of ammonium nitrate inside vehicles by nuclear quadrupole resonance," *Applied Magnetic Resonance*, vol. 25, no. 3-4, pp. 411–437, 2004. 10

[11] A. Jakobsson and M. Mossberg, "Multi-channel detection of narcotics and explosives using nqr signals," in *Sensor Array and Multichannel Processing, 2006. Fourth IEEE Workshop on*, pp. 79–83, July 2006. 10

[12] "Optimised nqr pulse technique for the effective detection of heroin base," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 33, no. 3, pp. 31 – 35, 2008. 10

[13] H. I. J. Shinohara, H. Sato-Akaba, "Nuclear quadrupole resonance of methamphetamine hydrochloride," *Solid State Nuclear Magn Reson*, vol. 43-44, pp. 27–31, 2012. 10

[14] E. Przyswa, "Contrefaçon de médicaments et organisations criminelles," rapport d'étude, Institut international de recherche anti contrefaçon de médicaments. INT, 2013. 11

[15] E. Balchin, D. Malcolme-Lawes, L. Poplett, M. Rowe, J. Smith, G. Pearce, and S. Wren, "Potential of nuclear quadrupole resonance in pharmaceutical analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 77, no. 13, pp. 3925–3930, 2005. 11

[16] J. Barras, K. Althoefer, M. Rowe, I. Poplett, and J. Smith, "The emerging field of medicines authentication by nuclear quadrupole resonance spectroscopy," *Applied Magnetic Resonance*, vol. 43, no. 4, pp. 511–529, 2012. 11

[17] D. Canet, *Précis de mécanique quantique*. Dunod, 1999. 14, 18, 90

[18] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press Oxford, 1961. 14, 92, 114, 117

[19] D. Canet and M. Ferrari, "Fundamentals of pulsed nitrogen-14 quadrupole resonance," in *Explosives Detection Using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques*, NATO Science for Peace and Security Series B : Physics and Biophysics, pp. 1–29, Fraissard, Jacques and Lapina, Olga, 2009. 24

[20] D. Canet, L. Merlat, B. Cordier, D. Grandclaude, A. Retournard, and M. Ferrari, "nitrogen-14 pulsed nuclear quadrupolar resonance. 2. effect of a single radio-frequency pulse in the general case," *Molec Phys*, vol. 104, pp. 1391–1399, 2006. 31, 69

[21] M. Levitt, *Spin dynamics Basics of Nuclear magnetic Resonance*. Willey, 2001. 32

[22] B. Cordier, *Réalisation d'un spectrométre RQN(Résonance Quadrupolaire Nucléaire) pour l'observation de l'azote-14. Expériences de nutation et simulations*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy (France), 2005. 40

[23] N. Hiblot, *Informatique instrumentale (logiciels et matériels) d'un spectrométre de Résonance Quadrupolaire Nucléaire. Nouvelle méthode de détection des molécules azotées*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy (France), 2008. 40

[24] M. Ferrari, *Aspects fondamentaux de la Résonance Quadripolaire Nucléaire de l'azote-14 par impulsion de champ radiofréquence - Vérifications expérimentales*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy (France), 2008. 40

[25] 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, Université Henri Poincaré (France), 2004. 47

[26] C.-N. Chen and D. I. Hoult, *Biomedical magnetic resonance technology*. IOP Publishing, 1989. 49

[27] C. Zienkiewicz, *The Finite Element Method in Engineering Science*. mcgraw-Hill, 1971. 50

[28] J. Jin, *The Finite Element Method in Electromagnetics (2 nd edition)*. 2002. 50

[29] COMSOL, *AC/DC module User's guide*, 2010. 50

[30] E. Durand, *Electrostatique et magnétostatique*. Masson, 1953. 53, 54

[31] H. Dwight, "Effet de peau dans les conducteurs tubulaires et rectangulaires," *Trans. AIEE*, vol. 37, p. p13, 1922. 54

[32] G. Johnson, *Solid state tesla coil*. 3rd. ed., 2001. 54

[33] J. Mispelter, M. Lupu, and A. Briguet, *NMR Probeheads : for Biophysical and Biomedical Experiments*. London : Imperial College Press, 2006. 57, 60, 61

[34] J. Jover, *Contribution à la réduction des pertes d'informations dans l'industrie du bois : Utilisation de la Résonance Quadrupolaire Nucléaire pour l'identification de marqueurs chimiques et de la virtualisation du processus de production pour la détermination de nomenclatures divergentes*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (France), 2013. 64

[35] J. Jover, S. Aissani, L. Guendouz, A. Thomas, and D. Canet, "Nqr detection of sodium nitrite recrystallized in wood," in *Magnetic Resonance Detection of Explosives and Illicit Materials*, NATO Science for Peace and Security Series B : Physics and Biophysics, pp. 77–86, Tomaz Apih and Bulat Rameevt and Georgy Mozzhukhin and Jamie Barras, 2014. 64

[36] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance second edition.* Springer Series in Solid-State Sciences 1, 1978. 65, 69, 70

[37] J. Blicharski, "Nuclear magnetic relaxation in rotating frame," *Acta Physica Polonica A*, vol. A41, pp. 223–36, 1972. 66

[38] B. Cordier, D. Grandclaude, A. Retournard, L. Merlat, and D. Canet, "N-14 pulsed nuclear quadrupole resonance. 1. nutation experiments in the case of an axially symmetric electric field gradient tensor," *Molecular Physics*, vol. 103, pp. 2593–2598, 2005. 67

[39] R. Freeman, "Selective excitation in high-resolution nmr," *Chemical Reviews*, vol. 91, pp. 1397–1412, 1991. 68

[40] R. Freeman, "Shaped radiofrequency pulses in high resolution nmr," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 32, pp. 59–106, 1998. 68

[41] D. Hoult and R. Richards, "The signal-to-noise ratio of the nmr experiment," *J Magn Reson*, vol. 24 :71, 1976. 75

[42] D. Hoult, "Fast recovery, high sensitivity nmr probe and preamplifier for low frequencies," *Rev Sci Instrum*, vol. 50, pp. 193–200, 1979. 76

[43] Y. Tabuchi, M. Negoro, K. Takeda, and M. Kitagawa, "Total compensation of pulse transients inside a resonator," *J Magn Reson*, vol. 204, pp. 327–332, 2010. 76

[44] G. Li, X. Xia, H. Xie, and Y. Liu, "A low-frequency instrument for remote nuclear quadrupole resonance experiments," *Rev Sci Instrum*, vol. 67, pp. 704–706, 1996. 76

[45] T. Rudakov, V. Fedotov, A. Belyakov, and V. Mikhal'tsevich, "Suppression of transient processes in the oscillatory circuit of the nqr spectrometer," *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 43, pp. 78–81, 2000. 76

[46] A. Peshkovsky, J. Forguez, L. Cerioni, and D. Pusiol, "Rf probe recovery time reduction with a novel active ringing suppression circui," *J Magn Reson*, vol. 177, pp. 67–73, 2005. 76

[47] P. semiconductor, *PE4237*, 2009. 77

[48] J. Seliger and Z. V, "Double resonance experiments in low magnetic field : Dynamic polarization of protons by n-14 and measurement of low nqr frequencies," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 199, pp. 199–207, 2009. 88

[49] J. K. Jung, K. T. Han, S. H. Choh, and C. Kim, "Nuclear-quadrupole resonance gaussmeter of low magnetic-field," *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, pp. 1663–1666, 1994. 88

[50] J. Luznik, V. Jazbinsek, J. Pirnat, J. Seliger, and Z. Trontelj, "Zeeman shift - a tool for assignment of n-14 nqr lines of nonequivalent n-14 atoms in powder samples," *Applied Magnetic Resonance*, vol. 212, pp. 149–153, 2011. 88

[51] D. Canet, L. Merlat, B. Cordier, D. Grandclaude, A. Retournard, and M. Ferrari, "N-14 pulsed nuclear quadrupole resonance. 2. effect of a single radio-frequency pulse in the general case," *Molecular Physics*, vol. 104, pp. 1391–1399, 2006. 88, 91

[52] M. Garret, "Axially symmetric systems for generating and measuring magnetic fields. part i.," *J Appl Phys*, vol. 22, pp. 1091–1107, 1951. 97, 99

[53] M. Garret, "Thick cylindrical coil systems for strong magnetic fields with field or gradient homogeneities of the 6th to 20th order.," *J Appl Phys*, vol. 38, pp. 2563–2586, 1967. 97, 100

[54] J. L. Kirschvink, "Uniform magnetic fields and double-wrapped coil systems : improved techniques for the design of bioelectromagnetic experiments," *Bioelectromagnetics*, vol. 13(5), pp. 401–411, 1992. 97

[55] W. Braunbeck, "Die erzeugung weitgehend homogener magnetfelder durch kreisströme," *Z. Phys*, vol. 112, pp. 735–764, 1939. 98, 99

[56] E. Durand, *Electrostatique et magnétostatique*. Masson, Paris, 1953. 98

[57] S. Marple, *Digital Spectral Analysis : With Applications*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1987. 103

[58] J.-P. Andretzko, *Contribution à l'optimisation et à la modélisation d'un banc de mesure CEM - Applicationà la caractérisation de l'immunité des stimulateurs cardiaques.* Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy (France), 2007. 109

[59] T. Rudakov and V. Mikhaltsevich, "Spin locking spin echo in nitrogen-14 quadrupolar spin-system with axially symmetric electric field gradient tensor," *Chemical Physics Letters*, vol. 363, no. 1-2, pp. 1–6, 2002. 112

[60] T. Rudakov, V. Mikhaltsevitch, and J. Flexman, "Spin-echoes in nitrogen-14 quadrupolar spin-system with axially symmetric electric field gradient tensor," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 25, no. 1-3, pp. 112 – 118, 2004. 112

[61] "Nuclear quadrupole resonance echoes from hexamethylenetetramine ", journal = Solid State Nuclear Magnetic Resonance , volume = 30, number = 3-4, pages = 135 - 140, year = 2006,," 112

[62] A. Gregorovic and T. Apih, "Wurst-qcpmg sequence and "spin-lock" in n-14 nuclear quadrupole resonance," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 233, pp. 96–102, 2013. 113

[63] J. Luznik, V. Jazbinsek, J. Pirnat, J. Seliger, and Z. Trontelj, "Zeeman shift - a tool for assignment of n-14 nqr lines of nonequivalent n-14 atoms in powder samples," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 212, pp. 149–153, 2011. 114

[64] D. Smith and R. Cotts, "Nitrigen electric quadrupole + protion magnetic resonances in thiourea," *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, p. 2403, 1964. 114

[65] H. Negita, "Line shape of 14n pure quadrupole resonance by the zeeman modulation," *J. Chem. Phys*, vol. 44, p. 1734, 1966. 116

[66] D. Prescott, J. Tourigny, and K. Sauer, "Nuclear quadrupole resonance single-pulse echoes.," *J Magn Reson*, vol. 194(1), pp. 1–7, 2008. 120

Résumé : La Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN) est une technique spectroscopique appliquée à l'état solide et qui ne nécessite aucun champ magnétique statique contrairement à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Elle permet de détecter, les molécules qui contiennent un noyau quadrupolaire (tel que l'azote-14). La RQN de l'azote-14 suscite un intérêt particulier car elle s'avère utile dans la détection de drogues et d'explosifs, qui contiennent, pour la plupart, des molécules azotées. Cette thèse porte en premier lieu sur l'amélioration de la qualité spectrale en résonance quadrupolaire (RQN) de l'azote-14. Ainsi, nous nous sommes préoccupés des signaux transitoires (ringing) qui suivent l'impulsion radio-fréquence (rf) et qui masquent en partie le signal RQN. Nous avons d'abord montré, par une étude théorique et expérimentale, que les mesures à basse puissance ($<$ 3Watts) étaient possibles, ce qui nous a permis de diminuer l'amplitude du ringing. De plus, grâce à ce mode de fonctionnement (basse puissance), nous avons pu proposer un circuit original de commutation du facteur de qualité (Q-switch) basé sur un commutateur rf CMOS et qui a permis de diminuer la durée du ringing. La seconde partie traite de l'influence d'un champ magnétique statique faible amplitude et des divers paramètres expérimentaux en RQN de l'azote-14. Dans le cas où le tenseur de gradient de champ électrique est de symétrie axiale, nous avons observé des élargissements, voire des doublets Zeeman. En revanche, dans le cas général (absence de symetrie), nous avons mis en évidence la possibilité définir le tenseur de gradient de champ électrique à partir de la forme de raie d'une seule transition au lieu de deux transitions (sans champ magnétique statique). Ce dernier résultat pourrait permettre de diminuer de moitié le temps nécessaire à la caractérisation d'une nouvelle molécule azotée.
Mots clés : Résonance Quadrupolaire Nucléaire, azote-14, champ magnétique statique, qualité spectrale, Q-switch, radio-fréquence.

Nitrogen-14 Nuclear Quadrupole Resonance (NQR) : improving the spectral quality and effect of a weak static magnetic field

Abstract : Nuclear quadrupole resonance (NQR) is a solid-state spectroscopic technique which doesn't require a static magnetic field in contrast to Nuclear Magnetic Resonance (NMR). It is used to detect molecules containing quadrupole nuclei (such as nitrogen-14). Nitrogen-14 quadrupole resonance is of particular interest because it is useful in the detection of drugs and explosives, which contain mostly of nitrogen molecules. In this thesis we have primarily focused on improving the spectral quality in nitrogen-14 quadrupole resonance (NQR) . Thus, we were concerned with the transient signals (ringing) following the radiofrequency (rf) pulse and which partly overwhelm the NQR signal. First, we demonstrated by theoretical and experimental study that low power measurements ($<$ 3Watts) were possible, allowing us to reduce the ringing amplitude. In addition, through this mode (low power), we have proposed an original quality factor switching circuit (Q -switch) based on rf CMOS switch and which has reduced the ringing duration. The second part deals with the effect of a weak static magnetic field and various experimental parameters in nitrogen-14 quadrupole resonance. In the case of an axially symmetric electric field gradient tensor, we observed broadening or Zeeman doublets. By contrast, in the general case (no symmetry), we demonstrated the possibility to define the electric field gradient tensor from the line shape of a single transition instead of two transitions (without static magnetic field). This result reduces by half the time required for the characterization of a new nitrogen molecule.
Keywords : Nuclear quadrupole resonance, nitrogen-14, static magnetic field, spectral quality, Q-switch, radiofrequency.