

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Présentée par :

M. Yannick MILLOT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI
Spécialité : Chimie Physique

Sujet de la thèse :

NOUVELLES APPLICATIONS DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES EN RMN :
- GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LA ZÉOLITHE Y ;
- DYNAMIQUE DES SPINS : PRÉCESSION, NUTATION ET ROTATION.

Soutenue le 14 mai 2001

Devant le jury composé de :

M. Jacek KLINOWSKI	Rapporteur
M. Dominique MASSIOT	Rapporteur
M. Jacques FRAISSARD	Président
M. Pascal Ping MAN	Directeur de thèse
M. Christian BONHOMME	Invité
M. Pierre TOUGNE	Invité

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Surfaces de l'Université Pierre et Marie Curie dirigé par Monsieur le Professeur Jacques Fraissard. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Pascal Man, Directeur de Recherche, qui m'a conseillé et orienté tout au long de ces travaux. Sa rigueur scientifique, sa grande disponibilité et son intérêt constant m'ont été des plus précieux.

Je remercie très vivement Messieurs Jacek Klinowski, Professeur, et Dominique Massiot, Directeur de recherche, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Messieurs Christian Bonhomme, Maître de conférence, et Pierre Tougne, Ingénieur recherche, pour leur relecture critique de ces travaux et pour avoir accepté de participer au jury de soutenance.

Je tiens à remercier Mesdames et Messieurs Marie-Anne Springuel-Huet pour m'avoir initié à la technique d'adsorption du gaz xénon, Jocelyne Maquet et Bruno Bresson pour leurs aides multiples en RMN, Abdel Lassoued pour sa collaboration aux traitements des échantillons échangés au lanthane. J'associe à ces remerciements Monsieur Claude Mignon pour ses interventions salvatrices et dont les judicieuses remarques m'ont souvent éclairé.

J'adresse mes vifs remerciements, pour leurs encouragements et pour leur aide, aux personnes suivantes : Messieurs Jean-Marie Brégeault et Antoine Gédéon pour m'avoir accueilli au sein de l'unité CNRS du laboratoire, Monsieur Jean-Luc Bonardet pour son aide en adsorption du xénon, Monsieur Christian Lagrange pour la fabrication et la préparation des ampoules de prétraitement, Annie, Chantal et Fernande pour toute la partie administrative et pour leurs conversations chaleureuses.

Je voudrais exprimer ma sympathie et mon amitié à Franck, Golaleh, Virginie, Tatiana, Tiana, Elias, Maxence, les deux Laurent (le petit et le grand...), Manu, Jean-Yves. Enfin, je remercie mes parents et mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ce travail. Je dédie ces années à mes deux neveux Damien et Thomas.

Sommaire

TABLE DES CHAPITRES DU TOME I.....	I
TABLE DES FIGURES DU TOME I.....	V
Liste des tableaux du tome I.....	X
TABLE DES CHAPITRES DU TOME II.....	XIII
TABLE DES FIGURES DU TOME II.....	XVII
Liste des tableaux du tome II.....	XX
Liste des notations.....	XXI

NOUVELLES APPLICATIONS

DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES EN RMN

INTRODUCTION.....	XXV
-------------------	-----

TOME I

GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE

DANS LA ZÉOLITHE Y

CHAPITRE I.....	1
CHAPITRE II.....	59
CHAPITRE III.....	123
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	211
ANNEXE.....	213

TOME II

DYNAMIQUE DES SPINS :

PRÉCESSION, NUTATION ET ROTATION

CHAPITRE I.....	1
CHAPITRE II.....	63
CHAPITRE III.....	99
ANNEXE.....	215

Table des chapitres du tome I

CHAPITRE I : INTERACTION QUADRUPOLAIRE	1
I.1. HAMILTONIEN QUADRUPOLAIRE DANS UN ESPACE UNIFORME	4
I.2. HAMILTONIEN QUADRUPOLAIRE EN NOTATION DE TENSEUR SPHÉRIQUE.....	9
I.3. HAMILTONIEN QUADRUPOLAIRE COMME PERTURBATION DE ZEEMAN.....	11
I.4. NIVEAUX D'ÉNERGIE ET FRÉQUENCE DE TRANSITION.....	15
I.4.1. CAS D'UN MONOCRISTAL STATIQUE	20
I.4.2. DÉPLACEMENT QUADRUPOLAIRE DU SECOND ORDRE DU CENTRE DE GRAVITÉ D'UN SPECTRE	23
I.4.3. CAS D'UN MONOCRISTAL TOURNANT	26
<i>I.4.3.a. Rotation VAS.....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.3.b. Rotation MAS.....</i>	<i>29</i>
I.5. SPECTRES DE POUDRE.....	31
I.5.1. POUR UNE PAIRE DE RAIES SATELLITES.....	32
I.5.2. POUR LA RAIE CENTRALE.....	35
<i>I.5.2.a. Cas d'un échantillon statique</i>	<i>35</i>
<i>I.5.2.b. Cas d'un échantillon en rotation MAS.....</i>	<i>37</i>
<i>I.5.2.c. Cas d'un échantillon en rotation VAS.....</i>	<i>42</i>
I.6. ECHOS ET ANTI-ÉCHOS DE HAHN D'UN SYSTÈME DE SPINS 3/2 DANS UN CRISTAL EN ROTATION À L'ANGLE MAGIQUE À HAUTE VITESSE	43
I.6.1. DESCRIPTION DE L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME DE SPINS PAR L'OPÉRATEUR DENSITÉ	43
I.6.2. LOCALISATION DES ÉCHOS ET DES ANTI-ÉCHOS DE SPINS DE HAHN.....	50
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I :.....</u>	56

Table des chapitres du tome I

CHAPITRE II : QUANTIFICATION DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LES SUPERCAGES D'UNE ZÉOLITHE Y PAR LA RMN DU XÉNON-131.....	59
II.1. ELIMINATION DES SIGNAUX PARASITES CRÉÉS PAR LE « RINGING » DE LA SONDE.....	62
II.1.1. EFFET DU RINGING SUR UN SPECTRE.....	62
II.1.2. ELABORATION DE LA SÉQUENCE D'IMPULSIONS « RINGING ».....	64
II.1.3. APPORT DE LA SÉQUENCE D'IMPULSIONS « RINGING ».....	67
II.2. DYNAMIQUE D'UN SYSTÈME DE SPINS $I = 3/2$ EXCITÉ PAR LA SÉQUENCE D'IMPULSIONS RINGING.....	69
II.2.1. ÉTUDE THÉORIQUE PAR LA MATRICE DENSITÉ.....	69
II.2.2. PROGRAMME INFORMATIQUE DE SIMULATION DE L'INTENSITÉ DE LA RAIE CENTRALE	74
II.2.3. INTENSITÉ SIMULÉE DE LA RAIE CENTRALE APRÈS UNE IMPULSION $+X$ ET APRÈS LA SÉQUENCE RINGING	76
II.2.4. TESTE DU PROGRAMME INFORMATIQUE DE SIMULATION D'INTENSITÉ	79
II.2.4.a. Nutation du chlore-37 dans NaCl.....	79
II.2.4.b. Nutation du sodium-23 dans NaNO ₃	80
II.2.4.c. Nutation du sodium-23 dans NaNO ₂	81
II.2.4.d. Nutation du rubidium-87 dans RbNb ₂ O ₅ F.....	82
II.2.4.e. Nutation du xénon-129 du gaz xénon adsorbé dans une zéolithe Y.....	83
II.3. TECHNIQUES ET DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS	86
II.3.1. DÉPLACEMENT CHIMIQUE DU XÉNON-129	86
II.3.2. STRUCTURE DE LA ZÉOLITHE Y	89
II.3.3. DÉALUMINATION D'UNE ZÉOLITHE Y.....	90
II.3.3.a. Préparation des échantillons.....	92
II.3.3.b. Caractérisation par la RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27.....	94
II.3.4. ECHANGE AU LANTHANE D'UNE ZÉOLITHE Y.....	98
II.3.4.a. Préparation des échantillons.....	98
II.3.4.b. Caractérisation par la RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27.....	99
II.3.5. ADSORPTION DU GAZ XÉNON.....	101
II.4. QUANTIFICATION DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE PAR COMPARAISON DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DU XÉNON-131 ET DU XÉNON-129	103
II.4.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	103
II.4.2. DISCUSSION.....	107

II.5. QUANTIFICATION DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE PAR NUTATION DU XÉNON-131.....	108
II.5.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	108
II.5.2. DISCUSSION.....	112
II.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	113
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II :</u>	116

**CHAPITRE III : SÉQUENCE MULTIPLE-QUANTUM MAGIC-ANGLE-SPINNING
(MQ-MAS) POUR LES SPINS QUADRUPOLAIRES $I = 3/2, 5/2, 7/2$ ET $9/2$ 123**

III.1. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RMN À DEUX DIMENSIONS.....	127
III.2. CRÉATION DES COHÉRENCES MULTI-QUANTA.....	129
III.2.1. MATRICE DENSITÉ D'UN SYSTÈME DE SPINS $I = 3/2$ EXCITÉS PAR UNE IMPULSION DE PHASE Φ_1	129
III.2.2. SÉLECTION DES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ PAR CYCLES DE PHASE.....	134
III.3. SÉQUENCE MULTIPLE-QUANTUM MAGIC-ANGLE-SPINNING (MQ-MAS)	140
III.3.1. CYCLE DE PHASE.....	140
III.3.2. PROGRAMME D'IMPULSIONS POUR LA DÉTECTION DES COHÉRENCES À $\pm 3Q$	143
III.3.2.a Premier programme	144
III.3.2.b Deuxième programme	146
III.3.2.c Troisième programme.....	147
III.3.2.d Quatrième programme	149
III.3.3. OBTENTION DES SPECTRES 2D MQ-MAS	157
III.3.3.a. Spectre sans transformation par cisaillement (<i>unsheared</i>).....	159
III.3.3.b. Spectre transformé par cisaillement (<i>sheared</i>).....	159
III.3.4. GRADUATIONS DE L'AXE DE LA DIMENSION F1	164
III.3.4.a. Différentes conventions	164
III.3.4.b. Déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso}	168
III.3.4.c. Offset Ω_{F1} de la fréquence porteuse dans la dimension F1 par rapport à la référence du spectre.....	170
III.3.4.d. Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$	172
III.3.4.e. Détermination de $C_{Q\eta}$	173

Table des chapitres du tome I

III.4. REPLIEMENT D'UNE RAIE.....	178
III.4.1. ZÉOLITHE NH ₄ Y	178
III.4.2. PYROPHOSPHATE DE SODIUM ANHYDRE.....	182
III.5. APPLICATION DE LA SÉQUENCE MQ-MAS AUX SPINS I = 3/2, 5/2, 7/2 ET 9/2.....	185
III.5.1. CAS D'UN SPIN I = 5/2 : Al(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	185
III.5.2. CAS D'UN SPIN I = 3/2 : ²³ Na ₄ P ₂ O ₇	187
III.5.3. CAS D'UN SPIN I = 7/2 : NH ₄ ⁵¹ VO ₃	189
III.5.4. CAS D'UN SPIN I = 9/2 : Li ⁹³ NbO ₃ + Na ⁹³ NbO ₃	191
III.6. APPLICATION DE LA SÉQUENCE MQ-MAS SUR DES ZÉOLITHES Y	
DÉSALUMINÉES.....	194
III.6.1. ZÉOLITHE Y D'ORIGINE	194
III.6.2. DÉSALUMINATION EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU	195
III.6.3. DÉSALUMINATION SANS VAPEUR D'EAU	198
III.7. CONCLUSION.....	202
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III :</u>	206
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	211
ANNEXE	213
A1. TRAITEMENT D'UN SPECTRE MQ-MAS D'UN SPIN I = 5/2	213
A1.1. RÉCUPÉRATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES.....	213
A1.2. SÉPARATION DE LA PARTIE RÉELLE ET IMAGINAIRE	215
A1.3. RECONSTRUCTION DE L'ÉCHO ET DE L'ANTI-ÉCHO	215
A1.4. TRANSFORMÉE DE FOURIER EN F2	217
A1.5. APPLICATION DU SHEARING	219
A1.6. TRANSFORMÉE DE FOURIER EN F1	220
A1.7. SPECTRE D'ABSORPTION PURE À DEUX DIMENSIONS	220
A1.8. OFFSET.....	222

Table des figures du tome I

Chapitre I :

Fig. I.1 : NIVEAUX D'ÉNERGIE ET SPECTRES THÉORIQUES D'UN SPIN $I = 3/2$ DANS UN MONOCRISTAL.....	3
Fig. I.2 : DISTRIBUTION DE CHARGES ÉLECTRIQUES NUCLÉAIRES SANS SPIN (1), AVEC UN SPIN $I = 1/2$ (2) ET AVEC UN SPIN $I > 1/2$ (3 ET 4).....	5
Fig. I.3 : NIVEAUX D'ÉNERGIE POUR DES SPINS $I = 1/2$. (A) A L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE, (B) EXCITATION DES SPINS AVEC UNE IMPULSION D'ANGLE $\pi/2$, (C) EXCITATION DES SPINS AVEC UNE IMPULSION D'ANGLE π	16
Fig. I.4 : NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UN SPIN $I = 3/2$ DANS UN CRISTAL. TRANSITIONS À UN QUANTUM ET TRANSITIONS MULTI-QUANTA.....	18
Fig. I.5 : (A) NIVEAUX D'ÉNERGIE POUR UN SPIN $I = 3/2$; (B) TRANSITION À UN QUANTUM DU NIVEAU $3/2$ AU NIVEAU $1/2$. (C ET D) TRANSITION DE TROIS FOIS UN QUANTUM DU NIVEAU $3/2$ AU NIVEAU $-3/2$	19
Fig. I.6 : ANGLES D'EULER α , β ET γ DU CHAMP MAGNÉTIQUE B_0 DANS Σ^{PAS}	21
Fig. I.7 : ANGLES D'EULER ω_{tot} , θ_{VAS} ET γ_{VAS} DU CHAMP MAGNÉTIQUE B_0 DANS Σ^{VAS}	29
Fig. I.8 : ANGLES D'EULER α_1 , β_1 ET γ_1 DE LA TURBINE DANS Σ^{PAS}	29
Fig. I.9 : SPECTRE DE POUFRE D'UNE RAIE SATELLITE.	33
Fig. I.10 : SPECTRES DE POUFRE SIMULÉS D'UNE PAIRE DE RAIES SATELLITES D'UN ÉCHANTILLON STATIQUE, POUR DES VALEURS DE η ALLANT DE 0 À 1	34
Fig. I.11 : SPECTRE DE POUFRE DE LA RAIE CENTRALE DANS LE CAS D'UN ÉCHANTILLON STATIQUE.	36
Fig. I.12 : SPECTRE DE POUFRE DE LA RAIE CENTRALE DANS LE CAS D'UN ÉCHANTILLON EN ROTATION À L'ANGLE MAGIQUE À HAUTE VITESSE.	38
Fig. I.13 : SUPERPOSITION DES SPECTRES DE POUFRE SIMULÉS DE LA RAIE CENTRALE POUR UN ÉCHANTILLON STATIQUE ET EN ROTATION À L'ANGLE MAGIQUE À HAUTE VITESSE POUR DES VALEURS DE η ALLANT DE 0 À 1.	39
Fig. I.14 : SPECTRES DU VANADIUM-51 DANS UNE POUFRE NH_4VO_3 OBTENUS À 26,32 MHz. (A) ÉCHANTILLON STATIQUE, (B) ÉCHANTILLON EN ROTATION À 6 kHz.	40
Fig. I.15 : SPECTRES DE POUFRE SIMULÉS DE LA RAIE CENTRALE POUR UN ÉCHANTILLON EN ROTATION (VAS) À HAUTE VITESSE, POUR DES VALEURS DE η ALLANT DE 0 À 1 ET POUR PLUSIEURS ANGLES θ_{VAS}	41
Fig. I.16 : SÉQUENCE D'IMPULSIONS, HAMILTONIENS ET ÉCHOS DE HAHN POUR LA TRANSITION CENTRALE D'UN SPIN $3/2$	44

Table des figures du tome I

Chapitre II :

Fig. II.1 : SPECTRES DU XÉNON-131 ($I = 3/2$) DU XÉNON ADSORBÉ DANS UNE ZÉOLITHE Y. (A) APRÈS UNE IMPULSION, (B) APRÈS LA SÉQUENCE RINGING.	63
Fig. II.2 : PROGRAMME D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE RINGING SUR UN SPECTROMÈTRE BRUKER MSL400.	67
Fig. II.3 : FORME GÉNÉRALE D'UNE MATRICE DENSITÉ D'UN SPIN $I = 3/2$	73
Fig. II.4 : PASSAGE DE LA MATRICE DENSITÉ $\rho(T)$ À LA MATRICE DENSITÉ $\rho'(T, \varphi)$ PAR UN DÉPHASAGE φ	74
Fig. II.5 : PROGRAMME INFORMATIQUE PERMETTANT DE CALCULER NUMÉRIQUEMENT L'INTENSITÉ DU SPECTRE DE POUVRE DE LA RAIE CENTRALE D'UN SPIN EXCITÉ PAR LA SÉQUENCE RINGING EN FONCTION DE LA DURÉE D'IMPULSION t	75
Fig. II.6 : PROGRAMME INFORMATIQUE PERMETTANT D'EXTRAIRE LA VALEUR DE χ EN AJUSTANT L'INTÉGRALE DE LA RAIE CENTRALE EN FONCTION DE LA DURÉE D'IMPULSION t AVEC L'EXPRESSION THÉORIQUE CALCULÉE.	76
Fig. II.7 : INTENSITÉ DU SPECTRE DE POUVRE DE LA RAIE CENTRALE D'UN SPIN $I = 3/2$ EN FONCTION DE LA DURÉE D'IMPULSION t (0 à 40 μ s) POUR UNE IMPULSION +X (1) ET POUR LA SÉQUENCE RINGING (2)	78
Fig. II.8 : SPECTRES DU CHLORE-37 À 32,6 MHz DANS UNE SOLUTION DE NaCl (1M) OBTENUS AVEC UNE IMPULSION (A) ET AVEC LA SÉQUENCE RINGING (B).	80
Fig. II.9 : (A) SPECTRES DU SODIUM-23 À 105,8 MHz DANS UNE POUVRE DE NaNO ₃ OBTENUS AVEC LA SÉQUENCE RINGING. (B) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	81
Fig. II.10 : (A) SPECTRES DU SODIUM-23 À 105,8 MHz DANS UNE POUVRE DE NaNO ₂ OBTENUS AVEC LA SÉQUENCE RINGING. (B) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	82
Fig. II.11 : (A) SPECTRES DU RUBIDIUM-87 À 130,8 MHz DANS UNE POUVRE DE RbNb ₂ O ₅ F (STRUCTURE PYROCHLORE) OBTENUS AVEC LA SÉQUENCE RINGING. (B) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	83
Fig. II.12 : SPECTRES DU XÉNON-129 ($I = 1/2$) DU XÉNON ADSORBÉ DANS L'ÉCHANTILLON ZY POUR DIFFÉRENTES DURÉES D'IMPULSION t DE LA SÉQUENCE RINGING: (A) UNE IMPULSION ET (B) SÉQUENCE RINGING. (C) ET (D) INTÉGRALE DES SPECTRES ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT. (E) ET (F) SPECTRES DU XÉNON-129 AVEC DES D ₀ DIFFÉRENTS.	84
Fig. II.13 : VARIATIONS POSSIBLES DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DU XÉNON δ EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOME DE XÉNON ADSORBÉ.	88
Fig. II.14 : CHARPENTE FAUJASITE ET POSITION DES SITES CATIONIQUES.	90

Fig. II.15 : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR LA DÉSALUMINATION D'UNE ZÉOLITHE Y AVEC DE LA VAPEUR D'EAU.	93
Fig. II.16 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 4$ kHz) DU SILICIUM-29 DES ÉCHANTILLONS ZY , ZY_{eau}^{1h} , ZY_{eau}^{7h} , ZY_{eau}^{28h} ET ZY_{eau}^{36h} À 79,5 MHz.	95
Fig. II.17 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 4$ kHz) DU SILICIUM-29 DES ÉCHANTILLONS ZY , ZY^{7h} , ZY^{14h} ET ZY^{28h} À 79,5 MHz.	96
Fig. II.18 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 10$ kHz) DE L'ALUMINIUM-27 DES ÉCHANTILLONS ZY , ZY_{eau}^{1h} , ZY_{eau}^{7h} , ZY_{eau}^{28h} ET ZY_{eau}^{36h} À 130,32 MHz.	97
Fig. II.19 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 10$ kHz) DE L'ALUMINIUM-27 DES ÉCHANTILLONS ZY , ZY^{7h} , ZY^{14h} ET ZY^{28h} À 130,32 MHz.	98
Fig. II.20 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 4$ kHz) DU SILICIUM-29 DES ÉCHANTILLONS ZY , $YLa^{30\%}$ ET $YLa^{70\%}$ À 79,5 MHz.	100
Fig. II.21 : SPECTRES MAS ($V_{rot} = 4$ kHz) DE L'ALUMINIUM-27 DES ÉCHANTILLONS ZY , $YLa^{30\%}$, $YLa^{70\%}$ À 104,2 MHz.	100
Fig. II.22 : SCHÉMA DE L'APPAREILLAGE D'ADSORPTION.	102
Fig. II.23 : SCHÉMAS DES AMPOULES PORTE-ÉCHANTILLON.	102
Fig. II.24 : SPECTRES DU XÉNON-131 À 32,8 MHz (I) ET DU XÉNON-129 À 110,7 MHz (II) DU XÉNON ADSORBÉ DANS L'ÉCHANTILLON ZY POUR PLUSIEURS PRESSIONS DE XÉNON.	104
Fig. II.25 : VARIATION DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE δ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE XÉNON $[Xe]$ POUR LES DEUX ISOTOPES (XÉNON-131 ET XÉNON-129) DANS LES ÉCHANTILLONS ZY (A), ZY_{eau}^{7h} (B), ZY_{eau}^{28h} (C), $YLa^{30\%}$ (D) ET $YLa^{70\%}$ (E).	106
Fig. II.26 : (A) SPECTRES DU XÉNON-131 DU XÉNON ADSORBÉ DANS L'ÉCHANTILLON ZY POUR DIFFÉRENTES DURÉES D'IMPULSIONS t DE LA SÉQUENCE RINGING. (B) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	109
Fig. II.27 : SPECTRES DU XÉNON-131 DU XÉNON ADSORBÉ DANS ZY_{eau}^{7h} (A) ET ZY_{eau}^{28h} (B) POUR DIFFÉRENTES DURÉES D'IMPULSIONS t DE LA SÉQUENCE RINGING. (C) ET (D) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX. (E) COMPARAISON DES VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	110
Fig. II.28 : SPECTRES DU XÉNON-131 DU XÉNON ADSORBÉ DANS $YLa^{30\%}$ (A) ET $YLa^{70\%}$ (B) POUR DIFFÉRENTES DURÉES D'IMPULSION t DE LA SÉQUENCE RINGING. (C) ET (D) VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX ET COURBE DU MEILLEUR AJUSTEMENT DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX. (E) COMPARAISON DES VALEURS DE L'INTÉGRALE DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX.	111

Chapitre III :

Fig. III.1 : SÉQUENCE MQ-MAS APPLIQUÉE À UN SPIN $I = 3/2$	126
Fig. III.2 : INTERVALLES DE TEMPS POUR UNE EXPÉRIENCE DE RMN À DEUX DIMENSIONS	127
Fig. III.3 : MODULATION D'AMPLITUDE (A) ET DE PHASE (B) DANS DES SPECTRES UNIDIMENSIONNELS	128
Fig. III.4 : ANGLE ϕ_1 ENTRE L'AXE x_{OBS} ET LE CHAMP MAGNÉTIQUE RADIOFRÉQUENCE B_1	130
Fig. III.5 : DEUX SÉRIES DE SPECTRES DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM. OPTIMISATION DES DURÉES P1 ET P2 DES IMPULSIONS.	137
Fig. III.6 : REPRÉSENTATION VECTORIELLE DES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ ET $\pm 1Q$ APRÈS LE CYCLE DE PHASE UTILISÉ PAR LA SÉQUENCE MQ-MAS.	138
Fig. III.7 : RAIES D'ALUMINIUM-27 DANS UNE ZÉOLITHE NH_4Y POUR PLUSIEURS VALEURS DE LA FRÉQUENCE PORTEUSE	179
Fig. III.8 : SPECTRE D'UNE RAIE QUELCONQUE AYANT UN OFFSET $\Delta_{F_2} = 900$ HZ (A) ET DE 1400 HZ (B). OFFSET Δ_{F_2} DES RAIES (1), (3) ET (5) DE LA FIGURE III.7 (C).	181
Fig. III.9 : SPECTRES DU SODIUM-23 DANS UNE POUDRE DE $Na_4P_2O_7$ POUR PLUSIEURS VALEURS DE LA FRÉQUENCE PORTEUSE	183
Fig. III.10 : SPECTRE DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM	186
Fig. III.11 : SPECTRE DU SODIUM-23 DANS UNE POUDRE DE $Na_4P_2O_7$	188
Fig. III.12 : SPECTRES DU VANADIUM-51 DANS UNE POUDRE DE NH_4VO_3	190
Fig. III.13 : AGRANDISSEMENT DE LA Fig. III.11.2.	190
Fig. III.14 : SPECTRES DU NIOBIUM-93 DANS UN MÉLANGE DE POUDRE DE $LiNbO_3+NaNbO_3$. (A) SPECTRE STATIQUE DU NIOBIUM-93 DANS UNE POUDRE $NaNbO_3$ (B) SIMULATION DU SPECTRE AVEC $C_{Q\eta} = 16,84$ MHz ET $\eta = 0,8$ (C) SIMULATION DU SPECTRE AVEC $C_{Q\eta} = 21,82$ MHz ET $\eta = 0,8$	192
Fig. III.15 : SPECTRES DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE ZÉOLITHE NH_4Y	195
Fig. III.16 : SPECTRES DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE ZÉOLITHE NH_4Y DÉALUMINÉE EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU	197
Fig. III.17 : SPECTRES DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE ZÉOLITHE NH_4Y DÉALUMINÉE EN ABSENCE DE VAPEUR D'EAU	200

Annexe:

Fig. A1.1 : TABLEAU DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX (RMN(FAT)) DANS LE CAS D'UNE EXPÉRIENCE MQ-MAS DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM.	214
Fig. A1.2 : CARTES 2D DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM APRÈS DIFFÉRENTS TRAITEMENTS DÉCRITS DANS LES PARAGRAPHES A1.2 ET A1.3..	216
Fig. A1.3 : TABLEAU DES PARAMÈTRES DE CORRECTION DE PHASE (RMN(FAT)) QUI PERMET D'OBTENIR LES NOMBRES COMPLEXES i OU $-i$	217
Fig. A1.4 : CARTES 2D DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM APRÈS DIFFÉRENTS TRAITEMENTS DÉTAILLÉS DANS LES PARAGRAPHES A1.4, A1.5 ET A1.6.....	218
Fig. A1.5 : TABLEAU DES PARAMÈTRES DE CORRECTION DE PHASE (RMN(FAT)) QUI PERMETTENT D'APPLIQUER LE SHEARING.....	219
Fig. A1.6 : CARTES 2D DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM APRÈS DIFFÉRENTS TRAITEMENTS DÉTAILLÉS DANS LES PARAGRAPHES A1.6 ET A1.7..	221
Fig. A1.7 : TABLEAU DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX (RMN(FAT)) DANS LE CAS D'UNE EXPÉRIENCE MQ-MAS DE L'ALUMINIUM-27 DANS UNE POUDRE D'ACÉTYLACÉTONATE D'ALUMINIUM.	222

Liste des tableaux du tome I

Chapitre I :

Tab. I.1 : COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN.	14
Tab. I.2 : ÉLÉMENTS DU TENSEUR SPHÉRIQUE D'ORDRE 4 DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS Σ^{PAS} , À PARTIR D'UNE COMBINAISON LINÉAIRE DU TENSEUR SPHÉRIQUE D'ORDRE 2 DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS Σ^{PAS} , EN UTILISANT DES COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN.....	22
Tab. I.3 : SOLUTIONS ET NATURES DES POINTS CRITIQUES POUR UNE RAIE SATELLITE D'UN ÉCHANTILLON STATIQUE.....	33
Tab. I.4 : SOLUTIONS, VALIDITÉ ET NATURES DES POINTS CRITIQUES POUR LA RAIE CENTRALE D'UNE POUDRE STATIQUE.....	36
Tab. I.5 : SOLUTIONS, VALIDITÉ ET NATURES DES POINTS CRITIQUES POUR LA RAIE CENTRALE D'UNE POUDRE EN ROTATION À L'ANGLE MAGIQUE À HAUTE VITESSE.....	38
Tab. I.6 : REPRÉSENTATION MATRICIELLE DES COMPOSANTES DE L'OPÉRATEUR DENSITÉ $\rho(t_1)$ À LA FIN DE LA PREMIÈRE IMPULSION POUR UN SPIN $I = 3/2$	47
Tab. I.7 : LOCALISATIONS (τ_4/τ_2) ET MODULATION DE PHASE (ϕ) DES ÉCHOS OBSERVÉS EN MQ-MAS POUR LES SPINS $3/2, 5/2, 7/2$ ET $9/2$ EN FONCTION DES TRANSITIONS MULTIPLE-QUANTA.....	55

Chapitre II :

Tab. II.1 : PHASES ET REPRÉSENTATION D'UNE SÉQUENCE À UNE IMPULSION $\pm X$ DE 90° ; PHASES DU RÉCEPTEUR ; POLARITÉS DU RINGING ET DU FID.....	64
Tab. II.2 : PHASES ET REPRÉSENTATION D'UNE SÉQUENCE À UNE IMPULSION $\pm X$ DE 90° ; PHASES DU RÉCEPTEUR ; POLARITÉS DU RINGING ET DU FID.....	65
Tab. II.3 : PHASES ET REPRÉSENTATION D'UNE SÉQUENCE À DEUX IMPULSIONS $\pm X$ DE 180° PUIS DE 90° ; PHASES DU RÉCEPTEUR ; POLARITÉS DU RINGING ET DU FID.	65
Tab. II.4 : PHASES ET REPRÉSENTATION D'UNE SÉQUENCE À 3 IMPULSIONS $\pm X$ DE 90° ; PHASES DU RÉCEPTEUR ; POLARITÉS DU RINGING ET DU FID.....	66
Tab. II.5 : RAPPORT Si/Al DE LA ZÉOLITHES INITIALE ET DES ZÉOLITHES DÉALUMINÉES PAR DE LA VAPEUR D'EAU.	94

Chapitre III :

Tab. III.1 : VALEURS NUMÉRIQUES DES FONCTIONS $C_0(I, p)$, $C_2(I, p)$, $\lambda(I, p)$ ET $k(I, p)$
 EN FONCTION DU SPIN I ET DE L'ORDRE DE COHÉRENCE p 133

Tab. III.2 : CYCLE DE PHASE DE LA SÉQUENCE MQ-MAS (PREMIER PROGRAMME) PERMETTANT
 D'OBSERVER LES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ D'UN SPIN $I = 3/2$ 145

Tab. III.3 : CYCLE DE PHASE DE LA SÉQUENCE MQ-MAS (DEUXIEME PROGRAMME) PERMETTANT
 D'OBSERVER LES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ D'UN SPIN $I \neq 3/2$ 146

Tab. III.4 : CYCLE DE PHASE DE LA SÉQUENCE MQ-MAS (TROISIEME PROGRAMME) PERMETTANT
 D'OBSERVER LES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ D'UN SPIN $I \neq 3/2$ 148

Tab. III.5 : CYCLE DE PHASE DE LA SÉQUENCE MQ-MAS (QUATRIEME PROGRAMME) PERMETTANT
 D'OBSERVER LES COHÉRENCES À $\pm 3Q$ D'UN SPIN $I = 3/2$ 150

Tab. III.6 : TRAITEMENT DES DONNÉES D'UNE EXPÉRIENCE MQ-MAS..... 151

Tab. III.7 : DEUX PROGRAMMES D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE MQ-MAS POUR UN
 SPIN $I = 3/2$ ET POUR UN SPIN $I \neq 3/2$ ET UN SEUL TRAITEMENT DES DONNÉES. 152

Tab. III.8 : DEUX PROGRAMMES D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE MQ-MAS POUR UN
 SPIN $I = 3/2$ ET POUR UN SPIN $I \neq 3/2$ ET UN SEUL TRAITEMENT DES DONNÉES. 153

Tab. III.9 : DEUX PROGRAMMES D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE MQ-MAS POUR UN
 SPIN $I = 3/2$ ET POUR UN SPIN $I \neq 3/2$ ET UN SEUL TRAITEMENT DES DONNÉES..... 154

Tab. III.10 : UN SEUL PROGRAMME D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE MQ-MAS POUR
 TOUS LES SPINS ET DEUX TRAITEMENTS DES DONNÉES POUR UN SPIN $I = 3/2$ ET POUR
 UN SPIN $I \neq 3/2$ 155

Tab. III.11 : UN SEUL PROGRAMME D'IMPULSIONS DE LA SÉQUENCE MQ-MAS POUR
 TOUS LES SPINS ET DEUX TRAITEMENTS DES DONNÉES POUR UN SPIN $I = 3/2$ ET POUR
 UN SPIN $I \neq 3/2$ 156

Tab. III.12 : DIFFÉRENTS PARAMÈTRES INTERVENANT DANS LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE, LE
 DÉPLACEMENT QUADRUPOLAIRE DU SECOND ORDRE DU CENTRE DE GRAVITÉ ET LE PARAMÈTRE $C_{Q\eta}$ EN
 FONCTION DU SPIN I ET DE L'ORDRE DE COHERENCE p 170

Tab. III. 13 : DIFFÉRENTS PARAMÈTRES LIÉS AUX CONVENTIONS ADOPTANT t_1
 COMME LA PÉRIODE D'ÉVOLUTION. 175

Tab. III. 14 : DIFFÉRENTS PARAMÈTRES LIÉS AUX CONVENTIONS ADOPTANT $(1 + k) t_1$
 COMME LA PÉRIODE D'ÉVOLUTION ; LE « DWELL-TIME » EST MULTIPLIÉ PAR $1 + k$ 176

Tab. III. 15 : DIFFÉRENTS PARAMÈTRES LIÉS AUX CONVENTIONS ADOPTANT $(1 + k) t_1$
 COMME LA PÉRIODE D'ÉVOLUTION ; LE « DWELL-TIME » N'EST PAS MULTIPLIÉ PAR $1 + k$ 177

Tab. III.16 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.7..... 180

Tab. III.17 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.9..... 182

Tab. III.18 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE
 DANS LES DEUX DIMENSIONS DE LA FIGURE III.9 AINSI QUE $C_{Q\eta}$ 184

Liste des tableaux du tome I

Tab. III.19 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.10.	186
Tab. III.20 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE DANS LES DEUX DIMENSIONS, DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.10.	187
Tab. III.21 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.11.	187
Tab. III.22 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE DANS LES DEUX DIMENSIONS ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.11.	188
Tab. III.23 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DES FIGURES III.12 ET III.13.	190
Tab. III.24 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE DANS LES DEUX DIMENSIONS, DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.13.	191
Tab. III.25 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.14.	192
Tab. III.26 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE DANS LES DEUX DIMENSIONS, DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.14.	193
Tab. III.27 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.15.	194
Tab. III.28 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DE LA RAIE DANS LES DEUX DIMENSIONS, DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.15.	195
Tab. III.29 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.16.	196
Tab. III.30 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DES RAIES Al^{tet} , Al^{tet}_{large} ET Al^{oct} DANS LES DEUX DIMENSIONS, ET DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.16.	198
Tab. III.31 : PARAMÈTRES D'ACQUISITION UTILISÉS POUR LES SPECTRES DE LA FIGURE III.17.	199
Tab. III.32 : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVÉS DU CENTRE DE GRAVITÉ DES RAIES Al^{tet} ET Al^{oct} DANS LES DEUX DIMENSIONS, DÉPLACEMENT CHIMIQUE ISOTROPE ET $C_{Q\eta}$ DE LA FIGURE III.17.	201

Annexe:

Tab. A1.1 : PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX NÉCESSAIRES À LA GRADUATION DE L'AXE F1 EN FONCTION DES DIFFÉRENTES CONVENTIONS.	224
Tab. A1.2 : PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX NÉCESSAIRES À LA GRADUATION DE L'AXE F1 EN FONCTION DES DIFFÉRENTES CONVENTIONS.	225

Table des chapitres du tome II

CHAPITRE I : DYNAMIQUE QUANTIQUE D'UN SYSTÈME DE SPINS	1
I.1. NOTIONS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE	3
I.1.1. NOTATION DE DIRAC	3
I.1.2. ESPACE VECTORIEL	3
I.1.3. REPRÉSENTATION MATRICIELLE DU PRODUIT SCALAIRE.....	5
I.1.4. OPÉRATEUR LINÉAIRE	6
I.1.5. OBSERVABLE.....	8
I.1.6. QUELQUES DÉFINITIONS SUR LES MATRICES	9
I.2. EQUATIONS DU MOUVEMENT	10
I.2.1. POINT DE VUE DE SCHRÖDINGER	11
I.2.2. POINT DE VUE D'HEISENBERG	14
I.2.3. POINT DE VUE INTERMÉDIAIRE : REPRÉSENTATION D'INTERACTION.....	15
I.3. PRINCIPE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.....	18
I.3.1. SPIN NUCLÉAIRE ET MOMENT MAGNÉTIQUE ASSOCIÉ.....	18
I.3.2. EFFET ZEEMAN, PHÉNOMÈNE DE RÉSONANCE	19
I.4. OPÉRATEUR EXPONENTIEL	23
I.5. RMN IMPULSIONNELLE.....	27
I.5.1. HAMILTONIEN RADIOFRÉQUENCE DANS LE RÉFÉRENTIEL DU LABORATOIRE	27
I.5.2. HAMILTONIEN RADIOFRÉQUENCE DANS LE RÉFÉRENTIEL TOURNANT.....	31
I.5.3. CAS D'UNE IMPULSION $+X$	34
I.5.4. RÉFÉRENTIEL TOURNANT	35
I.5.5. REPRÉSENTATION D'INTERACTION	38
I.6. MATRICE DENSITÉ	40
I.6.1. OPÉRATEUR DENSITÉ.....	40
I.6.2. EQUATION D'ÉVOLUTION DE L'OPÉRATEUR DENSITÉ.....	42
I.6.3. VALEURS MOYENNES D'UNE OBSERVABLE	43
I.6.4. RÉFÉRENTIEL TOURNANT ET REPRÉSENTATION D'INTERACTION	44
<i>I.6.4.a. Référentiel tournant</i>	<i>44</i>
<i>I.6.4.b. Représentation d'interaction.....</i>	<i>46</i>
<i>I.6.4.c. Opérateur densité à l'équilibre thermodynamique.....</i>	<i>48</i>
<i>I.6.4.d. Aimantation nucléaire à la résonance après une impulsion $+X$.....</i>	<i>49</i>

Table des chapitres du tome II

1.6.4.e. Aimantation nucléaire hors-résonance après une impulsion $+X$	50
I.7. ECHO DE SPINS	57
I.7.1. PRÉDICTION DE L'ÉCHO DE SPINS AVEC LE MODÈLE VECTORIEL.....	57
I.7.2. PRÉDICTION DE L'ÉCHO DE SPINS AVEC L'OPÉRATEUR DENSITÉ	58
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I :</u>.....	62
CHAPITRE II : TRAITEMENTS CLASSIQUES DES ROTATIONS.....	63
II.1. CHOIX DES CONVENTIONS UTILISÉES	65
II.1.1. ROTATION MAIN DROITE ET ROTATION MAIN GAUCHE	66
II.1.2. MATRICE-LIGNE ET MATRICE-COLONNE.....	67
II.1.3. RÉFÉRENTIEL FIXE ET RÉFÉRENTIEL MOBILE	68
II.1.4. ROTATION PASSIVE ET ROTATION ACTIVE AUTOUR D'UN SEUL AXE	69
II.1.4.a. Rotation active positive.....	69
II.1.4.b. Rotation passive positive	70
II.2. ROTATION POSITIVE DES VECTEURS DE BASE	73
II.2.1. ROTATION POSITIVE DES VECTEURS DE BASE SOUS FORME DE VECTEURS-COLONNES	73
II.2.2. ROTATION POSITIVE DES VECTEURS DE BASE SOUS FORME DE VECTEURS-LIGNES.....	77
II.3. CHANGEMENT DE COORDONNÉES D'UN OBJET	81
II.3.1. ROTATION PASSIVE POSITIVE.....	81
II.3.2. ROTATION ACTIVE POSITIVE.....	83
II.4. EXEMPLE D'UNE IMPULSION $+X$.....	87
II.5. EXEMPLE DE TRANSFORMATION D'UN TENSEUR CARTÉSIEN D'ORDRE 2	89
II.6. ANALOGIE ENTRE MATRICE DE PASSAGE ET MATRICE DES	
VECTEURS PROPRES	91
II.6.1. DIAGONALISATION D'UNE MATRICE.....	91
II.6.2. DIAGONALISATION ET CHANGEMENT DE RÉFÉRENTIEL : CAS DE LA MATRICE DENSITÉ	92
II.6.3. MATRICE DENSITÉ DANS LE CAS D'UNE IMPULSION $+X$	93
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II :</u>	97

CHAPITRE III : TRAITEMENTS QUANTIQUES DE LA ROTATION DES TENSEURS	99
III.1. OPÉRATEUR ROTATION	102
III.1.1. MOMENT ANGULAIRE	102
III.1.2. OPÉRATEUR ROTATION ACTIVE POSITIVE	107
<i>III.1.2.a. Rotation d'une fonction</i>	<i>108</i>
<i>III.1.2.b. Rotations aux angles d'Euler d'une fonction</i>	<i>110</i>
III.1.3. OPÉRATEUR ROTATION PASSIVE POSITIVE	114
<i>III.1.3.a. Rotation d'une fonction</i>	<i>114</i>
<i>III.1.3.b. Rotation d'un opérateur</i>	<i>116</i>
<i>III.1.3.c. Rotations aux angles d'Euler d'une fonction</i>	<i>118</i>
III.2. AXES FIXES ET AXES MOBILES	124
III.2.1. INTÉRÊTS DE LA ROTATION AUTOUR DES AXES FIXES	124
III.2.2. ROTATION ACTIVE AUTOUR DES AXES FIXES	126
III.2.3. ROTATION PASSIVE AUTOUR DES AXES FIXES	128
III.3. LIENS ENTRE ROTATION PASSIVE POSITIVE ET ROTATION ACTIVE NÉGATIVE	132
III.3.1. PASSAGE D'UNE ROTATION PASSIVE À UNE ROTATION ACTIVE	132
III.3.2. PASSAGE D'UNE ROTATION ACTIVE À UNE ROTATION PASSIVE	137
III.3.3. EXEMPLE DE PASSAGE D'UNE ROTATION PASSIVE À UNE ROTATION ACTIVE	140
III.3.4. EXEMPLE DE PASSAGE D'UNE ROTATION ACTIVE À UNE ROTATION PASSIVE	146
III.3.5. POUVONS-NOUS SUPPRIMER LES OPÉRATEURS ROTATIONS SELON WOLF ?	153
III.4. TENSEUR IRRÉDUCTIBLE	154
III.4.1 TENSEUR D'ESPACE	157
<i>III.4.1.a. Rotation passive positive pour un seul angle</i>	<i>157</i>
<i>III.4.1.b. Rotation active positive pour un seul angle</i>	<i>162</i>
<i>III.4.1.c. Rotation passive positive aux angles d'Euler</i>	<i>166</i>
<i>III.4.1.d. Rotation active positive aux angles d'Euler</i>	<i>170</i>
<i>III.4.1.e. Pouvons-nous encore supprimer les deux opérateurs rotations selon Wolf ?</i>	<i>172</i>
<i>III.4.1.f. Faut-il abandonner les opérateurs rotations autour des axes mobiles ?</i>	<i>174</i>
III.4.2. MATRICE ROTATION DE WIGNER	176
<i>III.4.2.a. Rotation active positive</i>	<i>177</i>
<i>III.4.2.b. Rotation passive positive</i>	<i>181</i>
<i>III.4.2.c. Propriétés des matrices rotations de Wigner</i>	<i>185</i>
<i>III.4.2.d. Application de la matrice rotation de Wigner en RMN</i>	<i>187</i>
<i>III.4.2.e. Application de la matrice rotation de Wigner à la « diagonalisation » des tenseurs</i>	<i>191</i>

Table des chapitres du tome II

III.4.3. ROTATION DE TENSEURS D'OPÉRATEURS DE SPIN	194
III.4.3.a. Application de l'opérateur rotation active aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin	195
III.4.3.b. Application de la matrice passive P aux arguments des composantes du tenseur d'opérateurs de spin	196
III.4.3.c. Application de la matrice rotation active de Wigner aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin	198
III.4.3.d. Généralisation	199
III.4.3.e. Application des matrices rotations de Wigner au cas d'une impulsion $+X$	202
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III :</u>	212
ANNEXE	215
A.1. ACTION DE L'OPÉRATEUR ROTATION SUR LES OPÉRATEURS DE SPINS	215
A.2. DÉFINITION D'UNE MATRICE DE PASSAGE EN MATHÉMATIQUE	217
A.3. PROPRIÉTÉ DES FONCTIONS D'OPÉRATEUR	220
A.4. TENSEUR IRRÉDUCTIBLE	221
<u>RÉFÉRENCES DU CHAPITRE ANNEXE :</u>	228

Table des figures du tome II

Chapitre I :

Fig. I.1 : NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UN SPIN 3/2 EN PRÉSENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE STATIQUE \vec{B}_0	20
Fig. I.2 : A L'ÉQUILIBRE L'AIMANTATION NUCLÉAIRE \vec{M} EST COLINÉAIRE À \vec{B}_0	20
Fig. I.3 : SI UNE PERTURBATION ÉCARTE L'AIMANTATION NUCLÉAIRE \vec{M} DE SA POSITION D'ÉQUILIBRE, \vec{M} EST ANIMÉE D'UN MOUVEMENT DE PRÉCESSION AUTOUR DE \vec{B}_0	21
Fig. I.4 : DÉCOMPOSITION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE \vec{B}_p POLARISÉ SELON \vec{u}_{LAB} EN DEUX CHAMPS TOURNANTS \vec{B}_+ ET \vec{B}_-	29
Fig. I.5 : DÉFINITION DU RÉFÉRENTIEL TOURNANT DANS LEQUEL \vec{B}_0 ET \vec{B}_- SONT STATIONNAIRES.	29
Fig. I.6 : CHAMP MAGNÉTIQUE EFFECTIF \vec{B}_{eff} (À LA RÉSONANCE : $\vec{\omega}_r = \gamma\vec{B}_0$).	30
Fig. I.7 : MOUVEMENT DE L'AIMANTATION NUCLÉAIRE \vec{M} , À PARTIR DE L'ÉQUILIBRE SOUS L'EFFET D'UNE IMPULSION +X D'ANGLE $+\pi/2$	34
Fig. I.8 : MOUVEMENT DE L'AIMANTATION NUCLÉAIRE \vec{M} , À PARTIR DE L'ÉQUILIBRE SOUS L'EFFET D'UNE IMPULSION +X D'ANGLE $+\pi$	34
Fig. I.9 : CHAMP MAGNÉTIQUE EFFECTIF \vec{B}_{eff} (À LA RÉSONANCE : $\vec{\omega}_r = \gamma\vec{B}_0$).	51
Fig. I.10 : POUR UNE IMPULSION +X, VARIATION DE L'INTENSITÉ DU SIGNAL EN FONCTION DE L'OFFSET ($\delta\omega$) POUR LES COMPOSANTES DE L'AIMANTATION NUCLÉAIRE SELON LES AXES X, Y ET Z POUR ($\omega_{rf} t_p = \pi/2$ ET $\omega_{rf}/2\pi = 50\text{kHz}$).	55
Fig. I.11 : PRECESSION LIBRE ET ECHO DE SPIN	59

Chapitre II :

Fig. II.1 : EVOLUTION DU VECTEUR $\vec{u}(1, 0)_{PAS}$ (LIÉ AU RÉFÉRENTIEL FIXE (Σ^{PAS})) DANS LE REPÈRE MOBILE (Σ^{OBS}).	66
Fig. II.2 : EVOLUTION DU VECTEUR $\vec{u}(1, 0)_{PAS}$ (LIÉ AU RÉFÉRENTIEL MOBILE (Σ^{PAS})) DANS LE REPÈRE FIXE (Σ^{OBS})	66
Fig. II.3 : CONVENTION MAIN DROITE	67
Fig. II.4 : ROTATION ACTIVE POSITIVE D'UN ANGLE θ AUTOUR DE \vec{z}_a DANS UN REPÈRE FIXE (Σ^A)	70

Table des figures du tome II

Fig. II.5 : ROTATION ACTIVE POSITIVE ÉQUIVAUT À UNE ROTATION PASSIVE NÉGATIVE.	70
Fig. II.6 : ROTATION PASSIVE POSITIVE D'UN ANGLE θ AUTOUR DE \vec{z}_a	71
Fig. II.7 : PROPRIÉTÉS DE L' ANGLE θ	71
Fig. II.8 : ROTATION ACTIVE NÉGATIVE ÉQUIVAUT À UNE ROTATION PASSIVE POSITIVE	72
Fig. II.9 : 1 ^{ER} ANGLE D'EULER α	75
Fig. II.10 : 2 ^{ÈME} ANGLE D'EULER β	75
Fig. II.11 : 3 ^{ÈME} ANGLE D'EULER γ	75
Fig. II.12 : COORDONNÉES DU VECTEUR \vec{X} LIÉ AU RÉFÉRENTIEL FIXE (Σ^{PAS}).	82
Fig. II.13 : COORDONNÉES DU VECTEUR \vec{X} LIÉ AU RÉFÉRENTIEL MOBILE (Σ^{OBS}).	82
Fig. II.14 : COORDONNÉES DU VECTEUR \vec{X}^{PAS} LIÉ AU RÉFÉRENTIEL FIXE (Σ^{PAS}).	84
Fig. II.15 : COORDONNÉES DU VECTEUR \vec{X}^{OBS} LIÉ AU RÉFÉRENTIEL MOBILE (Σ^{OBS}).	84
Fig. II.16 : CHAMP MAGNÉTIQUE EFFECTIF (À LA RÉSONANCE : $\vec{\omega}_r = \gamma\vec{B}_0$).	87

Chapitre III :

Fig. III.1 : ROTATION ACTIVE POSITIVE D'UN ANGLE ϕ AUTOUR DE L'AXE Z.	109
Fig. III.2 : ANGLES D'EULER AUTOUR DES AXES MOBILES : (α, β, γ) POUR LA ROTATION PASSIVE ET (φ, θ, ξ) POUR LA ROTATION ACTIVE.	113
Fig. III.3 : ROTATION PASSIVE POSITIVE D'UN ANGLE α AUTOUR DE L'AXE Z.	114
Fig. III.4 : ROTATION AUX ANGLES D'EULER. EQUIVALENCE ENTRE ROTATION POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES (z, y', z'') ET ROTATION POSITIVE AUTOUR DES AXES FIXES (z, y, z)	121
Fig. III.5 : EQUIVALENCE ENTRE ROTATION POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES (z, y', z'') ET ROTATION POSITIVE AUTOUR DES AXES FIXES (z, y, z)	122
Fig. III.6 : ROTATION ACTIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES (x, y, z) ET AUTOUR DES AXES FIXES (X, Y, Z)	125
Fig. III.7 : ANGLES D'EULER POUR LA ROTATION ACTIVE AUTOUR DES AXES MOBILES $(\varphi$ AUTOUR DE Z, θ AUTOUR DE y' ET ξ AUTOUR DE z'').	127
Fig. III.8 : ANGLES D'EULER POUR LA ROTATION PASSIVE AUTOUR DES AXES MOBILES $(\alpha$ AUTOUR DE Z, β AUTOUR DE y' ET γ AUTOUR DE z'').	128
Fig. III.9 : RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES ROTATIONS LORSQUE NOUS COMMENÇONS PAR UNE ROTATION PASSIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES.	135
Fig. III.10 : RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES ROTATIONS LORSQUE NOUS COMMENÇONS PAR UNE ROTATION ACTIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES	136

Fig. III.11 : RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES ROTATIONS LORSQUE NOUS COMMENÇONS PAR UNE ROTATION PASSIVE POSITIVE $\alpha_0 = \pi$, $\beta_0 = \pi/2$ et $\beta_0 = \pi/4$ AUTOUR DES AXES MOBILES SELON FANO.....	142
Fig. III.12 : COMPARAISON ENTRE ROTATION PASSIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES FIXES SELON FANO (FIGURES DE DROITE) ET ROTATION PASSIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES SELON FANO ET SELON WOLF (FIGURES DE GAUCHE).....	144
Fig. III.13 : COMPARAISON ENTRE ROTATION ACTIVE NÉGATIVE AUTOUR DES AXES FIXES ET ROTATION ACTIVE NÉGATIVE AUTOUR DES AXES MOBILES.....	145
Fig. III.14 : RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES ROTATIONS LORSQUE NOUS COMMENÇONS PAR UNE ROTATION ACTIVE POSITIVE $\varphi_0 = \pi$, $\theta_0 = \pi/2$ et $\xi_0 = \pi/4$ AUTOUR DES AXES MOBILES.....	148
Fig. III.15 : COMPARAISON ENTRE ROTATION ACTIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES FIXES ET ROTATION ACTIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES.....	150
Fig. III.16 : COMPARAISON ENTRE ROTATION PASSIVE NÉGATIVE AUTOUR DES AXES FIXES SELON FANO ET ROTATION PASSIVE NÉGATIVE AUTOUR DES AXES MOBILES SELON FANO ET SELON WOLF.....	151
Fig. III.17 : LES QUATRE CAS DE FIGURE DE ROTATION EN PARTANT D'UNE ROTATION PASSIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES SELON FANO OU EN PARTANT D'UNE ROTATION ACTIVE POSITIVE AUTOUR DES AXES MOBILES.....	152
Fig. III.18 : ROTATION PASSIVE POSITIVE D'UN TENSEUR D'ESPACE D'ORDRE 1.....	160
Fig. III.19 : ROTATION ACTIVE POSITIVE D'UN TENSEUR D'ESPACE D'ORDRE 1.....	164
Fig. III.20 : ROTATION ACTIVE POSITIVE AUX ANGLES D'EULER AUTOUR DES AXES FIXES DES ÉTATS PROPRES $ j, m\rangle$ DÉPENDANT INITIALEMENT DES ANGLES POLAIRES $\hat{\theta}_I$ ET $\hat{\varphi}_I$ PUIS DES ANGLES POLAIRES $\hat{\theta}$ ET $\hat{\varphi}$ APRÈS ROTATION.....	178
Fig. III.21 : CHEZ HAEBERLEN (Σ^{PAS}) EST MOBILE ET (Σ^{OBS}) EST FIXE.....	190
Fig. III.22 : CHEZ MAN (Σ^{PAS}) EST FIXE ET (Σ^{OBS}) EST MOBILE.....	190
Fig. III.23 : CHAMP MAGNÉTIQUE EFFECTIF (À LA RÉSONANCE : $\vec{\omega}_r = \gamma\vec{B}_0$).....	203
Fig. III.24 : DANS LE RÉFÉRENTIEL INCLINÉ, \vec{M}_0 EST LE VECTEUR AIMANTATION D'UN SYSTÈME DE SPINS HORS RÉSONANCE.....	208
Fig. III.25 : IDENTIQUE À LA FIGURE III.24 POUR DES SPINS À LA RÉSONANCE.....	209

Liste des tableaux du tome II

Chapitre I :

Tab. I.1 : VALEURS DU SPIN I DES NOYAUX STABLES (RENCONTRÉ EN RMN) EN FONCTION DE LA PARITÉ DU NOMBRE DE MASSE A ET DE CELLE DU NUMÉRO ATOMIQUE Z.	18
Tab. I.2 : ACTION DE L'OPÉRATEUR ROTATION ACTIVE POSITIVE SUR LES OPÉRATEURS DE SPINS	26

Chapitre III :

Tab. III.1 : HARMONIQUES SPHÉRIQUES Y_{lm} JUSQU'À L'ORDRE $\ell = 2$ EXPRIMÉES EN COORDONNÉES CARTÉSIENNES ET SPHÉRIQUES	106
Tab. III.2 : COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN IMPLIQUÉS DANS LE COUPLAGE DE DEUX TENSEURS SPHÉRIQUES D'ORDRE 1 : $\langle J_1 m_1 J_2 m_2 J m \rangle$	155
Tab. III.3 : TENSEURS SPHÉRIQUES D'ORDRE 2, 1 ET 0, RÉSULTANT DU COUPLAGE DE DEUX TENSEURS SPHÉRIQUES A ET B D'ORDRE 1 :	
$T_{Jm} = \sum_{m_1 m_2} \langle J_1 m_1 J_2 m_2 J m \rangle A_{J_1 m_1} B_{J_2 m_2} \cdot$	156
Tab. III.4 : MATRICE ROTATION PASSIVE POSITIVE DE WIGNER D'ORDRE 2 SELON WOLF : $D^{(2, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha)$	192
Tab. III.5 : MATRICE ROTATION ACTIVE POSITIVE DE WIGNER D'ORDRE 2 : $D^{(2, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)$	193

Annexe:

Tab. A.1.1 : ACTION DE L'OPÉRATEUR ROTATION PASSIVE POSITIVE AUTOUR D'UN AXE FIXE SUR LES OPÉRATEURS DE SPINS	216
--	-----

Liste des notations

$Al^{t\acute{e}t}$	Atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique.
$Al^{larg e}$, $Al_{larg e}^{t\acute{e}t}$	Atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique.
Al^{oct}	Atomes d'aluminium d'environnement octaédrique.
$A(\alpha, \beta, \gamma)$	Matrice rotation active positive dans l'espace à trois dimensions.
\vec{B}_0	Champ magnétique statique.
\vec{B}_1	Champ radiofréquence.
C_Q	Constante de couplage quadrupolaire.
$C_{Q\eta}$	Paramètre reliant la constante de couplage quadrupolaire et le paramètre d'asymétrie.
DAS	Dynamic Angle Spinning.
DOR	Double Rotation.
D0	Durée entre deux acquisitions.
$D^{(j,actif)}(\alpha, \beta, \gamma)$	Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre j.
$D^{(j,passif,F)}(\alpha, \beta, \gamma)$	Matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre j selon Fano.
$D^{(j,passif,W)}(\gamma, \beta, \alpha)$	Matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre j selon Wolf.
eq	La plus grande composante du tenseur de GCE dans (Σ^{PAS})
eQ	Moment quadrupolaire électrique.
F1	Dimension correspondant au spectre haute-résolution isotrope.
F2	Dimension correspondant au spectre de poudre.
$f^{écho}(t_1, t_2)$	Signal de l'écho.
$f^{anti-écho}(t_1, t_2)$	Signal de l'anti-écho.
FID	Free Induction Decay.
GCE	Gradient de Champ Electrique.
H_Q	Hamiltonien quadrupolaire.
$H_Q^{(1)}$	Hamiltonien quadrupolaire au premier ordre.
$H_Q^{(2)}$	Hamiltonien quadrupolaire au second ordre.
H_0	Hamiltonien Zeeman.

Liste des notations

H_1	Hamiltonien radiofréquence dans le référentiel (Σ^{LAB}).
$H_R^{(1)}$	Hamiltonien radiofréquence dans le référentiel (Σ^{OBS}).
$\tilde{H}^{(1)}$	Hamiltonien radiofréquence dans la représentation d'interaction.
I	Valeur du spin.
I_x, I_y, I_z	Opérateurs de spin associés aux composantes de I selon les axes x , y et z .
$k(I, p)$	Localisation des échos.
\vec{M}	Vecteur aimantation nucléaire.
MAS	Angle magique : Magic-Angle-Spinning.
MQ-MAS	Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning.
NS	Nombre d'accumulation.
O1	Terme utilisé sur les spectromètres pour la fréquence porteuse.
p	Ordre de la cohérence.
$P(\gamma, \beta, \alpha)$	Matrice rotation passive positive dans l'espace à trois dimensions.
Q	Moment quadrupolaire.
$(r - c)Q$	Nombre de quanta entre les niveaux d'énergie r et c .
$R_A(\varphi, z)$	Opérateur rotation active positive d'angle φ autour de l'axe z .
$R_p(\alpha, z')$	Opérateur rotation passive positive d'angle α autour de l'axe z' .
$R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi)$	Opérateur rotation active positive autour des axes mobiles.
$R_p^{\text{mob,F}}(\gamma, \beta, \alpha)$	Opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano.
$R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha)$	Opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf.
$R_A^{\text{fixe}}(\varphi, \theta, \xi)$	Opérateur rotation active positive autour des axes fixes.
$R_p^{\text{fixe,F}}(\alpha, \beta, \gamma)$	Opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano.
$R_p^{\text{fixe,W}}(\gamma, \beta, \alpha)$	Opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Wolf.
SR	Référence du spectre.
$S^{\cos}(t_1, t_2)$	Première série du signal (dit cosinus en t_1) obtenue par la méthode hypercomplexe.
$S^{\sin}(t_1, t_2)$	Seconde série du signal (dit sinus en t_1) obtenue par la méthode hypercomplexe.
sh	Transformation par cisaillement (shearing).
t	Durée d'impulsion.

t_1	Période d'évolution expérimentale ou la période d'évolution des cohérences MQ (séquence MQ-MAS). Durée de la première impulsion pour les échos de Hahn.
$(1+k)t_1$	Période d'évolution (séquence MQ-MAS).
t_2	Période d'acquisition expérimentale (Séquence MQ-MAS).
t_3	Durée de la deuxième impulsion pour les échos de Hahn.
t_{\max}	Durée d'impulsion correspondant à l'intensité maximale du signal.
$t_{90^\circ}, t_{\pi/2}$	Durée d'impulsion correspondant à un basculement de l'aimantation d'un angle $\pi/2$ dans une solution aqueuse.
U	Matrice des vecteurs propres.
$U(t, t_0)$	Opérateur linéaire ou opérateur d'évolution.
V	Tenseur cartésien du gradient de champ électrique.
VAS	Variable Angle Spinning.
W	Tenseur sphérique du gradient de champ électrique.
YLa ^{x%}	Zéolithe pour un taux d'échange au lanthane de x %.
Y_{lm}	Harmonique sphérique.
ZY	Zéolithe NH ₄ Y d'origine.
ZY ^{xh}	Zéolithe désaluminée sans vapeur d'eau pendant x heures.
ZY ^{xh} _{eau}	Zéolithe désaluminée avec vapeur d'eau pendant x heures.
α, β, γ	Angles d'Euler.
$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$	Valeur particulière des angles d'Euler.
χ	Constante de couplage quadrupolaire (identique à C_Q).
δ_E	Terme dû au champ électrique créé par les cations et la charpente zéolithique et contribuant au déplacement chimique du xénon-131.
δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs}	Déplacements chimiques observés du centre de gravité d'une raie dans la dimension F1 et F2.
δ_{CS}^{iso}	Déplacement chimique isotrope.
$\delta\omega$	Offset ou écart à la résonance.
γ	Rapport gyromagnétique ou un angle d'Euler.
η	Paramètre d'asymétrie.

Liste des notations

ρ	Opérateur densité dans le référentiel (Σ^{LAB}) ou pour simplifier la notation ρ_{R} .
ρ_{R}	Opérateur densité dans le référentiel (Σ^{OBS}).
$\tilde{\rho}$	Opérateur densité dans la représentation d'interaction.
τ_1	Durée de la première impulsion pour la séquence MQ-MAS.
τ_2	Durée de la deuxième impulsion pour la séquence MQ-MAS et période d'évolution expérimentale pour les échos de Hahn.
τ_4	Période d'acquisition expérimentale pour les échos de Hahn.
(Σ^{LAB})	Référentiel laboratoire.
(Σ^{OBS})	Référentiel tournant.
(Σ^{PAS})	Référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique.
(Σ^{VAS})	Référentiel de la turbine.
(Σ^{MAS})	Référentiel de la turbine à l'angle magique.
ω_{Q}	Couplage quadrupolaire.
ω_0	Fréquence angulaire de Larmor.
ω_{rf}	Amplitude du champ radiofréquence.
$\omega_{\text{pt}}, \omega_{\text{r}}$	Fréquence porteuse ou encore fréquence angulaire du champ radiofréquence.
$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}$	Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie centrale.
ω_1, ω_2	Fréquence de la dimension F1 et F2.
Ω	Matrice des valeurs propres.
$\Omega_{\text{F}_1}, \Omega_{\text{F}_2}$	Offset de la fréquence porteuse dans la dimension F1 et F2.
ξ, θ, φ	Angles d'Euler associés à la rotation active et utilisés pour différencier rotation passive et active.
$ \psi(t)\rangle$	Vecteur d'état normalisé.

INTRODUCTION

Depuis sa découverte en 1945, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est devenue une discipline en soi, couvrant un large domaine scientifique : chimie, physico-chimie, biochimie, biologie, biomédical... La RMN haute-résolution pulsée à haut champ permet de déterminer des différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon et dans la mesure du possible de caractériser de leurs interactions mutuelles.

En phase liquide, le mouvement brownien moyenne à leur seule partie isotrope les différentes interactions auxquelles sont soumis les spins nucléaires. On obtient alors, généralement, un spectre haute-résolution caractérisé par la position des raies de résonance (déplacement chimique associé à l'environnement de chaque noyau) et par des multiplets (couplages spin-spin associés à des interactions indirectes entre spins nucléaires).

En phase solide, du fait de la rigidité du réseau cristallin, le milieu rend les interactions dipolaires et quadrupolaires anisotropes et provoque un élargissement du spectre de résonance. De plus, la difficulté d'obtenir des monocristaux de taille adéquate impose l'étude d'échantillons à l'état de poudre, ajoutant ainsi un élargissement supplémentaire.

Les noyaux de spin $I = 1/2$ (^1H , ^{29}Si , ^{129}Xe ...) sont soumis à l'interaction dipolaire et au déplacement chimique. L'élargissement dû à ces interactions peut être quasiment éliminé, soit par un mouvement de rotation de l'échantillon autour de l'angle magique (Magic-Angle-Spinning ou MAS), soit en agissant sur les spins par des séquences d'impulsions.

Les noyaux de spin $I > 1/2$ (^{27}Al , ^{23}Na , ^{131}Xe ...), qui représentent plus de 70% des éléments du tableau périodique de Mendeleïev, subissent en plus l'interaction quadrupolaire. Elle résulte de l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire (propriété des spins $I > 1/2$) et la fluctuation du gradient de charge électrique (propriété de l'échantillon). Elle permet d'accéder au Gradient de Champ Electrique (GCE). Actuellement, il n'existe pas de méthode permettant de mesurer le GCE au niveau local.

Objectifs de la thèse :

Cette thèse porte sur l'étude théorique des spins quadrupolaires, plus particulièrement sur la dynamique des spins à travers la nutation, la précession et la rotation, et sur la quantification du Gradient de champ électrique (GCE) dans les zéolithes Y.

Nous avons porté une attention particulière aux parties théoriques. Un grand effort a été fait pour les rendre les plus claires possibles. Pour cela nous n'avons pas hésité à rappeler les bases et à détailler les démonstrations.

Notre premier objectif était de quantifier le GCE dans les supercages des zéolithes Y par la RMN du xénon-131. Cette application novatrice du xénon-131 est assez délicate. En effet, la vibration de la sonde (appelée le ringing) nous empêche de distinguer le signal du xénon-131. Nous avons donc dû développer une séquence d'impulsion composite, la « **séquence ringing** », capable d'éliminer les effets du ringing.

Après avoir observé et optimisé le signal du xénon-131, nous avons entrepris la quantification du GCE. Pour cela nous avons utilisé deux méthodes. La première se fonde sur **la comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129**. Cette différence des déplacements chimiques est associée au GCE. La seconde méthode est basée sur **la nutation du xénon-131**. En effet, la raie du xénon-131 étant symétrique, elle ne permet pas de déterminer le GCE en analysant la forme de la raie obtenue avec une impulsion. Pour cela nous avons mis au point un **programme informatique** valable pour tous les spins demi-entiers dans une poudre. Ce programme calcule l'intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion. Il suffit ensuite d'enregistrer une série de signaux temporels en fonction de la durée d'impulsion. La constante de couplage quadrupolaire, donc le GCE, est alors obtenue en ajustant l'intégrale de la raie centrale de chaque spectre avec son expression théorique.

En 1995, L. Frydman et collaborateurs ont proposé une nouvelle méthode pour obtenir des spectres haute-résolution sur des noyaux quadrupolaires : la séquence Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning (MQ-MAS). **Notre second objectif était d'étudier la théorie associée à cette séquence, puis de la valider sur les différents**

spins quadrupolaires ($3/2$, $5/2$, $7/2$ et $9/2$) et enfin de l'appliquer à des zéolithes Y désaluminées.

Nous nous sommes attachés à **comprendre les relations** existant entre le spin étudié, les cycles de phase (nécessaire à l'obtention des cohérences multi-quanta) utilisés dans le programme d'impulsion et le traitement des données expérimentales. Nous avons répertorié et détaillé les **différentes conventions** utilisées pour la graduation des axes. Nous proposons d'ailleurs une **nouvelle convention** complémentaire à celle proposée par Amoureux et Fernandez. Notons que nous avons apporté une **solution aux problèmes de repliement des raies** d'un spectre MQ-MAS à deux dimensions. Enfin nous avons déterminé les valeurs du déplacement chimique isotrope et du paramètres C_{Qn} correspondant aux **différents environnements des atomes d'aluminium** dans des zéolithes Y désaluminées. Nous verrons **l'influence du traitement de désaluminisation** (avec ou sans eau et durée du traitement) sur ces valeurs.

L'interaction quadrupolaire peut être traitée en utilisant des **tenseurs sphériques irréductibles**. La manipulation de cette interaction au cour d'un changement de référentiel équivaut à une rotation. Afin de faciliter les calculs associés au changement de référentiel des tenseurs sphériques, il est possible d'avoir recours à la matrice rotation de Wigner. Notons de plus, que la RMN est étroitement liée aux spins nucléaires qui relèvent de systèmes microscopiques. D'où la nécessiter pour les décrire, d'utiliser le formalisme de la mécanique quantique.

Notre troisième et dernier objectif était d'étudier le traitement quantique des rotations et plus particulièrement la matrice rotation de Wigner. Cette matrice est obtenue à partir des **opérateurs rotations**. En rappelant les principes de base de la RMN, nous verrons que cet opérateur, et plus généralement l'opérateur exponentiel, est largement utilisé en RMN. Nous mettrons en évidence **l'utilisation de cet opérateur** lié à la RMN impulsionnelle, aux changements de référentiel et à la matrice densité.

Les opérateurs, et donc les composantes de la matrice rotation de Wigner, sont étroitement liés aux **conventions choisies** (rotation active et passive, rotation autour des axes fixes et mobiles...), ce qui complique son utilisation. En effet, dans la littérature, les notations adoptées pour cette matrice et pour les équations de changement de référentiel associées ne font pas toujours apparaître explicitement les conventions

utilisées. Nous nous sommes donc attachés à répertorier les **différentes conventions** existantes et à déterminer les **différentes formes** de l'opérateur rotation puis de la matrice rotation de Wigner correspondante.

Afin de bien comprendre le phénomène de rotation nous avons étudié **la rotation d'un point de vue classique**. De cette étude nous déterminons **des matrices rotations cartésiennes** utilisables lorsque l'on traite l'aimantation nucléaire comme un vecteur ; mais aussi utilisables pour les rotations de tenseur d'espace d'ordre 1 et d'opérateur de spin, et ceci en agissant sur les arguments des tenseurs. A partir du choix des conventions, nous déterminons les **différentes relations** permettant d'exprimer la rotation des tenseurs. Nous montrons que ces relations impliquent **plusieurs grandeurs mathématiques** : matrices rotations cartésiennes, opérateurs rotations et matrices rotations de Wigner. Afin d'appliquer ces dernières nous **traitons des exemples de rotation de tenseur d'espace et de tenseur d'opérateur de spin**.

Enfin, nous appliquons au **cas d'une impulsion $+X$** , les différents outils de la théorie RMN que nous avons abordés (RMN impulsionnelle, matrice densité, rotation classique et rotation des tenseurs).

Plan de la thèse :

Nous avons séparé l'ensemble des résultats en deux tomes. Le premier tome est constitué de trois chapitres, qui traitent des noyaux quadrupolaires et de leurs applications en RMN. Le second tome est aussi constitué de trois chapitres, mais ces derniers sont purement théoriques et abordent la rotation de façon classique puis quantique et leurs utilisations en RMN.

Dans le *premier chapitre du tome I*, nous étudions l'interaction quadrupolaire. Pour cela nous introduisons les hamiltoniens quadrupolaires du 1^{er} et 2nd ordres, ainsi que leurs liens avec le GCE. Puis nous passons aux déplacements quadrupolaires suivant l'expérience effectuée (statique, en rotation à angle variable à haute vitesse (VAS), en rotation à l'angle magique à haute vitesse (MAS)). Nos échantillons se présentant sous forme de poudre, nous simulons les différents spectres à l'aide d'un programme informatique que nous avons mis au point. En effet, comme nous l'avons

déjà signalé, la forme non symétrique des raies permet d'accéder au GCE. Enfin nous rappelons l'origine et la localisation des échos et anti-échos de Hahn, que nous utilisons dans la séquence MQ-MAS.

Dans le *deuxième chapitre du tome I*, nous nous intéressons à la quantification du GCE dans les supercages d'une zéolithe Y par la RMN du xénon-131. Ce dernier étant sensible aux effets du ringing à cause de sa faible fréquence de Larmor, nous élaborons une séquence d'impulsions (séquence ringing) capable de les éliminer et permettant, ainsi, d'observer le signal du xénon-131. Nous développons, ensuite, la théorie décrivant la dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence ringing. À partir de cette étude nous avons mis au point un second programme informatique capable de simuler l'intensité de la raie centrale et d'évaluer le GCE à partir de spectres expérimentaux. La seconde partie de ce chapitre exploite les résultats ci-dessus. Après une description des échantillons et des différents traitements que nous leur avons fait subir, nous passons à la quantification du GCE. Pour cela nous avons choisi deux méthodes basées sur la RMN du xénon-131. La première utilise la comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129. La seconde utilise la nutation du xénon-131. En conclusions de ce chapitre nous comparons ces deux méthodes et proposons quelques perspectives.

Dans le *troisième et dernier chapitre du tome I*, nous traitons la séquence MQ-MAS et ses applications. Après avoir rappelé les principes de la spectroscopie RMN à deux dimensions, nous indiquons comment il est possible de sélectionner des cohérences $\pm 3Q$ à partir d'un cycle de phase approprié. Nous passons ensuite à la théorie associée à la séquence MQ-MAS. Nous établissons les relations entre le spin étudié, les cycles de phase, les programmes d'impulsions et le traitement des données expérimentales. Cette séquence produit un spectre à deux dimensions incliné. Nous verrons que l'application d'un traitement mathématique (transformation par cisaillement) sur les données expérimentales permet de corriger cette inclinaison. Puis nous donnons les différentes façons de graduer l'axe de la dimension F1 et les équations associées permettant de déterminer le déplacement chimique isotrope et le déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité ainsi que le paramètre C_{Qn} . Afin de valider nos prédictions nous appliquons la séquence MQ-MAS aux quatre spins demi-entiers : $3/2$, $5/2$, $7/2$ et $9/2$. Nous étudions alors l'aluminium-27 dans des zéolithes désaluminées (en présence ou en absence de vapeur d'eau et pour différentes durées du

traitement). Enfin, nous concluons ce premier tome et nous donnons quelques perspectives sur ces travaux.

En annexe du tome I nous avons détaillé le traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$ à l'aide du programme RMN (FAT) de P. J. Grandinetti.

Dans le *premier chapitre du tome II*, nous étudions la dynamique quantique d'un système de spins. Nous commençons par rappeler quelques notions de mécanique quantique ainsi que les différentes équations du mouvement. Ensuite nous introduisons les principes de la RMN. Cette technique utilisant fréquemment la rotation (à travers les changements de référentiel...), nous exhibons l'opérateur rotation. Puis nous décrivons la RMN impulsionnelle et la matrice densité (nécessaire à la description d'un ensemble de spins) que nous appliquons au cas d'une impulsion $+X$. Enfin la séquence MQ-MAS étant une séquence d'écho de spins, nous indiquons comment prédire cet écho avec le modèle vectoriel et avec l'opérateur densité.

Dans le *deuxième chapitre du tome II*, nous nous intéressons d'abord au traitement classique de la rotation des vecteurs, avant d'exposer le traitement quantique de la rotation des tenseurs, afin de permettre une meilleure compréhension du phénomène de rotation et de déterminer les différentes matrices rotations cartésiennes. Dans une première partie nous détaillons les conventions possibles et leurs actions sur la forme des matrices rotations. Puis nous décrivons la rotation positive des vecteurs de base ainsi que le changement de coordonnées d'un objet. De cette étude nous établirons les matrices rotations passive et active que nous utilisons dans le troisième chapitre. Nous appliquons le changement de référentiel, à l'aide des matrices rotations, au cas d'une impulsion $+X$ et au cas d'un tenseur cartésien d'ordre 2. En RMN, il est souvent nécessaire de diagonaliser les matrices et donc d'utiliser la matrice des vecteurs propres et des valeurs propres. Dans une dernière partie, nous insistons sur l'analogie entre la matrice de passage (associée aux matrices rotations) et la matrice des vecteurs propres. Nous illustrons cette correspondance par l'exemple de la matrice densité dans le cas d'impulsion $+X$.

Dans le *troisième et dernier chapitre du tome II*, nous exposons le traitement quantique de la rotation des tenseurs. Dans les chapitres I et III du tome I, nous avons effectué des changements de référentiel à partir d'hamiltonien sous forme de tenseurs sphériques. Ce chapitre a donc pour objectif de définir la rotation des tenseurs et la

matrice rotation de Wigner utilisée dans ces changements de référentiel. Dans une première partie nous traitons l'opérateur rotation impliqué dans la rotation des fonctions d'espace et des fonctions de spin. Nous donnons les différentes formes de cet opérateur en fonction du type de rotation (passive ou active), des angles de rotation (un seul angle ou aux angles d'Euler) et des conventions choisies (Fano ou Wolf). Ensuite nous montrons qu'il est nécessaire d'utiliser des axes fixes comme axes de rotation. Nous définirons alors les opérateurs correspondants. Dans la suite du chapitre nous faisons le lien entre les opérateurs rotations passives et actives.

Nous traitons deux exemples de rotation d'une fonction afin de justifier les relations entre les différents opérateurs. Enfin nous définissons les tenseurs irréductibles, nous étudions des exemples de rotations de tenseurs d'espace et nous montrons les différentes possibilités d'étudier le cas des tenseurs sphériques irréductibles. Nous en déduisons, suivant les conventions prises, les matrices rotations de Wigner passive positive et active positive. Par des exemples choisis dans la littérature, nous insistons sur l'importance de choisir et de déclarer les conventions. La RMN agissant sur les spins, nous terminons ce chapitre par l'étude d'exemples de rotations de tenseur d'opérateurs de spin. Puis nous généralisons les lois de transformations par rotation des tenseurs d'opérateurs de spin. Comme dans les deux premiers chapitres, nous traitons le cas d'une impulsion $+X$.

TOME I

CHAPITRE I :

Interaction quadrupolaire

Les noyaux nucléaires possédant un spin I supérieur à $1/2$ représentent plus de 70% des éléments du tableau périodique mais ils sont très peu utilisés en RMN. En effet, ces noyaux, dits noyaux quadrupolaires, possèdent un moment quadrupolaire électrique $eQ^{(a)}$ dû au fait que la distribution des charges électriques nucléaires n'est plus sphérique. Ce moment quadrupolaire électrique est susceptible d'interagir avec le gradient de champ électrique produit par les charges qui entourent le noyau.

Cette interaction, appelée interaction quadrupolaire et désignée par H_Q , complique l'interprétation des spectres RMN. Elle est supposée petite devant l'interaction Zeeman, on a l'habitude de ne prendre en compte que les deux premiers termes de cette interaction (termes du premier et du second ordre au sens de la théorie des perturbations).

Le premier terme $H_Q^{(1)}$ éclate le spectre en plusieurs raies ($2I - 1$ raies satellites, la raie centrale n'étant pas déplacée). Le second terme $H_Q^{(2)}$ déplace la position de toutes les raies même la raie centrale (Fig. I.1). Dans le cas d'un échantillon en poudre, en général seule la raie centrale est observée, $H_Q^{(2)}$ la rend en plus asymétrique. Le spectre de poudre des raies satellites n'est mis en évidence que si l'échantillon tourne à l'angle magique. Une raie centrale est entièrement caractérisée par trois paramètres : la constante de couplage quadrupolaire e^2qQ/h , le paramètre d'asymétrie η et la position de son centre de gravité δ_{CG} (exprimée en ppm). Le déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} de la raie centrale est défini par ces trois paramètres,

$$\delta_{CS}^{iso} = \delta_{CG} + \frac{1}{30} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[\frac{3e^2qQ}{2I(2I+1)\omega_0\hbar} \right]^2 . \quad (I.1)$$

Une détermination très précise de δ_{CG} est nécessaire si l'on veut remonter aux angles et aux longueurs de liaison d'un atome avec ses voisins.

^(a) A ne pas confondre avec le symbole Q (en italique) qui représente les quanta d'énergie.

En partant de l'expression classique de l'énergie d'interaction électrostatique E d'une distribution de charge de densité, nous déterminerons l'hamiltonien quadrupolaire dans un espace uniforme H_Q (§. I.1). Afin d'utiliser la matrice rotation de Wigner (définie au chapitre III, tome II) lors d'un changement de référentiel nous écrirons l'hamiltonien quadrupolaire sous forme de tenseur sphérique irréductible d'ordre 2 (§. I.2). Nous considérerons ensuite l'hamiltonien quadrupolaire comme une perturbation de l'interaction Zeeman et nous l'exprimerons dans le **référentiel tournant de l'interaction Zeeman** (Σ^{OBS}) (§. I.3). De cette transformation nous obtiendrons deux corrections quadrupolaires (1^{er} et 2nd ordres).

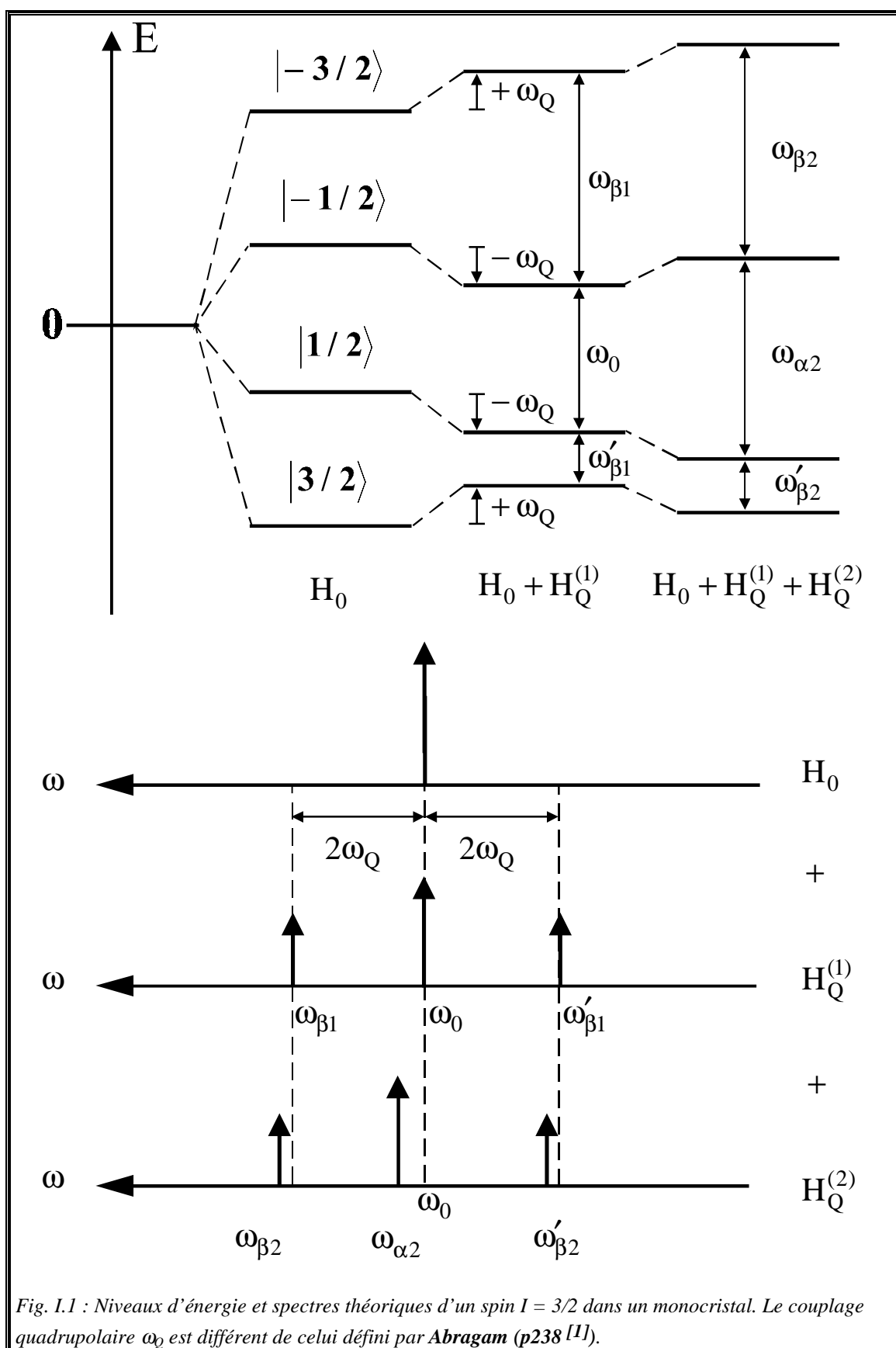
Puis, nous nous intéresserons aux niveaux d'énergie et aux fréquences de transition (§. I.4) dans trois cas :

- monocristal statique (§. I.4.1) ;
- monocristal en rotation à angle variable à haute vitesse (Variable Angle Spinning, VAS) (§. I.4.3.a) ;
- monocristal en rotation à l'angle magique à haute vitesse (Magic Angle Spinning, MAS) (§. I.4.3.b).

Pour chacun des trois cas nous déterminerons l'expression de l'écart en fréquence imposé par l'interaction quadrupolaire au 1^{er} et au 2nd ordres. Nous introduirons dans ces expressions le déplacement quadrupolaire du 2nd ordre du centre de gravité du spectre $\omega_{r,c}^{(2)\text{iso}}$ (§. I.4.2).

Dans les chapitres II et III nous étudierons des échantillons sous forme de poudre. Dans ce cas les axes principaux du gradient de champ électrique de chaque petit cristal sont orientés d'une façon aléatoire par rapport au champ magnétique B_0 . A partir des fréquences de transition déterminées au paragraphe I.4 pour chacun des trois cas (Statique, VAS et MAS), nous donnerons les valeurs et la nature des points critiques et nous simulerons les spectres de poudre correspondants (§. I.5).

Enfin nous nous intéresserons à la localisation et à l'amplitude des échos et anti-échos de Hahn d'un système de spins 3/2 dans un cristal en rotation à l'angle magique à haute vitesse (§. I.6). La généralisation aux spins 5/2, 7/2 et 9/2 des échos de Hahn (Tab. I.7) sera reprise dans le chapitre III consacré à la séquence MQ-MAS.



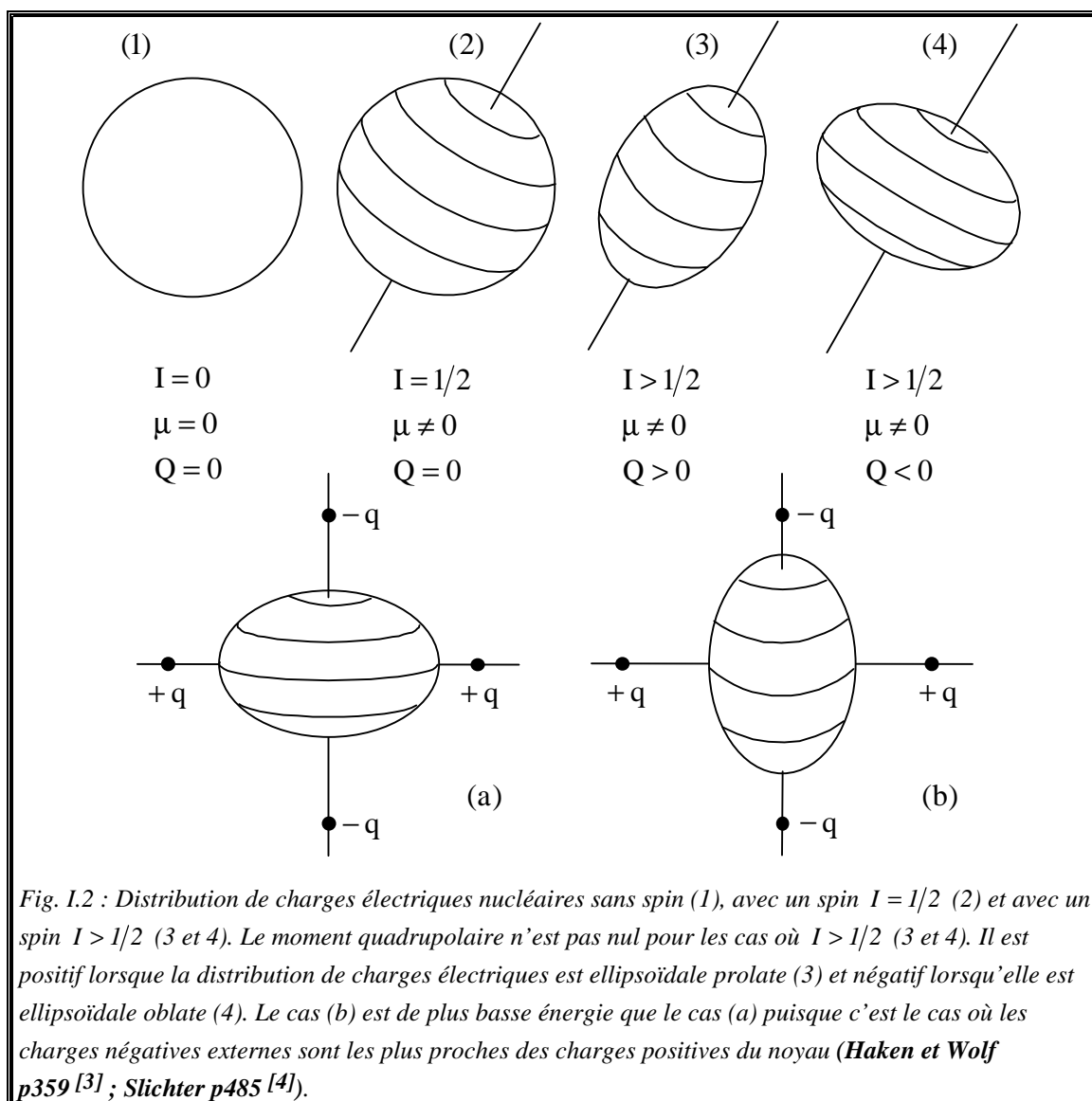
I.1. Hamiltonien quadrupolaire dans un espace uniforme

Le noyau atomique est un assemblage particulier de protons chargés électriquement et de neutrons de charge électrique nulle. Protons et neutrons sont ce qu'on appelle des nucléons. La stabilité du noyau résulte pour l'essentiel de la compétition entre l'interaction nucléaire forte et de courte portée, qui tend à attirer les nucléons les uns contre les autres, et l'interaction électromagnétique, qui ignore les neutrons mais fait se repousser les protons entre eux. Dans un atome, les charges électriques positives des protons attirent les électrons de charge négative, formant un ensemble électriquement neutre.

La forme des noyaux dépend de la distribution des charges électriques nucléaires (**Roberts p5-7** [2], **Haken et Wolf p359** [3]). Certains noyaux se comportent comme s'ils avaient un corps sphérique, qui n'est pas en rotation, avec une distribution de charge régulière sur leur surface. Ce type de noyau n'a pas de moment magnétique parce qu'il n'y a pas de circulation de charge nucléaire. Son moment quadrupolaire est nul ainsi que son spin. Lorsqu'une charge électrique rencontre un noyau, son influence est indépendante de la direction de son approche (Fig. I.2.1). D'autres noyaux ont un corps sphérique en rotation qui possède une distribution de charge uniforme. Cette distribution sphérique implique qu'une rotation du noyau (moment magnétique non nul) ne change pas l'énergie d'interaction électrostatique avec les charges extérieures (moment quadrupolaire nul et spin égal à $1/2$) (Fig. I.2.2). Enfin les noyaux peuvent avoir un corps en rotation avec une distribution de charge ellipsoïdale (prolate ou oblate, Fig. I.2.3 et I.2.4). Dans ce cas il est évident que l'énergie d'interaction électrostatique dépend de l'approche des charges extérieures, il n'y a plus de symétrie sphérique (moment magnétique et moment quadrupolaire non nuls).

Slichter (p485-497 [4]), ainsi que **Cohen et Reif (p321-333** [5]) ont introduit l'hamiltonien quadrupolaire à partir du concept classique de densité de charge d'un noyau. On s'intéresse généralement à la détermination de l'énergie d'interaction électrostatique E du noyau avec les charges constituant son environnement.

I.1. Hamiltonien quadrupolaire dans un espace uniforme



On commence par décrire la densité de charge ρ du noyau (nombre de particules chargées par unité de volume $d\tau = d^3r$) en terme classique. Puis on remplace ρ par son opérateur de mécanique quantique.

Classiquement l'énergie d'interaction électrostatique E d'une distribution de charge de densité ρ s'exprime simplement comme une intégrale sur le volume nucléaire,

$$E = \int \rho(r)V(r)d\tau \quad , \quad (\text{I.2})$$

où $V(r)$ est le potentiel électrostatique à l'origine, généré par les charges externes. On exprime $V(r)$ en série de Taylor à l'origine (**Abraham p169-170 [1]**) :

$$V(r) = V(0) + \sum_j x_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} x_j x_k \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0} + \dots \quad , \quad (\text{I.3})$$

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

où les x_j ($j = 1, 2, 3$) représentent respectivement x , y et z . On définit (**Das et Hahn p3 [6], Munowitz p78 [7]**) :

$$V_j \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{r=0} \quad \text{et} \quad V_{jk} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0} . \quad (\text{I.4})$$

On obtient,

$$E = V(0) \int \rho(r) d\tau + \sum_j V_j \int x_j \rho(r) d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} V_{jk} \int x_j x_k \rho(r) d\tau + \dots , \quad (\text{I.5})$$

où,

$$\int \rho(r) d\tau = Ze = \text{charge nucléaire} , \quad (\text{I.6})$$

$$\int \rho(r) x_j d\tau \equiv P_j = \text{moment dipolaire électrique} , \quad (\text{I.7})$$

$$\int \rho(r) x_j x_k d\tau \equiv Q'_{jk} = \text{tenseur du moment quadrupolaire électrique} . \quad (\text{I.8})$$

Le premier terme de E est une constante (on choisit l'origine au centre de masse du noyau). Le deuxième terme disparaît, puisque le centre de masse et le centre de charge coïncident. Le troisième terme est dû à l'interaction quadrupolaire.

Comme le champ électrique, au niveau du noyau, est produit par les charges se trouvant à l'extérieur du noyau, $V(r)$ doit satisfaire à l'équation de Laplace,

$$\nabla^2 V = 0 \quad \text{ou encore} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = 0 . \quad (\text{I.9})$$

Cette équation, évaluée à l'origine, donne,

$$\sum_j V_{jj} = 0 . \quad (\text{I.10})$$

On note que pour un atome se trouvant dans un site cristallographique de symétrie cubique,

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} , \quad (\text{I.11})$$

et donc le terme d'énergie quadrupolaire disparaît dans l'équation (I.5).

A partir du terme d'énergie quadrupolaire de l'équation (I.5),

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} V_{jk} \int x_j x_k \rho(r) d\tau . \quad (\text{I.12})$$

I.1. Hamiltonien quadrupolaire dans un espace uniforme

et en introduisant l'opérateur de mécanique quantique de la densité d'une distribution de charge, **Slichter (p485-497 [4])**, **Cohen et Reif (p321-333 [5])** ainsi que **Graybeal (p280-281 [8])** ont déterminé l'hamiltonien quadrupolaire^(b) H_Q ,

$$\hbar H_Q = \frac{1}{6} \sum_{j,k} V_{jk} Q_{jk}^{(op)} \quad , \quad (I.13)$$

$$\hbar H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{j,k} V_{jk} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right] \quad , \quad (I.14)$$

où eQ est le moment quadrupolaire électrique du noyau (Q exprimé en unité de charge du proton e) et V_{jk} , qui est donné par (I.4), représente les composantes cartésiennes du gradient de champ électrique V (**Abragam p168-169 [1]**, **Graybeal p282 [8]**, **Munowitz p79 [7]**). Ce dernier est décrit par un tenseur symétrique d'ordre 2. Dans le référentiel (Σ^{PAS}) des axes principaux du gradient de champ électrique, V est diagonal :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad , \quad (I.15)$$

en prenant les conventions suivantes : $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. De plus l'équation de Laplace (I.9) implique que la trace de V soit nulle d'où,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad . \quad (I.16)$$

Ainsi seulement deux paramètres indépendants sont requis (**Abragam p171 [1]**, **Das et Hahn p4 [6]**),

$$\begin{cases} eq = V_{zz} \\ \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{cases} \quad \text{avec} \quad 1 \geq \eta \geq 0 \quad , \quad (I.17)$$

où η est le **paramètre d'asymétrie**. Puisque l'espace est uniforme, l'hamiltonien quadrupolaire (I.14) exprimé dans le référentiel (Σ^{PAS}) s'écrit (**Abragam p172 [1]**, **Munowitz p79 [7]**),

$$\hbar H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad . \quad (I.18)$$

^(b) Les Hamiltoniens sont exprimés en unité de fréquence angulaire.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Soit en terme d'opérateurs $I_+ = I_x + iI_y$ et $I_- = I_x - iI_y$, qui sont différents de (I.75 et III.11, tome II),

$$\hbar H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] . \quad (\text{I.19})$$

I.2. Hamiltonien quadrupolaire en notation de tenseur sphérique

I.2. Hamiltonien quadrupolaire en notation de tenseur sphérique

Le passage d'un référentiel à un autre sera plus aisé si nous écrivons l'hamiltonien quadrupolaire sous forme de tenseur sphérique irréductible d'ordre 2 (§. III.4, tome II) qui permet l'utilisation de la matrice rotation de Wigner (§. III.4.2, tome II). D'après **Pound** [9], **Mehring (p215-218** [10]) et **Man** [11],

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{(2,-q)} T^{(2,q)} \quad . \quad (I.20)$$

Dans un référentiel cartésien quelconque (Σ^{xyz}), les composantes du tenseur sphérique et du tenseur cartésien du gradient de champ électrique V sont reliées par (**Das et Hahn p4** [6], **Freude et Haase p9-10** [12]),

$$\begin{aligned} V_{(2,0)} &= \frac{\sqrt{6}}{2} V_{zz} \\ V_{(2,1)} &= -V_{xz} - iV_{yz} \\ V_{(2,-1)} &= V_{xz} - iV_{yz} \quad , \\ V_{(2,2)} &= \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy} \\ V_{(2,-2)} &= \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy} \end{aligned} \quad (I.21)$$

de même pour T ,

$$\begin{aligned} T^{(2,0)} &= \frac{\sqrt{6}}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\ T^{(2,1)} &= -\frac{1}{2}(I_z I_+ + I_+ I_z) = -\frac{1}{2} I_+ (2I_z + 1) \\ T^{(2,-1)} &= \frac{1}{2}(I_z I_- + I_- I_z) = \frac{1}{2} I_- (2I_z - 1) \quad . \\ T^{(2,2)} &= \frac{1}{2} I_+^2 \\ T^{(2,-2)} &= \frac{1}{2} I_-^2 \end{aligned} \quad (I.22)$$

Les secondes parties des équations du système (I.22) sont obtenues en utilisant les propriétés de commutations (§. III.1.1, tome II) ou en faisant agir les opérateurs I_+ , I_-

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

et I_z sur un état $|m\rangle$. A partir des équations (I.20) et (I.22) l'hamiltonien quadrupolaire H_Q dans (Σ^{xyz}) devient,

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} + \frac{1}{2} I_+ (2I_z + 1) V_{(2,-1)} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} I_- (2I_z - 1) V_{(2,1)} + \frac{1}{2} I_+^2 V_{(2,-2)} + \frac{1}{2} I_-^2 V_{(2,2)} \right\} . \quad (I.23)$$

Dans l'espace uniforme, (Σ^{xyz}) est équivalent à (Σ^{PAS}) . En comparant les équations (I.19) et (I.23), on obtient les composantes de V dans (Σ^{PAS}) en notation de tenseur sphérique^(c),

$$V_{(2,0)}^{PAS} = \sqrt{\frac{3}{2}} eq \quad , \quad V_{(2,\pm 1)}^{PAS} = 0 \quad , \quad V_{(2,\pm 2)}^{PAS} = \frac{1}{2} eq \eta \quad . \quad (I.24)$$

^(c) Notons qu'il existe une autre convention pour η (**Haebleren p10 [13]**),

$$\eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad \text{avec} \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}| \quad ,$$

ce qui revient à ajouter un signe moins devant η dans l'équation (I.19) (**Spiess p75 [14]**). Alors les composantes de V dans (Σ^{PAS}) en notation de tenseur sphérique deviennent,

$$V_{(2,0)}^{PAS} = \sqrt{\frac{3}{2}} eq \quad ; \quad V_{(2,\pm 1)}^{PAS} = 0 \quad ; \quad V_{(2,\pm 2)}^{PAS} = -\frac{1}{2} eq \eta \quad .$$

I.3. Hamiltonien quadrupolaire comme perturbation de Zeeman

I.3. Hamiltonien quadrupolaire comme perturbation de Zeeman

En présence d'un champ magnétique statique fort, H_Q peut apparaître comme une faible perturbation. Dans ce cas on a l'habitude de transformer les interactions (§. I.6.4.b, tome II) dans le **référentiel tournant de l'interaction Zeeman** ($\Sigma^{\text{OBS}})^{(d)}$ qui tourne à la vitesse angulaire de Larmor ω_0 du noyau étudié par rapport à (Σ^{LAB}). L'hamiltonien quadrupolaire (I.20) devient explicitement dépendant du temps (I.172, tome II),

$$\begin{aligned} H_Q(t) &= \exp(iH_0 t) H_Q \exp(-iH_0 t) \\ &= \exp(-i\omega_0 t I_z) H_Q \exp(i\omega_0 t I_z) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

En faisant agir ces deux exponentiels sur les opérateurs I_+ et I_- ; c'est-à-dire en regardant ce que deviennent I_x et I_y (Tab. I.2, tome II) après une rotation d'un angle $-\omega_0 t$ par rapport à I_z , on a,

$$\begin{aligned} H_Q(t) &= \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{(2,-q)} T^{(2,q)} \exp(-iq\omega_0 t) \\ &= \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} I_+ (2I_z + 1) V_{(2,-1)} \exp(-i\omega_0 t) - \frac{1}{2} I_- (2I_z - 1) V_{(2,1)} \exp(i\omega_0 t) \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} I_+^2 V_{(2,-2)} \exp(-i2\omega_0 t) + \frac{1}{2} I_-^2 V_{(2,2)} \exp(i2\omega_0 t) \right\} \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Le premier terme est indépendant du temps t , c'est le terme séculaire.

L'oscillation générée par le terme $\exp(-iq\omega_0 t)$ est très rapide, on utilise la théorie de l'hamiltonien moyen qui permet d'obtenir un hamiltonien moyen indépendant du temps (§. I.6.2, tome II). Par exemple prenons le développement de Magnus qui, pour obtenir l'hamiltonien quadrupolaire indépendant du temps, développe

^(d) Le symbole (Σ^{OBS}) a été utilisé dans le tome II pour représenter le référentiel tournant dans lequel le champ \vec{B}_1 est fixe. A la résonance, le référentiel tournant et le référentiel tournant de l'interaction Zeeman sont confondus.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

$H_Q(t)$ sur une période de Larmor $t_L = 2\pi/\omega_0$ jusqu'au premier ordre au sens de la théorie d'hamiltonien moyen,

$$\begin{aligned} \langle H_Q(t) \rangle &= \frac{1}{t_L} \int_0^{t_L} H_Q(t) dt - i \frac{1}{2t_L} \int_0^{t_L} dt \int_0^t [H_Q(t), H_Q(t')] dt' \\ &= H_Q^{[0]} + H_Q^{[1]} \quad . \end{aligned} \quad (I.27)$$

On obtient deux termes indépendants du temps,

$$H_Q^{[0]} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} \quad , \quad (I.28)$$

$$\begin{aligned} H_Q^{[1]} &= -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{\sqrt{6}}{4} V_{(2,0)} V_{(2,-1)} I_+(2I_z + 1)^2 \right. \\ &\quad - \frac{\sqrt{6}}{4} V_{(2,0)} V_{(2,1)} I_-(2I_z - 1)^2 + \frac{\sqrt{6}}{2} V_{(2,0)} V_{(2,-2)} I_+^2 (I_z + 1) \\ &\quad + \frac{\sqrt{6}}{2} V_{(2,0)} V_{(2,2)} I_-^2 (I_z - 1) + \frac{1}{2} V_{(2,-1)} V_{(2,1)} I_z [4I(I+1) - 8I_z^2 - 1] \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} V_{(2,-2)} V_{(2,2)} I_z [2I(I+1) - 2I_z^2 - 1] \right\} \quad . \end{aligned} \quad (I.29)$$

En général on ne conserve que les termes dans $H_Q^{[1]}$ qui commutent avec I_z (i.e. les deux derniers termes). Avec cette condition on a l'équivalence entre $H_Q^{[0]}$ et la correction au premier ordre de la théorie des perturbations $H_Q^{(1)}$, de même $H_Q^{[1]}$ avec la correction au second ordre $H_Q^{(2)}$.

Correction au premier ordre :

$$H_Q^{(1)} = H_Q^{[0]} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} \quad . \quad (I.30)$$

Correction au second ordre :

$$\begin{aligned} H_Q^{(2)} = H_Q^{[1]} &= -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2} V_{(2,-1)} V_{(2,1)} [4I(I+1) - 8I_z^2 - 1] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} V_{(2,-2)} V_{(2,2)} [2I(I+1) - 2I_z^2 - 1] \right\} I_z \quad . \end{aligned} \quad (I.31)$$

On remarque que la correction au premier ordre $H_Q^{(1)}$ est indépendante de ω_0 , alors que la correction au second ordre $H_Q^{(2)}$ est inversement proportionnelle à ω_0 , d'où la

I.3. Hamiltonien quadrupolaire comme perturbation de Zeeman

nécessité de travailler avec un champ magnétique statique le plus élevé possible pour minimiser $H_Q^{(2)}$. Il est à noter que les relations (I.30) et (I.31) obtenues dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) restent valables dans le référentiel (Σ^{LAB}), ceci est dû au fait qu'elles commutent avec I_z soit avec l'hamiltonien Zeeman.

Les deux produits directs des tenseurs irréductibles d'ordre 2 du gradient de champ électrique (V) de l'équation (I.31) peuvent être exprimés par des tenseurs sphériques d'ordre 4 en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan (Tab. I.1). On obtient le tenseur de gradient de champ électrique (W). Comme le produit de deux tenseurs d'espace est commutatif, on a simplement les deux égalités suivantes :

$$V_{(2,-1)} V_{(2,1)} = V_{(2,1)} V_{(2,-1)} = \sqrt{\frac{8}{35}} W_{(4,0)} + \frac{1}{\sqrt{14}} W_{(2,0)} - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} \quad , \quad (\text{I.32})$$

$$V_{(2,-2)} V_{(2,2)} = V_{(2,2)} V_{(2,-2)} = \frac{1}{\sqrt{70}} W_{(4,0)} + \sqrt{\frac{2}{7}} W_{(2,0)} + \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} \quad . \quad (\text{I.33})$$

L'équation (I.31) se transforme en,

$$\begin{aligned} H_Q^{(2)} = & -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} [18I(I+1) - 34I_z^2 - 5] \right. \\ & + \frac{1}{2\sqrt{14}} W_{(2,0)} [8I(I+1) - 12I_z^2 - 3] \\ & \left. - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} [I(I+1) - 3I_z^2] \right\} I_z \quad . \quad (\text{I.34}) \end{aligned}$$

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Tab. I.1 : Coefficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$ pour $j_1 = j_2 = 2$ (Heine p445 [15] et Elbaz p221 [16]). Les coefficients du développement $W_{(J,M)} = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle V_{(j_1, m_1)} V_{(j_2, m_2)}$ sont obtenus à partir d'une colonne. Les coefficients du développement $V_{(j_1, m_1)} V_{(j_2, m_2)} = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle W_{(J,M)}$ sont obtenus à partir d'une ligne. Nous n'avons indiqué que le cas que nous utilisons (c'est-à-dire où $m_1, m_2 = -2, -1, 0, 1, 2$).

J		4	3	2	1	0
M		0	0	0	0	0
m₁	m₂					
2	-2	$1/\sqrt{70}$	$1/\sqrt{10}$	$\sqrt{2/7}$	$\sqrt{2/5}$	$1/\sqrt{5}$
1	-1	$\sqrt{8/35}$	$\sqrt{2/5}$	$1/\sqrt{14}$	$-1/\sqrt{10}$	$-1/\sqrt{5}$
0	0	$\sqrt{18/35}$	0	$-\sqrt{2/7}$	0	$1/\sqrt{5}$
-1	1	$\sqrt{8/35}$	$-\sqrt{2/5}$	$1/\sqrt{14}$	$1/\sqrt{10}$	$-1/\sqrt{5}$
-2	2	$1/\sqrt{70}$	$-1/\sqrt{10}$	$\sqrt{2/7}$	$-\sqrt{2/5}$	$1/\sqrt{5}$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

Un spin I indépendant possède $2I+1$ niveaux d'énergie dégénérés. En présence d'un champ magnétique statique B_0 , la dégénérescence des niveaux de ce spin est levée par l'interaction Zeeman H_0 . Il possède donc $2I$ transitions $(m-1, m)$ à un quantum d'énergie observable directement^(e). L'énergie d'un niveau $|m\rangle$ est définie par,

$$\langle m | H_0 | m \rangle = -m\omega_0 \quad , \quad (I.35)$$

l'écart en fréquence entre deux niveaux consécutifs $(m-1, m)$ est (Fig. I.4),

$$\omega_{m-1,m}^{(z)} = \langle m-1 | H_0 | m-1 \rangle - \langle m | H_0 | m \rangle = \omega_0 \quad . \quad (I.36)$$

Les niveaux d'énergie sont donc espacés d'une même quantité ω_0 .

D'après la loi fondamentale de Boltzmann (I.6.4.c, tome II) donnant la répartition des populations entre niveaux énergétiques, les états de faibles énergies sont les plus peuplés (Fig. I.3.a, cas d'un spin $1/2$). Lorsqu'on irradie un échantillon à la résonance avec un champ magnétique radiofréquence, la répartition des populations entre niveaux énergétiques est modifiée. Il y a un échange de spins entre les différents niveaux représenté par une double flèche sur la figure I.4.

Lorsqu'on excite les spins avec une impulsion d'angle $\pi/2$, les spins changent de niveaux pour obtenir une répartition égale entre les deux niveaux (Fig. I.3.b). Pour une impulsion d'angle π , la répartition des populations se trouve inversée (Fig. I.3.c) par rapport à l'équilibre (Fig. I.3.a).

L'absorption d'un quantum Q d'énergie ω_0 fait monter les spins vers le niveau supérieur. Sur le spectre, la raie se trouve à la position ω_0 (Fig. I.1).

^(e) En effet la règle de sélection pour les transitions en RMN est $\Delta m = \pm 1$ car elles sont associées à l'opérateur I_x (Graybeal p206-207 [8]).

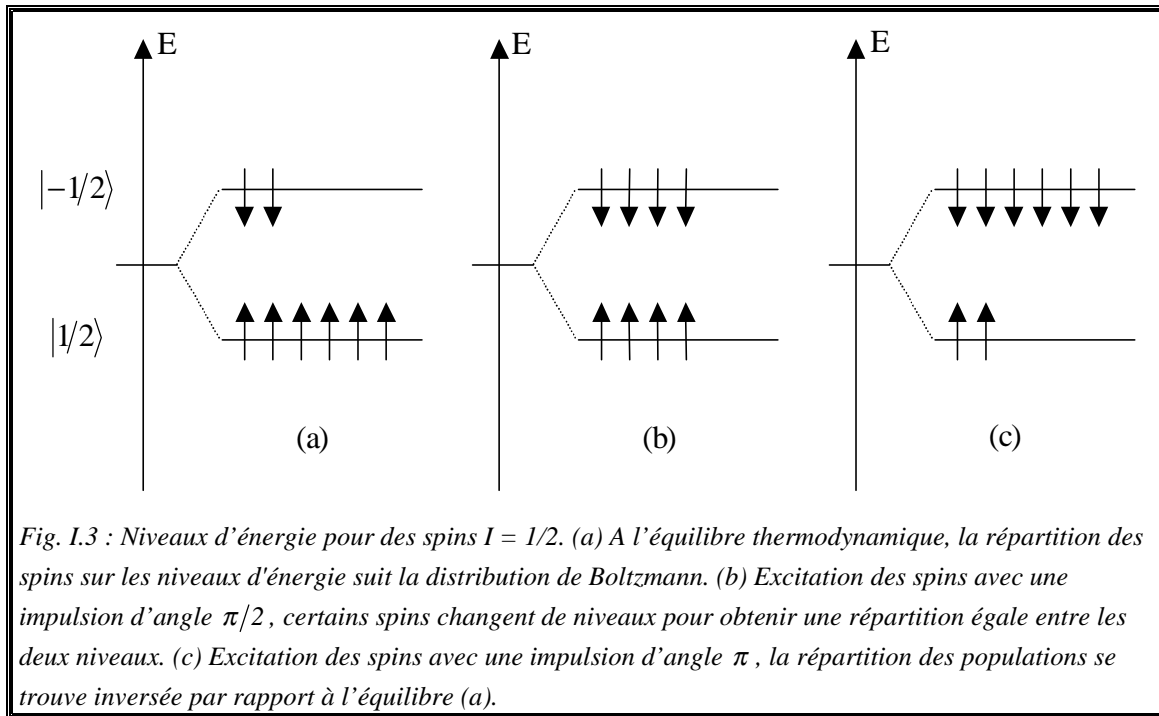


Fig. I.3 : Niveaux d'énergie pour des spins $I = 1/2$. (a) A l'équilibre thermique, la répartition des spins sur les niveaux d'énergie suit la distribution de Boltzmann. (b) Excitation des spins avec une impulsion d'angle $\pi/2$, certains spins changent de niveaux pour obtenir une répartition égale entre les deux niveaux. (c) Excitation des spins avec une impulsion d'angle π , la répartition des populations se trouve inversée par rapport à l'équilibre (a).

Pour des spins $I > 1/2$, il est possible d'observer des transitions à plusieurs quanta Q d'énergie, les spins passent alors d'un niveau « r » à un niveau « c » non consécutif, c'est-à-dire les spins pour aller du niveau « r » au niveau « c » passeront par tous les niveaux intermédiaires séparés par un quantum Q . Nous parlerons de transition $(r - c)Q$ (Fig. I.4). La fréquence de transition $(r - c)Q$ entre deux niveaux d'énergie $|r\rangle$ et $|c\rangle$ dans (Σ^{LAB}) devient une raie $(r - c)Q$ déplacée par rapport à ω_0 sur le spectre.

Prenons le cas d'un spin $I = 3/2$, il existe alors 4 niveaux d'énergie $|-3/2\rangle, |-1/2\rangle, |1/2\rangle$ et $|3/2\rangle$ (Fig. I.5.a). Une transition à un quantum $\hbar\omega_0$ du niveau $3/2$ au niveau $1/2$ est représentée sur la figure I.5.b. Une transition à trois quanta du niveau $3/2$ au niveau $-3/2$ est représentée sur les figures I.5.c et I.5.d. Cette transition correspond à trois absorptions successives d'un quantum $\hbar\omega_0$. Mais on remarque que mathématiquement cette transition correspond à l'absorption d'un quantum d'énergie égal à $\hbar(3\omega_0)$ (Fig. I.5.d). On obtient de la même façon une transition de $-3Q$ en passant du niveau $-3/2$ au niveau $3/2$.

Après excitation le système de spins revient à l'équilibre (caractérisé par le temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau T_1) il retrouve la distribution de Boltzmann.

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

Nous avons vu que le premier terme $H_Q^{(1)}$ éclate le spectre en plusieurs raies ($2I - 1$ raies satellites, la raie centrale n'étant pas déplacée). Le second terme $H_Q^{(2)}$ déplace la position de toutes les raies même la raie centrale (Fig. I.1).

En unité de fréquence angulaire, ce déplacement de la raie $(r - c)Q$ est défini par,

$$\omega_{r,c} = \langle r | (H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}) | r \rangle - \langle c | (H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}) | c \rangle = \omega_{r,c}^{(1)} + \omega_{r,c}^{(2)} \quad . \quad (I.37)$$

L'interaction quadrupolaire au premier ordre $H_Q^{(1)}$ (I.30) déplace les niveaux d'énergie $|r\rangle$ (ou $|c\rangle$) d'une quantité,

$$\langle r | H_Q^{(1)} | r \rangle = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{6} [3r^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} \quad , \quad (I.38)$$

fonction paire de r , donc les niveaux d'énergie symétriques sont déplacés dans le même sens (Fig. I.1). L'écart supplémentaire $\omega_{r,c}^{(1)}$ en fréquence entre deux niveaux $|r\rangle$ et $|c\rangle$ est^(f),

$$\omega_{r,c}^{(1)} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{2} (r^2 - c^2) V_{(2,0)} \quad . \quad (I.39)$$

Le spectre est composé de $2I$ raies, la raie centrale se trouvant à la fréquence de Larmor (Fig. I.1).

Lorsque l'interaction quadrupolaire du second ordre $H_Q^{(2)}$ (I.31) est présente, elle déplace les niveaux d'énergie $|r\rangle$ d'une quantité supplémentaire,

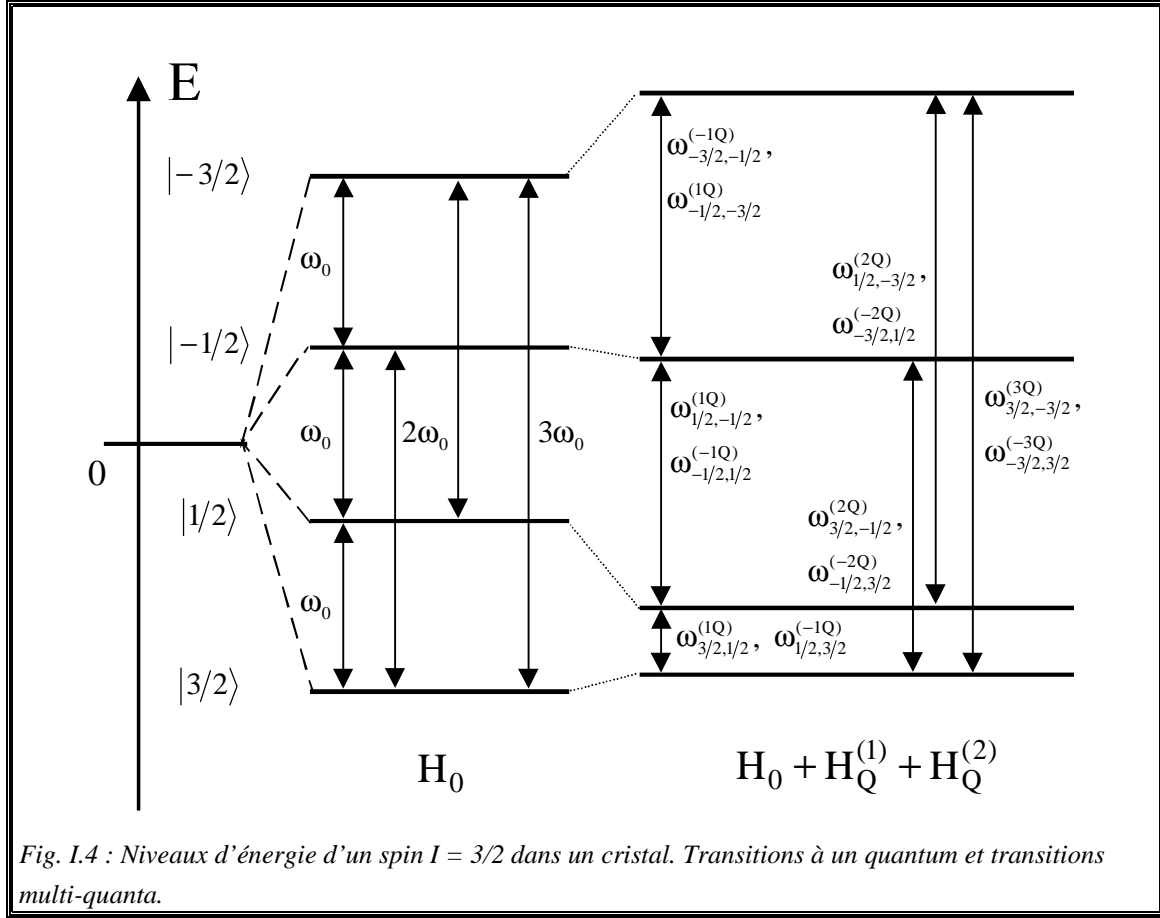
$$\begin{aligned} \langle r | H_Q^{(2)} | r \rangle = & -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2} V_{(2,-1)} V_{(2,1)} r [4I(I+1) - 8r^2 - 1] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} V_{(2,-2)} V_{(2,2)} r [2I(I+1) - 2r^2 - 1] \right\} \quad , \quad (I.40) \end{aligned}$$

fonction impaire de r (en r, r^3) donc les niveaux symétriques sont déplacés en sens inverse (Fig. I.1).

^(f) Dans le cas de deux niveaux consécutifs ($m-1, m$), l'équation (I.39) devient,

$$\omega_{m-1,m}^{(1)} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{2} (1-2m) V_{(2,0)} \quad .$$

De plus pour une transition symétrique ($c = -r$) ce terme devient nul.



L'écart en fréquence supplémentaire $\omega_{r,c}^{(2)}$ entre deux niveaux $|r\rangle$ et $|c\rangle$, dû à l'interaction quadrupolaire au second ordre (I.34), est^(g),

$$\begin{aligned}
 \omega_{r,c}^{(2)} = & -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 (r-c) \left\{ \frac{1}{70} \sqrt{\frac{35}{2}} W_{(4,0)} A^{(4)}(I, r, c) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{28} \sqrt{14} W_{(2,0)} A^{(2)}(I, r, c) - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} A^{(0)}(I, r, c) \right\}, \quad (I.41)
 \end{aligned}$$

où,

^(g) Dans le cas de deux niveaux consécutifs ($m-1, m$), et en utilisant l'équation (I.31), on obtient,

$$\begin{aligned}
 \omega_{m-1,m}^{(2)} = & -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2} V_{(2,-1)} V_{(2,1)} [24m(m-1) - 4I(I+1) + 9] \right. \\
 & \left. + \frac{1}{4} V_{(2,-2)} V_{(2,2)} [12m(m-1) - 4I(I+1) + 6] \right\}.
 \end{aligned}$$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

$$\begin{aligned}
 A^{(4)}(I, r, c) &= 18I(I+1) - 34(r^2 + rc + c^2) - 5 \\
 A^{(2)}(I, r, c) &= 8I(I+1) - 12(r^2 + rc + c^2) - 3 \quad . \\
 A^{(0)}(I, r, c) &= I(I+1) - 3(r^2 + rc + c^2)
 \end{aligned}
 \tag{I.42}$$

L'énergie d'un niveau $|m\rangle$ est donc définie par,

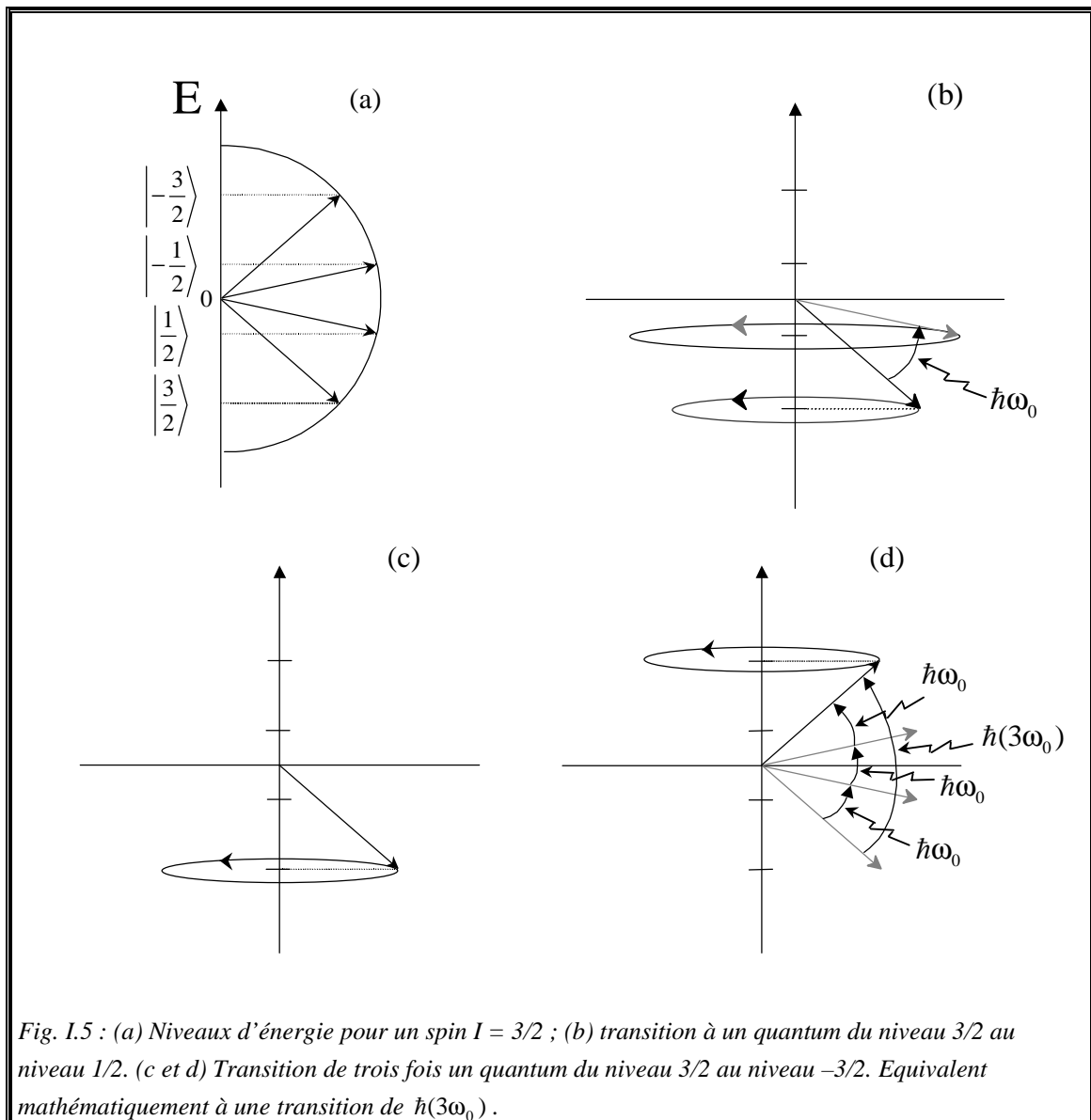
$$\langle m | (H_0 + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}) | m \rangle \quad , \tag{I.43}$$

l'écart en fréquence entre deux niveaux consécutifs ($m-1, m$) est (Fig. I.4),

$$\omega_{m-1,m} = \omega_{m-1,m}^{(z)} + \omega_{m-1,m}^{(1)} + \omega_{m-1,m}^{(2)} \quad , \tag{I.44}$$

ou plus généralement pour une transition entre les niveaux $|r\rangle$ et $|c\rangle$,

$$\omega_{r,c} = \omega_{r,c}^{(z)} + \omega_{r,c}^{(1)} + \omega_{r,c}^{(2)} \quad . \tag{I.45}$$



Il est possible d'induire trois transitions à un quantum $1Q$ (Fig. I.4),

$$\begin{aligned}\omega_{3/2,1/2}^{(1Q)} &= \omega_{3/2,1/2}^{(z)} + \omega_{3/2,1/2}^{(1)} + \omega_{3/2,1/2}^{(2)} \\ \omega_{1/2,-1/2}^{(1Q)} &= \omega_{1/2,-1/2}^{(z)} + \omega_{1/2,-1/2}^{(1)} + \omega_{1/2,-1/2}^{(2)} \\ \omega_{-1/2,-3/2}^{(1Q)} &= \omega_{-1/2,-3/2}^{(z)} + \omega_{-1/2,-3/2}^{(1)} + \omega_{-1/2,-3/2}^{(2)}\end{aligned} \quad , \quad (\text{I.46})$$

deux transitions à deux quanta $2Q$,

$$\begin{aligned}\omega_{3/2,-1/2}^{(2Q)} &= \omega_{3/2,-1/2}^{(z)} + \omega_{3/2,-1/2}^{(1)} + \omega_{3/2,-1/2}^{(2)} \\ \omega_{1/2,-3/2}^{(2Q)} &= \omega_{1/2,-3/2}^{(z)} + \omega_{1/2,-3/2}^{(1)} + \omega_{1/2,-3/2}^{(2)}\end{aligned} \quad , \quad (\text{I.47})$$

une transition à trois quanta $3Q$,

$$\omega_{3/2,-3/2}^{(3Q)} = \omega_{3/2,-3/2}^{(z)} + \omega_{3/2,-3/2}^{(1)} + \omega_{3/2,-3/2}^{(2)} \quad . \quad (\text{I.48})$$

On obtient également le même nombre de possibilité pour les transitions à $-1Q$, $-2Q$ et $-3Q$.

I.4.1. Cas d'un monocristal statique

Pour un monocristal statique, on peut exprimer $V_{(2,0)}$ des équations (I.30) et (I.39) en fonction des composantes exprimées dans (Σ^{PAS}) en utilisant la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2 (Tab. III.5, tome II) et les composantes de V dans (Σ^{PAS}) (I.24),

$$\begin{aligned}V_{(2,0)} &= \sum_{k=-2}^2 V_{(2,k)}^{\text{PAS}} D_{k,0}^{(2,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= \frac{\sqrt{6}}{2} \text{eq} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right\} \quad , \quad (\text{I.49})\end{aligned}$$

où les angles β et α sont les angles polaires qui décrivent l'orientation du champ magnétique statique B_0 dans le référentiel (Σ^{PAS}) (Fig. I.6). L'angle γ n'intervient pas dans l'équation (I.49) car B_0 est l'axe de symétrie pour un système de spins. La substitution de l'équation (I.49) dans l'expression de $H_Q^{(1)}$ (I.30) donne,

$$H_Q^{(1)\text{statique}} = \frac{1}{3} \omega_Q [3I_z^2 - I(I+1)] \quad , \quad (\text{I.50})$$

où le **couplage quadrupolaire** est défini par,

$$\omega_Q = \frac{3}{4} \Omega_Q \{3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha\} \quad , \quad (\text{I.51})$$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

$$\Omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} . \quad (I.52)$$

Au premier ordre, la transition centrale n'étant pas modifiée, la correction (I.39) des autres transitions (r, c) est donnée par,

$$\omega_{r,c}^{(1)\text{statique}} = (r^2 - c^2)\omega_Q , \quad (I.53)$$

ou pour une transition entre deux niveaux consécutifs,

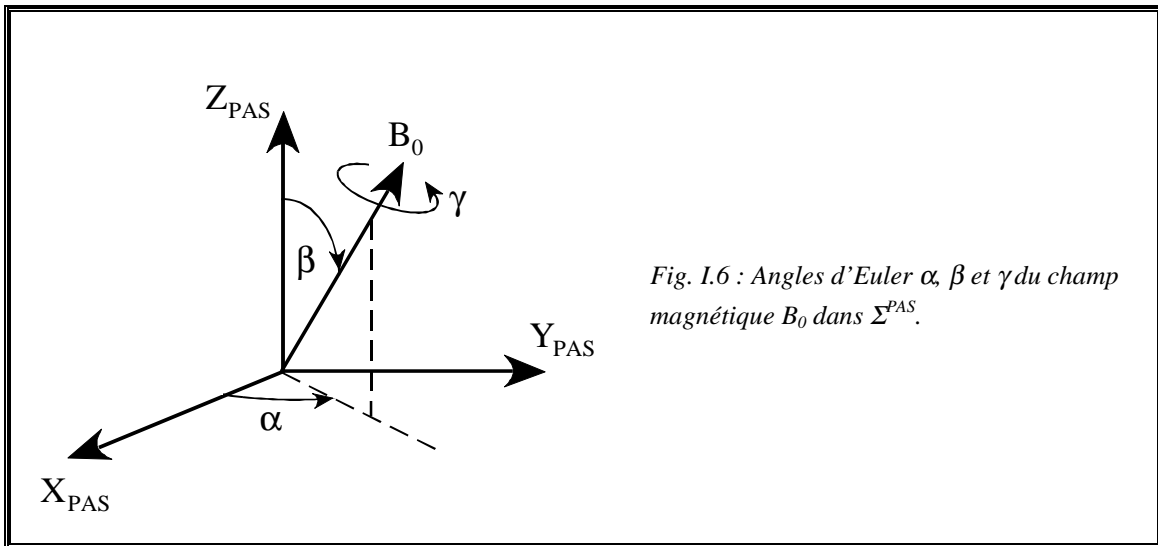
$$\omega_{m-1,m}^{(1)\text{statique}} = (1 - 2m)\omega_Q . \quad (I.54)$$

Notons que pour la transition centrale,

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(1)\text{statique}} = 0 . \quad (I.55)$$

Les composantes du tenseur $W_{(4,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(0,0)}$ sont reliées à celles exprimées dans le référentiel (Σ^{PAS}) par la matrice rotation de Wigner (Tab I.2, tome II),

$$W_{(2x,0)} = \sum_{k=-x}^x W_{(2x,2k)}^{\text{PAS}} D_{2k,0}^{(2x,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) . \quad (I.56)$$



L'équation (I.41) devient,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)\text{statique}} &= -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \sum_{u=0}^2 A^{(2u)}(I, r, c) \sum_{k=-u}^u B_{(2u,2k)}(\eta) D_{2k,0}^{(2u,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ A^{(0)}(I, r, c) B_{(0,0)}(\eta) d_{0,0}^{(0,\text{actif})}(\beta) \right\} \end{aligned}$$

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

$$\begin{aligned}
& + A^{(2)}(\mathbf{I}, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(B_{(2,0)}(\eta) \mathbf{c} + 2B_{(2,2)}(\eta) \right. \\
& \times d_{2,0}^{(2,\text{actif})}(\beta) \cos 2\alpha \left. \right) + A^{(4)}(\mathbf{I}, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(B_{(4,0)}(\eta) d_{0,0}^{(4,\text{actif})}(\beta) \right. \\
& \left. + 2B_{(4,2)}(\eta) d_{2,0}^{(4,\text{actif})}(\beta) \cos 2\alpha + 2B_{(4,4)}(\eta) d_{4,0}^{(4,\text{actif})}(\beta) \cos 4\alpha \right) \quad ,
\end{aligned} \tag{I.57}$$

avec,

$$\begin{aligned}
B_{(0,0)}(\eta) &= -\frac{1}{5}(\eta^2 + 3) \quad , \quad B_{(2,0)}(\eta) = \frac{1}{14}(\eta^2 - 3) \quad , \\
B_{(2,\pm 2)}(\eta) &= \frac{1}{14}\eta\sqrt{6} \quad , \quad B_{(4,0)}(\eta) = \frac{1}{140}(\eta^2 + 18) \quad , \\
B_{(4,\pm 2)}(\eta) &= \frac{3}{140}\eta\sqrt{10} \quad , \quad B_{(4,\pm 4)}(\eta) = \frac{1}{4\sqrt{70}}\eta^2 \quad .
\end{aligned} \tag{I.58}$$

Tab. I.2 : Eléments du tenseur sphérique d'ordre 4, W , du gradient de champ électrique dans Σ^{PAS} , à partir d'une combinaison linéaire du tenseur sphérique d'ordre 2, V , du gradient de champ électrique dans Σ^{PAS} , en utilisant des coefficients de Clebsh-Gordan (Tab. I.1). Par exemple

$$W_{(0,0)}^{\text{PAS}} = \frac{1}{\sqrt{5}} V_{(2,2)}^{\text{PAS}} V_{(2,-2)}^{\text{PAS}} - \frac{1}{\sqrt{5}} V_{(2,1)}^{\text{PAS}} V_{(2,-1)}^{\text{PAS}} + \frac{1}{\sqrt{5}} V_{(2,0)}^{\text{PAS}} V_{(2,0)}^{\text{PAS}} - \frac{1}{\sqrt{5}} V_{(2,-1)}^{\text{PAS}} V_{(2,1)}^{\text{PAS}} + \frac{1}{\sqrt{5}} V_{(2,-2)}^{\text{PAS}} V_{(2,2)}^{\text{PAS}} \quad (\text{cf. (I.24)}).$$

k, n	$W_{(k,n)}^{\text{PAS}}$	$W_{(k,n)}^{\text{PAS}}$
0,0	$\frac{1}{\sqrt{5}} \left[2(V_{(2,2)}^{\text{PAS}})^2 + (V_{(2,0)}^{\text{PAS}})^2 \right]$	$\frac{\sqrt{5}}{10} (\text{eq})^2 (\eta^2 + 3)$
2,0	$\frac{\sqrt{14}}{7} \left[2(V_{(2,2)}^{\text{PAS}})^2 - (V_{(2,0)}^{\text{PAS}})^2 \right]$	$\frac{1}{\sqrt{14}} (\text{eq})^2 (\eta^2 - 3)$
2, ± 2	$\frac{4}{\sqrt{14}} V_{(2,2)}^{\text{PAS}} V_{(2,0)}^{\text{PAS}}$	$\sqrt{\frac{3}{7}} (\text{eq})^2 \eta$
4,0	$\frac{2}{\sqrt{70}} \left[(V_{(2,2)}^{\text{PAS}})^2 + 3(V_{(2,0)}^{\text{PAS}})^2 \right]$	$\frac{1}{\sqrt{70}} (\text{eq})^2 \left(\frac{1}{2} \eta^2 + 9 \right)$
4, ± 2	$\frac{6}{\sqrt{42}} V_{(2,2)}^{\text{PAS}} V_{(2,0)}^{\text{PAS}}$	$\frac{3}{2\sqrt{7}} (\text{eq})^2 \eta$
4, ± 4	$(V_{(2,2)}^{\text{PAS}})^2$	$\frac{1}{4} (\text{eq})^2 \eta^2$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

Si l'on développe l'équation (I.57), il est possible de la mettre sous la forme réduite suivante,

$$\omega_{r,c}^{(2)\text{statique}} = -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ A^{(0)}(I, r, c) B_{(0,0)}(\eta) + \frac{3}{28} f_2(\alpha, \beta) A^{(2)}(I, r, c) + \frac{1}{140} f_1(\alpha, \beta) A^{(4)}(I, r, c) \right\}, \quad (\text{I.59})$$

où^(h),

$$f_1(\alpha, \beta) = \eta^2 + 18 - 5(\eta^2 + 18 - 9\eta \cos 2\alpha) \sin^2 \beta + \frac{35}{4} (3 - \eta \cos 2\alpha)^2 \sin^4 \beta, \quad (\text{I.60})$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \frac{2}{3} \eta^2 - 2 + (3 - \eta^2 + 2\eta \cos 2\alpha) \sin^2 \beta. \quad (\text{I.61})$$

I.4.2. Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité d'un spectre

Pour un spectre de poudre, la raie d'absorption de la transition centrale $(-1/2, 1/2)$ en présence de l'interaction quadrupolaire du second ordre a une forme normalisée caractéristique $f(\omega)$ dépendant de l'expérience (statique, VAS, MAS...) et un centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}$ qui est indépendant de l'expérience. Dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) , la définition du premier moment (**Abragam p114** ^[11]) M_1 par rapport à la fréquence ω_a est,

$$M_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_a) f(\omega) d\omega, \quad (\text{I.62})$$

avec,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = 1. \quad (\text{I.63})$$

^(h) On retrouve ici la même expression de f_1 que **Massiot et collaborateurs** ^[17] ainsi que **Lefebvre et collaborateurs** ^[18].

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

M_1 devient nul quand ω_a correspond au centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$. Ce dernier ne se trouve pas à la fréquence de Larmor. Ainsi ce déplacement est appelé « déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ du spectre »,

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega_{-1/2,1/2}^{(2)} f(\omega) d\omega \quad . \quad (I.64)$$

Cette équation indique que $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ est la valeur moyenne de la position de la raie

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)} \cdot$$

Théoriquement $\omega_{r,c}^{(2)iso}$ est défini par la même relation indépendante du type d'expérience. Par intégration du déplacement quadrupolaire du second ordre $\omega_{r,c}^{(2)}$ sur toutes les orientations possibles des cristallites avec une probabilité égale $1/(4\pi)$, on a par définition,

$$\omega_{r,c}^{(2)iso} = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \beta) \int_0^{2\pi} \omega_{r,c}^{(2)} d\alpha \quad . \quad (I.65)$$

En prenant $\omega_{r,c}^{(2)statique}$ (I.59) la double intégration de $f_1(\alpha, \beta)$ et $f_2(\alpha, \beta)$ est nulle, on obtient,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)iso} &= -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 A^{(0)}(I, r, c) B_{(0,0)}(\eta) \\ &= \frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left[I(I+1) - 3(r^2 + rc + c^2) \right] \left(\frac{3}{5} \right) \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \quad , \end{aligned} \quad (I.66)$$

qui est valable quelle que soit l'expérience (statique, VAS, MAS...). Pour une transition symétrique, on obtient,

$$\omega_{r,-r}^{(2)iso} = \frac{r}{\omega_0} \Omega_Q^2 \left[I(I+1) - 3r^2 \right] \left(\frac{3}{5} \right) \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \quad . \quad (I.67)$$

Pour la transition centrale,

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso} = -\frac{3\Omega_Q^2}{10\omega_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \quad . \quad (I.68)$$

On obtient donc une nouvelle expression de $\omega_{r,c}^{(2)statique}$ (I.59)

$$\omega_{r,c}^{(2)statique} = \omega_{r,c}^{(2)iso} - \frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ \frac{3}{28} A^{(2)}(I, r, c) f_2(\alpha, \beta) \right.$$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

$$+ \frac{1}{140} A^{(4)}(I, r, c) f_1(\alpha, \beta) \} . \quad (I.69)$$

De même pour une transition symétrique ($r = -c$),

$$\begin{aligned} \omega_{r,-r}^{(2)\text{statique}} &= \omega_{r,-r}^{(2)\text{iso}} - \frac{\Omega_Q^2}{\omega_0} r \left\{ \frac{3}{28} [8I(I+1) - 12r^2 - 3] f_2(\alpha, \beta) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{140} [18I(I+1) - 34r^2 - 5] f_1(\alpha, \beta) \right\} . \end{aligned} \quad (I.70)$$

Et enfin pour la transition centrale on obtient,

$$\begin{aligned} \omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}} &= -\frac{1}{6\omega_0} \left[\frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{5} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) + \frac{2}{7} f_2(\alpha, \beta) - \frac{3}{70} f_1(\alpha, \beta) \right\} . \end{aligned} \quad (I.71)$$

Il est possible de réécrire cette expression sous la forme proposée par **Narita et collaborateurs** [19]. Après développement de l'équation (I.71) et après avoir remplacé « $\sin^2 \beta$ » par « $1 - \cos^2 \beta$ » dans $f_1(\alpha, \beta)$ (I.60) et $f_2(\alpha, \beta)$ (I.61), on obtient,

$$\begin{aligned} \omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}} &= -\frac{1}{6\omega_0} \left[\frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \\ &\quad \times \left\{ A(\alpha, \eta) \cos^4 \beta + B(\alpha, \eta) \cos^2 \beta + C(\alpha, \eta) \right\} , \end{aligned} \quad (I.72)$$

avec,

$$\begin{aligned} A(\alpha, \eta) &= -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8} (\eta \cos 2\alpha)^2 \\ B(\alpha, \eta) &= \frac{30}{8} - \frac{1}{2} \eta^2 - 2\eta \cos 2\alpha + \frac{3}{4} (\eta \cos 2\alpha)^2 . \\ C(\alpha, \eta) &= -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 - \frac{1}{4} \eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8} (\eta \cos 2\alpha)^2 \end{aligned} \quad (I.73)$$

I.4.3. Cas d'un monocristal tournant

I.4.3.a. Rotation VAS

Pour un monocristal tournant à la vitesse angulaire ω_{rot} autour d'un axe formant l'angle θ_{VAS} avec B_0 (Fig. I.7), on se trouve dans les conditions correspondant à l'expérience VAS, la composante $V_{(2,0)}$ dans le déplacement quadrupolaire au premier ordre (I.39) est reliée à ses expressions $V_{(2,j)}^{\text{PAS}}$ dans (Σ^{PAS}) par deux matrices rotations de Wigner $D^{(2,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ et $D^{(2,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}})$ (Tab. III.5, tome II),

$$V_{(2,k)}^{\text{VAS}} = \sum_{j=-2}^2 V_{(2,j)}^{\text{PAS}} D_{j,k}^{(2,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad , \quad (\text{I.74})$$

$$V_{(2,0)} = \sum_{k=-2}^2 V_{(2,k)}^{\text{VAS}} D_{k,0}^{(2,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}}) \quad , \quad (\text{I.75})$$

où les angles d'Euler α_1 , β_1 et γ_1 décrivent l'orientation de la turbine dans le référentiel (Σ^{PAS}) (Fig. I.8). Les angles d'Euler θ_{VAS} et $\omega_{\text{rot}} t$ étant les angles polaires de B_0 qui décrivent l'orientation de B_0 dans le référentiel (Σ^{VAS}) (Fig. I.7). L'angle γ_{VAS} n'intervient pas explicitement car B_0 est toujours l'axe de symétrie pour le système de spins. L'équation (I.39) devient,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(1)\text{VAS}} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{2} (r^2 - c^2) \sum_{k=-2}^2 D_{k,0}^{(2,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}}) \\ &\quad \times \sum_{j=-2}^2 V_{(2,j)}^{\text{PAS}} D_{j,k}^{(2,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.76})$$

De même les composantes $W_{(4,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(0,0)}$ du déplacement quadrupolaire au second ordre (I.41) sont reliées à leurs expressions $W_{(k,n)}^{\text{PAS}}$ par deux matrices rotations de Wigner $D^{(2x,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ et $D^{(2x,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}})$ (Tab. III.5, tome II),

$$W_{(2x,k)}^{\text{VAS}} = \sum_{j=-x}^x W_{(2x,2j)}^{\text{PAS}} D_{2j,k}^{(2x,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad , \quad (\text{I.77})$$

$$W_{(2x,0)} = \sum_{k=-2x}^{2x} W_{(2x,k)}^{\text{VAS}} D_{k,0}^{(2x,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}}) \quad . \quad (\text{I.78})$$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition

L'équation (I.41) devient,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)VAS} = & -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \sum_{x=0}^2 A^{(2x)}(I, r, c) \sum_{k=-2x}^{2x} D_{k,0}^{(2x,actif)}(\omega_{rot} t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS}) \\ & \times \sum_{j=-x}^x B_{(2x,2j)}(\eta) D_{2j,k}^{(2x,actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) . \end{aligned} \quad (I.79)$$

D'après la condition de rotation ⁽ⁱ⁾ à Haute Vitesse (HV), on peut ignorer dans la matrice $D^{(2x,actif)}(\omega_{rot} t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS})$ les termes d'oscillations du type $\exp(-ik\omega_{rot} t)$ qui sont dus à la rotation de la turbine. Seuls les éléments $D_{0,0}^{(2x,actif)}(\omega_{rot} t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS})$ ne sont pas nuls, c'est-à-dire dans les équations (I.76) et (I.79) les éléments pour lesquels $k = 0$. Il en résulte que les deux angles $\omega_{rot} t$ et γ_1 n'apparaissent pas dans l'expression du déplacement de la raie. Le déplacement quadrupolaire au premier et au second ordre deviennent,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(1)VASHV} = & \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{2} (r^2 - c^2) d_{0,0}^{(2,actif)}(\theta_{VAS}) \\ & \times \sum_{j=-2}^2 v_{(2,j)}^{PAS} D_{j,0}^{(2,actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \\ = & \frac{r^2 - c^2}{2} \Omega_Q (3 \cos^2 \theta_{VAS} - 1) \frac{3}{8} \\ & \times (\eta \sin^2 \beta_1 \cos \alpha_1 + 3 \cos^2 \beta_1 - 1) , \end{aligned} \quad (I.80)$$

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)VASHV} = & -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \sum_{x=0}^2 A^{(2x)}(I, r, c) d_{0,0}^{(2x,actif)}(\theta_{VAS}) \\ & \times \sum_{j=-x}^x B_{(2x,2j)}(\eta) D_{2j,0}^{(2x,actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \\ = & -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ A^{(0)}(I, r, c) d_{0,0}^{(0,actif)}(\theta_{VAS}) B_{(0,0)}(\eta) d_{0,0}^{(0,actif)}(\beta_1) \right. \\ & + A^{(2)}(I, r, c) d_{0,0}^{(2,actif)}(\theta_{VAS}) (B_{(2,0)}(\eta) d_{0,0}^{(2,actif)}(\beta_1) \\ & \left. + 2B_{(2,2)}(\eta) d_{2,0}^{(2,actif)}(\beta_1) \cos 2\alpha_1 \right\} + A^{(4)}(I, r, c) d_{0,0}^{(4,actif)}(\theta_{VAS}) \end{aligned}$$

⁽ⁱ⁾ Si la vitesse de rotation est plus grande que la largeur de raie, les interactions anisotropes de second rang sont moyennées par ce mouvement périodique. Dans le cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifestent sous forme de bandes de rotation, espacées les unes des autres par la fréquence de rotation.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

$$\begin{aligned} & \times \left(B_{(4,0)}(\eta) d_{0,0}^{(4,\text{actif})}(\beta_1) + 2B_{(4,2)}(\eta) d_{2,0}^{(4,\text{actif})}(\beta_1) \cos 2\alpha_1 \right. \\ & \left. + 2B_{(4,4)}(\eta) d_{4,0}^{(4,\text{actif})}(\beta_1) \cos 4\alpha_1 \right) \}. \end{aligned} \quad (\text{I.81})$$

Les éléments des matrices rotations de Wigner réduites $d_{0,0}^{(0,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}})$, $d_{0,0}^{(2,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}})$ et $d_{0,0}^{(4,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}})$ correspondent aux trois polynômes de Legendre $P_0(\cos \theta_{\text{VAS}})$, $P_2(\cos \theta_{\text{VAS}})$ et $P_4(\cos \theta_{\text{VAS}})$ respectivement,

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta_{\text{VAS}}) &= 1 = d_{0,0}^{(0,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}}) \\ P_2(\cos \theta_{\text{VAS}}) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_{\text{VAS}} - 1) = d_{0,0}^{(2,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}}) \\ P_4(\cos \theta_{\text{VAS}}) &= \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta_{\text{VAS}} - 30 \cos^2 \theta_{\text{VAS}} + 3) = d_{0,0}^{(4,\text{actif})}(\theta_{\text{VAS}}) \end{aligned} \quad (\text{I.82})$$

De même que pour $\omega_{r,c}^{(2)\text{statique}}$ (I.57), il est possible de mettre l'équation (I.81) sous la forme réduite suivante,

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)\text{VASHV}} &= -\frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ A^{(0)}(I, r, c) B_{(0,0)}(\eta) + \frac{3}{28} f_2(\alpha_1, \beta_1) \right. \\ & \times A^{(2)}(I, r, c) P_2(\cos \theta_{\text{VAS}}) \\ & \left. + \frac{1}{140} f_1(\alpha_1, \beta_1) A^{(4)}(I, r, c) P_4(\cos \theta_{\text{VAS}}) \right\} \}. \end{aligned} \quad (\text{I.83})$$

En utilisant $\omega_{r,c}^{(2)\text{iso}}$ (I.66) on obtient une nouvelle expression de $\omega_{r,c}^{(2)\text{VASHV}}$ (I.83),

$$\begin{aligned} \omega_{r,c}^{(2)\text{VASHV}} &= \omega_{r,c}^{(2)\text{iso}} - \frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left\{ \frac{3}{28} A^{(2)}(I, r, c) P_2(\cos \theta_{\text{VAS}}) f_2(\alpha_1, \beta_1) \right. \\ & \left. + \frac{1}{140} A^{(4)}(I, r, c) P_4(\cos \theta_{\text{VAS}}) f_1(\alpha_1, \beta_1) \right\} \}. \end{aligned} \quad (\text{I.84})$$

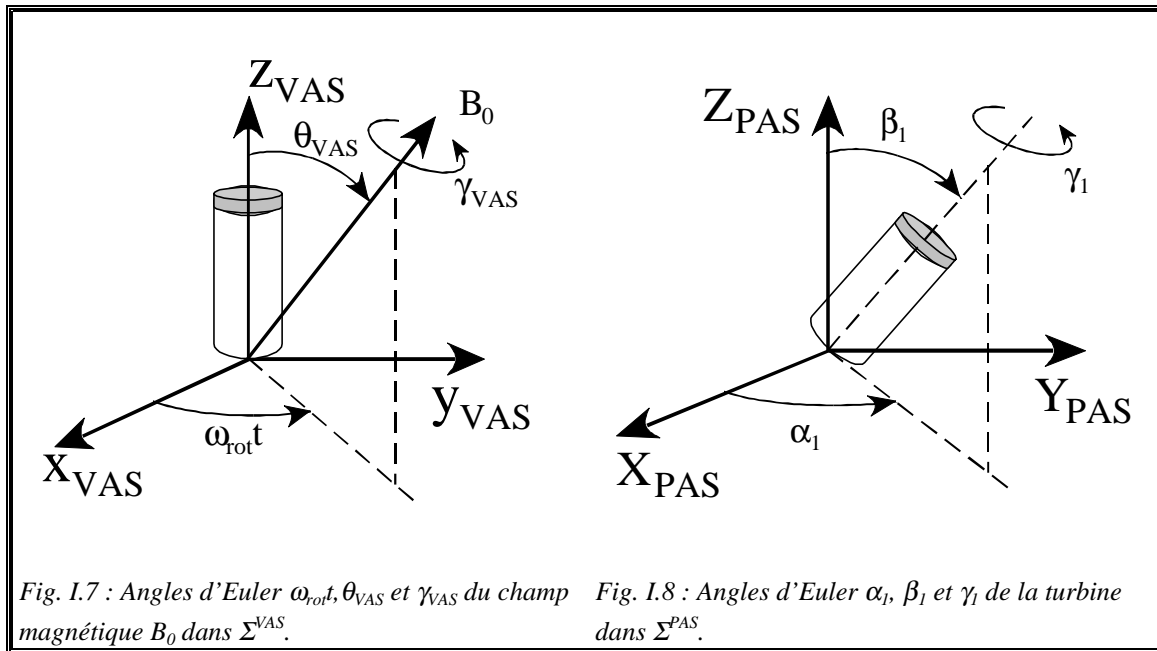
Dans le cas d'une transition symétrique ($r = -c$) l'équation (I.80) devient nulle,

$$\omega_{r,-r}^{(1)\text{VASHV}} = 0 \quad , \quad (\text{I.85})$$

de même l'équation (I.84) devient,

$$\begin{aligned} \omega_{r,-r}^{(2)\text{VASHV}} &= \omega_{r,-r}^{(2)\text{iso}} - \frac{\Omega_Q^2}{\omega_0} r \left\{ \frac{3}{28} [8I(I+1) - 12r^2 - 3] P_2(\cos \theta_{\text{VAS}}) f_2(\alpha_1, \beta_1) \right. \\ & \left. + \frac{1}{140} [18I(I+1) - 34r^2 - 5] P_4(\cos \theta_{\text{VAS}}) f_1(\alpha_1, \beta_1) \right\} \}. \end{aligned} \quad (\text{I.86})$$

I.4. Niveaux d'énergie et fréquence de transition



Pour la transition centrale on obtient,

$$\begin{aligned} \omega_{-1/2,1/2}^{(2)VASHV} = & -\frac{1}{6\omega_0} \left[\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[\frac{1}{5} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2 \right) \right. \right. \\ & + \frac{2}{7} P_2(\cos \theta_{VAS}) f_2(\alpha_1, \beta_1) \\ & \left. \left. - \frac{3}{70} P_4(\cos \theta_{VAS}) f_1(\alpha_1, \beta_1) \right] \right\} . \end{aligned} \quad (I.87)$$

L'expression de $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)VASHV}$ (I.87) ne diffère de celle de $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)statique}$ (I.71) que par la présence de polynômes de Legendre. En particulier, lorsque l'axe de rotation de la turbine est confondu avec le champ magnétique statique B_0 , c'est-à-dire $\theta_{VAS} = 0$, ces deux expressions deviennent identiques. En d'autres termes, la rotation à grande vitesse de l'échantillon autour de B_0 est identique à une expérience statique.

I.4.3.b. Rotation MAS

Dans le cas d'une rotation d'un cristal à l'angle magique (MAS), $\theta_{VAS} = \theta_{MAS} = 54,73^\circ$, alors $P_2(\cos \theta_{MAS}) = 0$ et $P_4(\cos \theta_{MAS}) = -7/18$.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Après simplification des équations obtenues pour la rotation VAS, on déduit de (I.80) et (I.84),

$$\omega_{r,c}^{(1)MASHV} = 0 \quad , \quad (I.88)$$

et,

$$\omega_{r,c}^{(2)MASHV} = \omega_{r,c}^{(2)iso} + \frac{r-c}{2\omega_0} \Omega_Q^2 \left(\frac{1}{360} \right) A^{(4)}(I, r, c) f_1(\alpha_1, \beta_1) \quad . \quad (I.89)$$

De même pour une transition symétrique (I.86) devient,

$$\omega_{r,-r}^{(2)MASHV} = \omega_{r,-r}^{(2)iso} + \frac{\Omega_Q^2}{\omega_0} r \left(\frac{1}{360} \right) [18I(I+1) - 34r^2 - 5] f_1(\alpha_1, \beta_1) \quad . \quad (I.90)$$

Enfin pour la transition centrale on obtient de (I.87),

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)MASHV} = -\frac{1}{6\omega_0} \left[\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left\{ \frac{1}{5} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) + \frac{1}{60} f_1(\alpha_1, \beta_1) \right\} \quad . \quad (I.91)$$

Il est possible de réécrire cette expression sous la forme proposée par **Müller** [20] Après développement de l'équation (I.91) et après avoir remplacé les « $\sin^2 \beta_1$ » par des « $1 - \cos^2 \beta_1$ » dans $f_1(\alpha_1, \beta_1)$ (I.60), on obtient,

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)MASHV} = -\frac{1}{6\omega_0} \left[\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left\{ D(\alpha_1, \eta) \cos^4 \beta_1 + E(\alpha_1, \eta) \cos^2 \beta_1 + F(\alpha_1, \eta) \right\} \quad , \quad (I.92)$$

où,

$$\begin{aligned} D(\alpha_1, \eta) &= \frac{21}{16} - \frac{7}{8} \eta \cos 2\alpha_1 + \frac{7}{48} (\eta \cos 2\alpha_1)^2 \\ E(\alpha_1, \eta) &= -\frac{9}{8} + \frac{1}{12} \eta^2 + \eta \cos 2\alpha_1 - \frac{7}{24} (\eta \cos 2\alpha_1)^2 \quad . \\ F(\alpha_1, \eta) &= \frac{5}{16} - \frac{1}{8} \eta \cos 2\alpha_1 + \frac{7}{48} (\eta \cos 2\alpha_1)^2 \end{aligned} \quad (I.93)$$

I.5. Spectres de poudre

Dans les chapitres II et III nous allons étudier des échantillons sous forme de poudre. Dans une poudre, les axes principaux du gradient de champ électrique de chaque petit cristal sont orientés de façon aléatoire par rapport au champ magnétique B_0 . Les fréquences de transition ne sont plus uniques mais dépendent de la distribution des angles d'Euler α_1 et β_1 de l'axe de la turbine par rapport à chaque référentiel (Σ^{PAS}) pour une mesure à l'angle magique. Ou bien, elles dépendent de la distribution des angles d'Euler α et β du champ B_0 par rapport à chaque référentiel (Σ^{PAS}) pour un échantillon statique.

D'après **Man (p3843 [11])**, **Narita et collaborateurs [19]** la condition de résonance $\omega(\alpha, \cos\beta)$ définit une surface dans l'espace à trois dimensions de variables α et $\cos\beta$. Les points critiques de cette surface sont obtenus en résolvant le système d'équations suivant,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \omega(\alpha, \cos \beta) \right|_{\alpha=r, \cos \beta=s} = 0 \\ \left. \frac{\partial}{\partial \cos \beta} \omega(\alpha, \cos \beta) \right|_{\alpha=r, \cos \beta=s} = 0 \end{array} \right. , \quad (\text{I.94})$$

où r et s sont les coordonnées d'un point critique. Ces points critiques définissent des points singuliers et des discontinuités dans les spectres. La nature de ces points est donnée par le signe du Wronskien,

$$D = \left[\left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial \alpha \partial \cos \beta} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial \alpha^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial (\cos \beta)^2} \right) \right]_{\alpha=r, \cos \beta=s} . \quad (\text{I.95})$$

Si D est positif, le point (r, s) correspondra à un point singulier ; dans le cas contraire c'est une discontinuité. Cette méthode ne nous indiquant pas la forme de la raie, nous devons effectuer une simulation numérique.

Nous avons mis au point un programme informatique « Project1 » (voir CD fourni avec le rapport de thèse) permettant de simuler des spectres de poudre dans différents cas de figures : échantillon statique (1^{er} et 2nd ordres de l'interaction quadrupolaire), échantillon en rotation MAS ou en rotation VAS à haute vitesse (2nd ordre de l'interaction quadrupolaire).

I.5.1. Pour une paire de raies satellites

Nous avons vu précédemment que pour un échantillon en rotation à l'angle magique à haute vitesse, la correction au premier ordre est nulle (I.88). Par conséquent, nous nous intéresserons uniquement à un échantillon statique.

Les calculs numériques de la forme des raies sont basés sur la sommation des signaux de résonance pour chaque orientation. Pour obtenir un nombre suffisant d'orientation, les deux angles d'Euler sont redéfinis par⁽ⁱ⁾,

$$\alpha = \frac{2\pi p}{300} \quad \text{et} \quad \cos \beta = \frac{p}{300} \quad \text{où} \quad p = 0, \dots, 300, \quad (\text{I.96})$$

et η prend une valeur constante. Pour chaque valeur de α on détermine les valeurs de $\cos \beta$. On tire de l'équation (I.54) pour une transition entre deux niveaux consécutifs, l'expression sur laquelle sont effectués les calculs numériques,

$$\frac{\omega_{m-1,m}^{(1)\text{statique}}}{3\Omega_Q(1-2m)} = \frac{\omega_{m-1,m}^{(1)\text{statique}}}{b} = 3\cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \quad . \quad (\text{I.97})$$

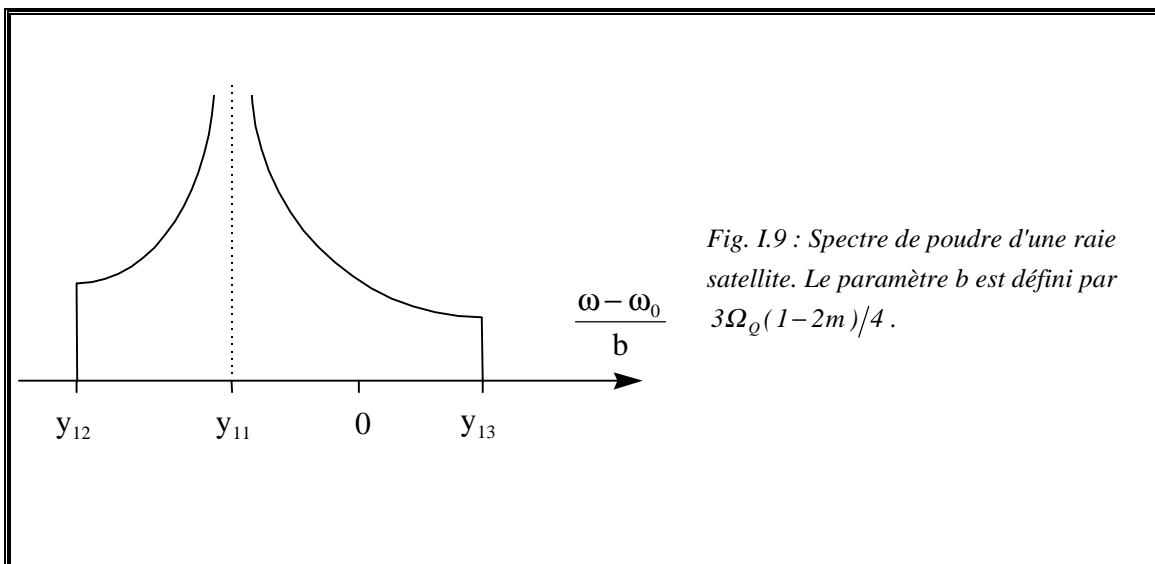
De cette dernière équation (I.97) et en résolvant le système d'équations (I.94), on obtient les valeurs des points critiques y_{ij} (Tab. I.3) ainsi que la forme d'une raie satellite (Fig. I.9). Les valeurs limites pour α et $\cos \beta$ sont : $2\pi \geq \alpha \geq 0$ et $1 \geq \cos \beta \geq 0$ car on remarque que $\cos \beta$ est au carré.

Les spectres de poudre d'une paire de raies satellites en fonction de η sont donnés à la figure I.10. Ils sont obtenus à l'aide du programme informatique « Project1 » fourni avec le rapport de thèse. Nous avons choisi le cas d'un échantillon statique avec un couplage quadrupolaire au premier ordre puis nous avons fait varier le paramètre d'asymétrie η de 0 à 1 par pas de 0,1.

⁽ⁱ⁾ Comme l'angle solide élémentaire est $d\Omega = \sin \beta d\beta d\alpha = -d(\cos \beta) d\alpha$ [voir aussi équation (I.65)], la sommation s'effectue sur α et $\cos \beta$. Cette procédure numérique est aussi utilisée pour simuler le spectre de poudre d'une raie centrale d'un échantillon statique ou en rotation (MAS ou VAS) à haute vitesse.

Tab. I.3 : Solutions et natures des points critiques pour une raie satellite d'un échantillon statique.

Solution	Nature du point
$y_{11} = -(1-\eta)$	point singulier
$y_{12} = -(1+\eta)$	discontinuité
$y_{13} = 2$	discontinuité



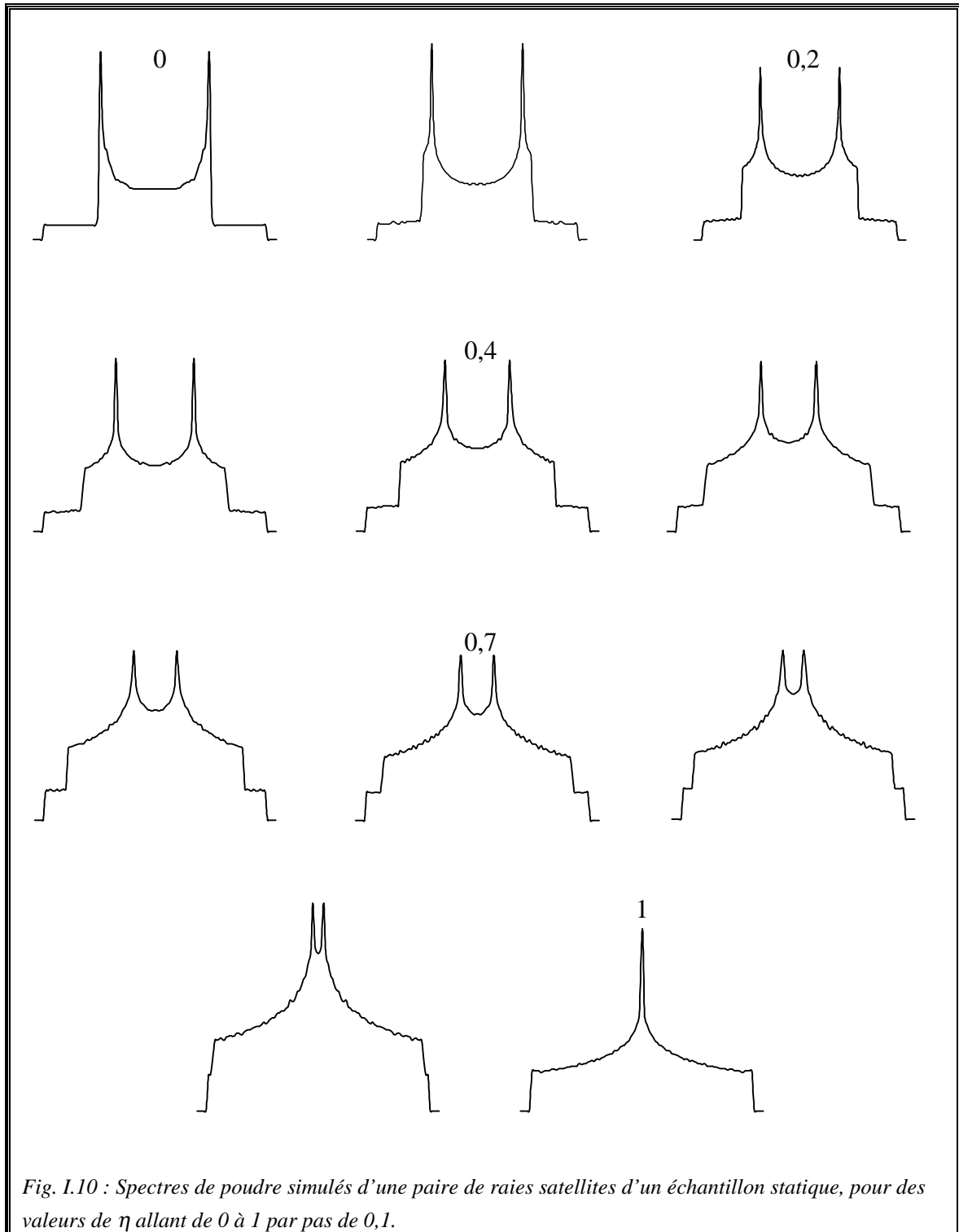


Fig. 1.10 : Spectres de poudre simulés d'une paire de raies satellites d'un échantillon statique, pour des valeurs de η allant de 0 à 1 par pas de 0,1.

I.5.2. Pour la raie centrale

I.5.2.a. Cas d'un échantillon statique

De l'expression de $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}}$ (I.72) on déduit que,

$$\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}}}{-\frac{3(\Omega_Q)^2}{2\omega_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]} = \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}}}{a} = A(\alpha, \eta) \cos^4 \beta + B(\alpha, \eta) \cos^2 \beta + C(\alpha, \eta) \quad . \quad (\text{I.98})$$

Les valeurs des points critiques y_{ij} et les spectres de poudre sont obtenus comme précédemment en utilisant la relation ci-dessus et le système (I.94) dans le cas d'un échantillon statique. La première équation du système (I.94) donne.

$$\frac{\partial \omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}}}{\partial \cos \beta} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \cos \beta = 0 \\ \cos^2 \beta = -\frac{B(\alpha, \eta)}{2A(\alpha, \eta)} \end{cases} \quad , \quad (\text{I.99})$$

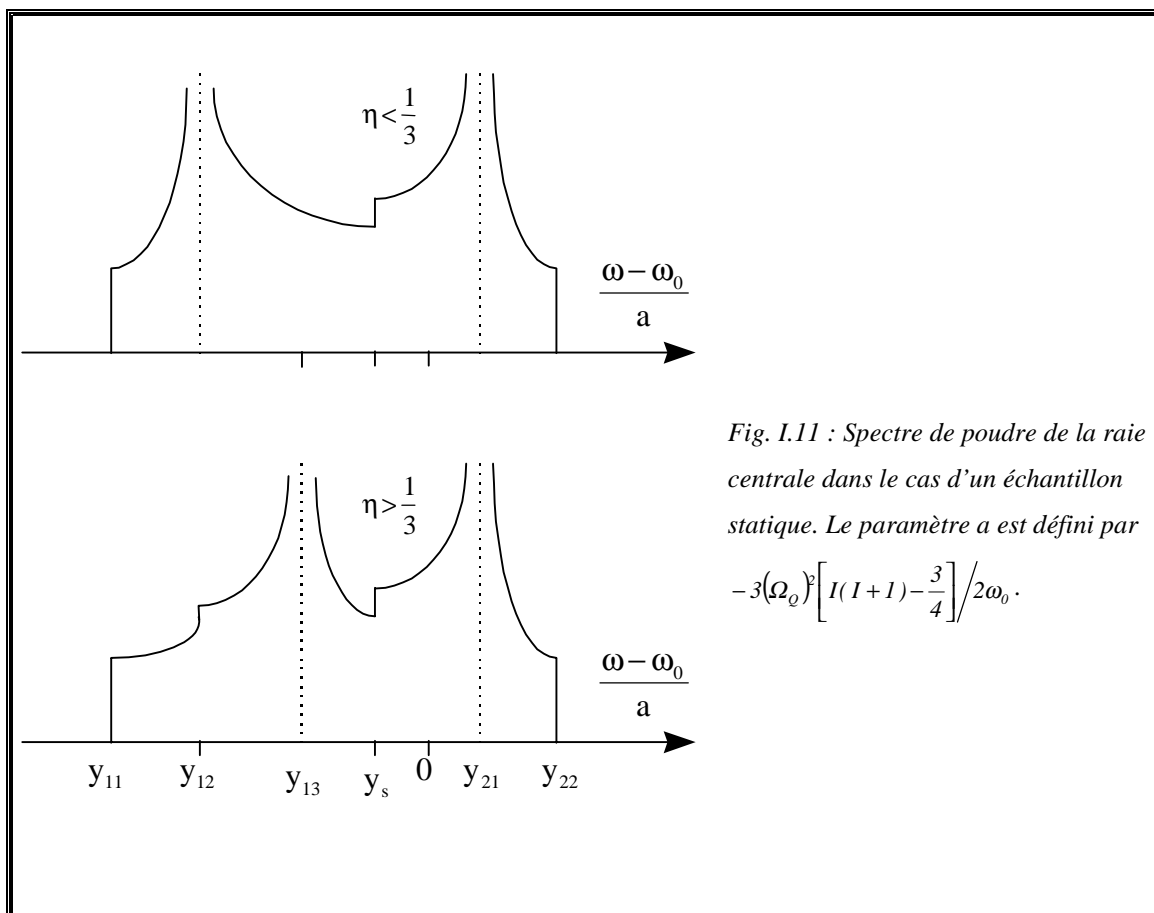
par factorisation de la seconde équation $\frac{\partial \omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{statique}}}{\partial \alpha} = 0$, nous obtenons les conditions

suivantes,

$$\begin{cases} \sin 2\alpha = 0 \rightarrow \cos 2\alpha = \pm 1 \\ 1 - \cos^2 \beta = 0 \rightarrow \cos^2 \beta = 1 \\ 1 + 9 \cos^2 \beta + 3\eta \cos 2\alpha (1 - \cos^2 \beta) = 0 \end{cases} \quad . \quad (\text{I.100})$$

En combinant les conditions précédentes on détermine les valeurs des points critiques (Tab. I.4). Notons que nous retrouvons les valeurs obtenues par **Narita et collaborateurs** [19]. La forme de la raie centrale dans le cas d'un échantillon statique est représentée sur la figure I.11.

Les spectres de poudre simulés de la raie centrale d'un échantillon statique en fonction de η sont donnés à la figure I.13. Ils sont obtenus à l'aide du programme informatique « Project1 » fourni avec le rapport de thèse. Le programme utilise l'équation (I.98).



Tab. I.4 : Solutions, validité et natures des points critiques pour la raie centrale d'une poudre statique.

Solution	Validité	Nature du point
$y_{11} = -\frac{1}{24}(3+\eta)^2$		discontinuité
$y_{12} = -\frac{1}{24}(3-\eta)^2$	$\eta > \frac{1}{3}$	discontinuité
	$\eta < \frac{1}{3}$	point singulier
$y_{13} = -\frac{1}{3}(1-\eta^2)$	$\eta > \frac{1}{3}$	point singulier
$y_s = -\frac{1}{6}\eta^2$		discontinuité
$y_{21} = \frac{2}{3}(1-\eta)$		point singulier
$y_{22} = \frac{2}{3}(1+\eta)$		discontinuité

I.5.2.b. Cas d'un échantillon en rotation MAS

On procède de même dans le cas d'un échantillon en rotation à l'angle magique à grande vitesse, on utilise l'équation (I.92)

$$\begin{aligned} & \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)MAS HV}}{2\omega_0} - \frac{3(\Omega_Q)^2}{2\omega_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \\ & = \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)MAS}}{a} \\ & = D(\alpha_1, \eta) \cos^4 \beta_1 + E(\alpha_1, \eta) \cos^2 \beta_1 + F(\alpha_1, \eta) \quad . \quad (I.101) \end{aligned}$$

De cette dernière relation et du système (I.94), nous pouvons calculer les points critiques y_{ij} . La première équation donne,

$$\frac{\partial \omega_{-1/2,1/2}^{(2)MAS HV}}{\partial \cos \beta_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \cos \beta_1 = 0 \\ \cos^2 \beta_1 = -\frac{E(\alpha_1, \eta)}{2D(\alpha_1, \eta)} \end{cases} \quad . \quad (I.102)$$

De même, par factorisation de la seconde équation $\frac{\partial \omega_{-1/2,1/2}^{(2)MAS HV}}{\partial \alpha_1} = 0$, nous obtenons les

conditions suivantes :

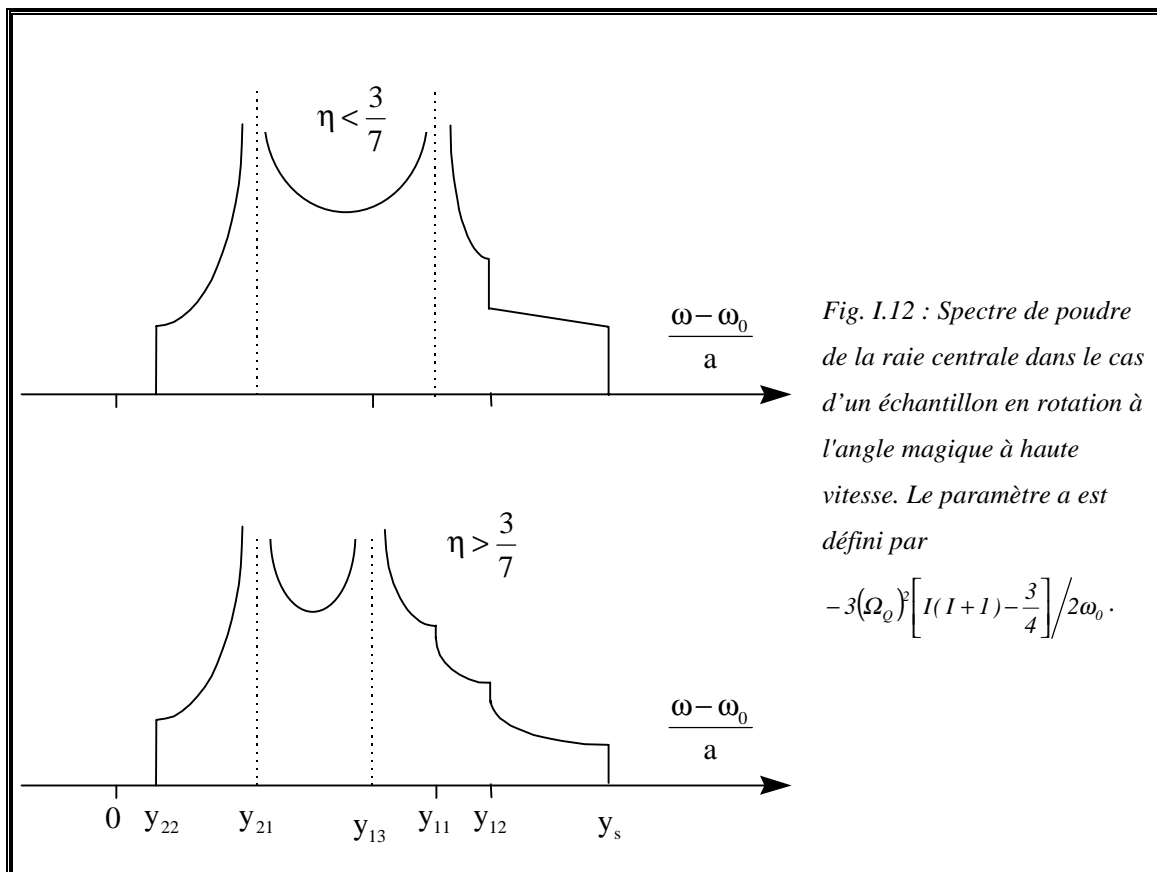
$$\begin{cases} \sin 2\alpha_1 = 0 \rightarrow \cos 2\alpha_1 = \pm 1 \\ 1 - \cos^2 \beta_1 = 0 \rightarrow \cos^2 \beta_1 = 1 \\ 3 - 21\cos^2 \beta_1 - 7\eta \cos 2\alpha_1 (1 - \cos^2 \beta_1) = 0 \end{cases} \quad . \quad (I.103)$$

En combinant les conditions précédentes, on détermine les valeurs des points critiques (Tab. I.5). La forme de la raie centrale dans le cas d'un échantillon en rotation MAS à haute vitesse est représentée sur la figure I.12. Les spectres de poudre simulés de la raie centrale d'un **échantillon en rotation MAS à haute vitesse** en fonction de η sont donnés à la figure I.13. Ils sont obtenus à l'aide du programme informatique « Project1 » fourni avec le rapport de thèse. La largeur des spectres MAS de la raie centrale est réduite d'un facteur 3 à 4 par rapport à la largeur des spectres statiques de la raie centrale.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Tab. I.5 : Solutions, validité et natures des points critiques pour la raie centrale d'une poudre en rotation à l'angle magique à haute vitesse.

Solution	Validité	Nature du point
$y_{11} = \frac{1}{48}(15 - 6\eta + 7\eta^2)$	$\eta > \frac{3}{7}$	discontinuité
	$\eta < \frac{3}{7}$	point singulier
$y_{12} = \frac{1}{48}(15 + 6\eta + 7\eta^2)$		discontinuité
$y_{13} = \frac{2}{7}$	$\eta > \frac{3}{7}$	point singulier
$y_s = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{6}\eta^2)$		discontinuité
$y_{21} = \frac{1}{14}(1 + \eta)^2$		point singulier
$y_{22} = \frac{1}{14}(1 - \eta)^2$		discontinuité



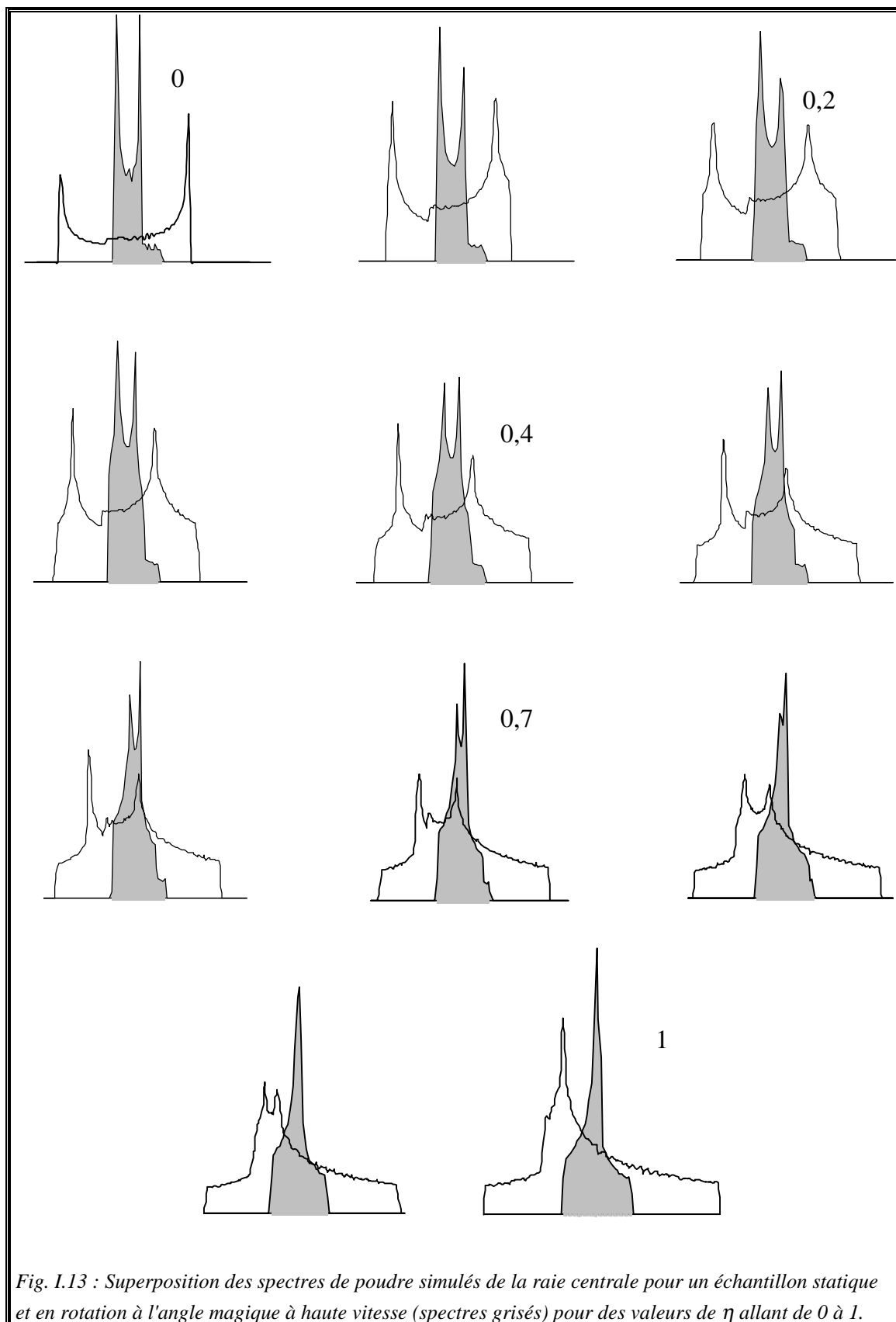


Fig. I.13 : Superposition des spectres de poudre simulés de la raie centrale pour un échantillon statique et en rotation à l'angle magique à haute vitesse (spectres grisés) pour des valeurs de η allant de 0 à 1.

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Nous donnons, à la figure I.14, deux spectres du Vanadium-51 dans une poudre de NH_4VO_3 , l'une statique et l'autre en rotation MAS. La largeur du spectre MAS est réduite d'un facteur 16 par rapport à la largeur de raie du spectre statique. Donc l'interaction dominante n'est pas l'interaction quadrupolaire au second ordre.

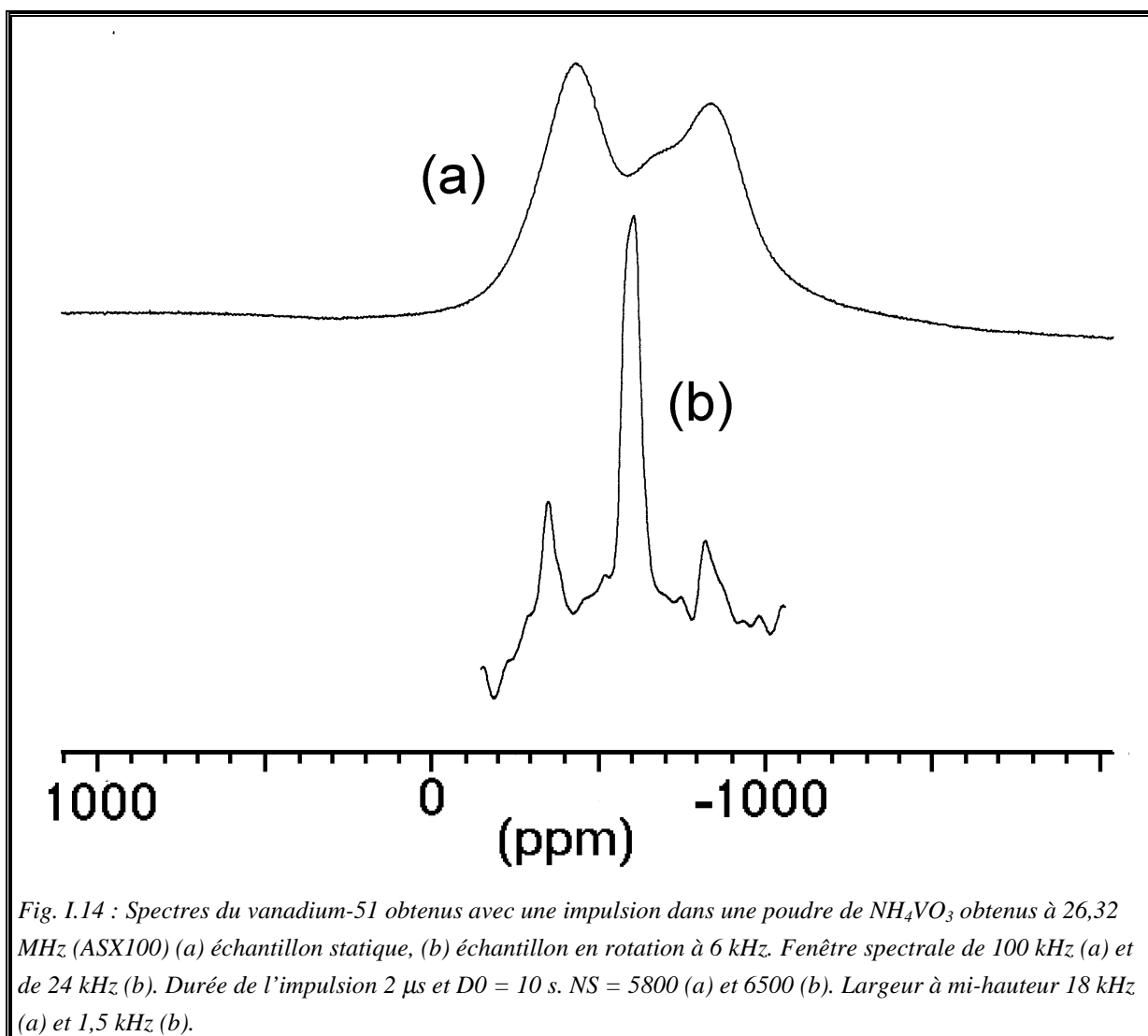
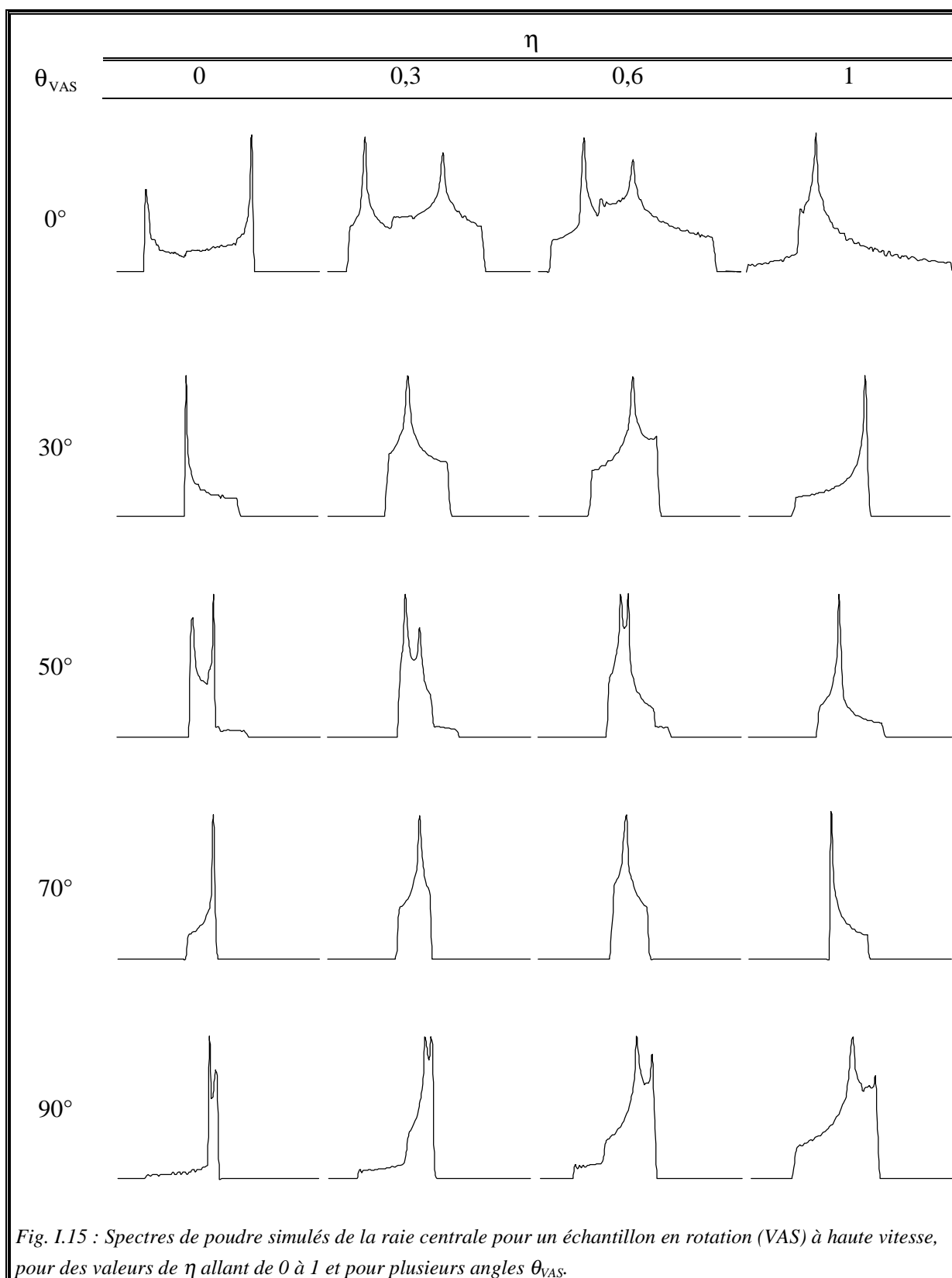


Fig. I.14 : Spectres du vanadium-51 obtenus avec une impulsion dans une poudre de NH_4VO_3 obtenus à 26,32 MHz (ASX100) (a) échantillon statique, (b) échantillon en rotation à 6 kHz. Fenêtre spectrale de 100 kHz (a) et de 24 kHz (b). Durée de l'impulsion 2 μs et $D0 = 10$ s. $NS = 5800$ (a) et 6500 (b). Largeur à mi-hauteur 18 kHz (a) et 1,5 kHz (b).



I.5.2.c. Cas d'un échantillon en rotation VAS

Notons simplement que dans le cas d'un **échantillon en rotation VAS**, nous avons utilisé la relation (I.87) pour simuler les spectres de poudre (Fig. I.15) à partir du programme informatique « Project1 ». On trouve d'autres expressions dans la littérature : **Lefebvre et collaborateurs** [18] ainsi que **Ganapathy et collaborateurs** [21] pour $\eta = 0$. A la différence de la rotation MAS, ici l'angle θ_{VAS} est quelconque.

Nous avons vu que la rotation à l'angle magique ne permet pas d'éliminer la totalité des effets anisotropes induits par l'interaction quadrupolaire au second ordre (I.89)-(I.93). Ce problème a suscité l'étude de la rotation VAS qui a permis le développement des méthodes DAS (Dynamic Angle Spinning) et DOR (Double Rotation) (**Chmelka p97-120** [22]). La première consiste à combiner deux rotations successives d'un seul rotor de telle sorte que les effets en P_4 et en P_2 (I.82) se compensent. La seconde consiste à faire une double rotation autour de deux axes θ_1 et θ_2 d'un rotor contenant un autre rotor pour réaliser la condition $P_2(\cos \theta_1) = P_4(\cos \theta_2) = 0$.

I.6. Echos et anti-échos de Hahn d'un système de spins 3/2 dans un cristal en rotation à l'angle magique à haute vitesse

I.6.1. Description de l'évolution d'un système de spins par l'opérateur densité

Pour décrire l'évolution d'un système de spins pendant la séquence d'échos de Hahn représentée à la figure I.16, on utilise l'opérateur densité (chapitre I, tome II) et l'ordre des cohérences ($p = r - c$). L'hamiltonien $H^{(b)}$ du système de spins correspondant au temps τ_2 entre les impulsions et au temps τ_4 lors de la détection est exprimé dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) par,

$$H^{(b)} = H_{\text{CS}} + H_{\text{Q}}^{(2)\text{MASHV}}, \quad H_{\text{CS}} = -\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} \omega_0 I_z, \quad (\text{I.104})$$

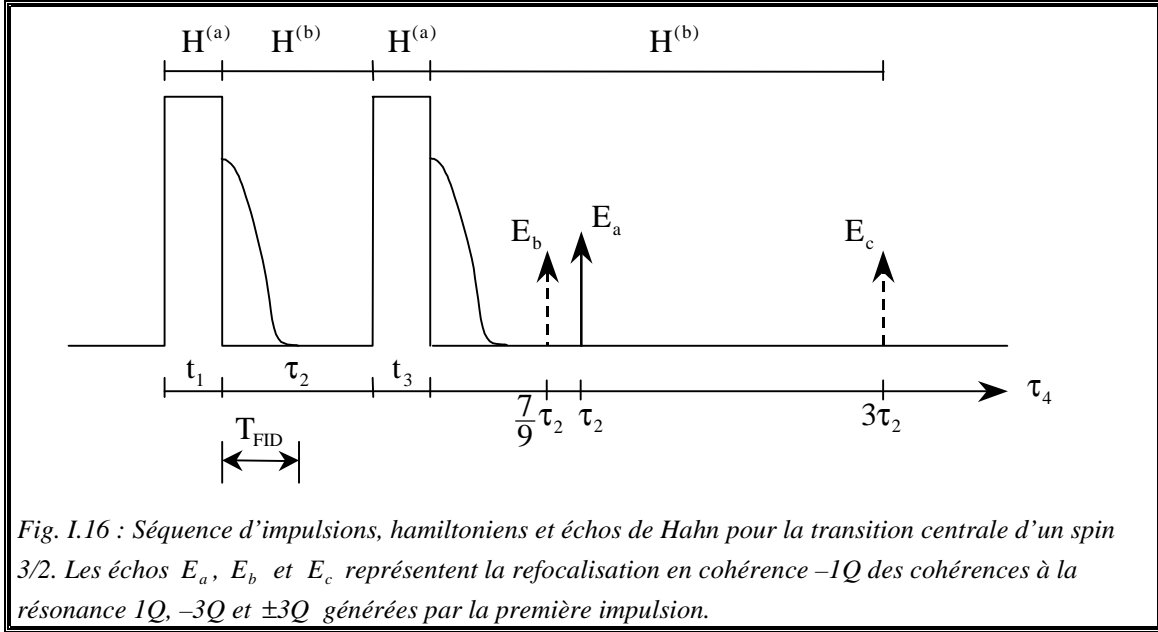
où $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ est le déplacement chimique isotrope^(k). Rappelons que l'interaction quadrupolaire du premier ordre est nulle du fait de la rotation à haute vitesse du cristal. L'expression analytique de $H_{\text{Q}}^{(2)\text{MASHV}}$ est inconnue mais elle est définie à partir l'équation (I.89),

$$\omega_{r,c}^{(2)\text{MASHV}} = \langle r | H_{\text{Q}}^{(2)\text{MASHV}} | r \rangle - \langle c | H_{\text{Q}}^{(2)\text{MASHV}} | c \rangle. \quad (\text{I.105})$$

L'hamiltonien $H^{(a)}$ pendant les impulsions (t_1 et t_3) est,

$$H^{(a)} = H_{\text{R}}^{(1)} + H_{\text{Q}}^{(1)\text{statique}}. \quad (\text{I.106})$$

^(k) Nous rappelons que la polarisation des couches électroniques par le champ magnétique \vec{B}_0 ainsi que le mouvement de précession propre des électrons induisent, à l'emplacement du noyau, un petit champ supplémentaire inhomogène. La fréquence de résonance est alors déplacée d'une petite quantité que l'on appelle le déplacement chimique car lié à l'environnement du noyau, il permet de distinguer les différentes espèces chimiques d'un même noyau. Ce terme d'écrantage électronique est décrit par l'Hamiltonien H_{CS} décomposé en deux contributions une partie isotrope : le déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ (tenseur d'ordre zéro); et une partie anisotrope : l'anisotropie de déplacement chimique (tenseur symétrique de trace nulle). Ce dernier terme est moyenné lorsque l'échantillon est en rotation à l'angle magique à haute vitesse.



En effet les deux durées d'impulsions t_1 et t_3 sont courtes par rapport à l'inverse de la vitesse de rotation du cristal, on peut considérer que durant les temps t_1 et t_3 le cristal semble statique. C'est-à-dire pendant les durées t_1 et t_3 l'interaction est indépendante du temps.

Pour un système de spins $I = 3/2$ soumis aux interactions définies par (I.104), les déplacements des raies $\omega_{p/2, -p/2}^{\text{MASHV}}$ associés à l'ordre de cohérence $p = 3$ ($3/2 \leftrightarrow -3/2$), $p = 1$ ($1/2 \leftrightarrow -1/2$), $p = -1$ ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) et $p = -3$ ($-3/2 \leftrightarrow 3/2$) sont,

$$\begin{aligned}
 \omega_{3/2, -3/2}^{\text{MASHV}} &= 3\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}} + \frac{7}{9}\zeta_{-1/2, 1/2} - 3\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0 \\
 \omega_{1/2, -1/2}^{\text{MASHV}} &= -\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}} - \zeta_{-1/2, 1/2} - \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0 \\
 \omega_{-1/2, 1/2}^{\text{MASHV}} &= \omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}} + \zeta_{-1/2, 1/2} + \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0 \\
 \omega_{-3/2, 3/2}^{\text{MASHV}} &= -3\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}} - \frac{7}{9}\zeta_{-1/2, 1/2} + 3\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0
 \end{aligned} \tag{I.107}$$

où,

$$\zeta_{r, -r} = \frac{\Omega_Q^2}{\omega_0} r \left(\frac{1}{360} \right) [18I(I+1) - 34r^2 - 5] f_1(\alpha_1, \beta_1) \tag{I.108}$$

Ce dernier paramètre, contrairement à $\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}}$ et à $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0$, dépend des deux premiers angles d'Euler via la fonction f_1 . Pour un échantillon en poudre, ce paramètre présente

I.6. Echos de Hahn pour un spin 3/2

une distribution de valeurs. En revanche, $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ et $\delta_{CS}^{iso}\omega_0$ gardent la même valeur quelle que soit la forme de l'échantillon. On peut écrire plus simplement l'équation (I.107),

$$\omega_{p/2,-p/2}^{MASHV} = \omega_{p/2,-p/2}^{(2)MASHV} - p\delta_{CS}^{iso}\omega_0 \quad . \quad (I.109)$$

On va étudier la dynamique du système de spins de l'équilibre thermodynamique à la période de détection. A l'état initial l'opérateur densité est $\rho(0) = I_z$ (I.183, tome II) et l'ordre de la cohérence est $p = 0$. A la fin de la première impulsion l'opérateur densité est⁽¹⁾,

$$\rho(t_1) = T \exp(-i\Omega t_1) T^\dagger \rho(0) T \exp(i\Omega t_1) T^\dagger \quad . \quad (I.110)$$

Pour un spin $I = 3/2$, l'opérateur densité a la représentation matricielle suivante,

$$\rho(t_1) = \begin{array}{c} \langle 3/2 | \\ \langle 1/2 | \\ \langle -1/2 | \\ \langle -3/2 | \end{array} \begin{array}{cccc} \left(\begin{array}{cccc} \langle I_z^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle & \langle I_-^{3/2,1/2}(t_1) \rangle & \langle I_-^{3/2,-1/2}(t_1) \rangle & -i\langle I_y^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle \\ \langle I_+^{3/2,1/2}(t_1) \rangle & \langle I_z^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & -i\langle I_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & \langle I_-^{1/2,-3/2}(t_1) \rangle \\ \langle I_+^{3/2,-1/2}(t_1) \rangle & i\langle I_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & -\langle I_z^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & \langle I_-^{-1/2,-3/2}(t_1) \rangle \\ i\langle I_y^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle & \langle I_+^{1/2,-3/2}(t_1) \rangle & \langle I_+^{-1/2,-3/2}(t_1) \rangle & -\langle I_z^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle \end{array} \right) \end{array} \quad , \quad (I.111)$$

où $\langle I_q^{r,c}(t_1) \rangle = \text{Tr}[\rho(t_1) I_q^{r,c}]$ indique un état hors équilibre de cohérence de phase entre deux états $|r\rangle$ et $|c\rangle$. Les représentations matricielles des opérateurs $I_x^{r,c}$ et $I_y^{r,c}$ exprimés dans la base des états propres de I_z sont,

⁽¹⁾ Pour simplifier l'écriture nous utilisons ρ au lieu de ρ_R pour désigner un opérateur densité. Comme nous l'avons vu à l'équation I.160 (tome II), la dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ soumis aux interactions définies en (I.106), est décrite par,

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

Mais la matrice associée à $H^{(a)}$ n'est pas diagonale, il n'est pas possible analytiquement de déterminer directement l'exponentiel de cette matrice. Pour résoudre ce problème nous utilisons la matrice diagonale des valeurs propres Ω et la matrice des vecteurs propres T de $H^{(a)}$ qui sont reliées par,

$$\Omega = T^\dagger H^{(a)} T \quad .$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} \langle \mathbf{I} | \\ \langle \mathbf{r} | \\ \langle \mathbf{r}-1 | \\ \vdots \\ \langle \mathbf{c} | \\ \langle -\mathbf{I} | \end{array} \begin{array}{c} | \mathbf{I} \rangle | \mathbf{r} \rangle | \mathbf{r}-1 \rangle \dots | \mathbf{c} \rangle | -\mathbf{I} \rangle \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ 1/2 \\ \\ \\ \\ 1/2 \\ \\ \end{array} , \quad \begin{array}{c} \langle \mathbf{I} | \\ \langle \mathbf{r} | \\ \langle \mathbf{r}-1 | \\ \vdots \\ \langle \mathbf{c} | \\ \langle -\mathbf{I} | \end{array} \begin{array}{c} | \mathbf{I} \rangle | \mathbf{r} \rangle | \mathbf{r}-1 \rangle \dots | \mathbf{c} \rangle | -\mathbf{I} \rangle \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ -i/2 \\ \\ \\ \\ i/2 \\ \\ \end{array} , \\
 \\
 & \begin{array}{c} \langle \mathbf{I} | \\ \langle \mathbf{r} | \\ \langle \mathbf{r}-1 | \\ \vdots \\ \langle \mathbf{c} | \\ \langle -\mathbf{I} | \end{array} \begin{array}{c} | \mathbf{I} \rangle | \mathbf{r} \rangle | \mathbf{r}-1 \rangle \dots | \mathbf{c} \rangle | -\mathbf{I} \rangle \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \frac{1}{2} \\ \\ \\ \\ \\ \\ -\frac{1}{2} \\ \\ \end{array} . \quad (\text{I.112})
 \end{aligned}$$

Les éléments $\langle \mathbf{I}_{\pm}^{r,c}(t_1) \rangle$ sont des cohérences à $\mp(r-c)$ quanta ou $\mp(r-c)Q$,

$$\langle \mathbf{I}_{\pm}^{r,c}(t_1) \rangle = \text{Tr}[\rho(t_1) \mathbf{I}_x^{r,c}] \pm i \text{Tr}[\rho(t_1) \mathbf{I}_y^{r,c}] . \quad (\text{I.113})$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.6.1 (tome II), les éléments diagonaux $\rho_{ii}(t)$ de la matrice (I.111) sont des nombres réels qui représentent la population des spins dans l'état $|i\rangle$. Les autres éléments sont des cohérences. Les éléments de la deuxième diagonale $\rho_{i-i}(t)$ sont les cohérences à la résonance, ce sont des nombres complexes imaginaires purs. En effet pour une impulsion $+X$, à la résonance, il n'y a que la composante en M_y du vecteur aimantation, sa composante M_x est nulle (Fig. I.10, tome II). Les autres éléments sont des cohérences hors résonance, ce sont des nombres complexes correspondant aux deux composantes du vecteur aimantation (Fig. I.10, tome II).

Pour être en accord avec le formalisme des transitions MQ, on décompose la matrice (I.111) en sept matrices simples $\rho_p(t_1)$ définies dans le tableau I.6,

$$\rho(t_1) = \sum_{p=-3}^3 \rho_p(t_1) . \quad (\text{I.114})$$

I.6. Echos de Hahn pour un spin 3/2

De plus on se limite aux cohérences à la résonance développées à la fin de la première impulsion. L'équation (I.114) se réduit à la somme de quatre termes $\rho_p^S(t_1)$,

$$\rho^S(t_1) = \sum_p^{-3,-1,1,3} \rho_p^S(t_1) \quad , \quad (\text{I.115})$$

où $\rho_p^S(t_1)$ ne contient que l'élément $\left\langle \frac{p}{2} \left| \rho_p \right| -\frac{p}{2} \right\rangle$ de la matrice correspondante $\rho_p(t_1)$.

En particulier $\rho_{\pm 3}^S(t_1) = \rho_{\pm 3}(t_1)$ et,

$$\rho_1^S(t_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\langle \mathbf{I}_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{I.116})$$

$$\rho_{-1}^S(t_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\langle \mathbf{I}_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{I.117})$$

Tab. I.6 : Représentation matricielle des composantes de l'opérateur densité $\rho(t_1)$ à la fin de la première impulsion pour un spin $I = 3/2$, t_1 est la durée de la première impulsion et p est l'ordre de cohérence. Pour déterminer les matrices correspondant à $p < 0$, nous avons la relation

$$\rho_p(t_1) = \rho_{-p}^\dagger(t_1).$$

$$\rho_3(t_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i\langle \mathbf{I}_y^{3/2,-3/2} \rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \rho_2(t_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \langle \mathbf{I}_-^{3/2,-1/2} \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \mathbf{I}_-^{1/2,-3/2} \rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho_1(t_1) = \begin{pmatrix} 0 & \langle \mathbf{I}_-^{3/2,1/2} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\langle \mathbf{I}_y^{1/2,-1/2} \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \mathbf{I}_-^{1/2,-3/2} \rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho_0(t_1) = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{I}_z^{3/2,-3/2} \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \mathbf{I}_z^{1/2,-1/2} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\langle \mathbf{I}_z^{1/2,-1/2} \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\langle \mathbf{I}_z^{3/2,-3/2} \rangle \end{pmatrix}$$

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

A la fin du temps τ_2 entre les impulsions, l'opérateur densité devient,

$$\rho^S(t_1, \tau_2) = \exp(-iH^{(b)}\tau_2) \left[\sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \right] \exp(iH^{(b)}\tau_2) \quad . \quad (I.118)$$

La représentation matricielle de $H^{(b)}$ étant une matrice diagonale,

$$\rho^S(t_1, \tau_2) = A \left[\sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \right] A^* \quad , \quad (I.119)$$

avec,

$$A = \begin{pmatrix} e^{\left\{ -i\tau_2 \left(-\frac{3}{2}\delta + H_Q^{3/2} \right) \right\}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\left\{ -i\tau_2 \left(-\frac{1}{2}\delta + H_Q^{1/2} \right) \right\}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{\left\{ -i\tau_2 \left(\frac{1}{2}\delta + H_Q^{-1/2} \right) \right\}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\left\{ -i\tau_2 \left(\frac{3}{2}\delta + H_Q^{-3/2} \right) \right\}} \end{pmatrix} \quad , \quad (I.120)$$

où $\delta = \delta_{CS}^{iso} \omega_0$ et $H_Q^k = \langle k | H_Q^{(2)MASHV} | k \rangle$ et A^* est la matrice complexe conjuguée de A .

Comme les éléments des exponentiels sont des nombres, on obtient,

$$\rho^S(t_1, \tau_2) = \begin{bmatrix} e^{-i\tau_2(-3\delta + H_Q^{3/2} - H_Q^{-3/2})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\tau_2(-\delta + H_Q^{1/2} - H_Q^{-1/2})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\tau_2(\delta + H_Q^{-1/2} - H_Q^{1/2})} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\tau_2(3\delta + H_Q^{-3/2} - H_Q^{3/2})} \end{bmatrix} \\ \times \left[\sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \right] \quad . \quad (I.121)$$

A partir des équations (I.105) et (I.109), on obtient,

$$\rho^S(t_1, \tau_2) = \begin{pmatrix} \exp(-i\tau_2 \omega_{3/2,-3/2}^{MASHV}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\tau_2 \omega_{1/2,-1/2}^{MASHV}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i\tau_2 \omega_{-1/2,1/2}^{MASHV}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-i\tau_2 \omega_{-3/2,3/2}^{MASHV}) \end{pmatrix}$$

I.6. Echos de Hahn pour un spin 3/2

$$\begin{aligned}
 & \times \left[\sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \right] \\
 & = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \langle I_y^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle \\ 0 & 0 & -i \langle I_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & 0 \\ 0 & i \langle I_y^{1/2,-1/2}(t_1) \rangle & 0 & 0 \\ i \langle I_y^{3/2,-3/2}(t_1) \rangle & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \quad (I.122) \\
 & \quad \times e^{-i\tau_2 \omega_{3/2,-3/2}^{MASHV}} \\
 & \quad \times e^{-i\tau_2 \omega_{1/2,-1/2}^{MASHV}} \\
 & \quad \times e^{-i\tau_2 \omega_{-1/2,1/2}^{MASHV}} \\
 & \quad \times e^{-i\tau_2 \omega_{-3/2,3/2}^{MASHV}}
 \end{aligned}$$

Soit,

$$\rho^S(t_1, \tau_2) = \sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \exp(-i\tau_2 \omega_{p/2,-p/2}^{MASHV}) \quad . \quad (I.123)$$

Les effets de la seconde impulsion sur l'opérateur densité $\rho^S(t_1, \tau_2)$ sont décrits par,

$$\begin{aligned}
 \rho^S(t_1, \tau_2, t_3) &= T \exp(-i\Omega t_3) T^\dagger \rho^S(t_1, \tau_2) T \exp(i\Omega t_3) T^\dagger \quad (I.124) \\
 &= T \exp(-i\Omega t_3) T^\dagger \left[\sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1) \exp(-i\tau_2 \omega_{p/2,-p/2}^{MASHV}) \right] \\
 &\quad \times T \exp(i\Omega t_3) T^\dagger \\
 &= \sum_p^{[-3,-1,1,3]} \rho_p^S(t_1, t_3) \exp(-i\tau_2 \omega_{p/2,-p/2}^{MASHV}) \quad , \quad (I.125)
 \end{aligned}$$

avec,

$$\rho_p^S(t_1, t_3) = T \exp(-i\Omega t_3) T^\dagger \rho_p^S(t_1) T \exp(i\Omega t_3) T^\dagger \quad . \quad (I.126)$$

Pendant la période de détection τ_4 , l'opérateur densité devient,

$$\rho^S(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) = \exp(-iH^{(b)} \tau_4) \rho^S(t_1, \tau_2, t_3) \exp(iH^{(b)} \tau_4) \quad . \quad (I.127)$$

I.6.2. Localisation des échos et des anti-échos de spins de Hahn

On observe la cohérence $p = -1$ de la transition centrale lors de la détection du signal :

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(t_1, \tau_2, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp(-i\tau_4 \omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}}) . \end{aligned} \quad (\text{I.128})$$

L'élément de matrice $\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(t_1, \tau_2, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$ est celui de l'opérateur densité $\rho^S(t_1, \tau_2, t_3)$

à la fin de la seconde impulsion. A partir de l'équation (I.125), on peut réécrire l'équation (I.128) de la façon suivante,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \exp\{-i\tau_4 \omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}}\} \sum_p^{-3,-1,1,3} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_p^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\{-i\tau_2 \omega_{p/2,-p/2}^{\text{MASHV}}\} . \end{aligned} \quad (\text{I.129})$$

Les quatre ordres de cohérence ($-3, -1, 1$ et 3), présents à la fin de la première impulsion, contribuent à la cohérence $p = -1$ de la transition centrale lors de la période de détection.

Pour $p = 1$, comme $\omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}} = -\omega_{1/2,-1/2}^{\text{MASHV}}$ on obtient un écho localisé à $\tau_4 = \tau_2$ dont l'expression est,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \exp\{-i(\tau_4 - \tau_2) \omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}}\} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_1^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{I.130})$$

Cet écho est représenté sur la figure I.16 par le symbole E_a . L'amplitude de cet écho à

$\tau_4 = \tau_2$ est $\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_1^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$. Elle devient indépendante de $\omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}}$. En injectant

l'équation (I.126) dans l'équation (I.130) on obtient :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_1^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left\langle -\frac{1}{2} \left| T \exp(-i\Omega t_3) T^\dagger \rho_1^S(t_1) T \exp(i\Omega t_3) T^\dagger \right| \frac{1}{2} \right\rangle . \quad (\text{I.131})
\end{aligned}$$

Cette équation indique que la seconde impulsion refocalise en écho la cohérence associée au seul élément non nul de la matrice $\rho_1^S(t_1)$, c'est-à-dire la cohérence avec $p = 1$ de la transition centrale générée par la première impulsion :

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| \rho_1^S(t_1) \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = -i \langle I_y^{1/2, -1/2}(t_1) \rangle . \text{ Nous le nommerons } \boxed{\text{l'écho } 1Q(\tau_4 = \tau_2)} .$$

Pour $p = -1$, l'équation (I.129) devient :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \exp\{-i(\tau_4 + \tau_2)\omega_{-1/2, 1/2}^{\text{MASHV}}\} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-1}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle . \quad (\text{I.132})
\end{aligned}$$

On n'observe pas d'écho mais un anti-écho localisé à $\tau_4 = -\tau_2$. L'amplitude de cet anti-

écho est $\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-1}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$ alors que celle de l'écho $1Q(\tau_4 = \tau_2)$ est

$\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_1^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$. La seconde impulsion refocalise en anti-écho la cohérence associée

au seul élément non nul de la matrice $\rho_{-1}^S(t_1)$, c'est-à-dire la cohérence avec $p = -1$ de la transition centrale générée par la première impulsion :

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| \rho_{-1}^S(t_1) \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = i \langle I_y^{1/2, -1/2}(t_1) \rangle . \text{ Nous le nommerons } \boxed{\text{l'anti-écho } -1Q(\tau_4 = -\tau_2)} .$$

Pour $p = 3$, l'équation (I.129) devient :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \exp\{-i(\tau_4 - 3\tau_2)\delta_{CS}^{\text{iso}}\omega_0\} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
& \quad \times \exp\{-i(\tau_4 + 3\tau_2)\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}}\} \\
& \quad \times \exp\left\{-i\left(\tau_4 + \frac{7}{9}\tau_2\right)\zeta_{-1/2, 1/2}\right\} . \quad (\text{I.133})
\end{aligned}$$

CHAPITRE I : Interaction quadrupolaire

Un écho situé à $\tau_4 = 3\tau_2$ et deux anti-échos situés à $\tau_4 = -3\tau_2$ et à $\tau_4 = -7\tau_2/9$ sont prédits. Ils représentent la refocalisation de la cohérence avec $p = 3$ générée par la

première impulsion : $\left\langle \frac{3}{2} \left| \rho_3^S(t_1) \right| - \frac{3}{2} \right\rangle = -i \langle I_y^{3/2, -3/2}(t_1) \rangle$. De plus, ils ont la même

amplitude $\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$. Nous les nommerons respectivement l'écho $3Q$

($\tau_4 = 3\tau_2$), l'anti-écho $3Q$ ($\tau_4 = -3\tau_2$) et l'anti-écho $3Q$ ($\tau_4 = -7\tau_2/9$).

L'écho $3Q$ ($\tau_4 = 3\tau_2$) est représenté sur la figure I.16 par E_c . Son expression

est :

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = 3\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp \left\{ -i\tau_2 \left(6\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)iso} + \frac{34}{9} \zeta_{-1/2, 1/2} \right) \right\} . \end{aligned} \quad (I.134)$$

Son amplitude est modulée en phase par un facteur de la forme $\exp\{-i\phi\tau_2\}$ où la phase

ϕ dépend de $\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)iso}$ et $\zeta_{-1/2, 1/2}$.

L'anti-écho $3Q$ ($\tau_4 = -3\tau_2$) a pour expression :

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = -3\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp \left\{ i\tau_2 \left(\frac{20}{9} \zeta_{-1/2, 1/2} + 6\delta_{CS}^{iso} \omega_0 \right) \right\} . \end{aligned} \quad (I.135)$$

Sa phase dépend de δ_{CS}^{iso} et $\zeta_{-1/2, 1/2}$.

L'anti-écho $3Q$ ($\tau_4 = -7\tau_2/9$) a pour expression :

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = -\frac{7}{9}\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp \left\{ i\tau_2 \left(-\frac{20}{9} \omega_{-1/2, 1/2}^{(2)iso} + \frac{34}{9} \delta_{CS}^{iso} \omega_0 \right) \right\} . \end{aligned} \quad (I.136)$$

Sa phase dépend de δ_{CS}^{iso} et $\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)iso}$.

Pour $p = -3$, l'équation (I.129) devient :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\left\{-i(\tau_4 - 3\tau_2)\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}\right\} \\
&\quad \times \exp\left\{-i\left(\tau_4 - \frac{7}{9}\tau_2\right)\zeta_{-1/2,1/2}\right\} \exp\left\{-i(\tau_4 + 3\tau_2)\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0\right\}.
\end{aligned} \tag{I.137}$$

Deux échos situés à $\tau_4 = 7\tau_2/9$ et à $\tau_4 = 3\tau_2$ et un anti-écho situé à $\tau_4 = -3\tau_2$ sont prédits. Ils représentent la refocalisation de la cohérence avec $p = -3$ générée par la

première impulsion : $\left\langle -\frac{3}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1) \right| \frac{3}{2} \right\rangle = i \langle I_y^{3/2, -3/2}(t_1) \rangle$. De plus, leur amplitude est

$\left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle$. Nous les nommerons respectivement l'écho $-3Q$ ($\tau_4 = 7\tau_2/9$),

l'écho $-3Q$ ($\tau_4 = 3\tau_2$) et l'anti-écho $-3Q$ ($\tau_4 = -3\tau_2$).

L'écho $-3Q$ ($\tau_4 = 3\tau_2$) est représenté sur la figure I.16 par E_c . Son expression

est :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = 3\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\left\{-i\tau_2\left(\frac{20}{9}\zeta_{-1/2,1/2} + 6\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0\right)\right\}.
\end{aligned} \tag{I.138}$$

Sa phase dépend de $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ et $\zeta_{-1/2,1/2}$.

L'écho $-3Q$ ($\tau_4 = 7\tau_2/9$) est aussi représenté sur la figure I.16 par E_b . Son

expression est :

$$\begin{aligned}
& \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = \frac{7}{9}\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\left\{-i\tau_2\left(-\frac{20}{9}\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}} + \frac{34}{9}\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}\omega_0\right)\right\}.
\end{aligned} \tag{I.139}$$

Sa phase dépend de $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ et $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}$.

L'anti-écho $-3Q$ ($\tau_4 = -3\tau_2$) a pour expression :

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^E(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4 = -3\tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(t_1, t_3) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp \left\{ i\tau_2 \left(\frac{34}{9} \zeta_{-1/2, 1/2} + 6\delta_{CS}^{iso} \omega_0 \right) \right\} . \end{aligned} \quad (I.140)$$

Sa phase dépend de δ_{CS}^{iso} et $\zeta_{-1/2, 1/2}$.

Parmi les phases ϕ ci-dessus, seulement celle de l'écho $-3Q$ ($\tau_4 = 7\tau_2/9$) et celle de l'anti-écho $3Q$ ($\tau_4 = -7\tau_2/9$) dépendent de deux termes isotropes indépendants de l'état de l'échantillon (cristal ou poudre). **Les facteurs de phase**

$\exp \left\{ \pm i\tau_2 \left(-\frac{20}{9} \omega_{-1/2, 1/2}^{(2)iso} + \frac{34}{9} \delta_{CS}^{iso} \omega_0 \right) \right\}$ **sont à la base du développement de la**

méthodologie MQ-MAS.

En procédant de la même façon que pour un spin 3/2, on peut déterminer la localisation et l'amplitude des échos et des anti-échos de spins de Hahn pour des spins 5/2, 7/2 et 9/2. Il suffit pour chaque spin de déterminer le système (I.107) équivalent puis de reprendre la démonstration du paragraphe I.6.2. Nous indiquons au tableau I.7 la localisation des échos impliqués dans la méthodologie MQ-MAS pour différents spins ainsi que la phase ϕ .

I.6. Echos de Hahn pour un spin 3/2

Tab. I.7 : Localisations (τ_4/τ_2) et modulation de phase (ϕ) des échos observés en MQMAS (chapitre III) pour les spins 3/2, 5/2, 7/2 et 9/2 en fonction des transitions multiple-quanta (pQ). Les anti-échos associés aux échos ne sont pas indiqués ; ils se trouvent en $-\tau_4/\tau_2$ et sont modulés en phase $-\phi$.

$\omega = \omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ est le déplacement quadrupolaire du 2nd ordre du centre de gravité du spectre et

$$\delta = \delta_{CS}^{iso} \omega_0.$$

3/2		5/2		7/2		9/2	
$\frac{\tau_4}{\tau_2}$	ϕ	$\frac{\tau_4}{\tau_2}$	ϕ	$\frac{\tau_4}{\tau_2}$	ϕ	$\frac{\tau_4}{\tau_2}$	ϕ
7Q						$\frac{7}{18}$	$\frac{35}{9}\omega - \frac{119}{18}\delta$
5Q				$\frac{11}{9}$	$\frac{20}{9}\omega - \frac{34}{9}\delta$	$\frac{95}{36}$	$\frac{25}{18}\omega - \frac{85}{36}\delta$
3Q		$\frac{19}{12}$	$\frac{5}{6}\omega - \frac{17}{12}\delta$	$\frac{101}{45}$	$\frac{4}{9}\omega - \frac{34}{45}\delta$	$\frac{91}{36}$	$\frac{5}{18}\omega - \frac{17}{36}\delta$
-3Q	$\frac{7}{9}$	$-\frac{20}{9}\omega + \frac{34}{9}\delta$					
-5Q		$\frac{25}{12}$	$-\frac{25}{6}\omega + \frac{85}{12}\delta$				
-7Q				$\frac{161}{45}$	$-\frac{56}{9}\omega + \frac{476}{45}\delta$		
-9Q						$\frac{31}{6}$	$-\frac{25}{3}\omega + \frac{85}{6}\delta$

Références du chapitre I :

- (1) ABRAGAM A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris (1961).
- (2) ROBERTS J. D., *Nuclear Magnetic Resonance "Applications to Organic Chemistry"*, Mc Graw-Hill, New York (1959).
- (3) HAKEN H. and WOLF H. C., *The physics of Atoms and Quanta "Introduction to Experiments and Theory"*, 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin (1993).
- (4) SLICHTER C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin (1990).
- (5) COHEN M. H. and REIF F., *Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids*, Academic Press, New York (1957).
- (6) DAS T. P. and HAHN E. L., *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, in Solid State Physics, F. Seitz and D. Turnbull, Sup. 1, Academic Press, New York (1958).
- (7) MUNOWITZ M., *Coherence and NMR*, J. Wiley and Sons, New York (1988).
- (8) GRAYBEAL J. D., *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1988).
- (9) POUND R. V., "Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals", *Phys. Rev.*, **79**, 685-702 (1950).
- (10) MEHRING M., *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Vol. 11, Springer-Verlag, Berlin (1976).
- (11) MAN P. P., *Quadrupolar Interactions*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, D. M. Grant and R. K. Harris, Vol. 6, J. Wiley and Sons, Chichester (1996) 3838-3848.
- (12) FREUDE D. and HAASE J., *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld and J. Seelig, Vol. 29, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- (13) HAEBERLEN U., *High Resolution NMR in Solids "Selective Averaging"*, in Adv. Magn. Reson., Suppl. 1, Academic Press, New York (1976).

-
- (14) SPIESS H. W., *Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Vol. 15, Springer-Verlag, Berlin (1978).
- (15) HEINE V., *Group Theory in Quantum Mechanics "An Introduction to its Present Usage"*, Dover, New York (1993).
- (16) ELBAZ E., *Quantique*, Ellipses, Paris (1995).
- (17) MASSIOT D., KAHN-HARARI A., MICHEL D., MULLER D. and TAULELLE F., "Aluminium-27 MAS NMR of $Al_2Ge_2O_7$ and $LaAlGe_2O_7$: Two Pentacoordinated Aluminium Environments", *Magn. Reson. Chem.*, **28**, S82-S88 (1990).
- (18) LEFEBVRE F., AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C. and DEROUANE E. G., "Investigation of Variable Angle Sample Spinning (VASS) NMR of Quadrupolar Nuclei. I. Theory", *J. Chem. Phys.*, **86**, 6070-6076 (1987).
- (19) NARITA K., UMEDA J.-I. and KUSUMOTO H., "Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns of Second-Order Nuclear Quadrupole Interaction in Solids with Asymmetric Field Gradient", *J. Chem. Phys.*, **96**, 2719-2723 (1966).
- (20) MÜLLER D., "Zur Bestimmung Chemischer Verschiebungen der NMR-Frequenzen bei Quadrupolkernen aus den MAS-NMR-Spektren", *Ann. Phys. (Leipzig)*, **39**, 451-460 (1982).
- (21) GANAPATHY S., SHORE J. and OLDFIELD E., "'Variable-Angle' Sample-Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Non-Integral Spin Quadrupolar Nuclei in Solids: Analysis of Spinning-Sidebands for the Case $\eta = 0$ ", *Chem. Phys. Letters*, **169**, 301-305 (1990).
- (22) CHMELKA B. F. and ZWANZIGER J. W., *Solid-State NMR Line Narrowing Methods for Quadrupolar Nuclei: Double Rotation and Dynamic-Angle Spinning*, in NMR Basic Principles and Progress, B Blümich, Vol. 33, Springer-Verlag, Berlin (1994) 79-124.

CHAPITRE II :

Quantification du gradient de champ électrique dans les supercages d'une zéolithe Y par la RMN du xénon-131

Certaines propriétés des zéolithes peuvent être interprétées en considérant l'existence d'une distribution de champ électrique créée par la charpente chargée négativement et les cations compensateurs de charges. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, il est possible d'accéder au gradient de champ électrique par le biais de l'interaction quadripolaire qui résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire électrique nucléaire eQ et la fluctuation du gradient de charge électrique (§ I.1). Rappelons que le moment quadripolaire électrique est une propriété des noyaux possédant un spin supérieur à $1/2$. Nous basant sur les nombreux résultats obtenus par RMN du xénon-129 ($I = 1/2$) du xénon adsorbé dans les zéolithes, nous avons choisi d'utiliser le xénon-131 ($I = 3/2$).

Le xénon-131 a un noyau quadripolaire ; son abondance naturelle est de 21,2%, sa fréquence de résonance est faible (32,8 MHz pour un champ magnétique de 9,4 Tesla) et son moment quadripolaire est $Q = -0,12 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$. Sa sensibilité de détection est plus faible que celle du xénon-129 d'un facteur 10 ($^{129}\text{Xe} / ^{13}\text{C} = 31,8$; $^{131}\text{Xe} / ^{13}\text{C} = 3,31$).

La RMN du xénon-131 a été principalement appliquée à l'étude des phases liquides isotropes et à celle des cristaux liquides anisotropes afin d'obtenir des informations sur la relaxation due à la fluctuation du gradient de champ électrique et sur le couplage quadripolaire moyen [1-5]. En 1999, le xénon-131 a été utilisé pour des aérogels [6]. De plus il a fait l'objet d'étude en phase gazeuse pour examiner les espaces vides macroscopiques [7-11] (interaction avec les surfaces de verre...). La RMN du xénon-131 dans le cas d'échantillons à l'état solide a été très peu étudiée : **Cho et collaborateurs** [12] ont utilisé le xénon sous forme solidifié et récemment **Moudrakovski et collaborateurs** [13] ont utilisé le xénon comme sonde pour les espaces vides dans l'état solide (β -quinol, Clathrate). Notons que la technique de polarisation des gaz a été appliquée sur le xénon-131 [7,8,11,14].

Les premiers spectres du xénon-131 que nous avons enregistrés sont inutilisables. En effet la déformation de la ligne de base du spectre nous empêche de distinguer le signal. Cette déformation provient de signaux parasites qui sont dus à la vibration de la

sonde, appelée « ringing » (§. II.1.1). Nous avons dû développer une séquence d'impulsions composite [15], la « séquence ringing » (§. II.1.2), capable d'éliminer les effets du ringing (§. II.1.3).

Afin de déterminer le gradient de champ électrique dans les zéolithes nous avons choisi deux méthodes basées sur la RMN du xénon-131.

La première méthode utilise la nutation du xénon-131. En effet, la raie du xénon-131 étant symétrique, elle ne permet pas de déterminer le GCE en analysant la forme de la raie obtenue avec une impulsion. Nous développerons la dynamique d'un système de spins soumis à la séquence ringing et détaillerons le cas d'un spin $I = 3/2$ (§. II.2.1). Nous calculerons numériquement la réponse des spins $3/2$ excités par une impulsion et par la séquence ringing en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au premier ordre pendant les impulsions. Pour cela nous avons mis au point un programme informatique valable pour tous les spins demi-entiers et pour des échantillons sous forme de poudre (§. II.2.2). Ce programme calcule l'intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion ; les autres paramètres sont le spin, l'amplitude du champ radiofréquence ω_{rf} , le paramètre d'asymétrie η et la constante de couplage quadrupolaire e^2qQ/h ^(m). En effet, l'intensité de la raie centrale dépend du rapport entre e^2qQ/h et ω_{rf} . Il suffit ensuite d'enregistrer une série de spectres en fonction de la durée d'impulsion. La constante de couplage quadrupolaire est alors obtenue en ajustant l'intégrale de la raie centrale de chaque spectre avec l'expression théorique de l'intégrale de la raie centrale. A l'aide de ce programme informatique nous déterminerons l'intensité simulée de la raie centrale après une impulsion +X et après la séquence ringing pour quelques rapports $2\pi e^2qQ/h\omega_{rf}$ (§. II.2.3). Pour vérifier la validité du programme, nous le testerons avec des échantillons modèles pour lesquels l'interaction quadrupolaire est connue (§. II.2.4).

La seconde méthode est basée sur la comparaison des déplacements chimiques du xénon-129 et du xénon-131. En effet on associe la différence des déplacements chimiques au gradient de champ électrique. Dans la première partie du paragraphe II.3, nous rappellerons les propriétés du xénon-129, ainsi que les nombreuses applications du xénon-129 en RMN (§. II.3.1).

^(m) Nous avons noté la constante de couplage quadrupolaire χ dans le programme informatique (§. II.2.2 et II.2.3). Mais dans la partie expérimentale (§. II.4 et II.5) nous noterons la constante de couplage quadrupolaire C_Q pour être en accord avec le paramètre C_{Qn} utilisé dans le chapitre III.

La suite du paragraphe II.3 sera consacrée à la description des échantillons et à la technique d'adsorption des gaz (§. II.3.5). Après une introduction sur les zéolithes NH₄Y (§. II.3.2), nous décrirons les traitements que nous leur ferons subir afin de changer le gradient de champ électrique : désaluminium (§. II.3.3) et échange des cations compensateurs ammonium par des lanthanés (§. II.3.4).

Nous enregistrerons alors les spectres du xénon-129 et du xénon-131 de ces différents échantillons pour plusieurs pressions de xénon adsorbé. Par comparaison des déplacements chimiques des deux isotopes pour un échantillon et pour une pression donnée, nous évaluerons les valeurs de la constante de couplage quadrupolaire C_Q (§. II.4.1 et II.4.2).

Nous utiliserons, ensuite, la méthode de nutation. Pour chacun des échantillons nous étudierons la nutation du xénon-131, puis à l'aide du programme informatique nous simulerons la valeur de C_Q (§. II.5).

Enfin, nous conclurons en comparant les valeurs de C_Q obtenues par les deux méthodes RMN du xénon-131. A partir de ces valeurs nous déterminerons pour la zéolithe d'origine le gradient de champ électrique (§. II.6).

II.1. Elimination des signaux parasites créés par le « ringing » de la sonde

Nous avons entrepris l'étude du gradient de champ électrique dans la zéolithe Y en utilisant l'isotope xénon-131 du gaz xénon adsorbé. Les premières mesures ont montré l'apparition de signaux parasites de forte intensité qui viennent masquer celui du xénon-131 (Fig. II.1.a). Ces signaux parasites sont dus aux effets du ringing. Il est donc nécessaire de chercher une séquence d'impulsions capable d'annuler complètement les signaux parasites qui déforment la ligne de base du spectre.

II.1.1. Effet du ringing sur un spectre

Le ringing n'apparaît que pour les basses fréquences de résonance. Il est produit par la vibration de la sonde créée par une impulsion. Il dépend de l'amplitude du champ magnétique statique et du champ radiofréquence. La fréquence de résonance du xénon-131 étant faible (32,8 MHz pour un champ magnétique de 9,4 Tesla) le ringing est donc présent sur les spectres.

Cette vibration génère une oscillation amortie provoquant l'apparition de signaux parasites et la distorsion de la ligne de base du spectre. Le ringing dépend de la phase de l'impulsion. Pour résoudre ce problème on a pris comme hypothèse que le ringing d'une impulsion est indépendant du ringing des impulsions antérieures. Dans le cas d'une séquence à deux impulsions, chaque impulsion génère son propre ringing. Mais les effets du ringing de la deuxième impulsion restent inchangés, quelle que soit la première impulsion, alors que le FID (Free Induction Decay) est déterminé par la succession des deux impulsions. De cette différence entre le FID et les effets du ringing, il est possible d'éliminer les effets du ringing par un cycle de phases.

II.1. Elimination des signaux parasites créés par le « ringing » de la sonde

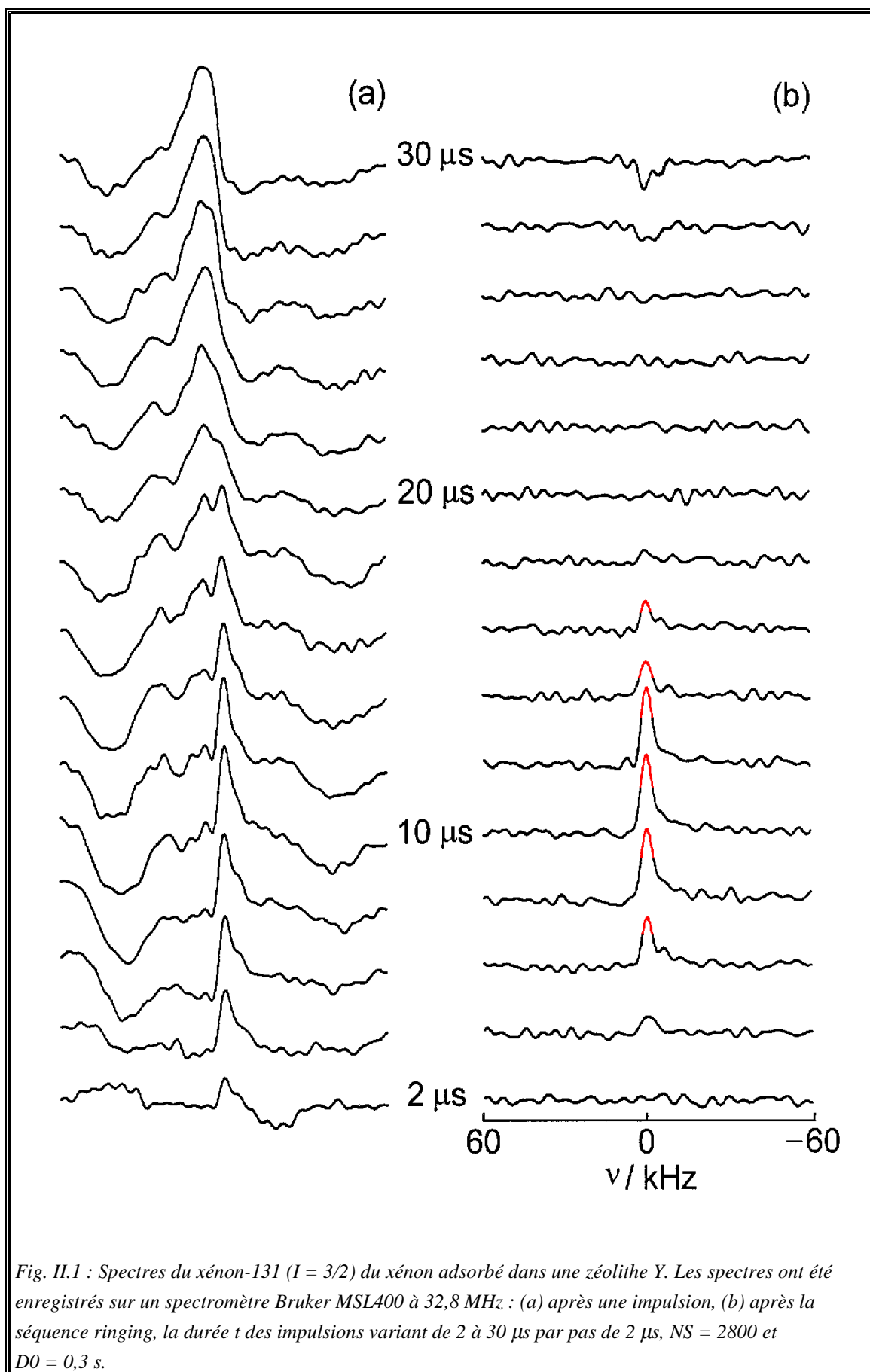


Fig. II.1 : Spectres du xénon-131 ($I = 3/2$) du xénon adsorbé dans une zéolithe Y. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL400 à 32,8 MHz : (a) après une impulsion, (b) après la séquence ringing, la durée t des impulsions variant de 2 à 30 μs par pas de 2 μs , NS = 2800 et DO = 0,3 s.

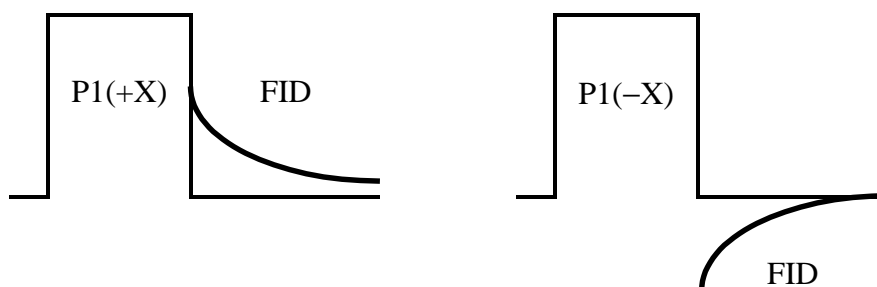
II.1.2. Elaboration de la séquence d'impulsions « ringing »

Zhang et collaborateurs [15] ont cherché une séquence permettant l'élimination des effets du ringing. Dans le cas d'une impulsion, l'alternance de la phase du récepteur ou celle de l'impulsion éliminent aussi bien le ringing que le FID (Tab. II.1 et II.2). En effet dans une première expérience, ils ont utilisé une impulsion +X de 90° et ont placé le récepteur de la même façon. La polarité du ringing et celle du FID sont positives. Puis dans une seconde expérience, ils n'ont pas touché au récepteur mais ils ont généré une impulsion -X de 90°, provoquant le changement de signe de la polarité du ringing et du FID. Après ces deux expériences la somme des effets du ringing et celle des FID sont nulles (Tab. II.1).

Ils ont obtenu le même résultat en recommençant les deux expériences, mais cette fois c'est la phase du récepteur qui passe de +X à -X tandis que la phase de l'impulsion reste à +X (Tab. II.2).

Tab. II.1 : Phases et représentation d'une séquence à une impulsion $\pm X$ de 90° ; phases du récepteur ; polarités du ringing et du FID.

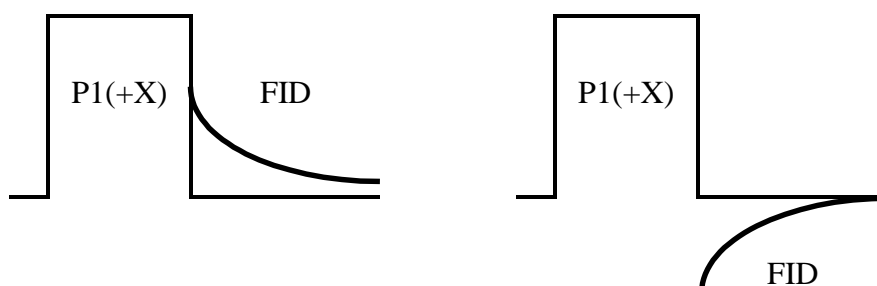
Expériences	Phases		Polarités	
	Impulsion P1	Récepteur	Ringing de P1	FID
1	+X	+X	+	+
2	-X	+X	-	-
Somme des polarités : expérience 1 + expérience 2			0	0



II.1. Elimination des signaux parasites créés par le « ringing » de la sonde

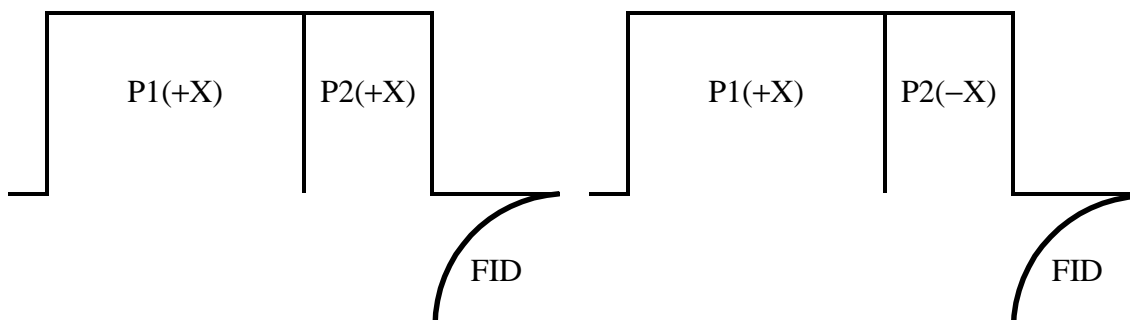
Tab. II.2 : Phases et représentation d'une séquence à une impulsion $\pm X$ de 90° ; phases du récepteur ; polarités du ringing et du FID.

Expériences	Phases		Polarités	
	Impulsion P1	Récepteur	Ringing de P1	FID
1	+X	+X	+	+
2	+X	-X	-	-
Somme des polarités : expérience 1 + expérience 2			0	0



Tab. II.3 : Phases et représentation d'une séquence à deux impulsions $\pm X$ de 180° puis de 90° ; phases du récepteur ; polarités du ringing et du FID.

Expériences	Phases			Polarités		
	Impulsion P1	Impulsion P2	Récepteur	Ringing de P1	Ringing de P2	FID
1	+X	+X	+X	+	+	-
2	+X	-X	-X	-	+	-
Somme des polarités : expérience 1 + expérience 2				0	+	-



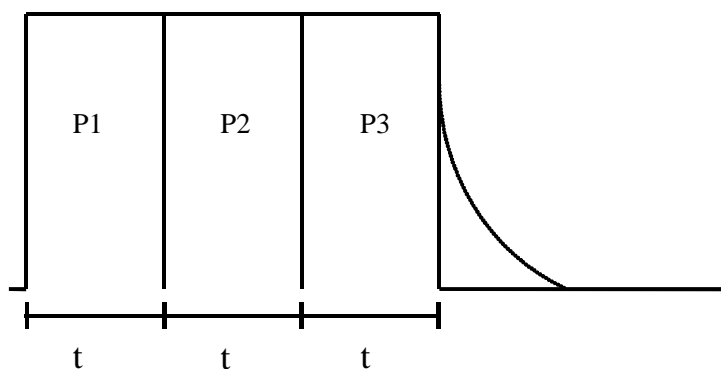
CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

Ils ont essayé d'appliquer une impulsion de 180° puis une impulsion de 90° en utilisant les phases indiquées dans le tableau II.3. Le FID est détecté, mais le ringing dû à la seconde impulsion ne s'annule pas.

Ils sont donc passé à trois impulsions de 90° suivant les phases mentionnées dans le tableau II.4. Dans ce cas la succession de quatre expériences permet d'annuler totalement le ringing et d'observer un FID. Afin d'éliminer les effets du ringing, nous allons nous servir de cette séquence d'impulsions, que nous appellerons « séquence ringing ». Les séquences de Zhang et collaborateurs contenaient aussi des impulsions $\pm Y$ qui nécessitent des matrices complexes pour décrire $H^{(\pm Y)}$ (II.7 et II.8). Nous avons remplacé les impulsions $\pm Y$ par $\pm X$ afin de simplifier l'écriture du programme informatique (§. II.2.2). Le programme d'impulsions de cette séquence, utilisé sur un spectromètre Bruker MSL400, est donné à la figure II.2.

Tab. II.4 : Phases et représentation d'une séquence à 3 impulsions $\pm X$ de 90° ; phases du récepteur ; polarités du ringing et du FID.

Expériences	Phases				Polarités			
	Impulsion P1	Impulsion P2	Impulsion P3	Récepteur	Ringing de P1	Ringing de P2	Ringing de P3	FID
1	-X	+X	+X	+X	-	+	+	+
2	-X	+X	-X	-X	+	-	+	+
3	+X	+X	-X	+X	+	+	-	+
4	+X	+X	+X	-X	-	-	-	+
Somme des polarités pour les quatre expériences :					0	0	0	+



II.1. Elimination des signaux parasites créés par le « ringing » de la sonde

```

;PPMRING5.PC

PROT F1 F2 XT      « Protection des voies de l'émetteur »
START,  50U
        10U
        VD [F1 @ PLS1 RGATE]      « Impulsion de durée VD donnée sur la voie F1 avec
        VD [F1 @ PLS2 RGATE]      la phase en cours et pointée par PLS1, PLS2 et PLS3 ;
        VD [F1 @ PLS3 RGATE]      RGATE : laisse le récepteur fermé »
        D3 [STA]                  « Temps mort puis début de l'acquisition »
        D0                          « Durée entre deux acquisitions »
        ++PLS1
        ++PLS2                  « Incrémente les phases des impulsions »
        ++PLS3

GOTO START

BEGIN LISTS        « Phases des impulsions et du récepteur »
PLS1,  -X  -X  X  X      -Y  -Y  Y  Y      X  X  -X  -X      Y  Y  -Y  -Y
PLS2,   X   X  X  X      Y   Y  Y  Y      -X -X  -X  -X      -Y -Y  -Y  -Y
PLS3,   X  -X  -X  X      Y  -Y  -Y  Y      -X  X  X  -X      -Y  Y  Y  -Y
RLS,    X  -X  X  -X      Y  -Y  Y  -Y      -X  X  -X  X      -Y  Y  -Y  Y
END LISTS
; RECEIVER MODE : RPN      « Autorise l'utilisation des phases de la liste pour le récepteur »
; TRIGGER MODE : NT       « Mode d'acquisition négatif pour le flanc de déclenchement (trigger)
                          l'acquisition commence après la durée D3 »

```

Fig. II.2 : Programme d'impulsions de la séquence ringing sur un spectromètre Bruker MSL400.

II.1.3. Apport de la séquence d'impulsions « ringing »

L'enregistrement des spectres du ^{131}Xe , après une impulsion (Fig II.1.a) et après la séquence ringing (Fig II.1.b), permet d'observer les effets que produit cette séquence sur les spectres.

L'échantillon est une zéolithe NaY placée dans une ampoule scellée de diamètre extérieur 1 cm et de longueur 1,5 cm. Cette ampoule est placée au centre d'une bobine "selle de cheval" dont le diamètre est de 1 cm et d'une longueur de 2 cm. La pression de xénon adsorbé est de 700 Torr. Dans les deux cas, les spectres ont été enregistrés en faisant varier la durée d'impulsion t de 2 à 30 μs par pas de 2 μs . Notons que dans tout le chapitre II, le nombre d'accumulation sera noté NS et la durée entre deux acquisitions D0.

Comparons les figures II.1.a et II.1.b pour la même durée d'impulsion t . Nous remarquons que pour une impulsion +X la ligne de base est déformée par les effets du ringing. Dans ce cas il est difficile d'interpréter les spectres. Au contraire, la ligne de

base reste pratiquement linéaire pour la séquence ringing ; il est possible de distinguer le signal. La séquence ringing a bien éliminé les effets du ringing.

Notons qu'il est possible d'utiliser une séquence d'écho de spin pour éliminer les effets du ringing [16-20]. Mais la séquence ringing nécessite d'optimiser seulement la durée d'impulsion t (cette durée étant identique pour les trois impulsions), alors que la séquence d'écho de spin nécessite l'optimisation des deux durées d'impulsion (qui ne sont pas nécessairement identiques) et de la durée entre les impulsions. Signalons enfin que **Speight et collaborateurs** [21] ont éliminé les effets du ringing en protégeant l'échantillon dans la sonde par un écran en cuivre.

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions rining

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions rining

II.2.1. Etude théorique par la matrice densité

Dans ce paragraphe nous allons étudier la dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions rining [22]. Nous avons vu au chapitre précédent qu'un spin nucléaire $I \geq 1$ (c'est le cas du ^{131}Xe , $I = 3/2$) possède un moment quadrupolaire électrique eQ qui interagit avec le gradient de champ électrique (GCE) environnant. Ce couplage, appelé interaction quadrupolaire H_Q , est défini au premier ordre pour un échantillon statique par (§. I.4.1),

$$H_Q^{(1)\text{statique}} = \frac{1}{3} \omega_Q [3I_z^2 - I(I+1)] \quad , \quad (\text{II.1})$$

où le couplage quadrupolaire ω_Q est défini par,

$$\omega_Q = \frac{3}{4} \Omega_Q \{3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha\} \quad , \quad (\text{II.2})$$

$$\Omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad . \quad (\text{II.3})$$

Les angles d'Euler α et β décrivent l'orientation du champ magnétique statique B_0 dans le système d'axes propres du tenseur du GCE ; η est le paramètre d'asymétrie de ce tenseur.

Comme nous l'avons remarqué au paragraphe I.6.4.d du tome II, le signal ou la tension induite dans une bobine par la composante tournante de l'aimantation après une impulsion $+X$ d'angle $-\pi/2$ est proportionnel à,

$$\langle M_y(t) \rangle = \text{tr} \{ \rho_R(t) \gamma \hbar I_y \} \quad , \quad (\text{II.4})$$

où la matrice densité $\rho_R(t)$ caractérise complètement le système de spins dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}). L'hypothèse des hautes températures nous permet d'écrire à l'équilibre thermodynamique (avant l'impulsion) (§. I.6.4.c, tome II),

$$\rho_R(0) = \rho(0) \approx I_z \quad . \quad (\text{II.5})$$

CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

Pour simplifier la notation, nous omettons par la suite l'indice R et écrivons simplement $\rho(t)$ au lieu de $\rho_R(t)$. La dynamique d'un système de spins I excités par une impulsion +X est décrite par la matrice densité $\rho(t)$ (§. I.6.4.a, tome II),

$$\rho(t) = \exp(-iH^{(x)}t)\rho(0)\exp(iH^{(x)}t) \quad , \quad (\text{II.6})$$

où,

$$H^{(x)} = -\omega_{\text{rf}}I_x + H_Q^{(1)\text{statique}} \quad , \quad (\text{II.7})$$

$\omega_{\text{rf}}/2\pi$ est l'amplitude du champ radiofréquence. Comme $H_Q^{(1)\text{statique}}$ peut être beaucoup plus grande que ω_{rf} , on tient compte alors de $H_Q^{(1)\text{statique}}$ pendant l'impulsion. Dans le cas d'une impulsion -X, on a :

$$H^{(-x)} = \omega_{\text{rf}}I_x + H_Q^{(1)\text{statique}} \quad . \quad (\text{II.8})$$

La matrice densité associée $\rho'(t)$ est

$$\rho'(t) = \exp(-iH^{(-x)}t)\rho(0)\exp(iH^{(-x)}t) \quad . \quad (\text{II.9})$$

La matrice densité totale $\rho_s(3t)$ correspondant à la séquence d'impulsions ringing est (voir la phase du récepteur dans le tableau II.4) :

$$\rho_s(3t) = \rho_1(3t) - \rho_2(3t) + \rho_3(3t) - \rho_4(3t) \quad , \quad (\text{II.10})$$

où pour l'expérience 1 :

$$\begin{aligned} \rho_1(3t) &= \exp(-iH^{(x)}2t)\exp(-iH^{(-x)}t)\rho(0)\exp(iH^{(-x)}t)\exp(iH^{(x)}2t) \\ &= \exp(-iH^{(x)}2t)\rho'(t)\exp(iH^{(x)}2t) \quad ; \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

pour l'expérience 2 :

$$\begin{aligned} \rho_2(3t) &= \exp(-iH^{(-x)}t)\exp(-iH^{(x)}t)\exp(-iH^{(-x)}t)\rho(0) \\ &\quad \times \exp(iH^{(-x)}t)\exp(iH^{(x)}t)\exp(iH^{(-x)}t) \\ &= \exp(-iH^{(-x)}t)\exp(-iH^{(x)}t)\rho'(t) \\ &\quad \times \exp(iH^{(x)}t)\exp(iH^{(-x)}t) \quad ; \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

pour l'expérience 3 :

$$\begin{aligned} \rho_3(3t) &= \exp(-iH^{(-x)}t)\exp(-iH^{(x)}2t)\rho(0)\exp(iH^{(x)}2t)\exp(iH^{(-x)}t) \\ &= \exp(-iH^{(-x)}t)\rho(2t)\exp(iH^{(-x)}t) \quad ; \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

pour l'expérience 4 :

$$\begin{aligned} \rho_4(3t) &= \exp(-iH^{(x)}3t)\rho(0)\exp(iH^{(x)}3t) \\ &= \rho(3t) \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

Mais la représentation matricielle G de $H^{(x)}$ dans la base des états propres de I_z n'est pas diagonale. Analytiquement il est impossible de déterminer l'exponentielle de cette matrice. Pour résoudre ce problème, nous déterminons la matrice des valeurs propres Ω et celle des vecteurs propres U de $H^{(x)}$, reliées par :

$$\Omega = U^\dagger G U \quad , \quad (II.15)$$

où « \dagger » indique la matrice transposée. Du paragraphe I.6.1, on peut réécrire $\rho(t)$ dans (II.6) sous la forme :

$$\rho(t) = U \exp(-i\Omega t) U^\dagger \rho(0) U \exp(i\Omega t) U^\dagger \quad . \quad (II.16)$$

Pour une impulsion $-X$, la matrice des valeurs propres de $H^{(-x)}$ est identique à celle de $H^{(x)}$, mais ce n'est pas le cas de la matrice des vecteurs propres qui sera notée U_3 .

Il est possible de passer d'une matrice densité $\rho(t)$, correspondant à une impulsion $+X$, à la matrice densité $\rho'(t, \varphi)$, correspondant à une impulsion j déphasée d'un angle trigonométrique φ par rapport à l'impulsion $+X$. Pour cela nous calculons d'abord la matrice densité $\rho(t)$. Puis, pour obtenir la matrice densité $\rho'(t, \varphi)$, nous multiplions chaque élément matriciel de $\rho(t)$ par $\exp(-ip\varphi)$ où p est l'ordre de la cohérence [23].

En fait, les équations (II.6), (II.9), (II.11)-(II.14) sont formelles. Pour les deux impulsions $\pm X$ suivantes, la matrice représentant $H^{(\pm x)}$ doit être remplacée par la matrice des valeurs propres et par la matrice des vecteurs propres comme nous l'avons fait précédemment pour la première impulsion $+X$ (II.16). Alors $\rho_1(3t)$, $\rho_2(3t)$, $\rho_3(3t)$ et $\rho_4(3t)$ deviennent respectivement :

$$\rho_1(3t) = U \exp(-i\Omega 2t) U^\dagger \rho'(t, \pi) U \exp(i\Omega 2t) U^\dagger \quad , \quad (II.17)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(3t) = & U_3 \exp(-i\Omega t) U_3^\dagger U \exp(-i\Omega t) U^\dagger \rho'(t, \pi) \\ & \times U \exp(i\Omega t) U^\dagger U_3 \exp(i\Omega t) U_3^\dagger \quad , \end{aligned} \quad (II.18)$$

$$\rho_3(3t) = U_3 \exp(-i\Omega t) U_3^\dagger \rho(2t) U_3 \exp(i\Omega t) U_3^\dagger \quad , \quad (II.19)$$

$$\rho_4(3t) = \rho(3t) \quad . \quad (II.20)$$

L'intensité du FID est

$$\langle M_y(3t) \rangle = \text{tr} \left\{ \rho_s(3t) \gamma \hbar I_y \right\} \quad . \quad (II.21)$$

Nous allons traiter le cas spécifique d'un système de spins $I = 3/2$. Du paragraphe III.1.1 du tome II et de l'équation (II.1), nous déterminons les matrices associées à I_x , I_z et $H_Q^{(1)\text{statique}}$:

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.22})$$

$$H_Q^{(1)\text{statique}} = \begin{pmatrix} \omega_Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_Q \end{pmatrix}. \quad (\text{II.23})$$

La forme matricielle G de $H^{(x)}$ devient :

$$G = \begin{pmatrix} \omega_Q & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & -\omega_Q & -\omega_{rf} & 0 \\ 0 & -\omega_{rf} & -\omega_Q & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & \omega_Q \end{pmatrix}. \quad (\text{II.24})$$

Pour obtenir Ω et U, nous transformons d'abord la matrice G en une matrice à deux blocs N. Pour cela, il faut la multiplier par deux matrices b^\dagger et b :

$$b = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.25})$$

$$N = b^\dagger G b = \begin{pmatrix} \omega_Q & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & -\omega_Q + \omega_{rf} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_Q - \omega_{rf} & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}\omega_{rf}/2 & \omega_Q \end{pmatrix}. \quad (\text{II.26})$$

La diagonalisation des deux blocs de N permet d'obtenir la matrice totale des valeurs propres Ω , ainsi que la matrice totale des vecteurs propres U et son inverse U^\dagger (§. II.6.1, tome II). La matrice U est le produit de deux matrices, $U = bS$, où S est une matrice à deux blocs contenant les vecteurs propres provenant de la diagonalisation, par bloc, de N. La matrice densité d'un système de spins $I = 3/2$ à la fin de la première impulsion X est de la forme indiquée sur la figure II.3. Les éléments de cette matrice

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

représentent les valeurs des différentes transitions possibles (voir cohérence ⁽ⁿ⁾ : §. I.6.1, tome II). Pour un spin $3/2$, les ordres de cohérence p sont les suivants :

0	1	2	3
-1	0	1	2
-2	-1	0	1
-3	-2	-1	0

Pour les éléments de $\rho(t)$ situés au-dessus de la diagonale principale (de la forme $\pm x - iy$) p est positif, alors que pour les éléments situés en dessous de la diagonale principale (de la forme $\pm x + iy$) p est négatif. Par exemple pour la transition $| -1/2 \rangle \mapsto | 3/2 \rangle$ l'ordre de la cohérence est $p = -1/2 - 3/2 = -2$.

$$\rho(t) = \begin{matrix} & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle \\ \langle 3/2| & E & \bar{B}' & \bar{D}' & \bar{T} \\ \langle 1/2| & B' & F & \bar{A} & \bar{D} \\ \langle -1/2| & D' & A & \bar{F} & \bar{B} \\ \langle -3/2| & T & D & B & \bar{E} \end{matrix}$$

Fig. II.3 : Forme générale (§. I.6.1, tome II) d'une matrice densité d'un spin $I = 3/2$. Les éléments de la diagonale principale (E, F, \bar{E}, \bar{F}) sont des nombres réels représentant la polarisation le long de l'axe z . Les éléments de l'autre diagonale principale (T, A, \bar{T}, \bar{A}) sont des nombres imaginaires purs. Les éléments restant sont des nombres complexes du type $x \pm iy$ ou $-x \pm iy$ (« \bar{X} » indique le nombre complexe conjugué et « X' » indique que la partie réelle est négative). Les diagonales secondaires (B', A, B et $\bar{B}', \bar{A}, \bar{B}$) donnent l'intensité du signal des transitions à un quantum (A et \bar{A} celles de la transition centrale (α) et B, B' et leurs complexes conjugués, les transitions satellites (β' et β)). Les éléments restant sont caractéristiques des transitions à deux quanta ($D, D' \dots$) et à trois quanta (T, \bar{T}).

⁽ⁿ⁾ Les cohérences décrivent toutes les possibilités d'échanges de population de spin. L'ordre p d'une cohérence correspond à la différence Δm des nombres quantiques magnétiques des états concernés. La valeur absolue de l'ordre de la cohérence indique le nombre de quanta liés à la transition entre les différents états.

On peut en effet passer d'une impulsion $+X$ à une impulsion $-X$ par un déphasage $\varphi = \pi$; de même on passe à une impulsion $\pm Y$ par un déphasage $\varphi = \pm\pi/2$. Pour ces transformations, on utilise la matrice densité $\rho'(t, \varphi)$ suivante :

$$\rho'(t, \varphi) = \begin{matrix} & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccc} E & \bar{B}' \exp(-i\varphi) & \bar{D}' \exp(-2i\varphi) & \bar{T} \exp(-3i\varphi) \\ B' \exp(i\varphi) & F & \bar{A} \exp(-i\varphi) & \bar{D} \exp(-2i\varphi) \\ D' \exp(2i\varphi) & A \exp(i\varphi) & \bar{F} & \bar{B} \exp(-i\varphi) \\ T \exp(3i\varphi) & D \exp(2i\varphi) & B \exp(i\varphi) & \bar{E} \end{array} \right) \end{matrix}$$

Fig. II.4 : Passage de la matrice densité $\rho(t)$ de la figure II.3 à la matrice densité $\rho'(t, \varphi)$ par un déphasage φ .

II.2.2. Programme informatique de simulation de l'intensité de la raie centrale

Nous avons mis au point un programme informatique permettant d'évaluer la constante de couplage quadrupolaire χ ($= e^2qQ/h$) d'une poudre statique dans le cas où **la forme de la raie centrale est symétrique sans structure** [22]. Les axes principaux du GCE de chaque petit cristal sont orientés de façon aléatoire par rapport au champ magnétique B_0 (§. I.5). Ce programme calcule numériquement l'intensité de la raie centrale d'un spin demi-entier ($I > 1/2$) excité par une impulsion $+X$ et par la séquence ringing, en tenant compte de l'interaction quadrupolaire au premier ordre pendant les impulsions. Il détermine cette intensité en fonction de la durée d'impulsion t , les autres paramètres sont le spin, le champ radiofréquence, le paramètre d'asymétrie η et la constante de couplage quadrupolaire. A partir d'une série d'intensités pour différentes durées d'impulsion t , on évalue alors la valeur de χ en ajustant l'intégrale de la raie centrale de chaque spectre avec l'expression théorique.

Le programme informatique a été mis au point avec le logiciel de programmation Delphi 4. Il est en deux parties. La première partie du programme nous permet de traiter l'équation (II.10) en suivant la théorie détaillée dans le paragraphe II.2.1

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

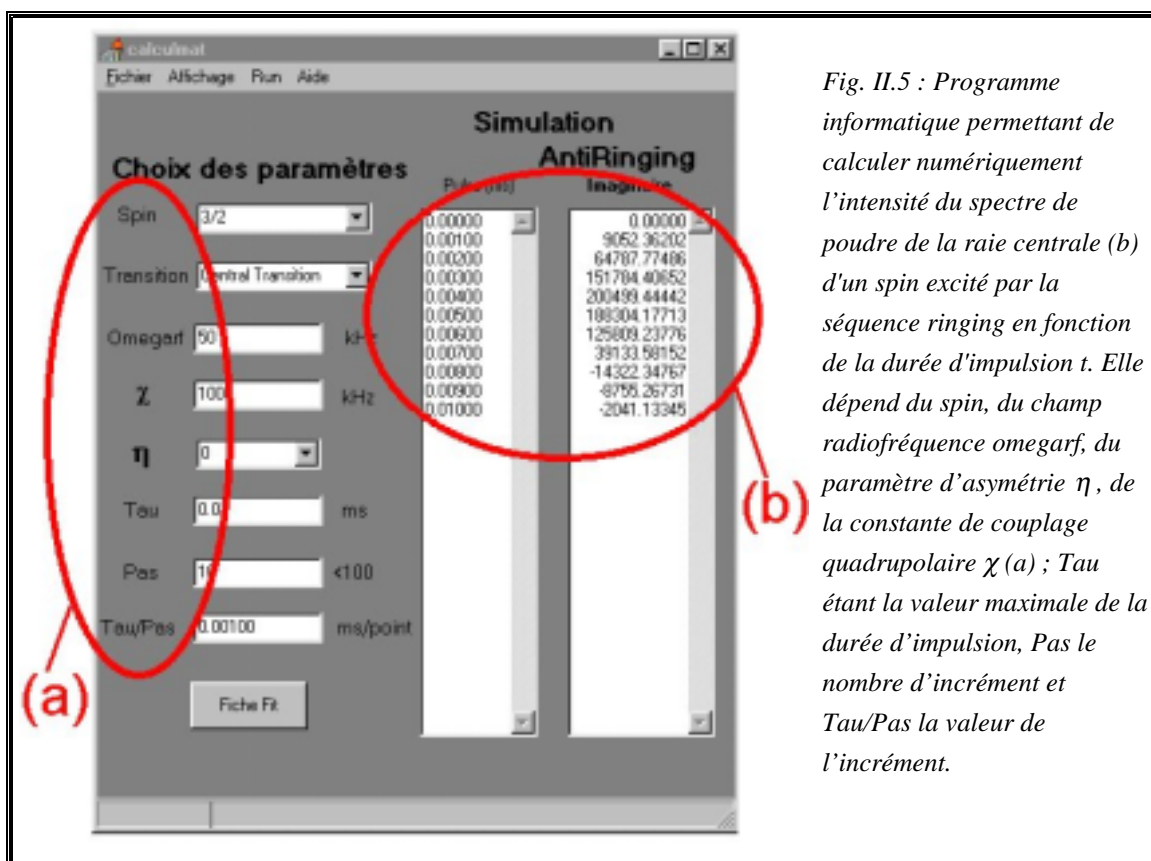
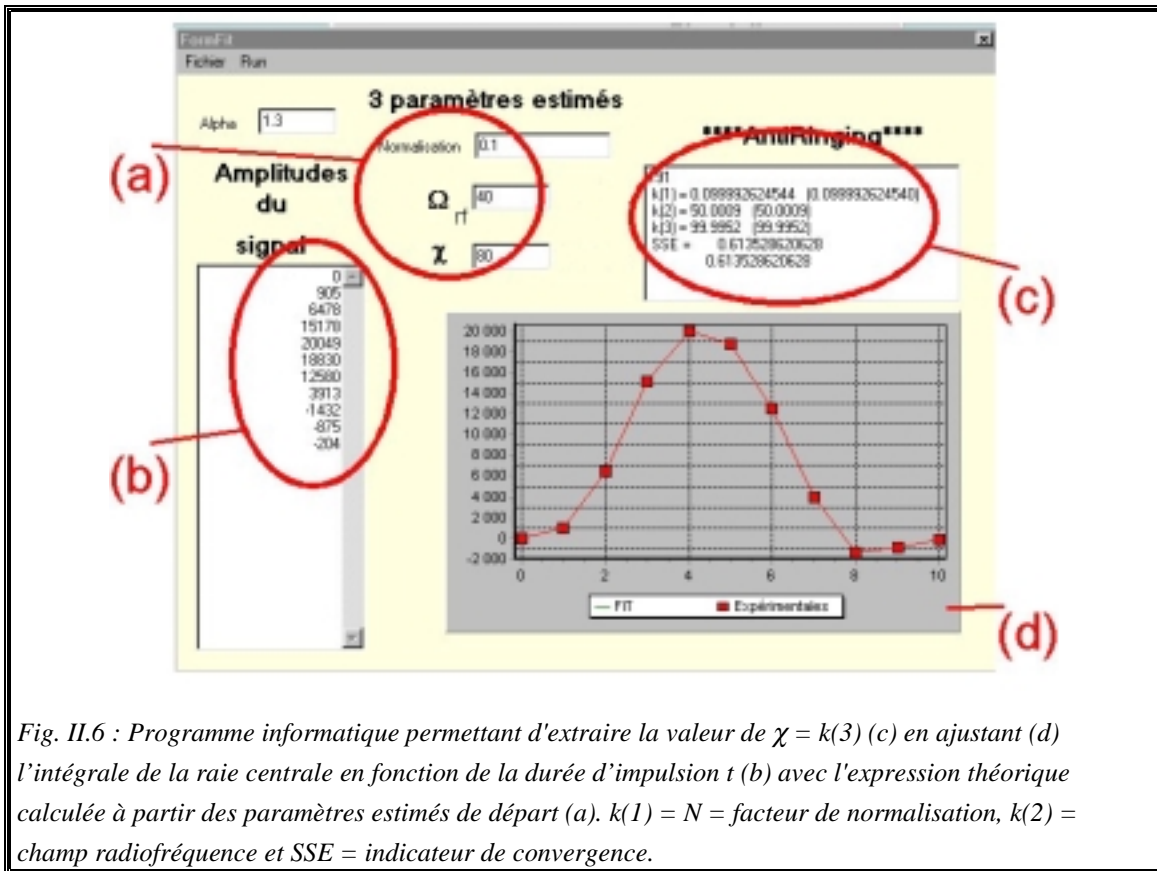


Fig. II.5 : Programme informatique permettant de calculer numériquement l'intensité du spectre de poudre de la raie centrale (b) d'un spin excité par la séquence ringing en fonction de la durée d'impulsion t . Elle dépend du spin, du champ radiofréquence ω_{rf} , du paramètre d'asymétrie η , de la constante de couplage quadrupolaire χ (a) ; τ étant la valeur maximale de la durée d'impulsion, Pas le nombre d'incrément et τ/Pas la valeur de l'incrément.

A partir du choix du spin, du champ radiofréquence, du paramètre d'asymétrie η , de χ et de la durée d'impulsion t (Fig. II.5.a) nous obtenons la valeur de l'élément de matrice A (associé à la transition centrale, Fig. II.3) en fonction de la durée d'impulsion t (Fig. II.5.b). Notons qu'il est possible de déterminer l'intensité des raies satellites (partie réelle et imaginaire, Fig. II.5).

La deuxième partie du programme permet d'extraire la valeur de χ par ajustement des intensités de la raie centrale (Fig. II.6.d). Cet ajustement est basé sur la méthode simplex (**Press et collaborateurs p408-412** [24]) qui utilise trois paramètres : le champ radiofréquence, un facteur de normalisation N (intensité expérimentale/intensité simulée) et χ (valeurs de départ : Fig. II.6.a ; valeurs simulées : II.6.c). La valeur du champ radiofréquence est évaluée expérimentalement (§. II.2.2.d) et permet de vérifier la qualité de l'ajustement.



II.2.3. Intensité simulée de la raie centrale après une impulsion +X et après la séquence ringing

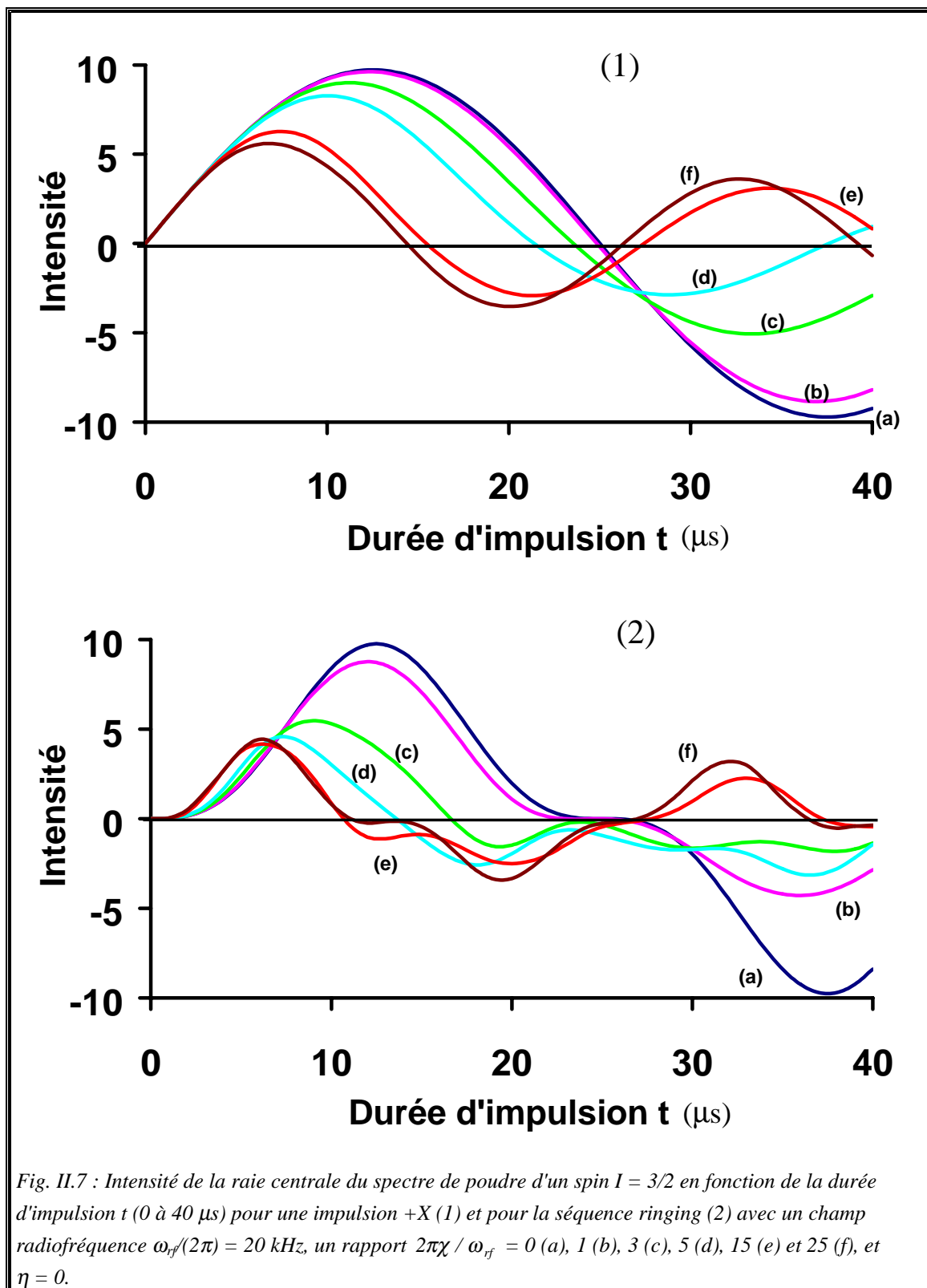
Nous avons représenté l'intensité de la raie centrale obtenue avec le programme informatique pour une impulsion +X (Fig. II.7.1) et pour la séquence ringing (Fig. II.7.2) en fonction de la durée de l'impulsion t (0 à 40 μs) dans le cas d'un spin $I = 3/2$ et pour plusieurs rapports $2\pi\chi/\omega_{rf}$ (0, 1, 3, 5, 15 et 25). Nous avons choisi un champ radiofréquence d'amplitude $\omega_{rf}/(2\pi) = 20$ kHz, car nous avons utilisé expérimentalement un champ radiofréquence compris entre 15 et 20 kHz (§. II.6). Dans le cas d'une impulsion +X, la figure II.7.1 montre que l'intensité du signal est proportionnelle à t et indépendante de χ pour les faibles valeurs de t (≤ 4 μs), puisque les six courbes sont confondues. Pour la séquence ringing, l'intensité du signal est toujours positive et croissante pour les faibles valeurs de t (≤ 4 μs) et cela quel que soit χ (Fig. II.7.2.a). Mais, elle n'est plus proportionnelle à t . Notons que pour des valeurs

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

élevées de χ (≥ 500 kHz) la forme de la courbe f des figures II.7.1 et II.7.2 reste pratiquement identique.

Dans le cas d'une impulsion, quand $\chi = 0$, l'intensité du signal est maximale pour une durée d'impulsion $t_{\max} = 12,5\mu\text{s}$ (Fig. II.7.1.a) alors que pour $\chi = 500$ kHz le signal est maximal pour une durée d'impulsion $t_{\max} = 7\mu\text{s}$ (Fig. II.7.1.f). Il est donc important de bien choisir la durée d'impulsion t_{\max} lorsque l'on change d'échantillon, par exemple d'un système sans interaction quadrupolaire telle qu'une solution aqueuse à un échantillon solide où l'interaction quadrupolaire est forte. L'un des signaux sera maximal et l'autre nul. Bien que les courbes de la figure II.7.2 soient assez différentes de celles de la figure II.7.1, nous observons le même phénomène pour la séquence ringing. Pour $\chi = 0$ nous avons $t_{\max} = 12,5\mu\text{s}$ (Fig. II.7.2.a) alors que pour $\chi = 500$ kHz nous avons $t_{\max} = 6\mu\text{s}$ (Fig. II.7.2.f). Pour une impulsion, les courbes correspondant aux extrêmes $\chi = 0$ et $\chi = 500$ kHz ont la forme sinusoidale (Fig. II.7.1.a et II.7.1.f). Dans le cas de la séquence ringing ces mêmes courbes (Fig. II.7.2.a et II.7.2.f) ressemblent plutôt à des courbes en cloches.

Pour des faibles rapports $2\pi\chi/\omega_{\text{rf}}$ (Fig. II.7, courbes a, b, c), la variation de l'intensité du signal en fonction de la durée d'impulsion t est beaucoup plus importante pour la séquence ringing que pour la séquence à une impulsion. En d'autres termes, la séquence ringing permet une détermination plus précise de χ de faible valeur.



II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

II.2.4. Test du programme informatique de simulation d'intensité

Nous allons tester le programme de simulation d'intensité sur quatre noyaux [22] (^{37}Cl , ^{23}Na , ^{87}Rb et ^{129}Xe) et cinq échantillons (solution de NaCl, poudres de NaNO_3 , NaNO_2 et $\text{RbNb}_2\text{O}_5\text{F}$ et du xénon-129 adsorbé dans une zéolithe Y). Le xénon-129 a un spin $I = 1/2$.

Dans les exemples suivants, afin d'évaluer l'amplitude du champ radiofréquence (paramètre indicatif de la validité de nos simulations) on enregistre une série de spectres du noyau étudié d'une solution aqueuse pour des valeurs croissantes de la durée d'impulsion. D'après la durée $t_{\pi/2}$ correspondant à l'intensité maximale du signal, on en déduit la valeur du champ radiofréquence avec la relation suivante (chapitre I du tome II),

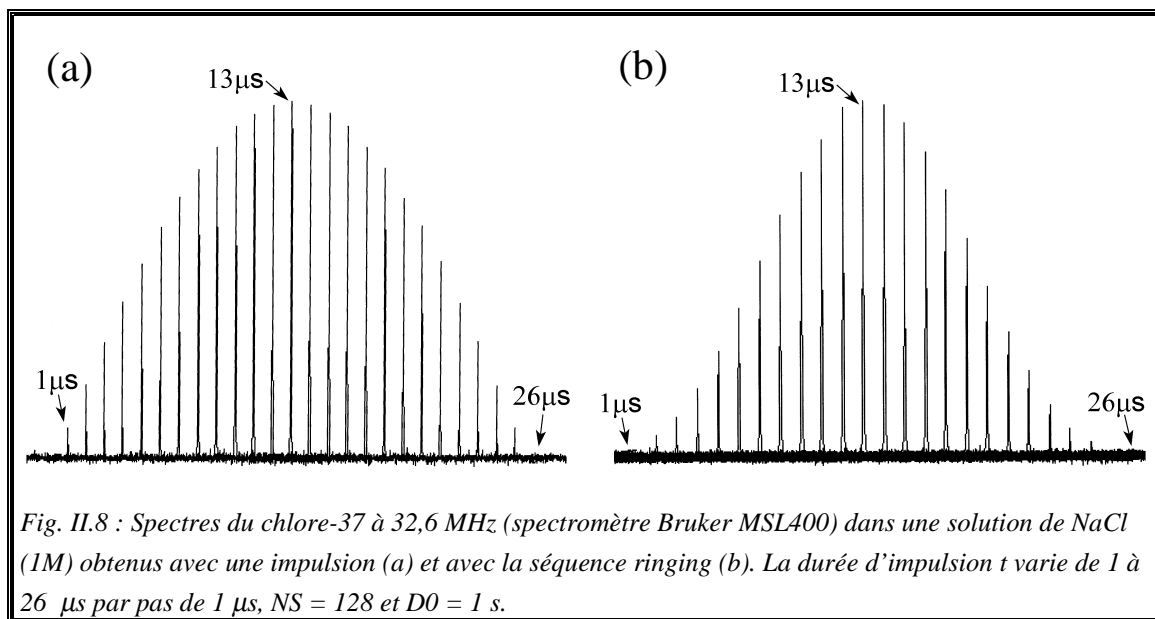
$$\omega_{\text{rf}} t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2} . \quad (\text{II.27})$$

A titre indicatif, un champ radiofréquence de 50 kHz d'amplitude génère une durée d'impulsion $t_{\pi/2} = 5\mu\text{s}$. Les bobines solénoïdes utilisées pour exciter les spins des cinq échantillons ont 1 cm de diamètre et 3,5 cm de longueur.

II.2.4.a. Nutation du chlore-37 dans NaCl

La fréquence de résonance du chlore-37 étant très proche de celle du xénon-131, nous utiliserons ce noyau dans une solution de NaCl pour évaluer la valeur du champ radiofréquence lors des expériences de nutation du xénon-131 (§. II.5). La solution se trouve dans une petite boule de 65 mm^3 placée au centre du solénoïde.

Les figures II.8.a et II.8.b sont les spectres du chlore-37 dans une solution de NaCl, spectres obtenus respectivement avec une impulsion et avec la séquence ringing. Dans les deux cas, nous retrouvons bien les courbes 1.a et 2.a de la figure II.7 pour $C_Q = 0$. Comme $t_{\pi/2} = 13\mu\text{s}$, nous en déduisons que $\omega_{\text{rf}}/(2\pi) = 19,2\text{ kHz}$.



II.2.4.b. Nutation du sodium-23 dans NaNO_3

La poudre de NaNO_3 est mise dans un tube en téflon de diamètre 0,8 cm et de longueur 3,5 cm. Elle est placée au centre du tube sur une longueur de 0,5 cm. Nous avons enregistré les spectres du sodium-23 avec la séquence ringing en faisant varier la durée d'impulsion t de 2 à 60 μ s par pas de 2 μ s. Le champ radiofréquence est estimé à 23,31 kHz. Les spectres de la figure II.9.a ont été séparés pour bien montrer la variation de l'intensité des raies en fonction de la durée d'impulsion.

L'ajustement de l'intégrale de chacun des spectres expérimentaux à l'aide du programme informatique nous donne un champ radiofréquence de 23,37 kHz et $C_Q = 354$ kHz pour $\eta = 0$. Nous trouvons une valeur proche de celles obtenues par **Man** [25,26] : $C_Q = 336$ kHz pour $\eta = 0$ et par **Pound** [27] : $C_Q = 334$ kHz. La différence entre notre valeur et ces deux valeurs représente environ 6% de C_Q .

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

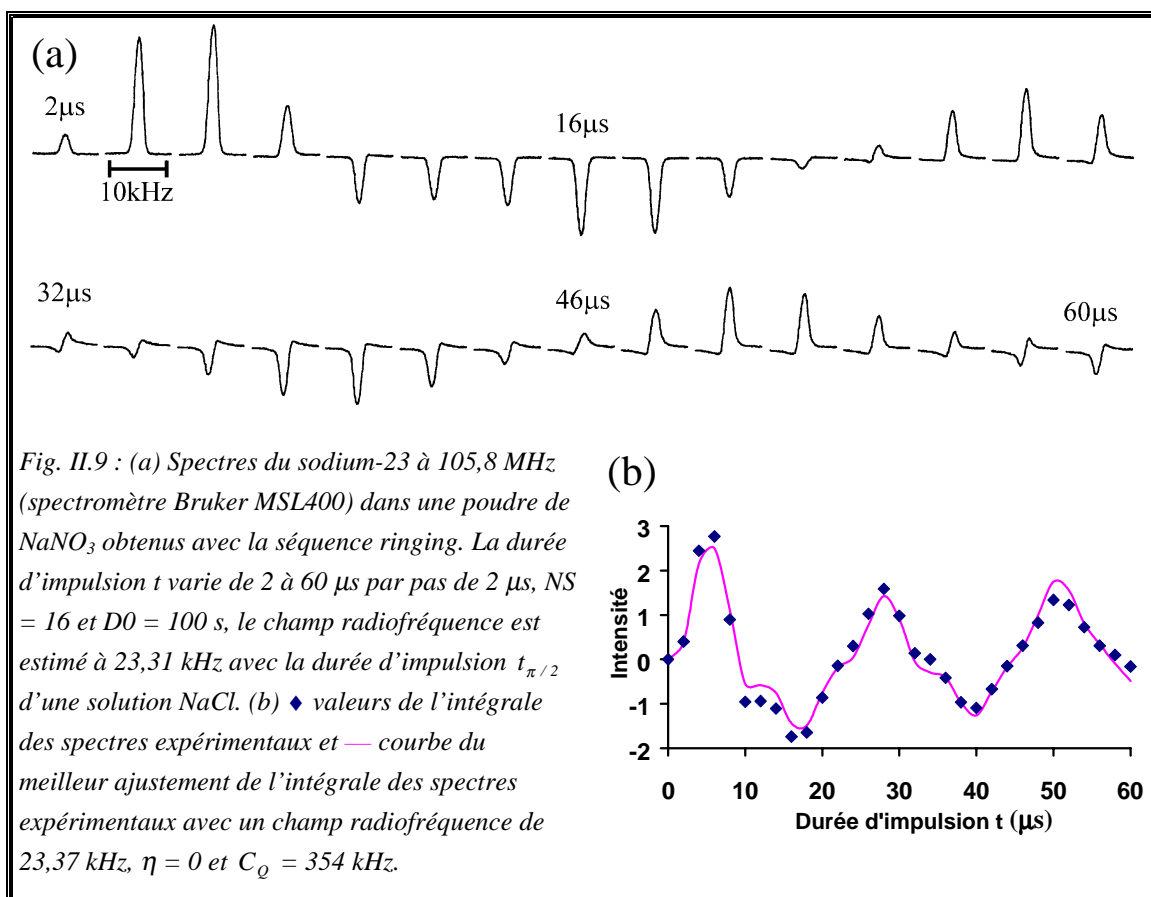
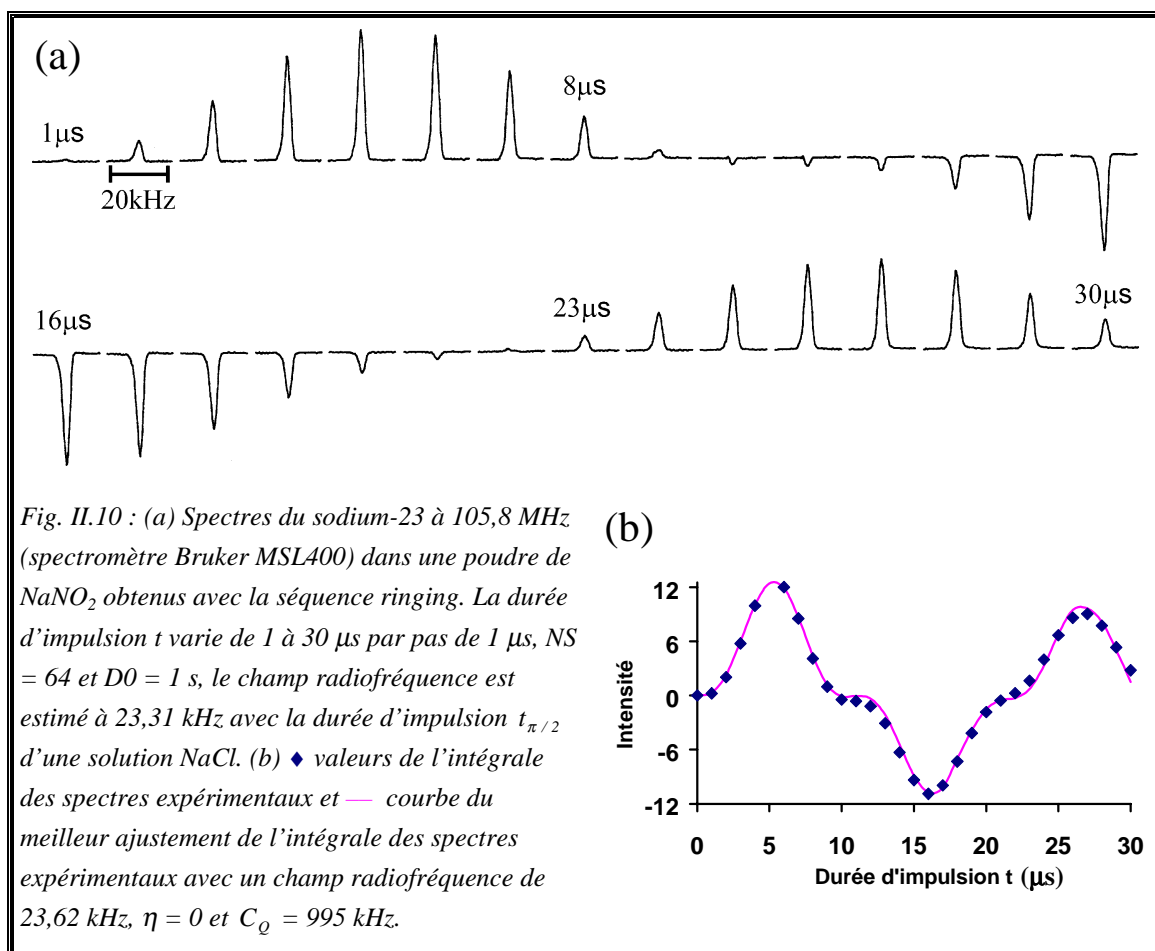


Fig. II.9 : (a) Spectres du sodium-23 à 105,8 MHz (spectromètre Bruker MSL400) dans une poudre de NaNO_3 obtenus avec la séquence ringing. La durée d'impulsion t varie de 2 à 60 μs par pas de 2 μs , $NS = 16$ et $D0 = 100$ s, le champ radiofréquence est estimé à 23,31 kHz avec la durée d'impulsion $t_{\pi/2}$ d'une solution NaCl. (b) \blacklozenge valeurs de l'intégrale des spectres expérimentaux et — courbe du meilleur ajustement de l'intégrale des spectres expérimentaux avec un champ radiofréquence de 23,37 kHz, $\eta = 0$ et $C_Q = 354$ kHz.

II.2.4.c. Nutation du sodium-23 dans NaNO_2

La poudre de NaNO_2 est mise dans un tube en téflon de diamètre 0,8 cm et de longueur 3,5 cm. Elle est placée au centre du tube sur une longueur de 0,5 cm. Nous avons enregistré les spectres du sodium-23 avec la séquence ringing en faisant varier la durée d'impulsion t de 1 à 30 μs par pas de 1 μs . Le champ radiofréquence est estimé à 23,31 kHz.

L'ajustement de l'intégrale de chacun des spectres expérimentaux à l'aide du programme informatique nous donne un champ radiofréquence de 23,62 kHz et $C_Q = 995$ kHz pour $\eta = 0$. Nous trouvons une valeur proche de celle de **Man** [28] : $C_Q = 1,1$ MHz pour $\eta = 0,1$. La différence entre ces deux valeurs représente 10% de C_Q .

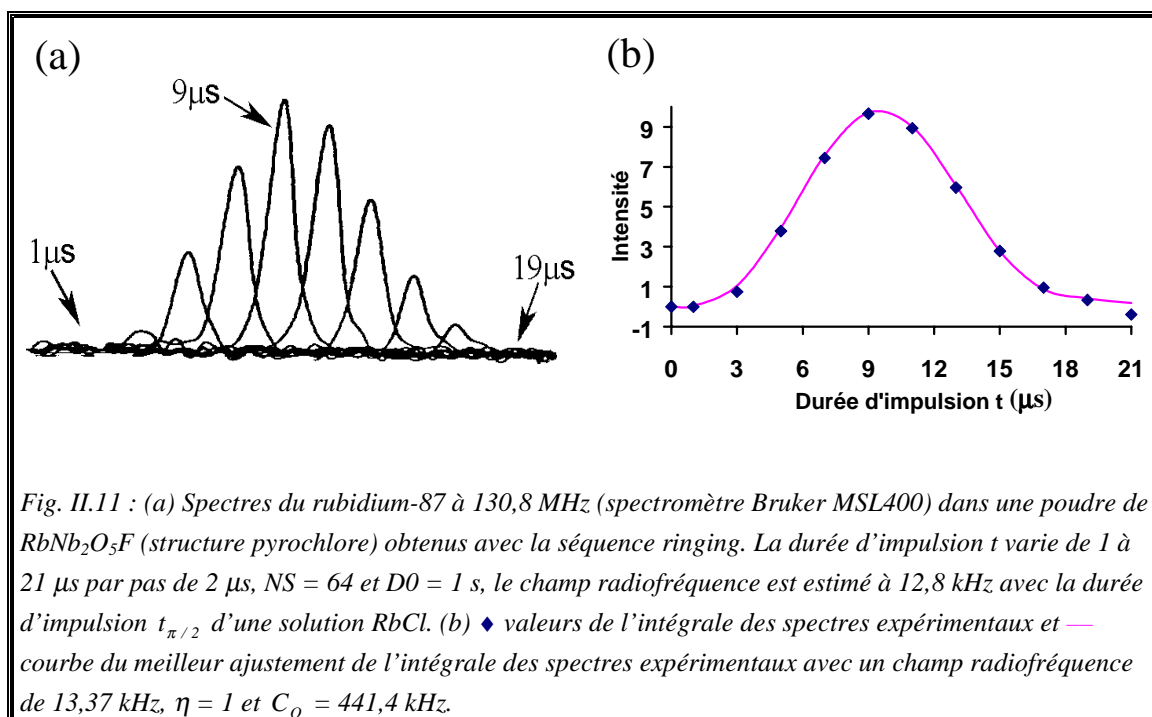


II.2.4.d. Nutation du rubidium-87 dans $\text{RbNb}_2\text{O}_5\text{F}$

La poudre de $\text{RbNb}_2\text{O}_5\text{F}$ (structure pyrochlore) est mise dans un tube en téflon de diamètre 0,8 cm et de longueur 3,5 cm. Elle est placée au centre du tube sur une longueur de 0,5 cm. Nous avons enregistré les spectres du rubidium-87 (Fig. II.11) avec la séquence ringing en faisant varier la durée d'impulsion t de 1 à 21 μs par pas de 2 μs . Le champ radiofréquence est estimé à 12,8 kHz.

L'intégration de chacun des spectres expérimentaux et l'ajustement à l'aide du programme informatique nous donne un champ radiofréquence de 13,37 kHz et $C_Q = 441,4$ kHz pour $\eta = 1$ [29]. Le rapport $2\pi C_Q / \omega_{\text{rf}}$ est de 33 ; il est supérieur à celui de la courbe 2.f de la figure II.7 qui est de 25.

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing



II.2.4.e. Nutation du xénon-129 du gaz xénon adsorbé dans une zéolithe Y

Le xénon-129 possédant un spin $I = 1/2$ n'est pas sensible au gradient de champ électrique ; il devrait donner $C_Q = 0$. Le xénon gaz est adsorbé dans une zéolithe NH_4Y (que l'on nommera ZY, §. II.3.3) compressée à environ une tonne. La pastille a la forme d'un cylindre de diamètre 0,8 cm et de hauteur 0,8 cm. Elle se trouve au centre d'une ampoule scellée de diamètre extérieur 1 cm et de longueur 3 cm (§. II.3.5). La pression d'équilibre de gaz xénon adsorbé est d'environ 2000 Torr). Les figures II.12.a et II.12.b représentent respectivement les spectres du xénon-129 obtenus avec une seule impulsion et avec la séquence ringing. Dans les deux cas nous avons enregistré les spectres en faisant varier la durée d'impulsion de 2 à 22 μs par pas de 2 μs . On retrouve bien les courbes simulées du gradient de champ électrique nul de la figure II.7.1.a pour une impulsion et de la figure II.7.2.a pour la séquence ringing.

De plus l'intégration de chacun des spectres expérimentaux et l'ajustement à l'aide du programme informatique nous donne : pour une impulsion un champ radiofréquence de 20,2 kHz, $C_Q = 0$ kHz pour $\eta = 0$ et pour la séquence ringing un champ radiofréquence de 19,8 kHz, $C_Q = 2,1$ kHz pour $\eta = 0$. On considère que cette valeur correspond à l'erreur sur l'estimation de C_Q .

CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

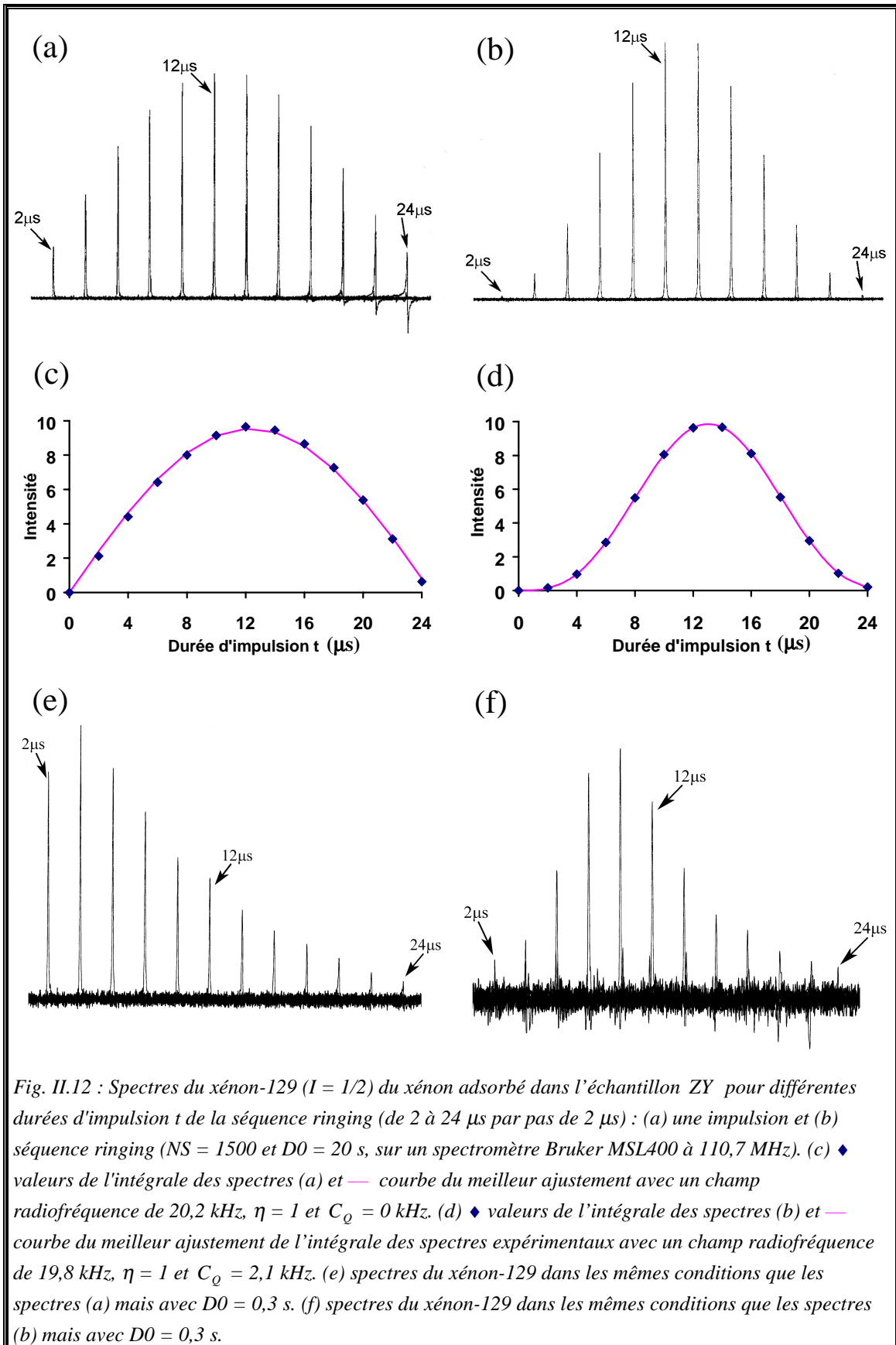


Fig. II.12 : Spectres du xénon-129 ($I = 1/2$) du xénon adsorbé dans l'échantillon ZY pour différentes durées d'impulsion t de la séquence ringing (de 2 à 24 μs par pas de 2 μs) : (a) une impulsion et (b) séquence ringing ($NS = 1500$ et $D_0 = 20$ s, sur un spectromètre Bruker MSL400 à 110,7 MHz). (c) \blacklozenge valeurs de l'intégrale des spectres (a) et — courbe du meilleur ajustement avec un champ radiofréquence de 20,2 kHz, $\eta = 1$ et $C_Q = 0$ kHz. (d) \blacklozenge valeurs de l'intégrale des spectres (b) et — courbe du meilleur ajustement de l'intégrale des spectres expérimentaux avec un champ radiofréquence de 19,8 kHz, $\eta = 1$ et $C_Q = 2,1$ kHz. (e) spectres du xénon-129 dans les mêmes conditions que les spectres (a) mais avec $D_0 = 0,3$ s. (f) spectres du xénon-129 dans les mêmes conditions que les spectres (b) mais avec $D_0 = 0,3$ s.

II.2. Dynamique d'un système de spins $I = 3/2$ excité par la séquence d'impulsions ringing

Notons qu'il est nécessaire de tenir compte du temps de relaxation lors de l'enregistrement des spectres. Nous avons enregistré à nouveau les spectres du xénon-129 avec une impulsion (Fig. II.12.e) et avec la séquence ringing (Fig. II.12.f) mais avec $D_0 = 0,3$ s au lieu de 20 s. On observe alors que la variation de l'intensité des raies a changé. En effet si la durée entre deux acquisitions D_0 est trop courte, l'intensité des raies et sa variation en fonction de t sont modifiées. Cette remarque est donc très importante lors de la simulation des spectres avec le programme informatique.

Ces cinq exemples confirment le bon fonctionnement du programme informatique. La nutation du xénon-129 nous indique d'une part que l'homogénéité du champ radiofréquence au niveau de l'échantillon est bonne et donc applicable au cas du xénon-131 (§. II.5), d'autre part que l'erreur sur la mesure de C_Q est d'environ 2 kHz.

II.3. Techniques et description des échantillons

II.3.1. Déplacement chimique du xénon-129

Rappelons que le xénon-129 possède un spin $I = 1/2$; il est donc susceptible de donner un signal RMN. **Jameson et collaborateurs** [30] ont pu déterminer une corrélation empirique entre le déplacement chimique δ du gaz xénon et sa densité ρ (nombre d'atomes ou molécules par unité de volume) sous forme d'un développement du viriel de la densité :

a. Cas du gaz xénon pur :

$$\delta(\rho, T) = \delta_0 + \delta_{1(\text{Xe-Xe})}(T)\rho_{\text{Xe}} + \delta_{2(\text{Xe-Xe})}(T)\rho_{\text{Xe}}^2 + \delta_{3(\text{Xe-Xe})}(T)\rho_{\text{Xe}}^3 \quad (\text{II.28})$$

Les coefficients du viriel varient avec la température [31] (le déplacement chimique du xénon-129 dépend de la température) et sont déterminés expérimentalement,

$$\begin{aligned} \delta_{1(\text{Xe-Xe})} &= 0,548 \pm 0,04 \text{ ppm / amagat} \\ \delta_{2(\text{Xe-Xe})} &= -(0,169 \pm 0,02)10^{-3} \text{ ppm / amagat} \quad , \\ \delta_{3(\text{Xe-Xe})} &= (0,163 \pm 0,01)10^{-5} \text{ ppm / amagat} \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

où un amagat représente la densité d'un gaz dans les conditions normales, soit $2,68 \times 10^{19}$ molécules/cm³.

b. Cas d'un mélange de gaz xénon et d'un gaz G :

$$\delta(\rho, T) = \delta_0 + \delta_{1(\text{Xe-Xe})}(T)\rho_{\text{Xe}} + \delta_{(\text{Xe-G})}(T)\rho_{\text{G}} \quad , \quad (\text{II.30})$$

où δ_0 est la référence (déplacement chimique du xénon extrapolé à pression nulle).

$\delta_{1(\text{Xe-Xe})}$ et $\delta_{(\text{Xe-G})}$ sont caractéristiques des collisions Xe-Xe et Xe-G. ρ_{Xe} et ρ_{G} sont respectivement la densité de xénon et la densité du gaz G.

Afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des solides poreux, **Ito et Fraissard** [32] ont utilisé comme sonde détectable par RMN le xénon-129 adsorbé. Le choix du xénon-129 provient de certaines de ces propriétés : gaz inerte, monoatomique, présentant un important nuage électronique de symétrie sphérique et par-là même très

II.3. Techniques et description des échantillons

sensible à son environnement. En effet toute distorsion de son nuage électronique est ressentie au niveau du noyau et se traduit par une variation du déplacement chimique. Son domaine de déplacement chimique est l'un des plus grands, environ 7000 ppm. Il présente donc toutes les caractéristiques d'une sonde idéale. Plus particulièrement le xénon-129 possède des propriétés intéressantes par rapport à d'autres gaz rares (hélium-3, néon-21, argon-40, krypton-83) : il a un spin $I = 1/2$ (pas de moment quadrupolaire), son abondance naturelle est de 26 % et sa sensibilité de détection est bonne ($2,12 \cdot 10^{-2} / ^1\text{H}$ et $31,8 / ^{13}\text{C}$). Signalons enfin que le xénon hyperpolarisé augmente la sensibilité de détection RMN d'un facteur 1000 [14,33-36]. Cette méthode connaît un très grand succès ; elle peut être utilisée en flux continu [37,38] et être associée à d'autres techniques RMN [39-43] telles que l'imagerie RMN [44,45].

Ito et Fraissard [32] ont montré que le déplacement chimique du xénon dans n'importe quel système est toujours la somme de termes correspondant aux différentes perturbations auxquelles il est soumis. Par analogie avec les travaux de Jameson, Ito et Fraissard ont postulé puis vérifié que le déplacement chimique du xénon adsorbé dans une zéolithe pure est :

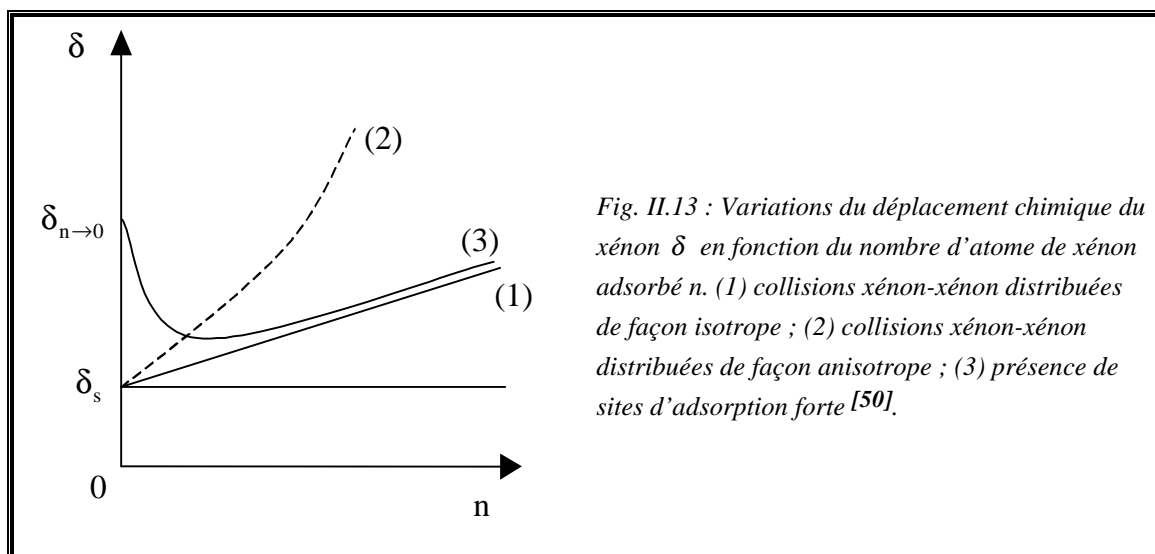
$$\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{\text{saf}} + \delta_E + \delta_{\text{Xe}} + \delta_M + \sum_i \delta_i \quad , \quad (\text{II.31})$$

où δ_0 est la référence, δ_s est dû aux collisions entre les atomes de xénon et les parois des pores (c'est une caractéristique de la structure de ces pores). δ_{saf} est lié à la présence de sites d'adsorption forte (SAF). δ_E est dû au champ électrique créé par les cations. δ_M dépend des propriétés magnétiques du solide (présence éventuelle d'espèces paramagnétiques). Enfin δ_{Xe} et $\sum_i \delta_i$ dépendent, respectivement des collisions xénon-xénon et des collisions entre le xénon et les espèces i qui encombrant les pores. Le terme δ_s , qui caractérise les interactions xénon-surface, est relié à la dimension et à la forme des pores. Plus précisément δ_s dépend du libre parcours moyen d des atomes de xénon à l'intérieur du volume poreux. d dépend des dimensions des cages et canaux, ainsi que de la facilité de diffusion du xénon dans les cristallites. Pour expliquer cette relation entre δ_s et d , **Demarquay et Fraissard** [46] ont considéré qu'à température ambiante, le xénon s'échange rapidement entre deux positions (la surface et le volume du pore).

CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

De façon générale, lorsque les collisions xénon-xénon sont distribuées de façon isotrope (cas des cavités ou canaux larges) la variation de $\delta = f(n)$ (où n est le nombre d'atome de xénon adsorbé) est une droite (Fig. II.13.1). La pente $d\delta/dn$ est proportionnelle à la densité locale en xénon et donc inversement proportionnelle au volume libre interne. Par contre, si les collisions xénon-xénon sont distribuées de façon anisotrope (cas des canaux étroits) la variation de $\delta = f(n)$ n'est plus linéairement croissante avec n (Fig. II.13.2). Supposons à présent que la zéolithe contienne des SAF avec lesquels le xénon interagit plus fortement qu'avec les parois du volume libre (Fig. II.13.3). Dans ce cas chaque atome de xénon séjourne un temps relativement long sur ces sites, en particulier à faible concentration. Quand n augmente, δ décroît par suite de l'échange rapide entre atomes adsorbés sur les SAF et sur les parois, puis augmente à nouveau quand les interactions xénon-xénon deviennent prépondérantes. La variation $\delta = f(n)$ devient alors parallèle à la courbe II.13.1.

Cette technique permet d'obtenir de nombreux renseignements (dimensions et forme des volumes libres internes des zéolithes, défauts de structure, cristallinité à courte distance, localisation des cations dans la structure zéolithique, localisation et dispersion des métaux, distribution des molécules adsorbées sur ces particules... [47-50]). Plus récemment, elle a été utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion intra et inter cristallites de diverses molécules dans les catalyseurs industriels à base de zéolithe [51,52].



II.3.2. Structure de la zéolithe Y

Les zéolithes constituent une classe bien définie d'aluminosilicates cristallisés naturels ou synthétiques. Ces composés minéraux sont très utilisés dans l'industrie. Leur structure est constituée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés entre eux par les atomes d'oxygène. Leur formule générale est $\text{C}_{x/n} (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Dans le réseau, la charge négative égale au nombre d'Al, est compensée par des cations échangeables C^{n+} . Les zéolithes ont des structures poreuses formées de cavités de dimensions moléculaires où les cations et les molécules adsorbées sont localisés. Ainsi les zéolithes combinent deux propriétés très importantes en catalyse : ce sont des tamis moléculaires (sélectivité de forme) et des échangeurs d'ions (propriétés chimiques). La charpente aluminosilicate comporte une grande quantité de tétraèdres AlO_4^- chargés négativement qui constituent autant de sites acides potentiels. Chaque tétraèdre associé à un proton est un site acide réel.

Parmi toutes les zéolithes, la zéolithe Y (Fig II.14) a une importance considérable dans l'industrie pétrolière (elle représente 50% des catalyseurs de craquage catalytique). La zéolithe Y possède une structure faujasite (cubique) parfaitement organisée, parcourue par un réseau tridimensionnel de pores tous identiques (**Gottardi et Gallin p214-222** [53]). La zéolithe Y est formée de 192 tétraèdres (SiO_4 ou AlO_4) par maille. La composition typique de la maille est $\text{C}_{58/n}^{n+} [(\text{AlO}_2)_{58} (\text{SiO}_2)_{134}]^{n-} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$. Elle est constituée de cuboctaèdres, appelés « cages sodalites » ou « β -cage » (tétraèdres SiO_4 et AlO_4 se joignent pour former un octaèdre dont les sommets sont tronqués, 8 par maille), reliés les uns aux autres par des prismes hexagonaux (16 par maille). L'ensemble de ces cages et prismes hexagonaux forme des cavités polyédriques de 26 faces, des « supercages » ou « α -cage », (8 par maille) de diamètre 13 Å. Elles sont accessibles par quatre ouvertures dodécagonales de 7,4 Å de diamètre, ce qui permet l'adsorption de molécules relativement grosses telles que le triméthylbenzène. La figure II.14 indique les sites cationiques au sein de la cavité zéolithique. Certains sont localisés dans les prismes hexagonaux (I) d'autres au niveau des cages sodalite (U, I', II et II') et de la supercage (II*, III, IV et V). Ces sites cationiques représentent les positions privilégiées qu'occupent les cations compensateurs de charges. Cependant, l'occupation de ces sites varie en fonction

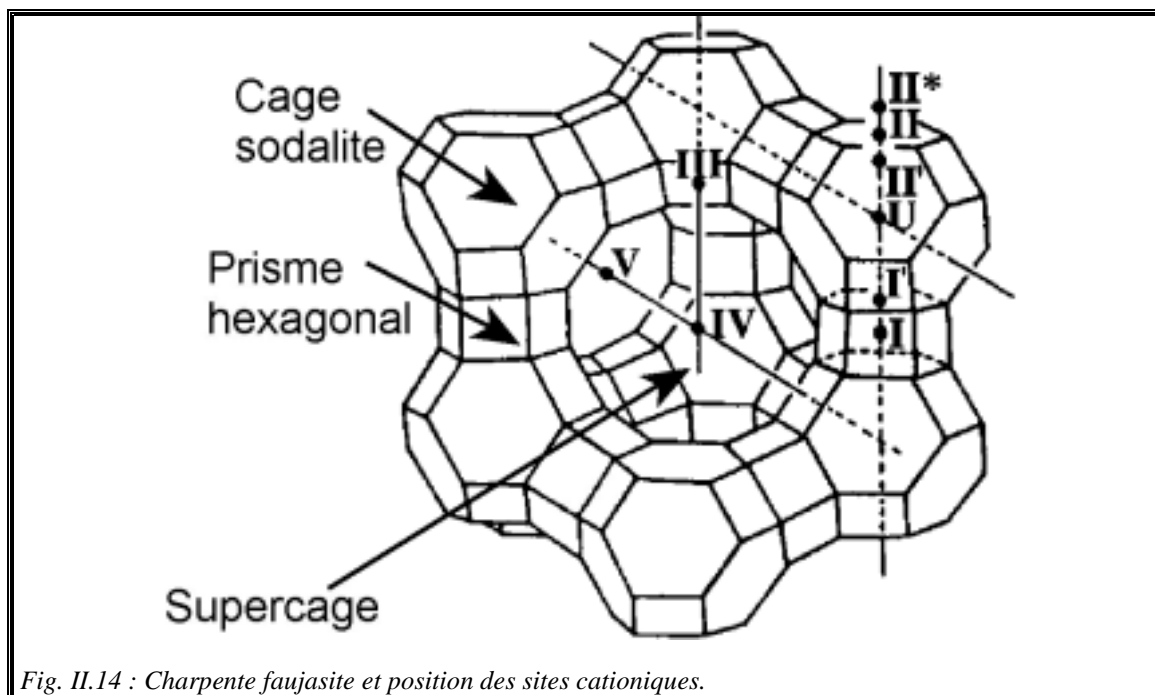


Fig. II.14 : Charpente faujasite et position des sites cationiques.

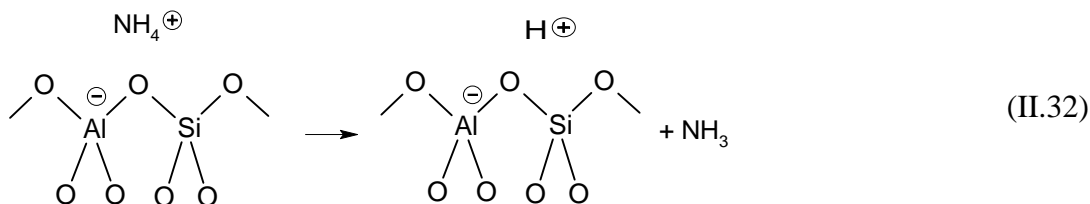
de la nature du cation compensateur de charge (charge, taille), de la température et de l'état d'hydratation de la zéolithe. Les molécules polaires de petite taille telles que l'eau peuvent en effet venir se positionner à proximité de ces sites cationiques.

II.3.3. Désalumination d'une zéolithe Y

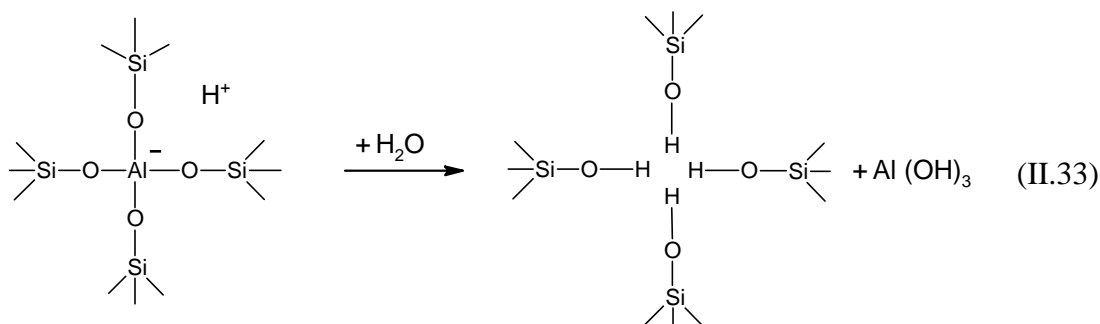
Le produit de départ est une zéolithe NH_4Y (Union Carbide LZY-64) qu'on nommera par la suite ZY. Les cations compensateurs sont des cations Na^+ (30%) et NH_4^+ (70%). L'analyse chimique de cette zéolithe nous donne $(\text{NH}_4)_{46}\text{Na}_{10}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$. C'est une zéolithe acide dont l'acidité est liée au taux d'aluminium d'où l'importance du rapport Si/Al. Plusieurs méthodes permettent de modifier ce rapport (**Scherzer p22-29** [54]). Le gradient de champ électrique étant lié à la position des atomes dans la zéolithe, si l'on modifie le rapport Si/Al, le gradient de champ électrique doit aussi varier. L'intérêt pour nous est donc d'obtenir des échantillons possédant différents gradients de champ électrique.

On commence par une calcination qui provoque dans un premier temps la déshydratation de la zéolithe (vaporisation de l'eau de l'ultramicroporosité de la zéolithe), puis dans un second temps une désamination (produisant de l'ammoniac qui est ensuite éliminé).

II.3. Techniques et description des échantillons



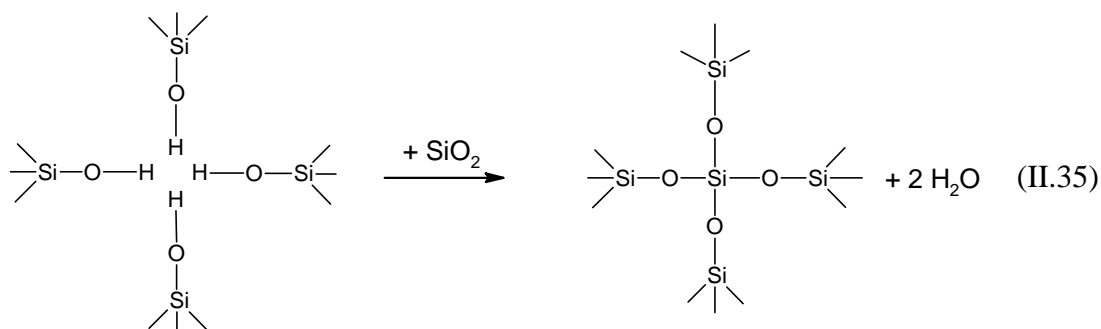
On fait passer alors un courant d'air en présence de vapeur d'eau sur l'échantillon, ce qui a pour conséquence d'hydrolyser la charpente aluminosilicatée. Les atomes d'aluminium du réseau associés à des protons sont progressivement extraits de leur site tétraédrique (coordination quatre).



Il se produit une neutralisation des sites hydrolysables par l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les atomes d'aluminium se déposent donc dans les pores sous forme d'oxyhydroxydes, migrent et se regroupent plus ou moins selon la température pour former des débris extra-réseau. Il existe donc des défauts dans la charpente. Ces atomes d'aluminium extra-réseau ont maintenant un environnement octaédrique (coordination six).



Enfin la stabilisation de la forme HY obtenue surviendrait par le remplacement en position tétraédrique des hydrogènes des 4 groupes OH par de la silice qui proviendrait soit de silice amorphe contenue dans le produit initial, soit de petites quantités de zéolithe détruite au cours de la calcination.



Ainsi l'enrichissement en silicium améliore la stabilité de la charpente alors que l'appauvrissement en Al diminue le nombre de sites acides. Notons que dans le cas de la désalumination en absence de vapeur d'eau la structure est plus ou moins détruite suivant la durée du traitement (§. II.3.3.b). Mais ce qui nous intéresse est de modifier le gradient de champ électrique en modifiant la position des atomes d'aluminium.

II.3.3.a. Préparation des échantillons

Deux protocoles de désalumination ont été choisis [55] :

- (1) désalumination en présence de vapeur d'eau ;
- (2) désalumination en absence de vapeur d'eau.

Pour chaque traitement nous avons utilisé 5 grammes de zéolithe NH₄Y (Si/Al = 2,43) qui se trouve sous forme de poudre blanche. Les traitements sont réalisés dans un four de longueur 40 cm et de diamètre 6 cm (Fig. II.15). L'échantillon est déposé dans un tube en pyrex de longueur 44 cm et de diamètre 3,5 cm et est placé près d'une paroi en verre fritté (paroi perméable au gaz mais imperméable à la poudre). Le courant de vapeur d'eau provient d'un chauffe ballon et la quantité d'eau vaporisée est d'environ 2,2 ml/min. Notons qu'une pompe péristaltique permet de garder le même niveau d'eau pendant toute la durée du traitement et donc d'avoir un courant de vapeur d'eau constant. Les températures du four et de l'échantillon sont mesurées par deux thermocouples : l'un relié directement au four et l'autre placé sous l'échantillon. On place de la laine de verre autour du tube en pyrex pour éviter le contact avec les parois du four et pour limiter les échanges thermiques.

II.3. Techniques et description des échantillons

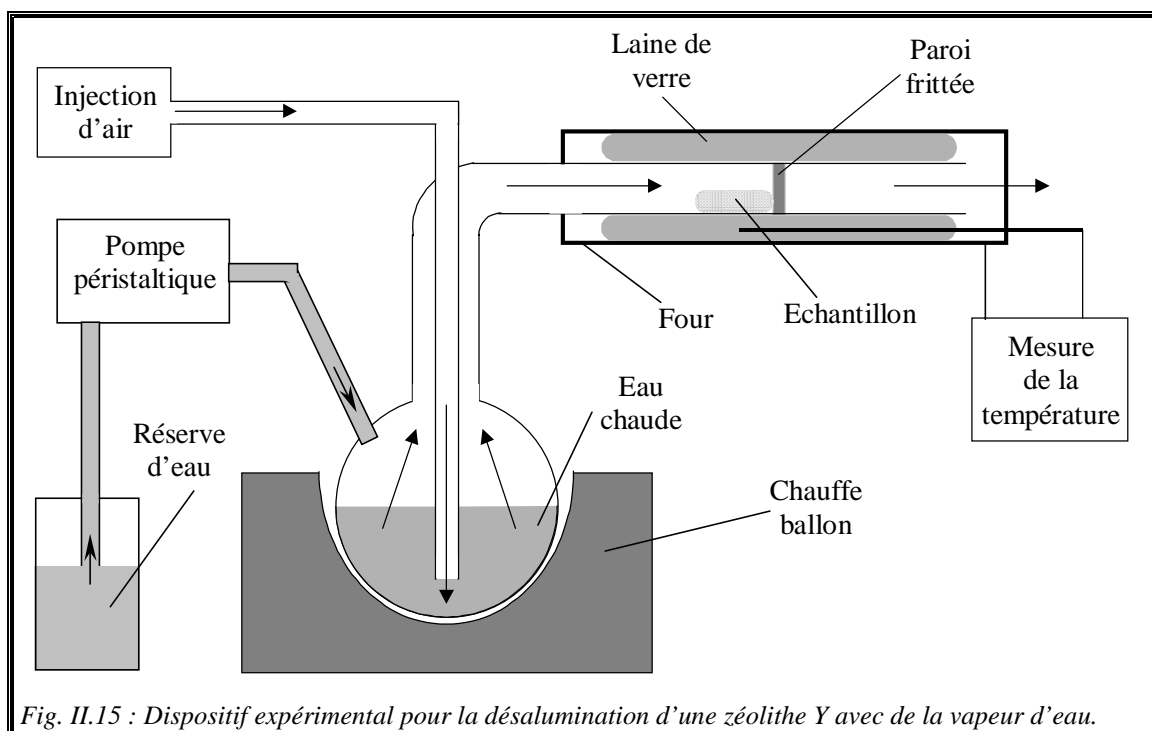


Fig. II.15 : Dispositif expérimental pour la désalumination d'une zéolithe Y avec de la vapeur d'eau.

Dans un premier temps on règle le four à 300°C pour calciner l'échantillon.

Dans le cas du protocole (1), l'eau est chauffée dans le chauffe ballon pour être à température d'ébullition. Lorsque le four atteint 300°C on injecte de l'air dans le chauffe ballon pour produire un courant de vapeur d'eau qui passe sur l'échantillon et on règle le four à 400°C. On laisse alors le système à 400°C sous vapeur d'eau pendant une durée variable (1h, 7h, 28h et 36h). Puis, on éteint le four. Lorsque la température est redescendue à 300°C, on arrête le courant de vapeur d'eau. Les échantillons seront nommés : ZY_{eau}^{1h} , ZY_{eau}^{7h} , ZY_{eau}^{28h} et ZY_{eau}^{36h} .

Dans le cas du protocole (2) on règle le four à 400°C. On laisse alors le système à 400°C pendant une durée variable (7h, 14h et 28h). Puis on éteint le four. Les échantillons seront nommés : ZY^{7h} , ZY^{14h} et ZY^{28h} .

Notons qu'il faut une heure au four pour atteindre une température de 300°C, puis 20 minutes pour être à 400°C. Lorsque le four est éteint, il met 50 minutes pour redescendre à 300°C et environ trois heures pour être à la température ambiante.

II.3.3.b. Caractérisation par la RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27

Nous avons contrôlé les modifications subies par la zéolithe après les différents traitements, par RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 de chaque échantillon.

La RMN-MAS de ^{29}Si ($I = 1/2$) permet d'observer les différents environnements possibles d'un atome de silicium qui peut être entouré de 4, 3, 2, 1 ou 0 atomes d'aluminium. Ces environnements sont notés respectivement par Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) et Si(0Al) ; leurs déplacements chimiques respectifs sont – 85ppm, – 90ppm, – 95ppm, – 102ppm et – 106ppm. Par reconstruction du spectre il est alors possible de calculer le rapport Si/Al de la charpente,

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\frac{1}{4} \sum_n n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad , \quad (\text{II.36})$$

où n représente le nombre d'atome d'aluminium entourant un atome de silicium. Cette formule ne tient compte que des atomes de silicium et des atomes d'aluminium de la charpente zéolithique. Sur la figure II.16 nous avons représenté les spectres du silicium-29 des échantillons ZY, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{36\text{h}}$. L'intensité des différentes raies varie, indiquant un changement dans la répartition des atomes de silicium et d'aluminium. Pour l'échantillon d'origine ZY il y a deux environnements prépondérants Si(2Al) et Si(1Al). Pour $\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$ on remarque que le nombre des atomes de silicium Si(2Al) diminue fortement en faveur des atomes de silicium Si(1Al) et Si(0Al). Ce changement s'accroît pour les échantillons $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{36\text{h}}$. On note l'apparition d'une petite raie (vers –110ppm) dû à la formation de silice alumine extra-réseau. Ces changements d'environnement prépondérant des atomes de silicium indiquent un changement du rapport Si/Al de la charpente (Tab. II.5).

Tab. II.5 : Rapport Si/Al de la charpente zéolithique initiale et désaluminée par de la vapeur d'eau.

Echantillon	ZY	$\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$	$\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$	$\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$	$\text{ZY}_{\text{eau}}^{36\text{h}}$
Si/Al	2,42	3,27	4,01	4,23	4,30

II.3. Techniques et description des échantillons

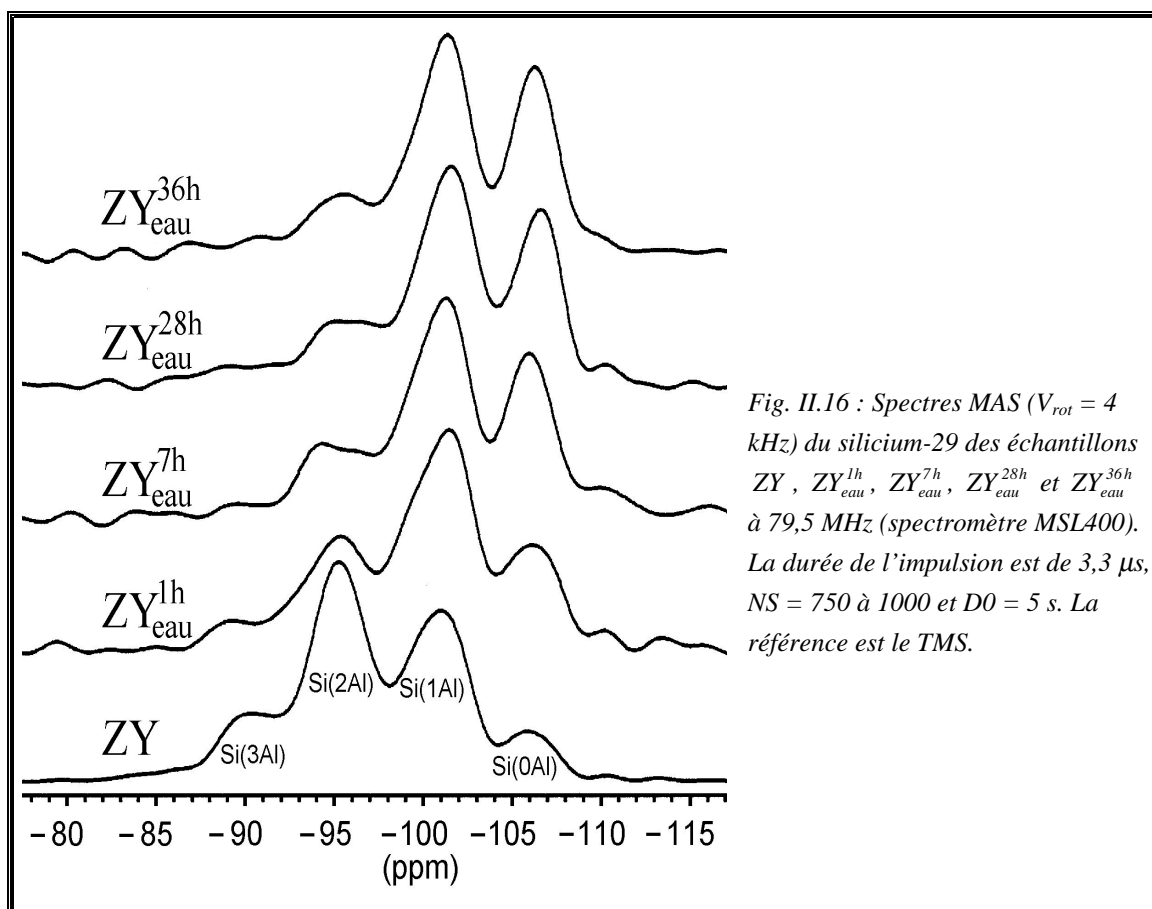
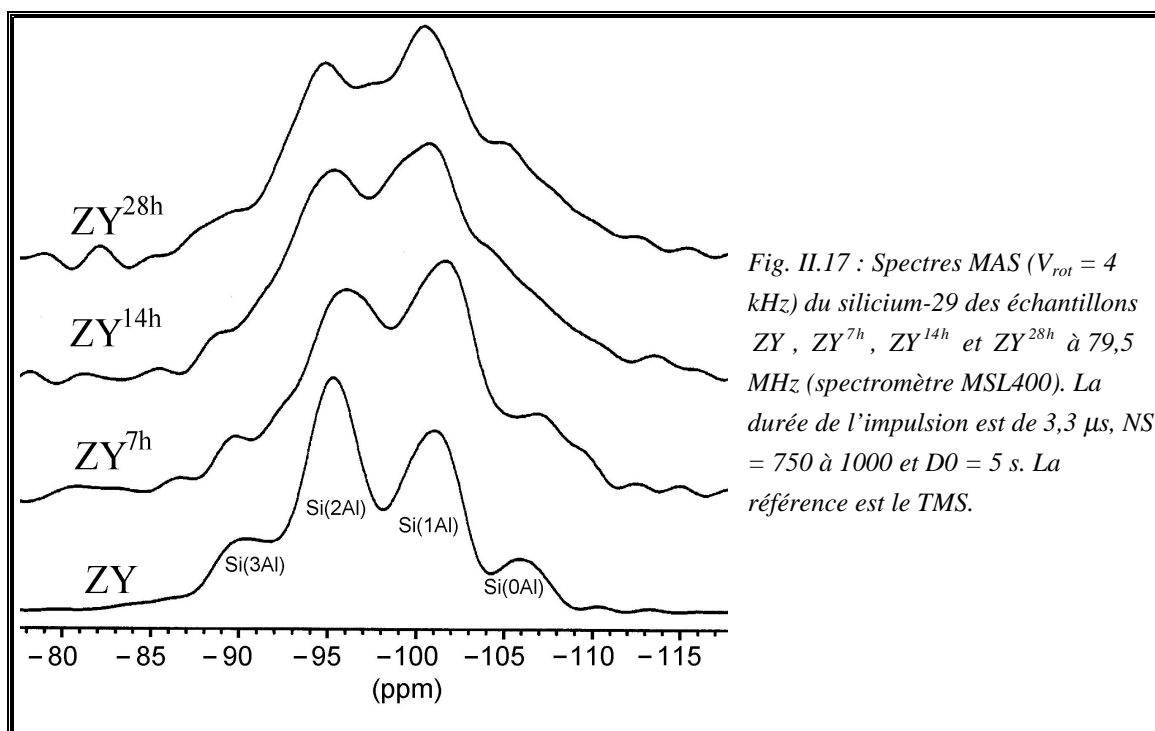


Fig. II.16 : Spectres MAS ($V_{\text{rot}} = 4$ kHz) du silicium-29 des échantillons ZY, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{36\text{h}}$ à 79,5 MHz (spectromètre MSL400). La durée de l'impulsion est de 3,3 μs , $NS = 750$ à 1000 et $D0 = 5$ s. La référence est le TMS.

La figure II.17 présente les spectres du silicium-29 des échantillons ZY, $\text{ZY}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}^{14\text{h}}$ et $\text{ZY}^{28\text{h}}$. On remarque que les environnements prépondérants Si(2Al) et Si(1Al) de l'échantillon d'origine ZY restent les mêmes pour les échantillons $\text{ZY}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}^{14\text{h}}$ et $\text{ZY}^{28\text{h}}$, mais ces différents environnements sont de plus en plus difficiles à distinguer dû à un élargissement des raies. Cette modification du spectre indique que la structure de la zéolithe a été en partie amorphisée.



La désalumination est en partie confirmée par la RMN-MAS de l'aluminium-27, où l'on voit bien les différentes coordinations de l'aluminium avant et après traitement (Fig. II.18 et II.19). Le spectre RMN de l'aluminium-27 de la zéolithe d'origine montre l'existence d'un seul type d'environnement pour les atomes d'aluminium représenté par une seule raie à 60 ppm. Cette raie correspond aux atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique Al^{tet} (atomes d'aluminium de la charpente).

Les spectres des échantillons désaluminés (avec et sans vapeur d'eau) ont toujours cette raie vers 60 ppm mais aussi une autre vers 0 ppm. Cette dernière correspond aux atomes d'aluminium d'environnement octaédrique Al^{oct} (atomes d'aluminium en dehors de la charpente ou extra-réseaux). On remarque de plus sur les spectres des échantillons désaluminés en présence de vapeur d'eau une raie large qui indique la présence d'un troisième type d'environnement Al^{large} pour les atomes d'aluminium. Cet environnement peut être tétraédrique déformé (associé à la charpente) ou pentaédrique (coordination cinq) [56-59].

D'après Fyfe et collaborateurs [58], si les atomes d'aluminium d'environnement pentaédrique sont observables par RMN, leur présence se traduit par une raie vers 20/40

II.3. Techniques et description des échantillons

ppm qui est bien séparé de la raie $\text{Al}^{\text{tét}}$, alors que les deux raies d'environnement tétraédrique ne forment en apparence qu'une raie dont le pied est très large [56,58]. Dans notre cas cette raie large Al^{large} se trouve accolée à la raie correspondant aux atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique $\text{Al}^{\text{tét}}$. On attribue donc cette raie à un deuxième type d'atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique [59]. La séquence MQ-MAS appliquée à des échantillons désaluminés $\text{ZY}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}^{14\text{h}}$ et $\text{ZY}^{28\text{h}}$ nous a permis de confirmer l'attribution de cette raie large Al^{large} aux atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique (§. III.6.2). Notons que cette troisième raie n'est pas présente sur les spectres des échantillons désaluminés sans vapeur d'eau (Fig. II.19).

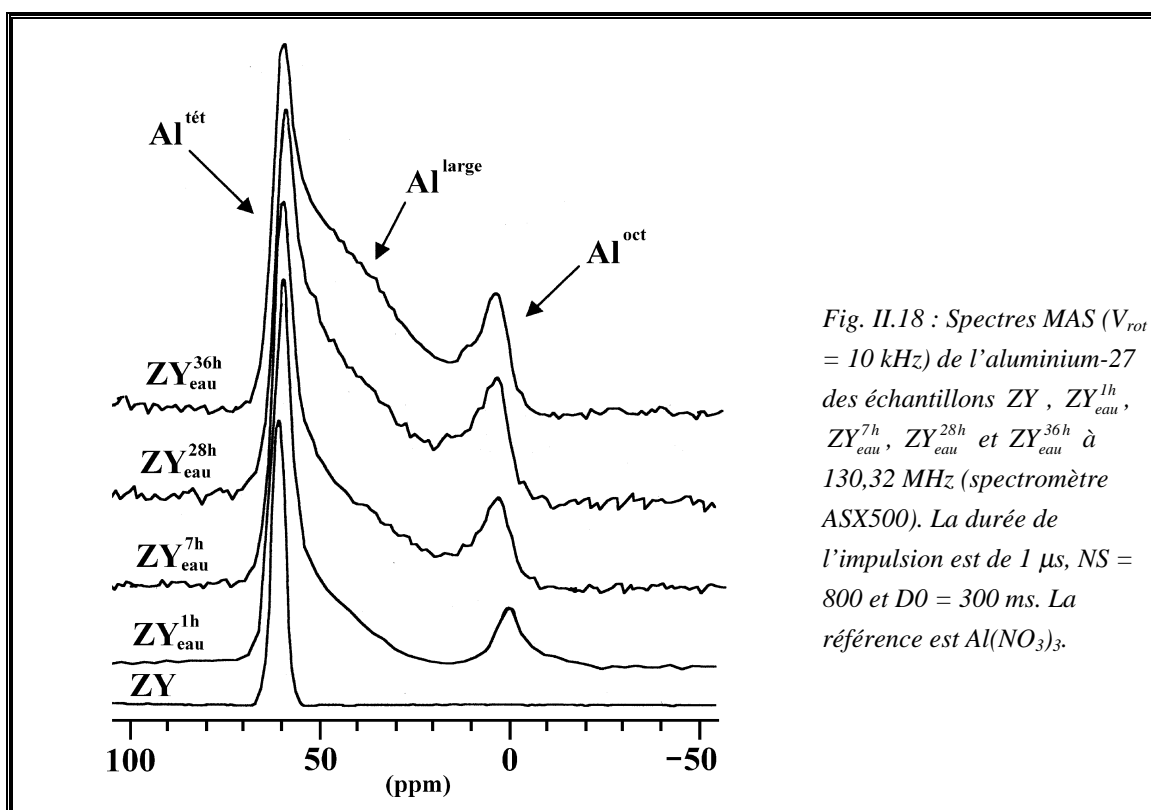


Fig. II.18 : Spectres MAS ($V_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$) de l'aluminium-27 des échantillons ZY, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$, $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{36\text{h}}$ à 130,32 MHz (spectromètre ASX500). La durée de l'impulsion est de 1 μs , $NS = 800$ et $D0 = 300 \text{ ms}$. La référence est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

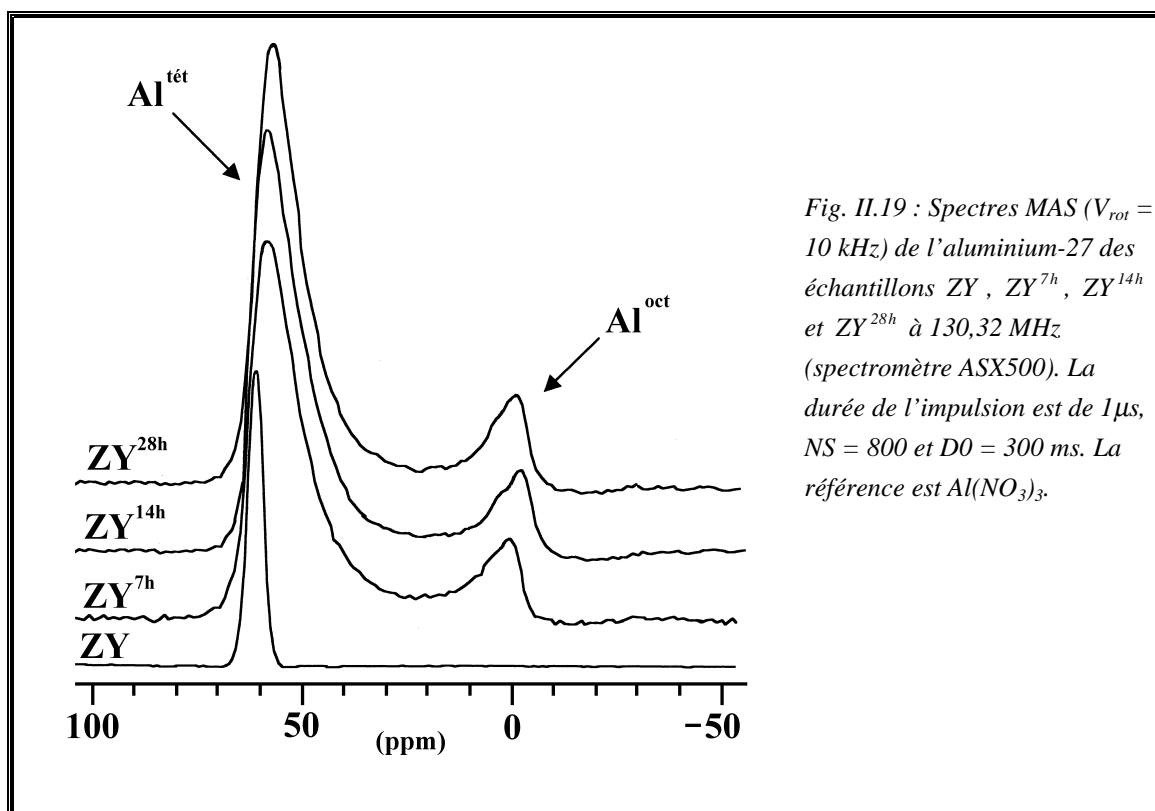


Fig. II.19 : Spectres MAS ($V_{rot} = 10 \text{ kHz}$) de l'aluminium-27 des échantillons ZY, ZY^{7h}, ZY^{14h} et ZY^{28h} à 130,32 MHz (spectromètre ASX500). La durée de l'impulsion est de 1 μs , NS = 800 et DO = 300 ms. La référence est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

II.3.4. Echange au lanthane d'une zéolithe Y

Afin de modifier le gradient de champ électrique de la zéolithe NH_4Y nous allons échanger les ions monovalents NH_4^+ par des ions trivalents La^{3+} (à partir du nitrate de lanthane : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

II.3.4.a. Préparation des échantillons

Le protocole d'échange ionique provient de la publication de **Herreros et collaborateurs** [60]. Pour un échange stœchiométrique on mélange 25 g de zéolithe NH_4Y dans 300 ml d'une solution aqueuse contenant 11 g de nitrate de lanthane. La solution est agitée à 75°C pendant 24h, puis filtrée. La poudre obtenue est lavée et mise à l'étuve à 75°C pendant 24h. Le taux d'échange est déterminé par analyse chimique des échantillons : 62% des cations initiaux (NH_4 et Na), soit environ 11 atomes de lanthane introduits.

Nous avons effectué deux taux d'échanges cationiques assez différents :

II.3. Techniques et description des échantillons

(1) un taux d'échange de 30% par rapport aux cations NH_4 et Na (la moitié de l'échange stœchiométrique) ; on mélange dans 300 ml d'eau 25 g de zéolithe NH_4Y avec 5,5 g de nitrate de lanthane. On obtient par analyse chimique

$(\text{La})_{5,6}(\text{NH}_4)_{29}(\text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$. On nommera cet échantillon $\text{YLa}^{30\%}$.

(2) un taux d'échange de 70% par rapport aux cations NH_4 et Na, soit 4 échanges stœchiométriques successifs. On obtient par analyse chimique

$(\text{La})_{13}(\text{NH}_4)_7(\text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$. On nommera cet échantillon $\text{YLa}^{70\%}$.

II.3.4.b. Caractérisation par la RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27

La figure II.20 correspond aux spectres du silicium-29 des échantillons ZY, $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$. On remarque lorsqu'on passe de l'échantillon ZY à l'échantillon $\text{YLa}^{30\%}$ puis à l'échantillon $\text{YLa}^{70\%}$ que la position et la forme des différentes raies changent avec le traitement. En fait les spectres des échantillons $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$ sont la somme de deux contributions : une partie venant de NH_4Y et une partie venant de LaY [56,61]. Chacune de ces contributions possède quatre environnements d'atomes de silicium : Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) et Si(0Al).

Le spectre de l'échantillon ZY correspond à la seule contribution de NH_4Y (il y a quatre environnements et quatre déplacements chimiques). Les spectres $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$ correspondent aux deux contributions NH_4Y et LaY (il y a quatre environnements et huit déplacements chimiques). On remarque que le spectre de $\text{YLa}^{70\%}$ est mieux résolu que celui de $\text{YLa}^{30\%}$, ce qui indique que la contribution de LaY devient prépondérante sur celle de NH_4Y . Ces constatations confirment bien la substitution d'ammonium par le lanthane.

La figure II.21 correspond aux spectres d'aluminium-27 des échantillons ZY, $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$. Ces différents spectres indiquent un seul type d'environnement pour les atomes d'aluminium représenté par une seule raie à 60 ppm. Cette raie correspond aux atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique $\text{Al}^{\text{tét}}$ (atomes d'aluminium de la charpente). L'échange au lanthane ne modifie donc pas l'environnement des atomes d'aluminium de la zéolithe initiale ZY.

CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

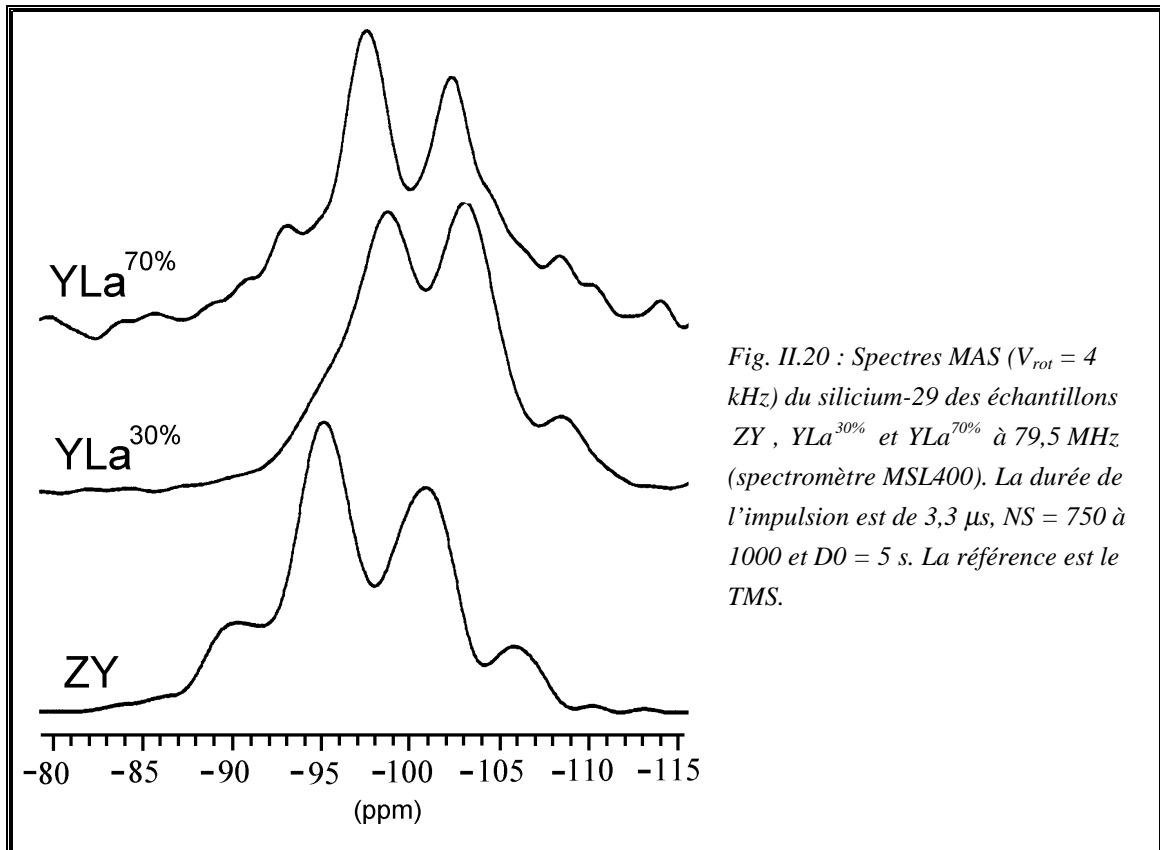


Fig. II.20 : Spectres MAS ($V_{\text{rot}} = 4$ kHz) du silicium-29 des échantillons ZY, YLa^{30%} et YLa^{70%} à 79,5 MHz (spectromètre MSL400). La durée de l'impulsion est de 3,3 μs , NS = 750 à 1000 et DO = 5 s. La référence est le TMS.

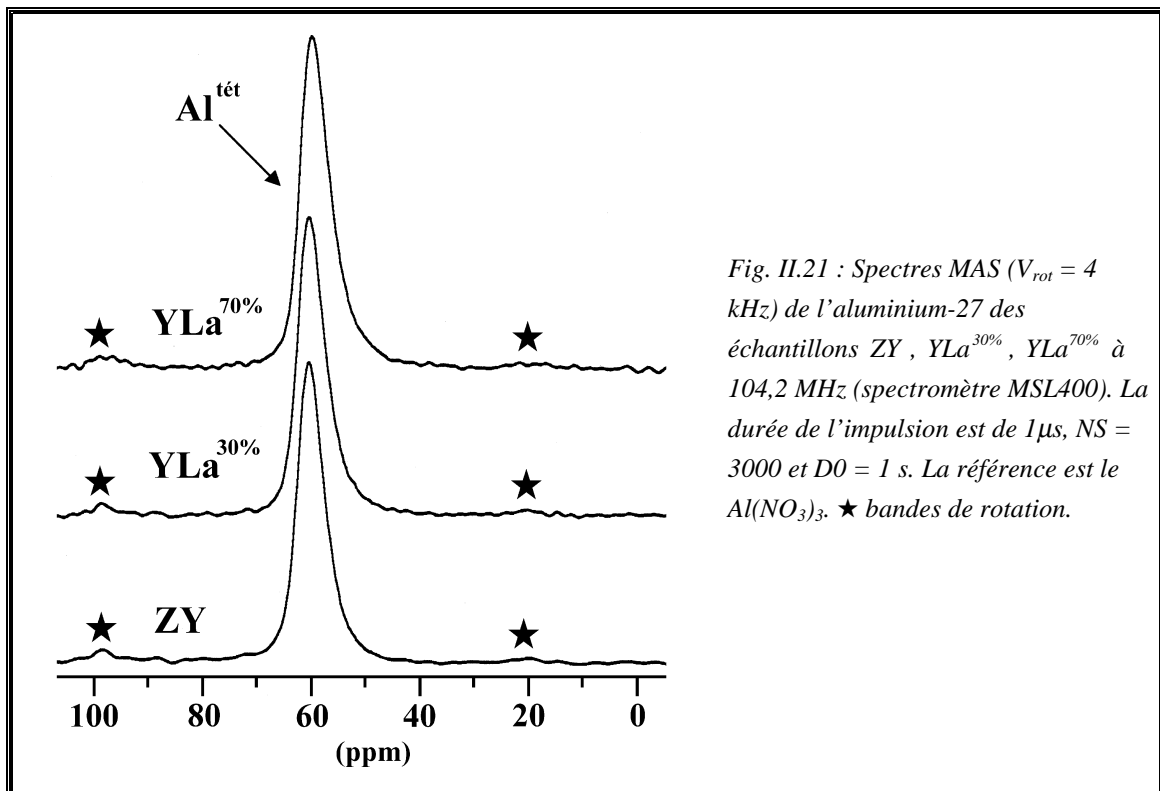


Fig. II.21 : Spectres MAS ($V_{\text{rot}} = 4$ kHz) de l'aluminium-27 des échantillons ZY, YLa^{30%}, YLa^{70%} à 104,2 MHz (spectromètre MSL400). La durée de l'impulsion est de 1 μs , NS = 3000 et DO = 1 s. La référence est le $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. ★ bandes de rotation.

II.3.5. Adsorption du gaz xénon

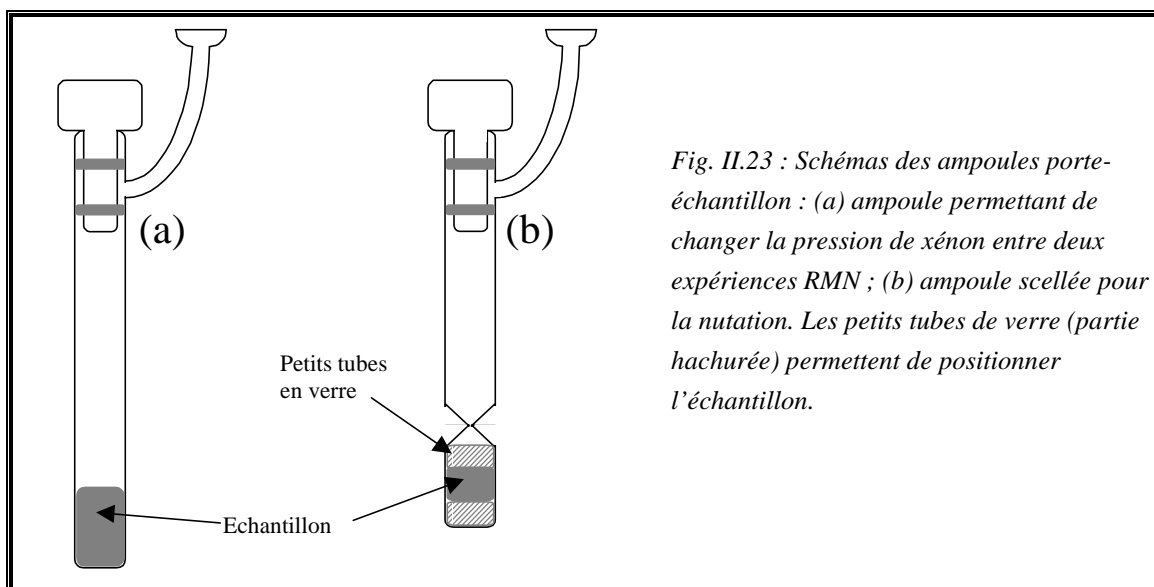
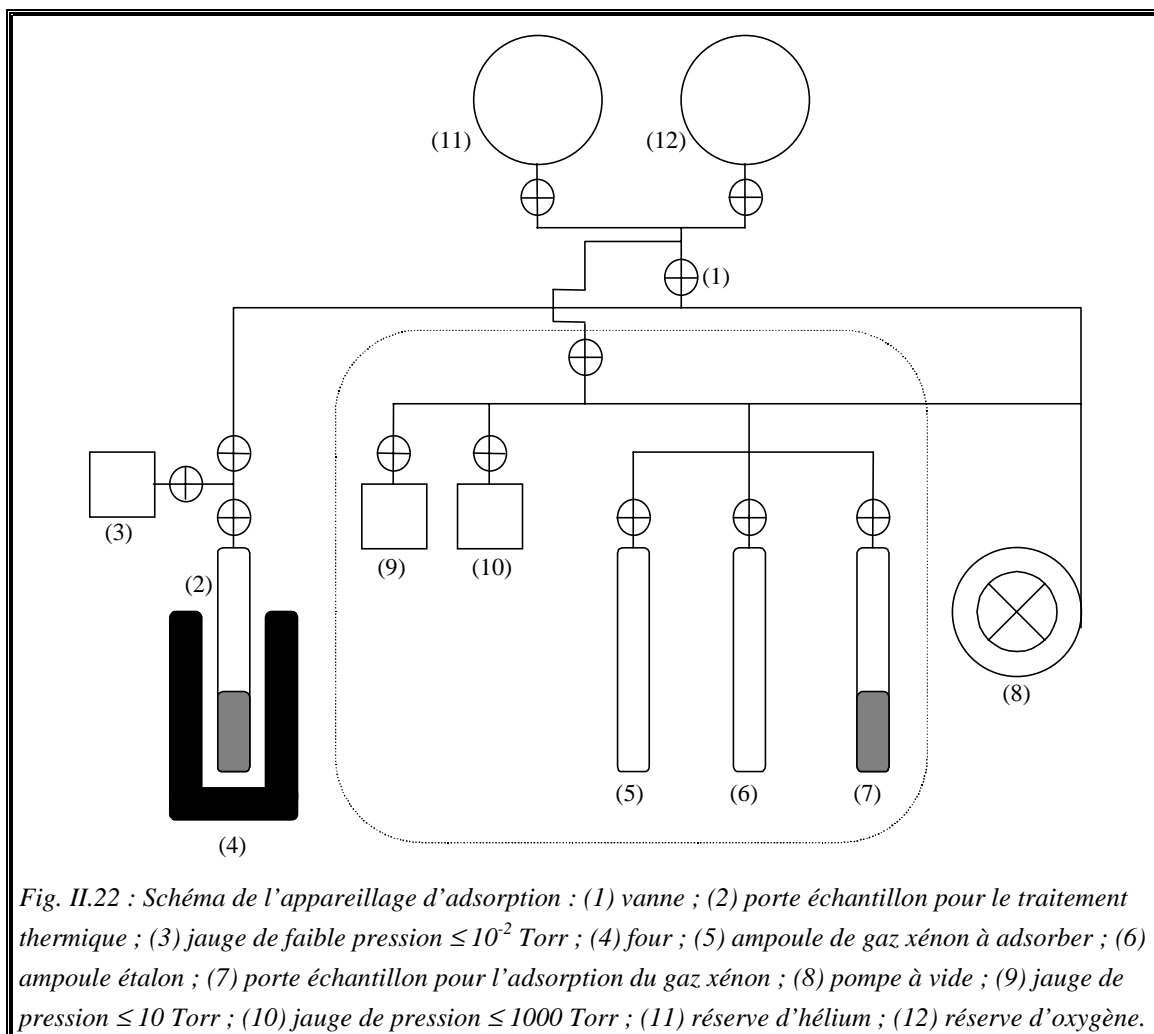
L'adsorption du gaz xénon est utilisée pour caractériser des solides adsorbants. Elle permet d'établir une isotherme d'adsorption qui relie la quantité de gaz adsorbé avec sa pression d'équilibre. L'adsorption est effectuée sur un appareillage volumétrique (Fig. II.22) composé de trois parties :

(a) **Système de pompage** : composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbo moléculaire montées en série. Elles assurent un vide inférieur à 10^{-5} Torr contrôlé par une jauge de faible pression Penning.

(b) **Système de traitement** : il est relié au système de pompage. Il est composé d'un four dont la température est régulée par un programmeur de température. Chaque échantillon est désorbé à la température ambiante sous vide pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'une pression d'environ 10^{-3} Torr, suivi d'un traitement thermique sous vide jusqu'à 400°C à raison de $24^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. L'échantillon est maintenu à cette température sous vide pendant 10 heures. Ensuite on arrête le four.

(c) **Système de mesure** : Il comprend deux jauges (une de faibles pressions et une de hautes pressions) et trois ampoules (un porte-échantillon, un réservoir de gaz xénon et un volume-étalon). La température de cette enceinte est régulée. Le réservoir d'hélium est utilisé pour mesurer le volume mort de la rampe et le volume de l'échantillon.

On introduit de l'oxygène dans les ampoules de gaz xénon utilisées comme référence et ceci afin de réduire le temps de relaxation. Les échantillons sont dans des tubes en pyrex surmontés d'un robinet permettant de changer la pression de xénon entre deux expériences RMN (Fig. II.23.a). La forme de ces échantillons est choisie en fonction de la tête de la sonde RMN. Pour les expériences de nutation les échantillons sont scellés (Fig. II.23.b).



II.4. Quantification du GCE par comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129

II.4. Quantification du gradient de champ électrique par comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129

Nous avons entrepris de comparer les déplacements chimiques du xénon-129 et du xénon-131 car d'après l'équation (II.31) la différence de déplacement chimique entre les deux isotopes provient du terme δ_E [62]. Rappelons que le terme δ_E est dû au gradient de champ électrique créé par les cations et la charpente zéolithique chargée négativement. Il ne contribue donc pas au déplacement chimique du xénon-129 mais à celui du xénon-131.

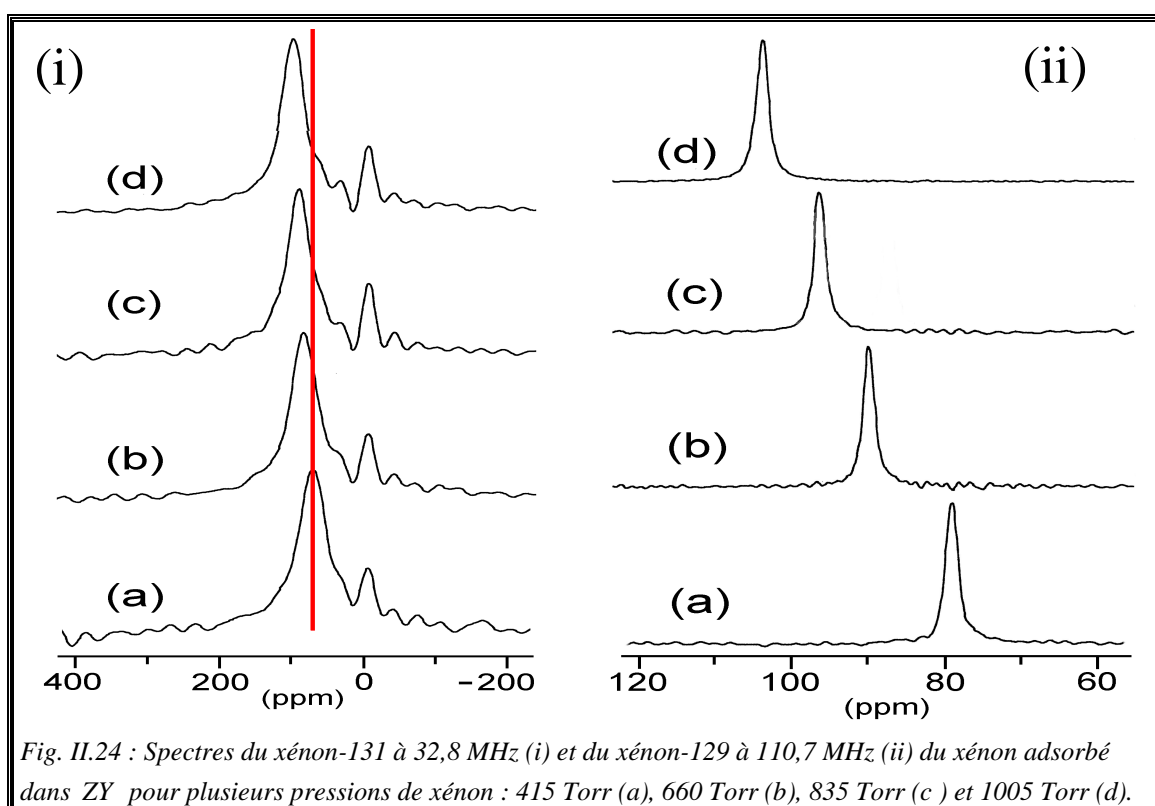
II.4.1. Résultats expérimentaux

Pour tous les échantillons étudiés, les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL400 avec une simple impulsion pour le xénon-129 et avec la séquence ringing pour le xénon-131. Les références du xénon-131 et 129 en RMN sont les positions du gaz xénon extrapolées à pression nulle. La poudre est placée dans une ampoule de 0,8 cm de diamètre intérieur et d'environ 1cm de hauteur. Cette ampoule possède un robinet permettant de faire varier la pression de xénon adsorbé (§. II.3.5). Les bobines RF en forme de selle de cheval ont 1 cm de diamètre et 2 cm de longueur. Nous utilisons la haute puissance pour le xénon-131 (environ 410 V de tension entre les deux extrémités d'une impulsion), alors que pour le xénon-129 nous utilisons la basse puissance (environ 270 V). Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, le xénon-131 nécessite beaucoup d'accumulation (NS = 50 000 à 300 000 suivant la pression de xénon adsorbé) ; tandis que le xénon-129 a une bonne sensibilité (NS = 500 à 1500 suivant la pression de xénon adsorbé).

La figure II.24 regroupe les spectres du xénon-131 (i) et du xénon-129 (ii) adsorbés dans l'échantillon ZY pour plusieurs pressions de xénon. L'influence du couplage quadrupolaire du xénon-131 donne des spectres assez différents de ceux du xénon-129. En effet, la raie du xénon-131 est beaucoup plus large que celle du xénon-129 (la largeur à mi-hauteur du xénon-131 est en moyenne de 1500 Hz, alors que celle du xénon-129 est en moyenne de 250 Hz). De plus la durée du FID du xénon-131 est

CHAPITRE II : Quantification du GCE par la RMN du Xénon-131

plus courte que celle du xénon-129 (0,5 ms pour le xénon-131 et 5 ms pour le xénon-129). Le temps de relaxation des deux isotopes n'est pas le même (nous avons pris une durée D_0 de 1s pour le xénon-129 et de 300 ms pour le xénon-131 ^(o)). L'erreur sur le déplacement chimique du xénon-129 est estimée à $\pm 0,5$ ppm, alors que celle sur celui du xénon-131 est $\pm 3,5$ ppm. Notons que ces caractéristiques restent identiques pour tous les échantillons étudiés.



La figure II.25 donne la variation des déplacements chimiques δ_{131} et δ_{129} en fonction de la concentration de xénon $[Xe]$ pour les deux isotopes dans les échantillons ZY, ZY_{eau}^{7h} , ZY_{eau}^{28h} , $YLa^{30\%}$ et $YLa^{70\%}$. Ces déplacements chimiques augmentent avec $[Xe]$. On constate que pour une concentration de xénon $[Xe]$ donnée, δ_{131} est plus faible que δ_{129} .

^(o) Notons que nous avons testé plusieurs valeurs de D_0 pour le xénon-131 (0,5 ms, 1 s et 3 s) mais l'intensité et la forme du spectre ne change pas.

II.4. Quantification du GCE par comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129

Comme prévu théoriquement le couplage quadropolaire décale les raies du xénon-131 vers des déplacements chimiques plus petits que ceux du xénon-129. En effet le déplacement quadropolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ du spectre est, d'après la relation (I.68), négatif. Nous avons considéré que le paramètre d'asymétrie η était nul. On remarque de plus que l'écart entre $\delta_{131} - \delta_{129}$ reste constant quelle que soit la concentration $[Xe]$.

Pour l'échantillon ZY (Fig. II.25.a) cet écart est de $-4,85$ ppm en moyenne. Comme nous l'avons indiqué au paragraphe II.3 la différence entre $\delta_{131} - \delta_{129}$, provient du terme δ_E qui correspond au champ électrique. On peut donc considérer que,

$$\delta_E = -4,82 \text{ ppm} \quad . \quad (II.37)$$

On associe ce terme δ_E au déplacement quadropolaire du second ordre du centre de gravité du spectre. Donc de l'équation (III.18) déterminons la valeur de $C_{Q\eta}$,

$$C_{Q\eta} = \frac{e^2 q Q}{h} \sqrt{\frac{\eta^2}{3} + 1} = I(2I-1) \frac{\omega_0}{2\pi} \sqrt{\frac{-40\delta_E}{3[I(I+1)-3/4]}} \quad . \quad (II.38)$$

Notons que dans ce cas $C_{Q\eta} = C_Q$ puisque nous considérons que $\eta = 0$. Ainsi,

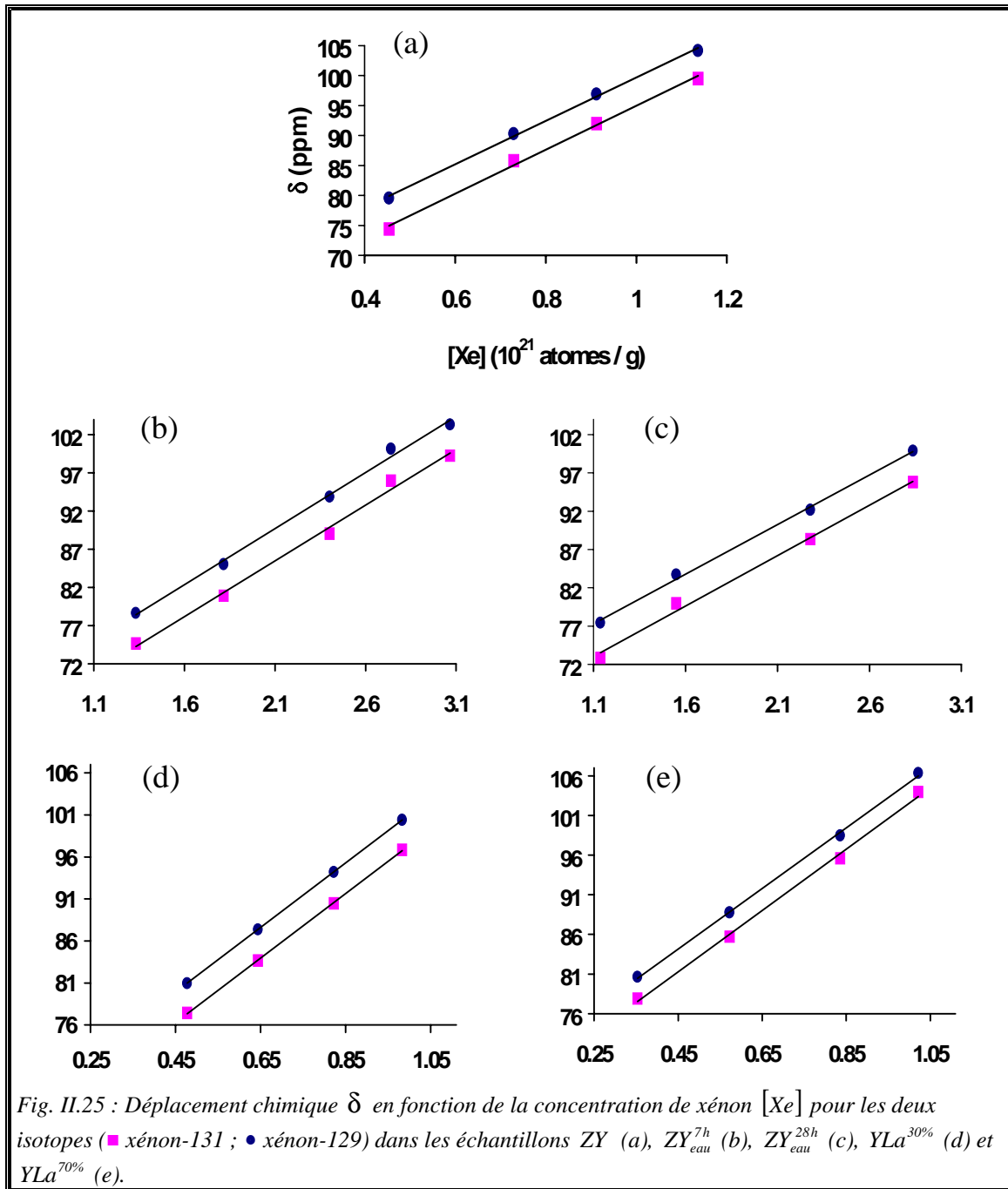
$$C_Q = 457 \text{ kHz} \quad . \quad (II.39)$$

Pour les deux échantillons désaluminés ZY_{eau}^{7h} (Fig.II.25.b) et ZY_{eau}^{28h} (Fig.II.25.c), la différence entre δ_{131} et δ_{129} est de $-4,2$ ppm et $-4,1$ ppm respectivement. Nous avons donc,

$$\delta_{E,eau}^{7h} = -4,2 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad \delta_{E,eau}^{28h} = -4,1 \text{ ppm} \quad . \quad (II.40)$$

Cette différence est un peu plus faible que dans le cas de ZY. De l'équation (II.38) déterminons la valeur de C_Q ,

$$C_{Q,eau}^{7h} = 426 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad C_{Q,eau}^{28h} = 421 \text{ kHz} \quad . \quad (II.41)$$



Pour les deux échantillons $YLa^{30\%}$ (Fig.II.25.d) et $YLa^{70\%}$ (Fig.II.25.e), la différence, $\delta_{131} - \delta_{129}$, est respectivement de,

$$\delta_E^{30\%} = -2,9 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad \delta_E^{70\%} = -2,8 \text{ ppm} \quad , \quad (\text{II.42})$$

Cette différence est un peu plus faible que dans le cas de ZY . De l'équation (II.38) nous déterminons la valeur de C_Q ,

$$C_Q^{30\%} = 354 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad C_Q^{70\%} = 348 \text{ kHz} \quad . \quad (\text{II.43})$$

II.4. Quantification du GCE par comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129

II.4.2. Discussion

Les faibles concentrations en xénon $[\text{Xe}]$ correspondent à un atome de xénon par supercage alors que les fortes valeurs correspondent à deux atomes de xénon par supercage. Il ne semble pas y avoir d'influence du champ électrique créé par les atomes de xénon puisque la valeur de δ_E reste constante.

La valeur de δ_E varie peu d'un échantillon à l'autre. De plus il n'y a pas de différence entre les échantillons $\text{ZY}_{\text{eau}}^{1\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$, ainsi qu'entre les échantillons $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$. La valeur de δ_E ne dépend ni de la durée de la désalumination ni du taux d'échange de lanthane. Quel que soit l'échantillon étudié, la différence δ_E entre les déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129 reste faible, comprise entre -3 et -5 ppm. Nous avons considéré l'interaction quadrupolaire au second ordre. Vu la faible valeur de δ_E , on pourrait donc penser que l'interaction quadrupolaire au second ordre est petite. Mais lorsque l'on détermine C_Q à partir de δ_E , sa valeur se situe entre 350 et 450 kHz. Ces valeurs ne sont donc pas si négligeables.

Notons que dans les zéolithes HY, le gradient de champ électrique provient des liaisons OH qui sont peu ioniques. On s'attend donc bien à trouver des valeurs de C_Q pas trop élevées. Dans le cas des échantillons désaluminés, la diminution de C_Q peut être attribuée à la présence des atomes d'aluminium extra-réseau qui se polymérisent et ainsi diminuent le gradient de champ électrique vu par les atomes de xénon. Dans le cas des échantillons échangés aux lanthane, la diminution de C_Q peut être attribuée à une augmentation de l'espace vide dans les supercages. En effet, ces atomes de lanthane quittent les supercages et migrent dans les cages sodalites [63]. Ainsi les atomes de xénon voient un gradient de champ électrique plus faible.

Comme la somme des incertitudes sur les déplacements chimiques des deux isotopes est ± 4 ppm. Cette dernière est quasiment égale aux valeurs de δ_E . Cette méthode semble ne pas être assez sensible pour ces échantillons, la valeur de δ_E est trop proche de l'erreur estimée et ne permet pas de différencier de façon satisfaisante les échantillons étudiés. Cependant, le principe de cette méthode demeure valable.

II.5. Quantification du gradient de champ électrique par nutation du xénon-131

Nous allons utiliser une seconde méthode basée sur la nutation pour déterminer le couplage quadrupolaire du xénon-131 du gaz xénon adsorbé dans une zéolithe. En enregistrant des spectres du xénon-131 pour différentes durées d'impulsion de la séquence ringing et à l'aide du programme informatique nous allons évaluer la valeur du gradient de champ électrique. La poudre est compressée à environ une tonne ; la pastille obtenue a la forme d'un cylindre de diamètre 0,8 cm et de hauteur 0,8 cm ; elle est mise au centre d'une ampoule scellée en verre de diamètre extérieur 1 cm et de longueur 3 cm (Fig. II.23). Cette ampoule est placée au centre de la bobine solénoïde dont le diamètre est de 1 cm et d'une longueur de 3 cm. La pression d'équilibre de gaz xénon adsorbé est d'environ 2000 Torr. La durée entre deux acquisitions D0 est de 300 ms. La durée d'impulsion de la séquence ringing varie de 2 à 22 μ s par pas de 2 μ s. Notons la présence sur les spectres (Fig. II.26-28) d'une raie correspondant au gaz xénon non adsorbé dans les pores. La durée du FID du gaz xénon non adsorbé est très long (> 8 ms) alors que celle du gaz xénon adsorbé est de 0,5 ms. Une partie du FID du gaz xénon non adsorbé est tronqué lors du traitement des données ; ce qui élargit la raie du gaz xénon non adsorbé et diminue son intensité.

Pour tous les échantillons la valeur du champ radiofréquence est estimée à partir du chlore-37 d'une solution de NaCl (1 M) contenue dans une petite boule centrée de 0,3 cm³. Nous avons choisi ce noyau car sa fréquence de résonance (32,6 MHz pour un champ magnétique statique de 9,4 Tesla) est très proche de celle du xénon-131 (§. II.1.1).

II.5.1. Résultats expérimentaux

La figure II.26.a rassemble les spectres du xénon-131 du xénon adsorbé dans ZY pour différentes durées d'impulsion de la séquence ringing. La valeur estimée du champ radiofréquence est 17,2 kHz. Nous avons intégré chacune des raies, puis à l'aide du programme informatique nous avons déterminé la valeur de la constante de couplage quadrupolaire et celle du champ radiofréquence (Fig. II.26.b),

II.5. Quantification du GCE par nutation du ^{131}Xe

$$C_Q = 36,22 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad \omega_{\text{rf}} / (2\pi) = 15,46 \text{ kHz}, \quad (\text{II.44})$$

le paramètre d'asymétrie η est nul. La différence entre la valeur simulée du champ radiofréquence et celle estimée est due à la taille des échantillons (le champ radiofréquence étant plus ou moins homogène). La courbe obtenue est caractéristique d'un faible couplage quadrupolaire (Fig. II.7.2.a).

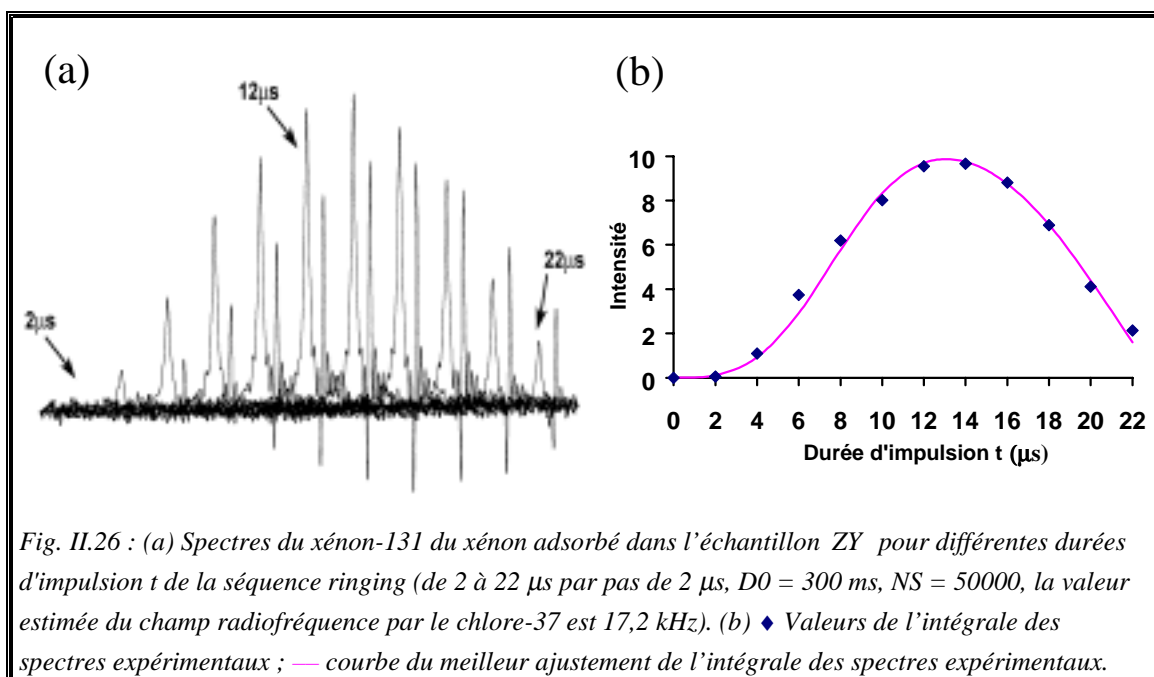


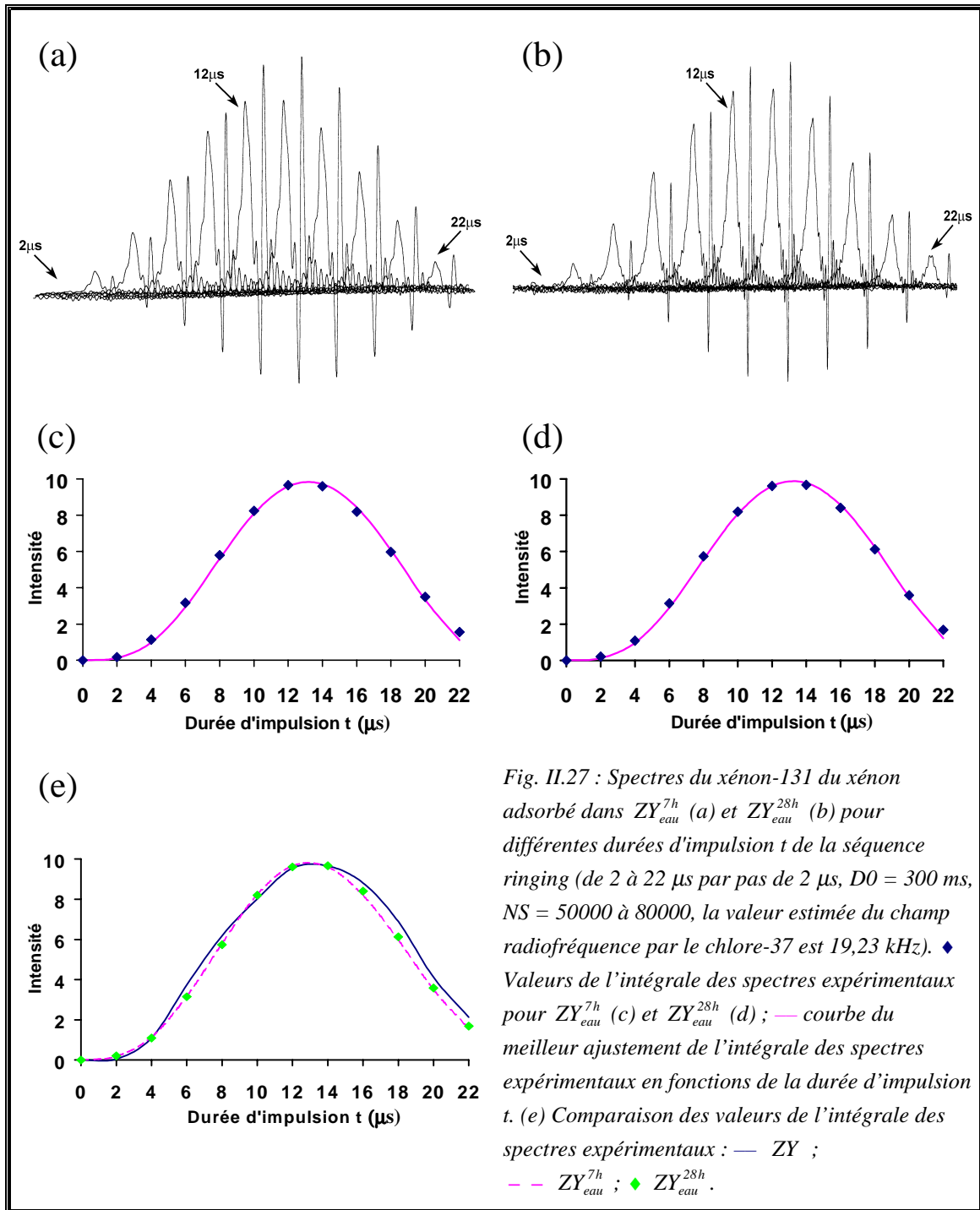
Fig. II.26 : (a) Spectres du xénon-131 du xénon adsorbé dans l'échantillon ZY pour différentes durées d'impulsion t de la séquence ringing (de 2 à 22 μs par pas de 2 μs , $D0 = 300 \text{ ms}$, $NS = 50000$, la valeur estimée du champ radiofréquence par le chlore-37 est 17,2 kHz). (b) \blacklozenge Valeurs de l'intégrale des spectres expérimentaux ; — courbe du meilleur ajustement de l'intégrale des spectres expérimentaux.

Nous avons utilisé la même méthode pour les échantillons désaluminés $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$ et $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ (Fig. II.27.a et Fig. II.27.b respectivement). La valeur estimée du champ radiofréquence est 19,23 kHz. Nous avons obtenu pour $\text{ZY}_{\text{eau}}^{7\text{h}}$ (Fig. II.27.c),

$$C_{Q,\text{eau}}^{7\text{h}} = 23,54 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad \omega_{\text{rf}} / (2\pi) = 17,74 \text{ kHz}, \quad (\text{II.45})$$

de même pour $\text{ZY}_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ (Fig. II.27.d),

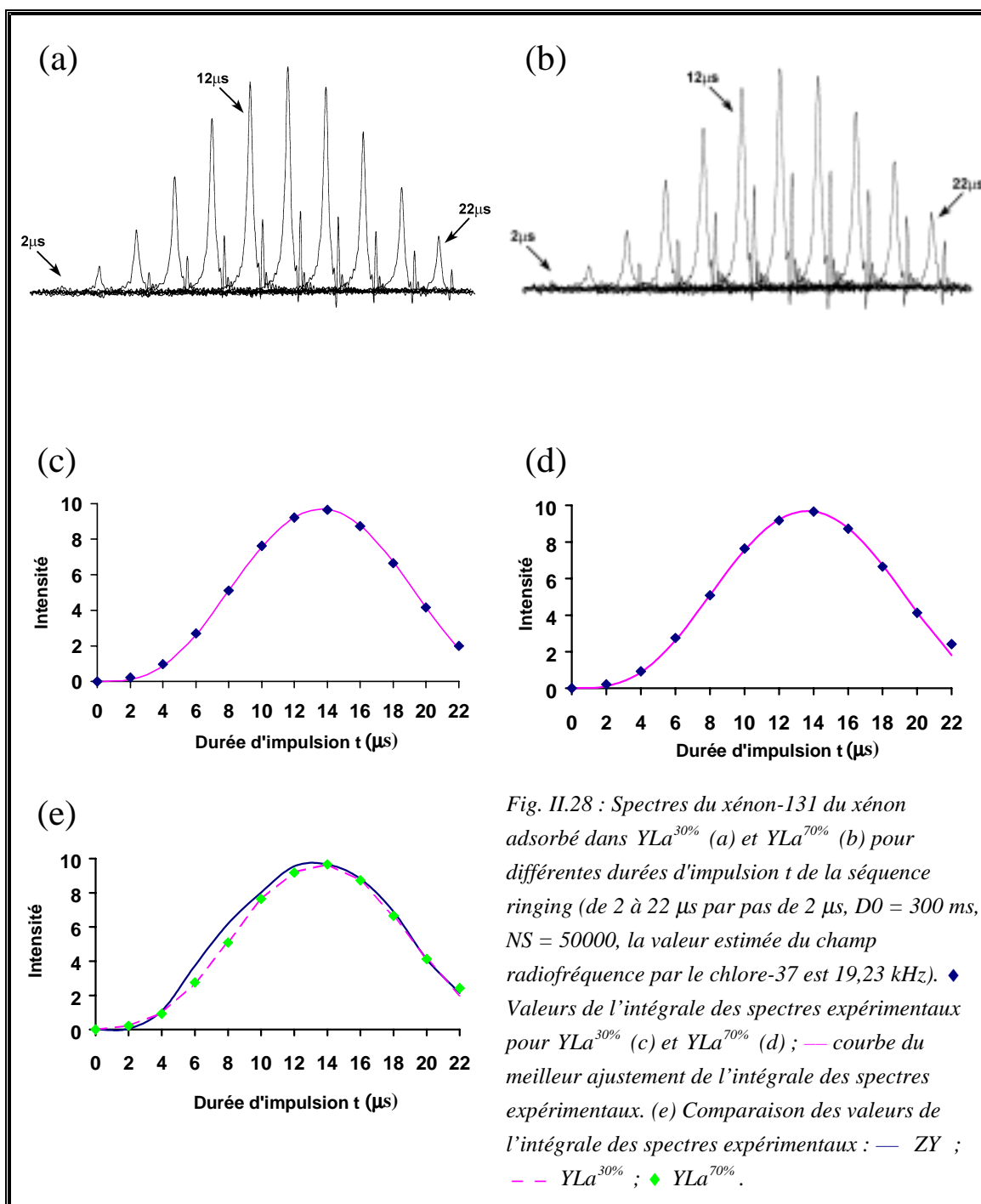
$$C_{Q,\text{eau}}^{28\text{h}} = 23,38 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad \omega_{\text{rf}} / (2\pi) = 17,64 \text{ kHz}. \quad (\text{II.46})$$



Dans les deux cas on trouve une valeur C_Q plus faible que celle de ZY (Fig. II.7.2.a).

Mais pour des durées d'impulsion supérieures à 12 μs les courbes correspondant à ZY_{eau}^{7h} et ZY_{eau}^{28h} sont plus basses que celle de ZY . De plus le maximum d'intensité pour ZY est proche de 14 μs alors que pour ZY_{eau}^{7h} et ZY_{eau}^{28h} le maximum se trouve vers 13 μs (Fig. II.27.e).

II.5. Quantification du GCE par nutation du ^{131}Xe



Nous avons utilisé la même méthode pour les échantillons désaluminés échangés au lanthane YLa^{30%} et YLa^{70%} (Fig. II.28.a et Fig. II.28.b respectivement). La valeur estimée du champ radiofréquence est 19,23 kHz. Nous avons obtenu pour YLa^{30%} (Fig. II.28.c),

$$C_Q^{30\%} = 20,48 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad \omega_{\text{rf}} / (2\pi) = 17,36 \text{ kHz} \quad , \quad (\text{II.47})$$

de même pour YLa^{70%} (Fig. II.28.d),

$$C_Q^{70\%} = 20,19 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad \omega_{\text{rf}} / (2\pi) = 17,39 \text{ kHz} \quad . \quad (\text{II.48})$$

Dans les deux cas la valeur de C_Q est plus faible que celle de ZY (Fig. II.26.b). Mais pour des durées d'impulsion comprises entre 4 et 14 μs les courbes correspondant à $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$ sont plus basses que celle de ZY. Le maximum d'intensité pour ZY, $\text{YLa}^{30\%}$ et $\text{YLa}^{70\%}$ est de 14 μs (Fig. II.28.e).

II.5.2. Discussion

Les valeurs de C_Q sont assez faibles (comprises entre 40 et 20 kHz) justifiant ainsi notre choix de ne faire intervenir que l'interaction quadrupolaire au premier ordre (§. II.2).

Cette méthode par nutation semble être applicable à l'étude du GCE dans les supercages d'une zéolithe Y par la RMN du xénon-131. L'erreur sur C_Q par le xénon-129 (§. II.2.4.e) est estimée à 2 kHz soit, en moyenne, 7,5% des valeurs de C_Q déterminées expérimentalement, ce qui nous permet de différencier la zéolithe d'origine ZY des autres échantillons traités (désaluminés ou échangés au lanthane).

Comme on l'a précisé pour la première méthode, on s'attend bien à trouver une faible valeur de C_Q , car dans les zéolithes HY le gradient de champ électrique provient des liaisons OH qui sont peu ioniques. Pour les échantillons désaluminés, on peut expliquer la diminution de C_Q par la présence d'atomes d'aluminium extra-réseau qui se polymérisent et ainsi diminuent le gradient de champ électrique vu par les atomes de xénon. Enfin pour les échantillons échangés au lanthane, la diminution de C_Q peut être attribuée à une augmentation de l'espace vide dans les supercages. En effet, ces atomes de lanthane quittent les supercages et migrent dans les cages sodalites [63]. Ainsi les atomes de xénon « voient » un gradient de champ électrique plus faible.

II.6. Conclusion et perspectives

Les deux méthodes choisies pour quantifier le gradient de champ électrique dans les supercages d'une zéolithe Y par la RMN du xénon-131 permettent bien d'obtenir des valeurs de C_Q . Leurs principes ne sont donc pas remis en cause. Mais les valeurs de C_Q déterminées par comparaison des déplacements chimiques $^{131}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$ sont environ dix fois supérieures à celles obtenues par nutation. Comme il n'existe pas de données dans la littérature nous permettant de savoir qu'elle est l'ordre de grandeur de C_Q dans les supercages des zéolithes Y, nous sommes dans l'incapacité de confirmer nos valeurs.

A partir des valeurs de C_Q obtenues par les deux méthodes pour ZY, nous pouvons calculer la valeur du gradient de champ électrique $|eq|$ (I.15-I.17). De l'équation (III.18) pour $\eta = 0$, on obtient,

$$|eq| = \frac{C_Q h}{|eQ|} \quad , \quad (\text{II.49})$$

où $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C est la charge élémentaire ; $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck ; $Q = -0,12 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ est le moment quadrupolaire du xénon-131. De la méthode par comparaison des déplacement chimiques $^{131}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$, nous avons,

$$|eq| = 15,75 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2 \quad \text{avec} \quad C_Q = 457 \text{ kHz} \quad , \quad (\text{II.50})$$

de la méthode par nutation du xénon-131, nous avons,

$$|eq| = 1,25 \cdot 10^{19} \text{ V/m}^2 \quad \text{avec} \quad C_Q = 36,22 \text{ kHz} \quad . \quad (\text{II.51})$$

Comme pour les valeurs de C_Q , il existe toujours ce facteur dix entre les deux valeurs.

Des résultats obtenus au paragraphe II.4, nous pouvons dire que la comparaison des déplacements chimiques du xénon-131 et du xénon-129 est plutôt une méthode applicable à des échantillons possédant un GCE assez fort. En effet avec $\delta_E = -5$ ppm, nous obtenons déjà $C_Q = 465$ kHz, alors que d'après les résultats obtenus au paragraphe II.5, la nutation est une méthode applicable à des échantillons possédant un GCE assez faible. En effet, cette méthode est assez sensible pour déterminer des C_Q de l'ordre de 30 kHz. Notons que pour $C_Q = 35$ kHz, nous aurions $\delta_E = -0,03$ ppm par la méthode de comparaison des déplacements chimiques du $^{131}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$. En considérant que

l'erreur estimée est de ± 4 ppm cette valeur de δ_E semble dérisoire. Cette méthode serait applicable à des échantillons dont les valeurs de δ_E sont bien supérieures à l'erreur estimée sur les déplacements chimiques.

Ne pouvant pas confirmer les valeurs obtenues, il est possible d'envisager quelques solutions pour affiner nos deux méthodes.

Dans le cas de la nutation, nous n'avons pas tenu compte de l'interaction dipolaire. Il est possible que cette interaction intervienne en contribuant à la forme de la raie centrale. Le programme de simulation n'utilisant que l'interaction quadrupolaire au premier ordre, la valeur simulée de l'intégrale de l'intensité de la raie centrale ne correspondra pas à la valeur expérimentale. De plus nous avons considéré que le spectre du xénon-131 obtenu correspond uniquement à la raie centrale sans les raies satellites. Dans l'avenir il serait intéressant de vérifier que l'interaction dipolaire et les raies satellites ne contribuent pas à la forme de la raie du xénon-131.

L'un des problèmes de l'étude RMN du xénon-131 adsorbé dans les supercages des zéolithes Y est le manque de sensibilité. Elle est due d'une part au couplage quadrupolaire qui élargit les raies et provoque une erreur conséquente sur la mesure du déplacement chimique. D'autre part, elle est due à sa faible fréquence de résonance qui nous oblige à utiliser la séquence ringing (perte du signal). Afin d'augmenter cette sensibilité, l'utilisation de champ magnétique plus intense permettrait d'affiner la raie du xénon-131 et de réduire l'erreur estimée. Il est possible d'envisager pour les deux méthodes d'utiliser le gaz xénon enrichi en xénon-131 ou encore d'utiliser la méthode de xénon hyperpolarisé.

L'étude d'échantillons avec des GCE beaucoup plus conséquents permettrait de tester de nouveau ces deux méthodes et de voir si les mesures de GCE par ces deux méthodes ne convergent pas. On pourrait, de plus, remplacer le lanthane par des cations divalents et ainsi observer la variation du GCE.

Nous avons utilisé pour la séquence ringing la même durée pour toutes les impulsions. L'étude de cette séquence avec des durées différentes pour chaque impulsion (deux durées identiques et une différente, ou les trois différentes) pourrait nous donner de nouvelles courbes d'intensité de la raie centrale. Si les formes de ces courbes ont des variations beaucoup plus marquées, on peut espérer qu'elles nous permettent d'augmenter encore la sensibilité de simulation et ainsi de différencier des échantillons ayant des GCE proches.

II.6. Conclusion et perspectives

Enfin, une étude théorique sur la prédiction du GCE nous permettrait de déterminer la méthode la plus appropriée à chaque échantillon.

Références du chapitre II :

- (1) DEJAEGERE A., LUHMER M., STIEN M.-L. and REISSE J., "*Study of NMR Relaxation of Xenon-131 in Quadrupolar Solvents*", J. Magn. Reson., **91**, 362-374 (1991).
- (2) DIEHL P. and JOKISAARI J., "*¹³¹Xe NMR in Probing Electric Field Gradients in Thermotropic Nematogens*", Chem. Phys. Letters, **165**, 389-391 (1990).
- (3) INGMAN P., JOKISAARI J. and DIEHL P., "*⁸³Kr and ¹³¹Xe NMR of the Noble Gases Dissolved in Nematic Liquid Crystals. Determination of Quadrupole Coupling and Electric Field Gradients*", J. Magn. Reson., **92**, 163-169 (1991).
- (4) LUHMER M., BELLE D. V., REISSE J., ODELIUS M., KOWALEWSKI J. and LAAKSONEN A., "*Magnetic Relaxation of Xenon-131 Dissolved in Benzene. A Study by Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations*", J. Chem. Phys., **98**, 1566-1578 (1993).
- (5) ODELIUS M., HOLZ M. and LAAKSONEN A., "*Quadrupolar Relaxation of ²¹Ne, ⁸³Kr, and ¹³¹Xe Dissolved in Acetonitrile. A Molecular Dynamics Study*", J. Phys. Chem. A, **101**, 9537-9544 (1997).
- (6) PAVLOVSKAYA G., BLUE A. K., GIBBS S. J., HAAKE M., CROSF., MALIER L. and MEERSMANN T., "*Xenon-131 Surface Sensitive Imaging of Aerogels in Liquid Xenon Near the Critical Point*", J. Magn. Reson., **137**, 258-264 (1999).
- (7) BUTSCHER R., WÄCKERLE G. and MEHRING M., "*Nuclear Quadrupole Interaction of Highly Polarized Gas Phase ¹³¹Xe with a Glass Surface*", J. Chem. Phys., **100**, 6923-6933 (1994).
- (8) BUTSCHER R., WÄCKERLE G. and MEHRING M., "*Erratum: Nuclear Quadrupole Interaction of Highly Polarized Gas Phase ¹³¹Xe with a Glass Surface*", J. Chem. Phys., **102**, 8681 (1995).
- (9) DESCHAMPS M., BURGHARDT I., DEROUET C. and BODENHAUSEN G., "*Nuclear Magnetic Resonance Study of Xenon-131 Interacting with Surfaces: Effective Liouvillian and Spectral Analysis*", J. Chem. Phys., **113**, 1630-1640 (2000).

- (10) MEERSMANN T. and HAAKE M., "*Magnetic Field Dependent Xenon-131 Quadrupolar Splitting in Gas and Liquid Phase NMR*", Phys. Rev. Letters, **81**, 1211-1214 (1998).
- (11) MEERSMANN T., SMITH S. A. and BODENHAUSEN G., "*Multiple-Quantum Filtered Xenon-131 NMR as a Surface Probe*", Phys. Rev. Letters, **80**, 1398-1401 (1998).
- (12) CHO G., MORAN L. B. and YESINOWSKI J. P., "*¹²⁹Xe and ¹³¹Xe NMR of Xenon on Silica Surfaces at 77K*", Appl. Magn. Reson., **8**, 549-572 (1995).
- (13) MOUDRAKOVSKI I. L., RATCLIFFE C. I. and RIPMEESTER J. A., "*¹³¹Xe, a New NMR Probe of Void Space in Solids*", J. Am. Chem. Soc., **123**, 2066-2067 (2001).
- (14) RAFTERY D., LONG H. W., SHYKIND D., GRANDINETTI P. J. and PINES A., "*Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance of Optically Pumped Xenon in a Low Magnetic Field*", Phys. Rev. A, **50**, 567-574 (1994).
- (15) ZHANG S., WU X. and MEHRING M., "*Elimination of Ringing Effects in Multi-Pulse Sequence*", Chem. Phys. Letters, **173**, 481-484 (1990).
- (16) CHAN J. C. C., "*Spin Echoes in Half-Integer Quadrupole Systems*", Concepts Magn. Reson., **11**, 363-377 (1999).
- (17) HEPP M. A., MAN P. P. and FRAISSARD J., "*Excitation Conditions for Quantitative Determination of Quadrupolar Spins with a Spin-Echo Sequence: Cancellation of Spurious Signals*", in Application of NMR Spectroscopy to Cement Science, P. Colombes and A. R. Grimmer, Gordon and Breach, Yverdon (Switzerland) (1994) 455-466.
- (18) KUNWAR A. C., TURNER G. L. and OLDFIELD E., "*Solid-State Spin-Echo Fourier Transform NMR of ³⁹K and ⁶⁷Zn Salts at High Field*", J. Magn. Reson., **69**, 124-127 (1986).
- (19) MAN P. P., "*Study of a Spin-3/2 System by a Quadrupolar-echo Sequence: Suppression of Spurious Signals*", Solid State NMR, **1**, 149-158 (1992).
- (20) SMITH M. E. and ECK E. R. H. V., "*Recent Advances in Experimental Solid State NMR Methodology for Half-Integer Spin Quadrupolar Nuclei*", Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **34**, 159-201 (1999).

- (21) SPEIGHT P. A., JEFFREY K. R. and COURTNEY J. A., "A Probe Modification for Pulsed Nuclear Magnetic Resonance to Eliminate Spurious Ringing", *J. Phys. E*, **7**, 801-802 (1974).
- (22) MILLOT Y. and MAN P. P., "Determination of Quadrupole Coupling Parameters with Composite-Pulse Sequence for Spurious Signal Suppression", *J. Magn. Reson.*, A paraître (2001).
- (23) WOKAUN A. and ERNST R. R., "Selective Detection of Multiple Quantum Transitions in NMR by Two-Dimensional Spectroscopy", *Chem. Phys. Letters*, **52**, 407-412 (1977).
- (24) PRESS W. H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING W. T. and FLANNERY B. P., *Numerical Recipes in C "The Art of Scientific Computing"*, 2nd edn., University Press, Cambridge (1992).
- (25) MAN P. P., "Determination of the Quadrupolar Coupling Constant in Powdered Samples with a Two In-Phase rf Pulse Sequence in Solid-State NMR", *Chem. Phys. Letters*, **168**, 227-232 (1990).
- (26) MAN P. P., "Study of a Spin-3/2 System by a Spin-Echo Sequence", *Mol. Phys.*, **72**, 321-331 (1991).
- (27) POUND R. V., "Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals", *Phys. Rev.*, **79**, 685-702 (1950).
- (28) MAN P. P., "Measurement of Quadrupolar Spin Population by Solid-State NMR", *J. Magn. Reson.*, **77**, 148-154 (1988).
- (29) MAN P. P., "Importance of the Magnetic Dipolar Coupling on the Quadrupolar Spin-Echo Amplitude", *J. Magn. Reson.*, **100**, 157-165 (1992).
- (30) JAMESON A. K., JAMESON C. J. and GUTOWSKY H. S., "Density Dependence of ^{129}Xe Chemical Shifts in Mixtures of Xenon and Other Gases", *J. Chem. Phys.*, **53**, 2310-2321 (1970).
- (31) JAMESON C. J., JAMESON A. K. and COHEN S. M., "Temperature and Density of ^{129}Xe Chemical Shift in Xenon Gas", *J. Chem. Phys.*, **59**, 4540-4546 (1973).
- (32) ITO T. and FRAISSARD J., " ^{129}Xe NMR Study of Xenon Adsorbed on Y Zeolites", *J. Chem. Phys.*, **76**, 5225-5229 (1982).
- (33) TYCKO R. and REIMER J. A., "Optical Pumping in Solid State Nuclear Magnetic Resonance", *J. Phys. Chem.*, **100**, 13240-13250 (1996).

-
- (34) DRIEHUYS B., GATES G. D., MIRON E., SAUER K., WALTER D. K. and HAPPER W., "High-Volume Production of Laser-Polarized ^{129}Xe ", Appl. Phys. Letters, **69**, 1668-1670 (1996).
- (35) ROOM T., APPELT S., SEYDOUX R., HAHN E. L. and PINES A., "Enhancement of Surface NMR by Laser-Polarized Noble Gases", Phys. Rev. B, **55**, 604-610 (1997).
- (36) HAAKE M., GOODSON B. M., LAWS D. D., BRUMMER E., CYRIER M. C., HAVLIN R. H. and PINES A., "NMR of Supercritical Laser-Polarized Xenon", Chem. Phys. Letters, **292**, 686-690 (1998).
- (37) HAAKE M., PINES A., REIMER J. A. and SEYDOUX R., "Surface-Enhanced NMR NMR Using Continuous-Flow Laser-Polarized Xenon", J. Am. Chem. Soc., **119**, 11711-11712 (1997).
- (38) SEYDOUX R., PINES A., HAAKE M. and REIMER J. A., "NMR with a Continuously Circulating Flow of Laser-Polarized ^{129}Xe ", J. Phys. Chem. B, **103**, 4629-4637 (1999).
- (39) LONG H. W., GAEDE H. C., SHORE J., REVEN L., BOWERS C. R., KRITZENBERGER J., PIETRASS T., PINES A., TANG P. and REIMER J. A., "High-Field Cross Polarization NMR from Laser-Polarized Xenon to a Polymer Surface", J. Am. Chem. Soc., **115**, 8491-8492 (1993).
- (40) RAFTERY D., MACNAMARA E., FISHER G., RICE C. V. and SMITH J., "Optical Pumping and Magic Angle Spinning: Sensivity and Resolution Enhancement for Surface NMR Obtained with Laser-Polarized Xenon", J. Am. Chem. Soc., **119**, 8746-8747 (1997).
- (41) MACNAMARA E., FISHER G., SMITH J., RICE C. V., HWANG S.-J. and RAFTERY D., "Cross Polarization and Cross Relaxation from Laser-Polarized Xenon to Surface Species", J. Phys. Chem. B, **103**, 1158-1160 (1999).
- (42) BRUMMER E., SEYDOUX R., HAAKE M., PINES A. and REIMER J. A., "Surface NMR Using Laser-Polarized ^{129}Xe under Magic Angle Spinning Conditions", J. Magn. Reson., **130**, 145-148 (1998).
- (43) PIETRASS T., SEYDOUX R. and PINES A., "Surface Selective $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP NMR by NOE Enhancement from Laser Polarized Xenon", J. Magn. Reson., **133**, 299-303 (1998).

- (44) SONG Y.-Q., TAYLOR R. E. and PINES A., *"Imaging of Laser-Polarized Solid Xenon"*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **10**, 247-250 (1998).
- (45) SONG Y.-Q., GOODSON B. M., SHERIDAN B., SWIET T. M. D. and PINES A., *"Effects of Diffusion on Magnetic Resonance Imaging of Laser-Polarized Xenon Gas"*, J. Chem. Phys., **108**, 6233-6239 (1998).
- (46) DEMARQUAY J. and FRAISSARD J., *"¹²⁹Xe NMR of Xenon Adsorbed on Zeolites. Relationship Between the Chemical Shift and the Void Space"*, Chem. Phys. Letters, **136**, 314-318 (1987).
- (47) BARRIE P. J. and KLINOWSKI J., *"¹²⁹Xe as a Probe for the Study of Microporous Solids: a Critical Review"*, Prog. NMR Spectrosc., **24**, 91-108 (1992).
- (48) SPRINGUEL-HUET M. A., BONARDET J.-L. and FRAISSARD J., *"¹²⁹Xe-NMR of Physisorbed Xenon Used as a Probe for the Study of Microporous Solids"*, Appl. Magn. Reson., **8**, 427-456 (1995).
- (49) RATCLIFFE C. I., *Xenon NMR*, in Annual Reports on NMR Spectroscopy, G. A. Webb, Vol. 36, Academic Press, San Diego (1998) 124-221.
- (50) BONARDET J.-L., FRAISSARD J., GEDEON A. and SPRINGUEL-HUET M.-A., *"Nuclear Magnetic Resonance of Physisorbed ¹²⁹Xe Used as a Probe to Investigate Porous Solids"*, Catal. Rev.-Sci. Eng., **41**, 115-225 (1999).
- (51) BONARDET J.-L., DOMENICONI T., NGOKOLIKEKELE P., SPRINGUEL-HUET M.-A. and FRAISSARD J., *"Hydrocarbon Diffusion Measurements and Coke Distribution in Zeolite Pellets: A Study ¹H NMR Imaging and ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy"*, Langmuir, **15**, 5836-5840 (1999).
- (52) MALGALHAES F. D., LAURENCE R. L., CONNER W. C., SPRINGUEL-HUET M.-A., NOSOV A. and FRAISSARD J., *"Study of Molecular Transport in Beds of Zeolite Crystallites: Semi-Quantitative Modeling of ¹²⁹Xe-NMR Experiments"*, J. Phys. Chem. B, **101**, 2277-2284 (1997).
- (53) GOTTARDI G. and GALLIN E., *Natural Zeolites "Minerals and Rocks"*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- (54) SCHERZER J., *"Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts "Scientific and Technical Aspects""*, Catal. Rev.-Sci. Eng., **31**, 230-277 (1989).

- (55) RIBEIRO F. R., *Préparation et Propriétés Catalytiques de Platine Zeolithe HY et de Platine H Modernite*, U.E.R. des Sciences Fondamentales et Appliquées (Poitiers), Doctorat de l'Université de Poitiers, Poitiers (1980).
- (56) BOKHOVEN J. A. V., ROEST A. L., KOMINGSBERGER D. C., MILLER J. T., NACHTEGAAL G. H. and KENTGENS P. M., "Changes in Structural and Electronic Properties of Zeolite Framework Induced by Extraframework Al in H-USY and La(x)NaY: A ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR and ^{27}Al MQ MAS NMR Study", J. Phys. Chem. B, **104**, 6743-6754 (2000).
- (57) COSTER D., BLUMENFELD A. L. and FRIPIAT J. J., "Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study", J. Phys. Chem., **98**, 6201-6211 (1994).
- (58) FYFE C. A., BRETHERTON J. L. and LAM L. Y., "Detection of the "Invisible Aluminium" and Characterisation of the Multiple Aluminium Environments in Zeolite USY by High-Field Solid-State NMR", Chem. Commun., 1575-1576 (2000).
- (59) WOUTERS B. H., CHEN T. and GROBET P. J., "Steaming of Zeolite Y: Formation of Transient Al Species", J. Phys. Chem. B, **105**, 1135-1139 (2001).
- (60) HERREROS B., MAN P. P., MANOLI J.-M. and FRAISSARD J., "Solid-State ^{139}La NMR Investigation of Lanthanum-Exchanged Y Zeolites", Chem. Commun., 464-465 (1992).
- (61) GAARE K. and AKPORIAYE D., "Effects of La Exchange on NaY and NaX Zeolites As Characterized by ^{29}Si NMR", J. Phys. Chem. B, **101**, 48-54 (1997).
- (62) MILLOT Y., MAN P. P., SPRINGUEL-HUET M.-A. and FRAISSARD J., "Quantification of Electric-Field Gradient in the Supercage of Y Zeolites by Comparing the Chemical Shifts of ^{131}Xe ($I = 3/2$) and ^{129}Xe ($I = 1/2$)", 13th International Zeolite Conference, **July 8-13**, Montpellier, France (2001).
- (63) KIM J. G., KOMPANY T., RYOO R., ITO T. and FRAISSARD J., " ^{129}Xe n.m.r. Study of Y^{3+-} , La^{3+-} , and Ce^{3+-} -Exchanged X Zeolites", Zeolites, **14**, 427-432 (1994).

CHAPITRE III :

**Séquence Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning
(MQ-MAS) pour les spins quadrupolaires**

$I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Nous avons vu au paragraphe I.4.3.b du chapitre I que la méthode de rotation à l'angle magique (MAS) ne permet pas d'éliminer la totalité des effets anisotropes induits par l'interaction quadrupolaire du second ordre (I.87 et I.91). Le terme de rang 4 n'est que partiellement réduit par le facteur $P_4(\cos\theta_{\text{VAS}})$. L'obtention d'un spectre haute résolution nécessite l'élimination des deux termes $P_2(\cos\theta_{\text{VAS}})$ et $P_4(\cos\theta_{\text{VAS}})$. Deux méthodes (DAS et DOR) permettent de résoudre ce problème (§. I.5.2.c) mais elles nécessitent des sondes spécifiques.

En 1995, **Frydman et collaborateurs** [1] ont introduit une méthode basée sur les transitions multi-quanta (MQ) des spins et sur la rotation à l'angle magique de l'échantillon, le MQ-MAS. Ils se sont inspirés de la méthode DAS en remplaçant la réorientation de l'axe de rotation par un transfert de cohérences entre les différentes transitions du spin quadrupolaire pendant la rotation à l'angle magique. Cette technique utilise une sonde MAS ordinaire. De plus elle ne se limite plus à l'exploration de la seule transition centrale comme dans le cas de la méthode DOR mais utilise aussi les transitions MQ.

La méthodologie MQ-MAS génère un spectre haute-résolution isotrope le long de la dimension F1 d'un spectre à deux dimensions (2D) donnant le nombre de sites cristallographiques du composé, lorsqu'une expérience MAS à une dimension ne donne que l'enveloppe des différentes raies d'absorption. On obtient dans la dimension F2 un spectre de poudre (chapitre I).

Ainsi un spectre MQ-MAS à deux dimensions représente la corrélation d'une cohérence MQ spécifique le long de la dimension F1 et d'une cohérence à un quantum le long de la dimension F2. Cette technique nous donne dans les deux dimensions les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie (δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs}). Ces deux paramètres nous permettent d'obtenir le déplacement chimique isotrope d'une raie

d'absorption δ_{CS}^{iso} (qui est relié aux angles et aux longueurs de liaison d'un atome avec ses voisins), ainsi que le paramètre $C_{Q\eta}$ (qui relie la constante de couplage quadrupolaire avec le paramètre d'asymétrie η).

En fait, le MQ-MAS applique une séquence d'écho de spin à deux impulsions (Fig. III.1). La première impulsion génère, par un cycle de phase particulier, les cohérences multi-quantas, alors que la seconde impulsion convertit ces cohérences MQ en une cohérence à un quantum (seule détectable en RMN). Ce changement de cohérence est associé à deux chemins de transfert de cohérence : l'écho et l'anti-écho (Fig. III.1).

Le MQ-MAS étant une expérience à deux dimensions, nous introduirons dans le paragraphe III.1 le principe de la spectroscopie RMN à deux dimensions.

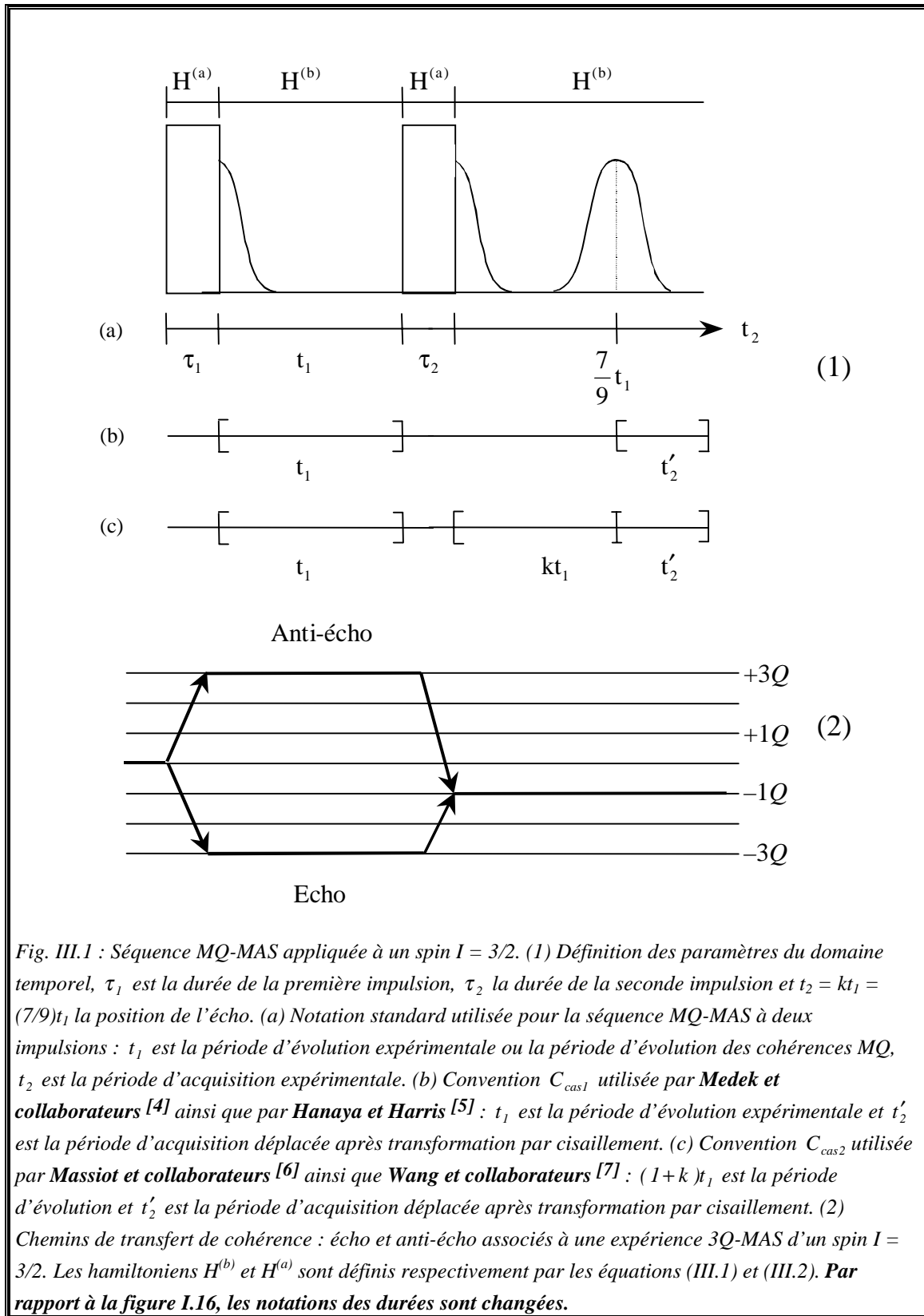
La création d'une cohérence MQ est obtenue par un cycle de phase, nous déterminerons donc dans le paragraphe III.2.1 la matrice densité correspondant à une impulsion de phase ϕ_1 . Puis nous appliquerons un cycle de phase à cette matrice densité pour sélectionner des cohérences à $\pm 3Q$ (§. III.2.2).

Nous intéresserons ensuite à la méthodologie associée à la séquence MQ-MAS. Nous détaillerons les cycles de phase permettant de sélectionner les cohérences MQ spécifiques, ainsi que les programmes d'impulsion associés (§. III.3.1 et III.3.2). La méthode d'acquisition utilisée qui permet une détection en quadrature dans la dimension F1 est la méthode hypercomplexe. Ces programmes varient avec les spins et avec le traitement des données expérimentales (rappelons qu'en effet les transitions MQ sont associées aux spins §. I.6). Nous avons établi deux règles qui permettent de relier ces divers programmes d'impulsions. Le paragraphe III.3.3 sera consacré à l'obtention des spectres MQ-MAS à deux dimensions. En particulier, le spectre dans la dimension F1 dépend des fréquences ω_1 et ω_2 , ce qui provoque l'inclinaison du spectre. Il est possible de transformer ce spectre par cisaillement afin d'éliminer cette inclinaison. Il existe dans la littérature plusieurs conventions pour la graduation de l'axe de la dimension F1. Nous proposons une nouvelle convention qui ne génère que quatre fréquences porteuses apparentes négatives en F1 parmi les dix associées aux diverses MQ. Par contre, la convention proposée par **Amoureux et Fernandez** [2,3] génère six fréquences porteuses apparentes négatives. En fait nos conventions sont complémentaires, c'est-à-dire, si la fréquence porteuse apparente en F1 est négative dans

une convention, elle est positive dans l'autre. Après avoir indiqué ces différentes conventions nous donnerons les paramètres qu'il est possible d'obtenir avec un spectre MQ-MAS, notamment δ_{CS}^{iso} , $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ et $C_{Q\eta}$ (§. III.3.4). Nous avons reporté en annexe l'aspect pratique du traitement des données pour obtenir un spectre MQ-MAS ainsi que la graduation de l'axe de la dimension F1 pour toutes les conventions revues.

Nous passerons enfin à l'application expérimentale de la séquence MQ-MAS. Dans un premier temps nous traiterons du problème des repliements des raies à travers deux exemples : NH_4Y et $Na_4P_2O_7$ (§. III.4). Dans un second temps, nous appliquerons la séquence MQ-MAS aux différents spins demi-entiers ($I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$; §. III.5) pour vérifier la validité des relations obtenues dans les paragraphes III.3.3 et III.3.4). Enfin nous analyserons, avec la RMN de l'aluminium-27, les effets de la désalumination des zéolites Y avec ou sans vapeur d'eau (§. III.6). Nous confirmons la coordinence tétraédrique de l'aluminium dont la raie dans la dimension F2 est localisée vers 30 ppm.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

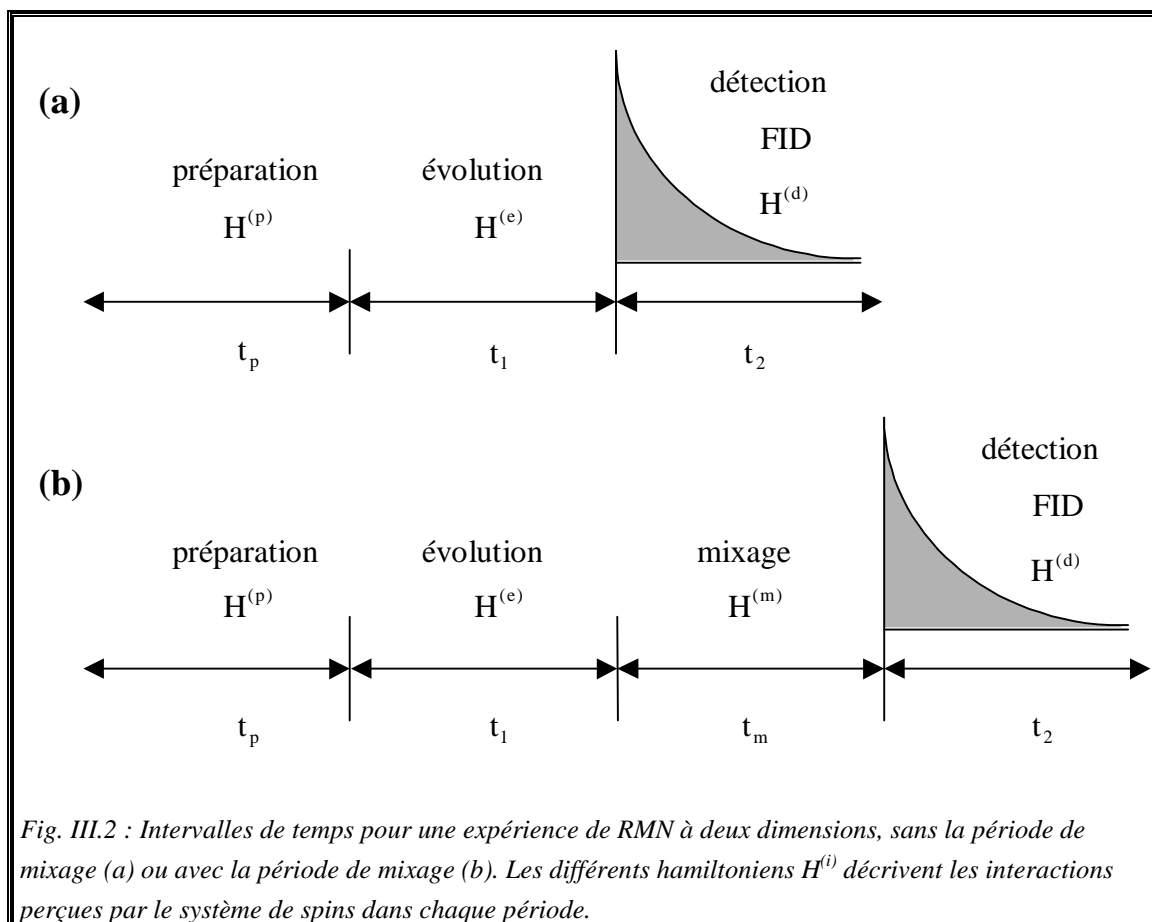


III.1. Principe de la spectroscopie RMN à deux dimensions

Une expérience de RMN à deux dimensions (**Günther p272-274** [8], **Ernst et collaborateurs p283-286** [9]) est constituée d'une succession de trois intervalles de temps : préparation, évolution et détection (Fig. III.2.a). Pour certaines expériences, on ajoute une autre période avant la détection : la période de mixage (Fig. III.2.b).

La **période de préparation** t_p prépare le système de spins pour l'expérience, par exemple, en appliquant une séquence de découplage ou en créant une aimantation transversale à l'aide d'une impulsion de 90° . En général, elle est destinée à permettre le retour des spins à leur état d'équilibre entre deux exécutions successives de la séquence.

Pendant la période **d'évolution** t_1 , le système de spins évolue librement sous l'influence de l'hamiltonien $H^{(e)}$, qui peut être modifié par découplage, par rotation de l'échantillon ou par une séquence d'impulsions périodique. L'évolution durant t_1 détermine les fréquences observables dans la dimension F1.



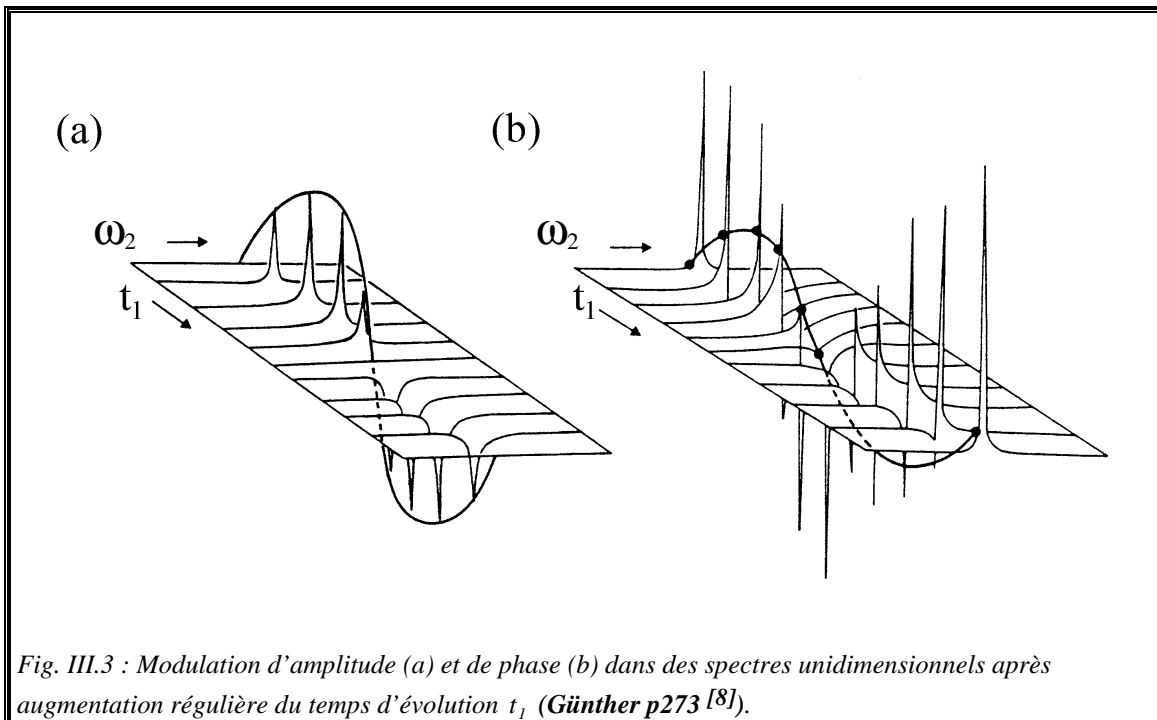
CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

La **période de mixage** t_m se compose d'une séquence d'impulsions qui réalise des transferts de cohérence de manière à pouvoir corrélérer des fréquences différentes.

La période **de détection** t_2 correspond à l'acquisition du signal.

La séquence que nous venons de décrire ne constitue pas encore à elle seule une expérience de RMN à deux dimensions. Il faut faire varier de façon systématique dans une série d'expériences individuelles le temps d'évolution t_1 par l'addition d'incrément Δt_1 . On obtient une série de signaux RMN sous forme d'une collection de FID $s(t_1, t_2)$. Ces FID, représentées sous forme matricielle $s(t_1, t_2)$, ne seront différentes les unes des autres que par la durée de la période t_1 .

La matrice $s(t_1, t_2)$ est donc une fonction de deux variables t_1 et t_2 . La première transformée de Fourier par rapport à t_2 donne $s(t_1, \omega_2)$. Cette fonction correspond à une série de spectres unidimensionnels, modulés en amplitude ou en phase (c'est-à-dire une variation périodique de l'amplitude ou de la phase de leur signal, Fig. III.3). Une deuxième transformée de Fourier par rapport à t_1 donne un spectre de RMN à deux dimensions fréquentielles ω_1, ω_2 et fournit une matrice $s(\omega_1, \omega_2)$.



III.2. Création des cohérences multi-quanta

III.2.1. Matrice densité d'un système de spins $I = 3/2$ excités par une impulsion de phase φ_1

Pour décrire l'évolution d'un système de spins pendant une expérience de RMN, on utilise l'opérateur densité (§. I.6.1). Pour cela utilisons la séquence à deux impulsions représentée sur la figure III.1 (**Man** [10]).

L'hamiltonien $H^{(b)}$ du système de spins correspondant au temps t_1 et t_2 est exprimé dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) par,

$$H^{(b)} = H_{\text{CS}} + H_{\text{Q}}^{(2)\text{MASHV}} \quad , \quad (\text{III.1})$$

où $H_{\text{CS}} = -\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} \omega_{\text{pt}} I_z$, ω_{pt} est la **fréquence porteuse** et $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ est le déplacement chimique isotrope. Rappelons que l'interaction quadrupolaire du premier ordre est annulée par la rotation MAS à haute vitesse de l'échantillon (§. I.4.3.b).

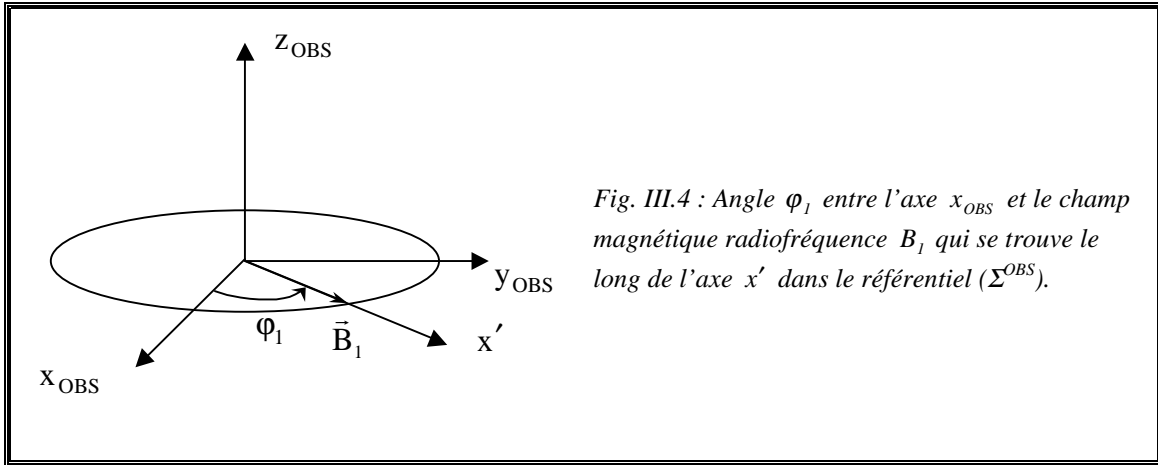
L'hamiltonien $H^{(a)}$ pendant les impulsions (τ_1 et τ_2) est,

$$H^{(a)} = H_{\text{R}}^{(1)} + H_{\text{Q}}^{(1)\text{statique}} \quad . \quad (\text{III.2})$$

En effet les deux durées d'impulsions τ_1 et τ_2 étant courtes par rapport à l'inverse de la vitesse de rotation du cristal, on peut considérer que durant τ_1 et τ_2 les spins semblent statiques. En d'autres termes, pendant τ_1 et τ_2 l'interaction est indépendante du temps. On néglige de plus H_{CS} et $H_{\text{Q}}^{(2)\text{statique}}$ devant $H_{\text{R}}^{(1)}$.

Dans la séquence MQ-MAS, le cycle de phase de la première impulsion permet de sélectionner les cohérences que l'on veut détecter (§. III.2.2). Ces cohérences étant développée par la première impulsion de la séquence à deux impulsions, nous allons donc déterminer la matrice densité décrivant le système de spins à la fin de la première impulsion de phase φ_1 .

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires



Nous avons déterminé dans le chapitre I (§. I.6.1) cette matrice densité dans le cas d'une impulsion +X. Traitons le cas où^(p) le champ magnétique radiofréquence B_1 se trouve le long de l'axe x' dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) (Fig. III.4).

En procédant de la même façon qu'au paragraphe I.6.1 pour une impulsion de phase φ_1 , nous obtenons au temps t_1 l'opérateur densité suivant (Man [10]),

$$\rho(\tau_1, t_1, \varphi_1) = e^{\{-iH^{(b)}t_1\}} e^{\{-i\varphi_1 I_z\}} e^{\{-i(H^{(b)}+H_R^{(1)})\tau_1\}} \underbrace{e^{\{i\varphi_1 I_z\}} \rho(0) e^{\{-i\varphi_1 I_z\}}}_{(a)} \underbrace{e^{\{i(H^{(b)}+H_R^{(1)})\tau_1\}}}_{(b)} \underbrace{e^{\{i\varphi_1 I_z\}}}_{(c)} e^{\{iH^{(b)}t_1\}} \quad . \quad (III.3)$$

A l'équilibre thermodynamique $\rho(0) \approx I_z$ et le champ \vec{B}_1 se trouve le long de l'axe x' .

La partie (a) correspond à une rotation active négative du champ \vec{B}_1 d'un angle $-\varphi_1$ autour de z_{OBS} qui place \vec{B}_1 sur l'axe x_{OBS} . La partie (b) correspond à l'application de l'impulsion +X de durée τ_1 . La partie (c) correspond à une rotation active positive du champ \vec{B}_1 d'un angle φ_1 autour de z_{OBS} qui ramène \vec{B}_1 sur l'axe x' . Enfin la partie (d)

^(p) Dans le paragraphe I.5.1 du tome II, nous avons une rotation active négative du champ magnétique B_1 imposée par le champ magnétique oscillant. Dans notre cas nous choisissons de déplacer le champ B_1 dans le sens positif. Nous imposons donc une rotation active positive au champ B_1 .

III.2. Création des cohérences multi-quanta

correspond à l'évolution du système de spins dans l'intervalle t_1 . L'équation (III.3) peut se mettre sous la forme matricielle suivante,

$$\begin{array}{c}
 \langle 3/2 | \\
 \langle 1/2 | \\
 \langle -1/2 | \\
 \langle -3/2 |
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 |3/2\rangle \\
 |1/2\rangle \\
 |-1/2\rangle \\
 |-3/2\rangle
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \langle \mathbf{I}_z^{3/2,-3/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_-^{3/2,1/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_-^{3/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & -i \langle \mathbf{I}_y^{3/2,-3/2}(\tau_1) \rangle \\
 \times e^{-i\varphi_1} & & \times e^{-2i\varphi_1} & \times e^{-3i\varphi_1} \\
 \times e^{-it_1\omega_{3/2,1/2}} & & \times e^{-it_1\omega_{3/2,-1/2}} & \times e^{-it_1\omega_{3/2,-3/2}} \\
 \\
 \langle \mathbf{I}_+^{3/2,1/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_z^{1/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & -i \langle \mathbf{I}_y^{1/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_-^{1/2,-3/2}(\tau_1) \rangle \\
 \times e^{i\varphi_1} & & \times e^{-i\varphi_1} & \times e^{-2i\varphi_1} \\
 \times e^{-it_1\omega_{1/2,3/2}} & & \times e^{-it_1\omega_{1/2,-1/2}} & \times e^{-it_1\omega_{1/2,-3/2}} \\
 \\
 \langle \mathbf{I}_+^{3/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & i \langle \mathbf{I}_y^{1/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & -\langle \mathbf{I}_z^{1/2,-1/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_-^{1/2,-3/2}(\tau_1) \rangle \\
 \times e^{2i\varphi_1} & \times e^{i\varphi_1} & & \times e^{-i\varphi_1} \\
 \times e^{-it_1\omega_{-1/2,3/2}} & \times e^{-it_1\omega_{-1/2,1/2}} & & \times e^{-it_1\omega_{-1/2,-3/2}} \\
 \\
 i \langle \mathbf{I}_y^{3/2,-3/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_+^{1/2,-3/2}(\tau_1) \rangle & \langle \mathbf{I}_+^{-1/2,-3/2}(\tau_1) \rangle & -\langle \mathbf{I}_z^{3/2,-3/2}(\tau_1) \rangle \\
 \times e^{3i\varphi_1} & \times e^{2i\varphi_1} & \times e^{i\varphi_1} & \\
 \times e^{-it_1\omega_{-3/2,3/2}} & \times e^{-it_1\omega_{-3/2,1/2}} & \times e^{-it_1\omega_{-3/2,-1/2}} &
 \end{pmatrix} ,
 \tag{III.4}$$

où,

$$\omega_{r,c} = \langle r | \mathbf{H}^{(b)} | r \rangle - \langle c | \mathbf{H}^{(b)} | c \rangle . \tag{III.5}$$

Les deux indices r et c décrivent respectivement la ligne et la colonne où se trouve la grandeur $\omega_{r,c}$ dans la matrice densité.

Dans le cas d'une expérience à une simple impulsion, les cohérences à $-1Q$ correspondent au FID dont la transformée de Fourier donne la raie d'absorption du spectre. Les autres cohérences ne sont pas détectables directement (§. I.4). Une seconde impulsion est nécessaire pour les convertir en cohérences à $-1Q$. La matrice (III.4) montre que, exceptée pour une cohérence à zéro-quantum, une cohérence à $(r-c)Q$ ou $\langle r | \rho(\tau_1, t_1, \varphi_1) | c \rangle$ est caractérisée par une amplitude complexe $\langle r | \rho(\tau_1) | c \rangle$ et une phase $((r-c)\varphi_1 - t_1\omega_{r,c})$ du FID à $(r-c)Q$ suivant l'impulsion de phase φ_1 , qui de plus est identique au cas généré par une impulsion $+X$ si $\varphi_1 = 0$ (§. I.6.1). C'est-à-dire la transformée de Fourier de $\langle r | \rho(\tau_1, t_1, \varphi_1) | c \rangle$ par rapport à t_1 donne une raie

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

d'absorption à $(r - c)Q$, dont l'aire est proportionnelle à la partie imaginaire de $\langle r | \rho(\tau_1) | c \rangle$ et dont la position par rapport à ω_{pt} est $\omega_{r,c}$. Cette raie d'absorption est celle générée par une impulsion $+X$ puis modifiée par la phase φ_1 de l'impulsion.

La contribution de l'interaction du déplacement chimique isotrope H_{CS} sur la position de la raie d'absorption par rapport à ω_{pt} est définie par,

$$\begin{aligned}\omega_{r,c}^{iso} &= \langle r | H_{CS} | r \rangle - \langle c | H_{CS} | c \rangle = -\delta_{CS}^{iso} \omega_{pt} (r - c) \\ &= -(\omega_0 - \omega_{pt}) (r - c) \quad ,\end{aligned}\quad (III.6)$$

où $\omega_0 = \gamma B_0$ est la **fréquence de Larmor** et $\delta_{CS}^{iso} = (\omega_0 - \omega_{pt}) / \omega_{pt}$.

L'expression analytique de $H_Q^{(2)MASHV}$ est inconnue mais elle est définie par la position de la raie d'absorption à $(r - c)Q$ par rapport à ω_0 ou par le déplacement quadrupolaire du second ordre de la raie d'absorption à $(r - c)Q$,

$$\omega_{(r,c)}^{(2)MASHV} = \langle r | H_Q^{(2)MASHV} | r \rangle - \langle c | H_Q^{(2)MASHV} | c \rangle \quad . \quad (III.7)$$

Nous rappelons que seule la raie d'absorption ayant $p = r - c = -1$ est détectée dans une expérience à une seule impulsion. **La méthodologie MQ-MAS se limite aux cohérences symétriques à la résonance**, c'est-à-dire $c = -r$ et dans ce cas $p = 2r$.

D'après (I.83) appliquée à la rotation MAS et à une transition symétrique nous avons,

$$\begin{aligned}\omega_{r,-r}^{(2)MASHV} &= -\frac{\Omega_Q^2}{2\omega_0} \left\{ \frac{1}{2} C_0 B_{(0,0)}(\eta) + \frac{1}{2} C_2 [B_{(4,0)}(\eta) d_{0,0}^{(4,actif)}(\beta_1) \right. \\ &\quad + 2B_{(4,2)}(\eta) d_{2,0}^{(4,actif)}(\beta_1) \cos 2\alpha_1 \\ &\quad \left. + 2B_{(4,4)}(\eta) d_{4,0}^{(4,actif)}(\beta_1) \cos 4\alpha_1 \right] P_4(\cos \theta_{MAS}) \Big\} \quad ,\end{aligned}\quad (III.8)$$

où (I.52),

$$\Omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad . \quad (III.9)$$

Les deux paramètres C_0 et C_2 , donnés dans le tableau III.1, sont exprimés soit en fonction de I et r soit en fonction de I et p ,

III.2. Création des cohérences multi-quanta

Tab. III.1 : Valeurs numériques des fonctions $C_0(I, p)$, $C_2(I, p)$, $\lambda(I, p)$ et $k(I, p)$ en fonction du spin I et de l'ordre de cohérence p .

I	pQ	$C_0(I, p)$	$C_2(I, p)$	$\lambda(I, p)$	$k(I, p)$
3/2	-1Q	-3	-54		
	-3Q	9	42	-3	7/9
5/2	-1Q	-8	-144		
	3Q	6	228	-3/4	19/12
	-5Q	50	300	-25/4	25/12
7/2	-1Q	-15	-270		
	3Q	27	606	-9/5	101/45
	5Q	-15	330	1	11/9
	-7Q	147	966	-49/5	161/45
9/2	-1Q	-24	-432		
	3Q	54	1092	-9/4	91/36
	5Q	30	1140	-5/4	95/36
	7Q	-84	168	7/2	7/18
	-9Q	324	2232	-27/2	31/6

$$C_0(I, r) = -C_0(I, -r) = 2r[I(I+1) - 3r^2] , \quad (\text{III.10})$$

$$C_0(I, p) = -C_0(I, -p) = p\left[I(I+1) - \frac{3}{4}p^2\right] , \quad (\text{III.11})$$

$$C_2(I, r) = -C_2(I, -r) = 2r[18I(I+1) - 34r^2 - 5] , \quad (\text{III.12})$$

$$C_2(I, p) = -C_2(I, -p) = p\left[18I(I+1) - \frac{17}{2}p^2 - 5\right] . \quad (\text{III.13})$$

Le déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}$ du spectre (I.68) est donné par,

$$\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}} = -\frac{3\Omega_Q^2}{10\omega_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2 \right) . \quad (\text{III.14})$$

Pour une cohérence symétrique à la résonance nous avons,

$$\omega_{r,-r}^{(2)\text{iso}} = \lambda\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}} . \quad (\text{III.15})$$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Le paramètre λ donné dans le tableau III.1 est exprimé soit en fonction de I et r soit en fonction de I et p,

$$\lambda(I, r) = -\lambda(I, -r) = \frac{C_0(I, r)}{C_0(I, -1/2)} \quad , \quad (\text{III.16})$$

$$\lambda(I, p) = -\lambda(I, -p) = \frac{C_0(I, p)}{C_0(I, -1)} \quad . \quad (\text{III.17})$$

Les paramètres $C_0(I, p)$, $C_2(I, p)$ et $\lambda(I, p)$ sont des fonctions impaires de l'ordre de cohérence p.

Si le paramètre d'asymétrie η ne peut pas être déterminé par l'analyse de la forme de la raie, le paramètre $C_{Q\eta}$ reliant e^2qQ/h et η permet de caractériser un échantillon. A partir des équations (III.9) et (III.14), on obtient,

$$\begin{aligned} C_{Q\eta} &= \frac{e^2qQ}{h} \sqrt{\frac{\eta^2}{3} + 1} \\ &= I(2I-1) \frac{\omega_0}{2\pi} \sqrt{\frac{40}{3[I(I+1)-3/4]} \left[-\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_0} \right]} \quad . \quad (\text{III.18}) \end{aligned}$$

III.2.2. Sélection des cohérences à $\pm 3Q$ par cycles de phase

Comme seules les cohérences à $-1Q$ sont détectables (§. I.4), une seconde impulsion est nécessaire pour convertir les cohérences MQ développées par la première impulsion en cohérence à $-1Q$. Cette conversion peut se mettre sous la forme (I.124),

$$\rho(\tau_1, t_1, \tau_2, \varphi_1) = T \exp(-i\Omega\tau_2) T^\dagger \rho(\tau_1, t_1, \varphi_1) T \exp(i\Omega\tau_2) T^\dagger \quad . \quad (\text{III.19})$$

Afin de détecter sélectivement les cohérences à $\pm 3Q$, nous allons appliquer un cycle de phase à la première impulsion. D'après la matrice (III.4) les cohérences à $\pm 3Q$ restent inchangées si $\varphi_1 = 0, 2\pi/3$ ou $4\pi/3$. D'un autre côté les cohérences à $\pm 1Q$ et $\pm 2Q$ changent avec ces trois phases φ_1 . Pour ces quatre cohérences, la fonction de phase $\exp\{-i\varphi_1\}$ prend cinq valeurs : 1, $\exp\{\pm i 2\pi/3\}$ et $\exp\{\pm i 4\pi/3\}$. Or nous avons les relations mathématiques suivantes,

III.2. Création des cohérences multi-quanta

$$1 + \exp\left\{\frac{i2\pi}{3}p\right\} + \exp\left\{\frac{i4\pi}{3}p\right\} = 0 \quad , \quad (\text{III.20})$$

où $p = \pm 1, \pm 2$. Ainsi le cycle de phase de la première impulsion par les angles : 0° , 120° et 240° et l'addition de ces trois contributions sont équivalents à commencer avec la forme matricielle de $\rho(\tau_1, t_1, \varphi_1)$,

$$\begin{pmatrix} \langle I_z^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 & -i\langle I_y^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle \\ & \langle I_z^{1/2, -1/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 \\ & 0 & -\langle I_z^{1/2, -1/2}(\tau_1) \rangle & 0 \\ i\langle I_y^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 & -\langle I_z^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle \\ \times e^{-it_1\omega_{3/2, -3/2}} & & & \end{pmatrix} \cdot \quad (\text{III.21})$$

On remarque que les cohérences à $\pm 1 Q$ et $\pm 2 Q$ disparaissent avec le cycle des trois phases de la première impulsion. Mais les cohérences à zéro-quantum sont préservées.

Nous poursuivons avec les phases $\varphi_1 = \pi/3, \pi$ ou $5\pi/3$. Pour les cohérences à $\pm 1 Q$ et $\pm 2 Q$, la fonction de phase $\exp\{-i p \varphi_1\}$ prend six valeurs : $\exp\{\pm i \pi/3\}$, $\exp\{\pm i \pi\}$ et $\exp\{\pm i 5\pi/3\}$. Or nous avons la relation mathématique suivante,

$$\exp\left\{\frac{i\pi}{3}p\right\} + \exp\{i\pi p\} + \exp\left\{\frac{i5\pi}{3}p\right\} = 0 \quad , \quad (\text{III.22})$$

où $p = \pm 1, \pm 2$. Un nouveau cycle de trois phases, constitué par les angles $\varphi_1 = 60^\circ$, 180° et 300° , génère donc la forme matricielle de $\rho(\tau_1, t_1, \varphi_1)$ suivante,

$$\begin{pmatrix} \langle I_z^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 & i\langle I_y^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle \\ & \langle I_z^{1/2, -1/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 \\ & 0 & -\langle I_z^{1/2, -1/2}(\tau_1) \rangle & 0 \\ -i\langle I_y^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle & 0 & 0 & -\langle I_z^{3/2, -3/2}(\tau_1) \rangle \\ \times e^{-it_1\omega_{3/2, -3/2}} & & & \end{pmatrix} \cdot \quad (\text{III.23})$$

Le second cycle de trois phases conserve les cohérences à $\pm 3 Q$ ainsi que les cohérences à zéro-quantum, mais élimine les cohérences à $\pm 1 Q$ et $\pm 2 Q$. On remarque que le signe des cohérences à $\pm 3 Q$ est inversé alors que celui des cohérences à zéro-quantum ne change pas. Afin d'éliminer la contribution des cohérences à zéro-quantum, la phase du récepteur associée au second cycle de phase doit être inversée avant

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

d'additionner les deux résultats. **Cette séquence consiste en un cycle de six phases.**

Dans ce cas seul les cohérences à $\pm 3Q$ sont préservées. Nous n'avons besoin que de considérer la matrice densité $\rho(\tau_1, t_1)$ définie par,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i\langle I_y^{3/2, -3/2}(t_1) \rangle e^{-it_1\omega_{3/2, -3/2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\langle I_y^{3/2, -3/2}(t_1) \rangle e^{-it_1\omega_{-3/2, 3/2}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.24})$$

qui remplace $\rho(\tau_1, t_1, \varphi_1)$ dans (III.4). Cette équation devient indépendant de φ_1 et peut être réécrite sous la forme,

$$\rho(\tau_1, t_1, \tau_2) = T \exp(-i\Omega\tau_2) T^\dagger \rho(\tau_1, t_1) T \exp(i\Omega\tau_2) T^\dagger. \quad (\text{III.25})$$

Les deux éléments de la matrice (III.24) vont contribuer à l'amplitude complexe du FID suivant la seconde impulsion et à l'écho. Pour un spin $I = 3/2$, les cohérences à $\pm 3Q$ sont représentées chacune par un simple élément de matrice. Pour les autres spins quadrupolaires demi-entiers ce n'est pas toujours le cas. **Pour cette raison seule les cohérences symétriques à la résonance sont étudiées. Ainsi, un ordre de cohérence p est décrit par un seul élément de matrice.** Cette propriété nous permet d'optimiser expérimentalement l'amplitude de la cohérence avec la durée τ_1 de la première impulsion et la durée τ_2 de la deuxième impulsion. Nous avons donné à la figure III.5 un exemple d'optimisation de durées d'impulsions. En pratique, dans un premier temps on fixe la valeur de τ_2 (cette valeur correspond à la durée obtenue avec une simple impulsion et donnant le spectre le plus intense) et on fait varier celle de τ_1 (Fig. III.5.a). Puis on prend la valeur de τ_1 donnant le meilleur spectre et on fait varier τ_2 (Fig. III.5.b).

Pour expliquer différemment la sélection des cohérences à $\pm 3Q$ par ce cycle de phase, il est possible d'utiliser la représentation vectorielle des cohérences (Fig. III.6). Nous avons représenté la position des cohérences à $\pm 3Q$ et $\pm 1Q$ après une impulsion dont les phases sont : $0^\circ, \pm 120^\circ, \pm 240^\circ, \pm 60^\circ, \pm 180^\circ$ et $\pm 300^\circ$ (rappelons que les cohérences d'ordre négatif tournent dans le sens inverse des cohérences d'ordre positif, on double ainsi le nombre d'angle de déphasage).

Pour un angle de 0° le champ $\vec{B}_1^{0^\circ}$ se trouve le long de l'axe x pour les cohérences à $\pm 3Q$ et $\pm 1Q$ (Fig. III.6.a). L'aimantation est basculée sur l'axe y . Si l'on

III.2. Création des cohérences multi-quanta

place le récepteur en y, on observe dans les quatre cas la totalité de l'aimantation qui est alors positive.

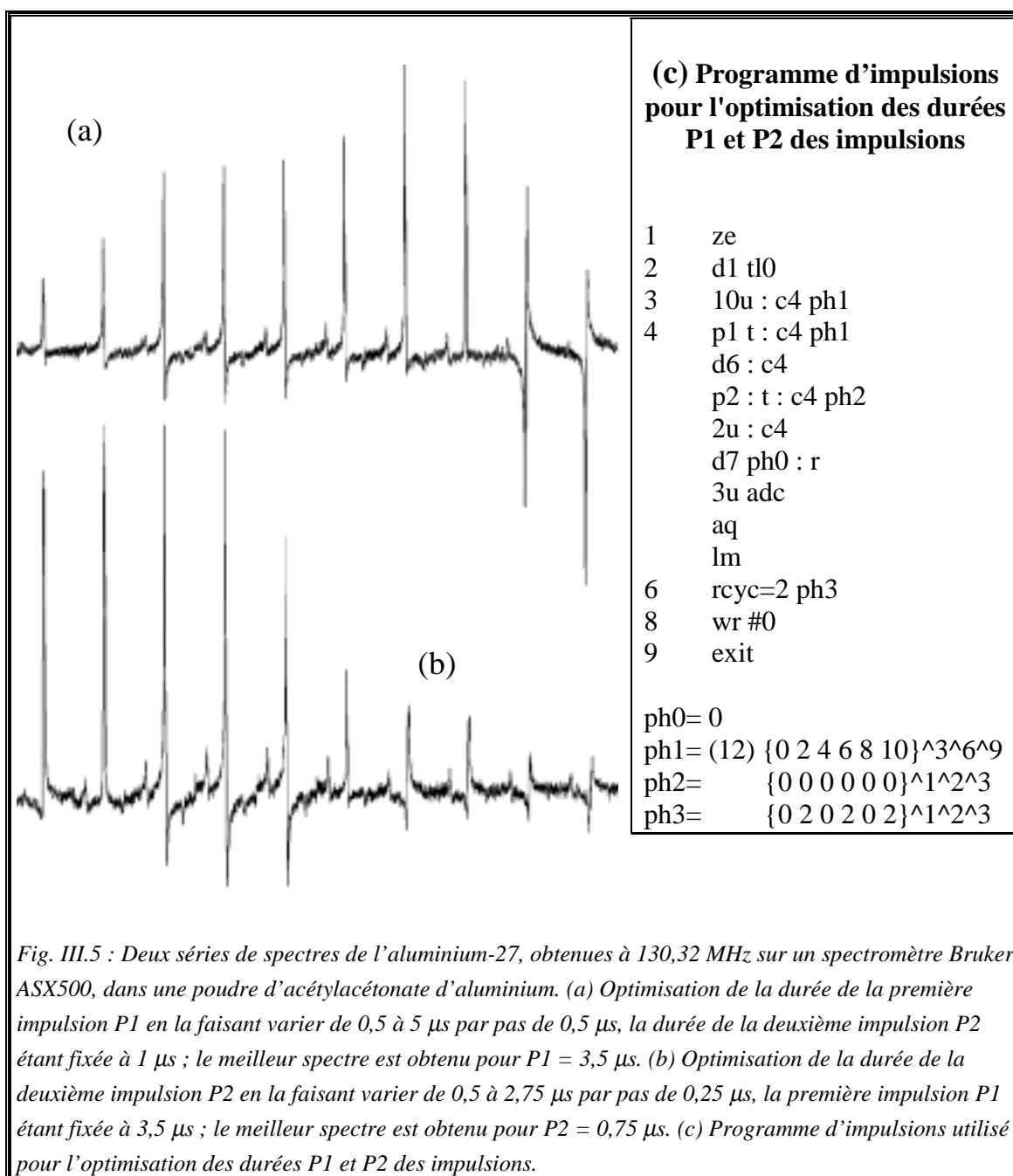


Fig. III.5 : Deux séries de spectres de l'aluminium-27, obtenues à 130,32 MHz sur un spectromètre Bruker ASX500, dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium. (a) Optimisation de la durée de la première impulsion P1 en la faisant varier de 0,5 à 5 μ s par pas de 0,5 μ s, la durée de la deuxième impulsion P2 étant fixée à 1 μ s ; le meilleur spectre est obtenu pour P1 = 3,5 μ s. (b) Optimisation de la durée de la deuxième impulsion P2 en la faisant varier de 0,5 à 2,75 μ s par pas de 0,25 μ s, la première impulsion P1 étant fixée à 3,5 μ s ; le meilleur spectre est obtenu pour P2 = 0,75 μ s. (c) Programme d'impulsions utilisé pour l'optimisation des durées P1 et P2 des impulsions.

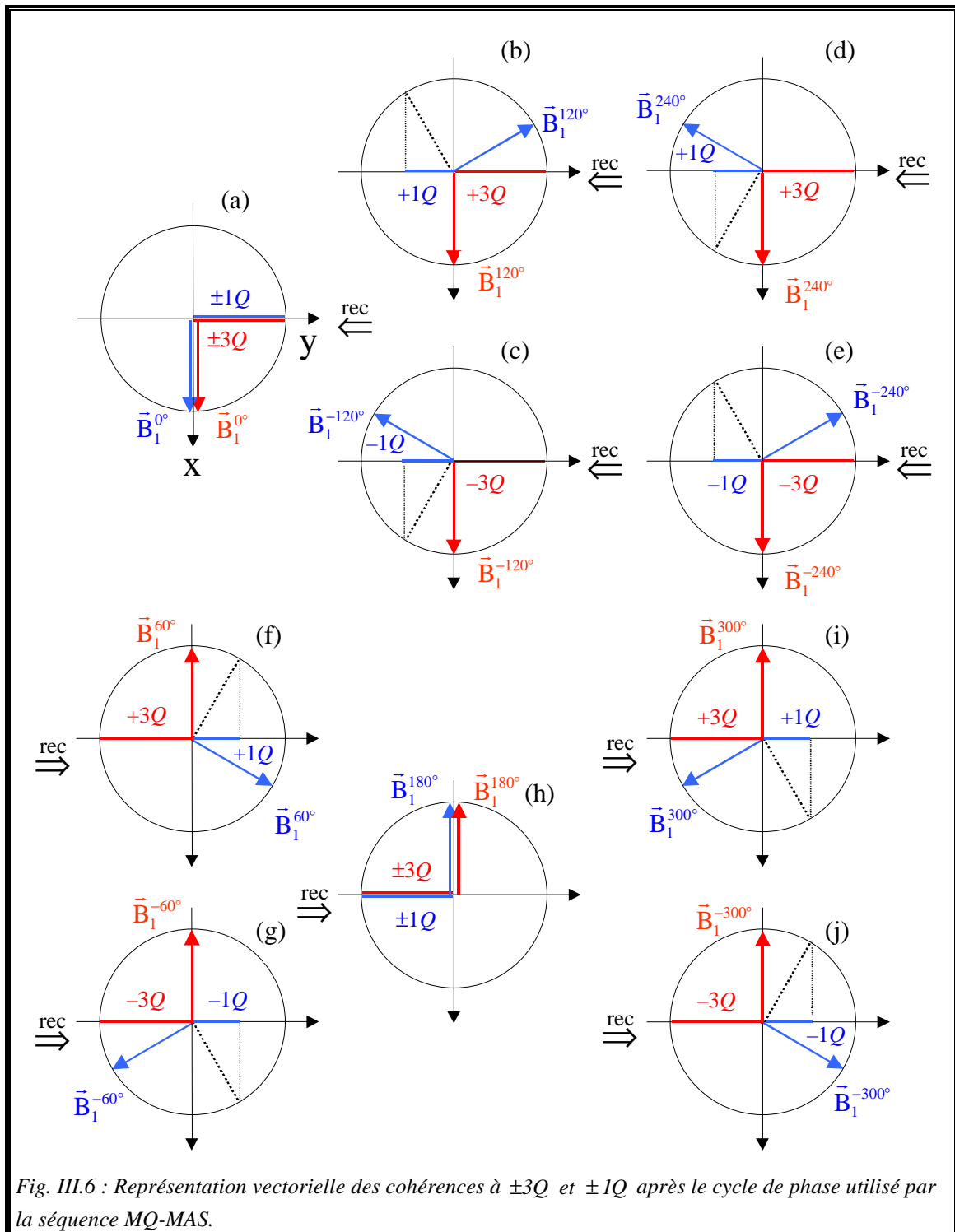


Fig. III.6 : Représentation vectorielle des cohérences à $\pm 3Q$ et $\pm 1Q$ après le cycle de phase utilisé par la séquence MQ-MAS.

III.2. Création des cohérences multi-quanta

Pour un angle de $\pm 120^\circ$, le champ $\vec{B}_1^{\pm 120^\circ}$ (en rouge) pour les cohérences à $\pm 3Q$ se trouve le long de l'axe x (Fig. III.6.b et III.6.c). En effet les cohérences à $\pm 3Q$ déphasent trois fois plus vite que les cohérences à un quantum, donc l'angle de $\pm 120^\circ$ devient un angle de 360° . L'aimantation est basculée sur l'axe y. Comme le récepteur est en y on observe à nouveau, dans ces deux cas, la totalité de l'aimantation qui est toujours positive. Pour la cohérence à $+1Q$ le champ $\vec{B}_1^{120^\circ}$ (en bleu) se trouve sur un axe qui fait 120° avec l'axe x (Fig. III.6.b) ; pour la cohérence à $-1Q$ le champ $\vec{B}_1^{-120^\circ}$ (en bleu) se trouve sur un axe qui fait -120° avec l'axe x (Fig. III.6.c). Comme le récepteur est en y on observe pour les cohérences à $\pm 1Q$ la totalité de l'aimantation qui est cette fois négative (Dans les deux cas la projection de l'aimantation sur l'axe y correspond à la moitié de l'aimantation). On obtient le même résultat pour un angle de $\pm 240^\circ$ (Fig. III.6.d et III.6.e).

Au total de ces trois angles on obtient pour les cohérences à $\pm 3Q$ six fois la même aimantation nucléaire positive. Mais pour les cohérences à $\pm 1Q$ on a deux une aimantation positive et deux fois une aimantation négative. Dans ce cas l'aimantation totale est nulle, nous n'observons pas l'aimantation associée aux cohérences à $\pm 1Q$. Mais nous avons toujours la composante zéro-quantum. Pour éliminer cette composante on inverse la position du récepteur (que l'on place en $-y$) et on effectue un nouveau cycle de phase ($\pm 60^\circ$, $\pm 180^\circ$ et $\pm 300^\circ$) tel que les aimantations des cohérences à $\pm 3Q$ seront positives et s'additionnent alors que l'aimantation totale des cohérences à $\pm 1Q$ sera nulle (Fig. III.6.f–III.6.j).

On vient de montrer qu'en utilisant un cycle de six phases, on élimine les cohérences à 0, ± 1 et $\pm 2Q$ et on garde les cohérences à $\pm 3Q$.

Nous avons déterminé dans ce paragraphe III.2 la matrice densité décrivant un système de spins après une première impulsion de phase ϕ_1 (§. III.2.1). Puis nous avons montré qu'il était possible de modifier cette matrice densité par un cycle de phase afin de sélectionner les cohérences à $\pm 3Q$ utilisées dans la séquence MQ-MAS (§. III.2.2).

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning (MQ-MAS)

III.3.1. Cycle de phase

Dans le cas d'une expérience RMN à une dimension il est possible de séparer les composantes en dispersion (partie imaginaire de la transformée de Fourier complexe des signaux RMN) et en absorption (partie réelle de la transformée de Fourier complexe des signaux RMN) (**Canet p139-144** [11]). Dans une expérience RMN à deux dimensions, il n'est pas possible de faire directement la distinction entre absorption et dispersion, en effet le signal étant le produit de deux nombres complexes, les parties imaginaires et réelles se mélangent. Il faut donc être capable de les séparer pour chacune des périodes t_1 et t_2 . Pendant la période t_2 , la détection en quadrature du signal FID est effectuée par l'électronique du spectromètre. Par contre, pour la période t_1 , la détection en quadrature est réalisée par le programme d'acquisition du spectromètre.

Pour obtenir un spectre en pure absorption nous allons utiliser la méthode de **States et collaborateurs** [12] (ou méthode hypercomplexe). Elle consiste à acquérir deux séries de fichiers, la première dite cosinus en t_1 , $S^{\cos}(t_1, t_2)$, et la seconde dite sinus en t_1 , $S^{\sin}(t_1, t_2)$ (**Ernst et collaborateurs p317-318** [9]). La méthode hypercomplexe introduit un déphasage entre les signaux $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$. Ces derniers sont des combinaisons linéaires du signal de l'écho $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et de celui de l'anti-écho $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$. Par rapport au signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$, le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$ doit être déphasé de (**Ernst et collaborateurs p307** [9]),

$$\frac{\pi}{2p} \quad . \quad \text{(III.26)}$$

Dans la littérature, la définition (III.26) est écrite en fait avec la valeur absolue de p , ce qui génère toujours un déphasage positive. Cette dernière crée une confusion sur les cycles de phase, confusion que nous voulons éclaircir par la suite.

Pour sélectionner un chemin de transfert de cohérence, il est nécessaire d'incrémenter la phase de l'impulsion par (**Ernst et collaborateurs p290** [9], **Charpentier p78** [13]),

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$\varphi_1 = \frac{2\pi k_1}{N_1} \quad \text{avec} \quad k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 \quad , \quad (\text{III.27})$$

où N_1 est le nombre de phases. Nous avons vu que pour sélectionner les cohérences à $\pm 3Q$ il faut 6 phases (§. III.2.2),

$$\varphi_1 = \frac{2\pi k_1}{6} \quad \text{avec} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 5 \quad . \quad (\text{III.28})$$

On retrouve les six angles ($0, \pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3$ et $5\pi/3$). De plus il est nécessaire d'ajuster la phase du récepteur φ_{rec} (**Ernst et collaborateurs p291** ^[9], **Charpentier p78** ^[13]),

$$\varphi_{\text{rec}} = \sum_u (p_{u-} - p_{u+}) \varphi_u \quad , \quad (\text{III.29})$$

où p_{u-} et p_{u+} sont les ordres de cohérence avant et après la u -ème impulsion radiofréquence^(q).

Nous avons donc besoin de deux chemins de transfert de cohérence (de signes opposés). Nous poursuivons l'étude de l'évolution des cohérences à $\pm 3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ et nous considérerons la matrice densité développée à la fin de la première impulsion (III.24) avec $t_1 = 0$. Le signal temporel

$\langle -1/2 | \rho^S(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2) | 1/2 \rangle$ durant la période d'acquisition t_2 est donné par l'équation (I.129),

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \exp\left\{-it_2 \omega_{-1/2,1/2}^{\text{MASHV}}\right\} \sum_p^{-3,-1,1,3} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_p^S(\tau_1, \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\left\{-it_1 \omega_{p/2,-p/2}^{\text{MASHV}}\right\} \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

où $\omega_{p/2,-p/2}^{\text{MASHV}}$ (I.107) peut être mis sous la forme générale suivante,

$$\omega_{p/2,-p/2}^{\text{MASHV}} = \lambda(\mathbf{I}, \mathbf{p}) \omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}} - k(\mathbf{I}, \mathbf{p}) \zeta_{-1/2,1/2} - p \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} \omega_{\text{pt}} \quad , \quad (\text{III.31})$$

avec,

^(q) Notons qu'il existe une autre méthode le TPPI (Time Proportional Phase Increment) où les phases de la première impulsion sont incrémentée de 30° à chaque nouvelle valeur de t_1 (il n'y a qu'un seul fichier d'acquisition). De plus cette méthode utilise la méthode d'échantillonnage séquentiel alors que la méthode hypercomplexe utilise l'échantillonnage simultané.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

$$k(I, p) = -k(I, -p) = -\frac{C_2(I, p)}{C_2(I, -1)} . \quad (\text{III.32})$$

Les valeurs que peut prendre k sont données dans le tableau III.1.

Dans le cas où $I = 3/2$ et $p = \pm 3$, nous pouvons regrouper les deux équations (I.133) et (I.137) en une seule équation,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \sum_{p=-3, 3} \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_p^S(\tau_1, \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\{-i[t_2 + \lambda(I, p)t_1] \omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}}\} \\ & \quad \times \exp\{-i[t_2 - k(I, p)t_1] \zeta_{-1/2, 1/2}\} \exp\{-i[t_2 - pt_1] \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} \omega_{\text{pt}}\} . \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Nous avons vu au paragraphe I.6.2 que lorsque $t_2 = k(I, p)t_1$ (I.136 et I.139), les effets de $\zeta_{-1/2, 1/2}$ disparaissent,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^S(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2 = k(I, p)t_1) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_p^S(\tau_1, \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\{-it_1 \omega_{F_1}(I, p)\} , \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

où $p = \pm 3$ et,

$$\omega_{F_1}(I, p) = \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} \omega_{\text{pt}} [k(I, p) - p] + \omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}} [k(I, p) + \lambda(I, p)] . \quad (\text{III.35})$$

Les deux termes de l'équation (III.34) sont similaires aux éléments de la matrice $\rho(\tau_1, t_1, \varphi_1)$ avec $\varphi_1 = 0$, c'est-à-dire $\langle -1/2 | \rho_p^S(\tau_1, \tau_2) | 1/2 \rangle$ et $t_1 \omega_{F_1}(I, p)$ sont respectivement l'amplitude complexe et la phase du signal à $t_2 = k(I, p)t_1$. La transformée de Fourier de (III.34), par rapport à la période d'évolution expérimentale t_1 , donne deux raies d'absorption localisées à la position $\omega_{F_1}(I, p)$ par rapport à ω_{pt} .

En effet $\omega_{F_1}(I, p)$ représente la position du centre de gravité de la raie centrale par rapport à ω_{pt} (ou le déplacement quadrupolaire du second ordre de la raie centrale) dans la dimension F1 du spectre 2D MQ-MAS. La position de la raie $\omega_{F_1}(I, p)$ dépend seulement des valeurs isotropes $\omega_{-1/2, 1/2}^{(2)\text{iso}}$ et $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$. L'acquisition du signal temporel est supposée commencer à la position de l'écho $t_2 = k(I, p)t_1$, c'est-à-dire au sommet de l'écho. Ce n'est pas le cas dans les expériences MQ-MAS car

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

l'acquisition débute à la fin de la seconde impulsion RF, ce qui provoque l'inclinaison du spectre 2D (voir paragraphe sur le cisaillement III.3.3).

Comme $k(I, p)$ et $\lambda(I, p)$ sont des fonctions impaires de p , ils ont des signes opposés pour les cohérences à $\pm 3Q$. Pour le chemin de transfert de cohérence $0 \rightarrow (p = -3) \rightarrow -1$, un écho localisé à $t_2 = (7/9)t_1$ est observé pendant la période d'acquisition (§. I.6.2), ce chemin est appelé le chemin de l'écho (Fig. III.1). On peut réécrire l'équation (III.34) sous la forme,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^{\text{écho}}(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2 = \frac{7}{9}t_1) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_{-3}^S(\tau_1, \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\{-it_1\omega_{F_1}(I, -3)\} . \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Pour le chemin de transfert de cohérence $0 \rightarrow (p = +3) \rightarrow -1$, on peut réécrire l'équation (III.34) sous la forme,

$$\begin{aligned} & \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho^{\text{anti-écho}}(\tau_1, t_1, \tau_2, t_2 = -\frac{7}{9}t_1) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \\ & = \left\langle -\frac{1}{2} \left| \rho_3^S(\tau_1, \tau_2) \right| \frac{1}{2} \right\rangle \exp\{-it_1\omega_{F_1}(I, 3)\} , \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

un anti-écho dans la période d'évolution, localisé à $t_2 = -(7/9)t_1$, est prédit. Ce chemin sera appelé le chemin de l'anti-écho (Fig. III.1). Les équations (III.36) et (III.37) indiquent que l'amplitude complexe de l'écho et celle de l'anti-écho sont **modulées en phase** respectivement par $\exp\{-it_1\omega_{F_1}(I, -3)\}$ et $\exp\{-it_1\omega_{F_1}(I, 3)\}$.

III.3.2. Programme d'impulsions pour la détection des cohérences à $\pm 3Q$

Nous avons vu que le chemin de l'écho et celui de l'anti-écho dépendent du spin étudié (Tab. I.7). Nous allons donc voir dans ce paragraphe les relations entre les programmes d'impulsions et le traitement des données pour les différents spins. L'acquisition des signaux en quadrature dans la dimension F1 s'effectue avec la méthode hypercomplexe. Nous traitons explicitement les cohérences à $\pm 3Q$. Pour les autres cohérences pQ , il suffit d'appliquer les formules (III.26), (III.27) et (III.29).

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Dans tous les programmes d'impulsions de ce paragraphe, la phase de la seconde impulsion est nulle,

$$\varphi_2 = 0 \quad . \quad (\text{III.38})$$

Cette seconde impulsion convertit en cohérence à $-1Q$ les cohérences à $\pm 3Q$ générées par la première impulsion. Les phases du récepteur expérimental sont

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{rec}} &= 0, \pi, 0, \pi, 0, \pi \quad , \\ &= 0^\circ, 180^\circ, 0^\circ, 180^\circ, 0^\circ, 180^\circ \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

III.3.2.a Premier programme

Nous allons établir le cycle de phase permettant d'observer les cohérences à $\pm 3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$. Dans ce cas l'écho correspond au chemin de transfert de cohérence à $-3Q$ (Fig. III.1).

Pour le signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$, les phases de la première impulsion sont (III.28),

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3, 5\pi/3 \quad , \\ &= 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

Le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$ est en retard d'un angle $-\pi/6$ ou -30° par rapport au signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$ (III.26). Pour le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$, les phases de la première impulsion sont,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 11\pi/6, \pi/6, \pi/2, 5\pi/6, 7\pi/6, 3\pi/2 \quad , \\ &= 330^\circ, 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

Les phases des récepteurs sont données par l'équation (III.29), soit

$$\varphi_{\text{rec}}^{\text{écho}} = 3\varphi_1 - 2\varphi_2 = 3\varphi_1 \quad , \quad (\text{III.42})$$

$$\varphi_{\text{rec}}^{\text{anti-écho}} = -3\varphi_1 + 4\varphi_2 = -3\varphi_1 \quad . \quad (\text{III.43})$$

On obtient alors les quatre séries de phases données dans le tableau III.2.

Notons que par rapport à la figure III.6 les phases des récepteurs sont décalées de -90° . Mais comme la détection se fait en quadrature, cela ne change pas le raisonnement associé à la figure III.6.

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III.2 : Cycle de phase de la séquence MQ-MAS permettant d'observer les cohérences à $\pm 3Q$ d'un spin $I = 3/2$. Notons que *Dumazy et collaborateurs* [14] inversent les phases φ_1 et φ_2 . Les phases en gras sont utilisées dans les programmes d'impulsions. Les phases du récepteur expérimental sont 0, 180, 0, 180, 0, 180.

		φ_1						φ_2		φ_{rec}				
Cos	Echo	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
	Anti-écho	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
Sin	Echo	330	30	90	150	210	270	0	-90	90	-90	90	-90	90
	Anti-écho	330	30	90	150	210	270	0	90	-90	90	-90	90	-90

A partir des quatre séries des phases des récepteurs du tableau III.2 et celles du récepteur expérimental, on obtient les relations reliant $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$ avec $f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$. Pour le signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$, les phases des récepteurs pour détecter l'écho et l'anti-écho sont identiques à celles du récepteur expérimental. On déduit que $S^{\cos}(t_1, t_2)$ est la somme de $f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)^{(r)}$,

$$S^{\cos}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \left[f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) + f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \right] . \quad (\text{III.44})$$

Pour le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$, les phases du récepteur pour détecter l'écho sont en retard de -90° par rapport à celles du récepteur expérimental ; il faut multiplier $f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ par le nombre complexe $-i$. Par contre, les phases du récepteur pour détecter l'anti-écho est en avance de 90° par rapport à celles du récepteur expérimental ; il faut multiplier $f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ par le nombre complexe i . Donc

$$S^{\sin}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \left[-i f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) + i f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \right] , \quad (\text{III.45})$$

d'où

$$iS^{\sin}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \left[f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) - f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \right] . \quad (\text{III.46})$$

^(r) $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$ correspondent aux fichiers expérimentaux alors que $f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ correspondent aux signaux associés à l'écho et à l'anti-écho obtenus à partir de $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$. Notons que l'indice 3/2 correspond au spin étudié.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Par commodité on y inclut le facteur 1/2. Alors, on obtient les relations pour traiter les données expérimentales :

$$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III.47})$$

$$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad . \quad (\text{III.48})$$

III.3.2.b Deuxième programme

Déterminons les phases de la séquence d'impulsions pour un spin $I \neq 3/2$. Dans ce cas l'écho correspond au chemin de transfert de cohérence à $3Q$ (Tab. I.7). Pour le signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$, les phases de la première impulsion sont,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3, 5\pi/3 \quad , \\ &= 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.49})$$

Comme le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$ est en avance d'un angle $\pi/6$ ou 30° par rapport à $S^{\cos}(t_1, t_2)$ (III.26), les phases de la première impulsion du signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$ sont,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \pi/6, \pi/2, 5\pi/6, 7\pi/6, 3\pi/2, 11\pi/6 \quad , \\ &= 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Les phases des récepteurs sont données par l'équation (III.29), soit

$$\varphi_{\text{rec}}^{\text{écho}} = -3\varphi_1 + 4\varphi_2 = -3\varphi_1 \quad , \quad (\text{III.51})$$

$$\varphi_{\text{rec}}^{\text{anti-écho}} = 3\varphi_1 - 2\varphi_2 = 3\varphi_1 \quad . \quad (\text{III.52})$$

On obtient alors les quatre séries de phases données dans le tableau III.3.

Tab. III.3 : Cycle de phase de la séquence MQ-MAS permettant d'observer les cohérences à $\pm 3Q$ d'un spin $I \neq 3/2$. Les phases en gras sont utilisées dans les programmes d'impulsions. Les phases du récepteur expérimental sont 0, 180, 0, 180, 0, 180.

		φ_1						φ_2		φ_{rec}				
Cos	Echo	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
	Anti-écho	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
Sin	Echo	30	90	150	210	270	330	0	-90	90	-90	90	-90	90
	Anti-écho	30	90	150	210	270	330	0	90	-90	90	-90	90	-90

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

A partir des phases des récepteurs du tableau III.3 et celles du récepteur expérimental, on obtient les relations reliant $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$ avec

$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$:

$$S^{\cos}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \left[f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) + f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \right] , \quad (\text{III.53})$$

$$S^{\sin}(t_1, t_2) = -\frac{i}{2} \left[f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) - f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \right] . \quad (\text{III.54})$$

Donc, le traitement des données s'effectue avec :

$$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2) , \quad (\text{III.55})$$

$$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2) . \quad (\text{III.56})$$

Nous obtenons d'après les relations (III.47), (III.48), (III.55) et (III.56) un seul traitement des données quel que soit le spin étudié, mais deux cycles de phases pour la première impulsion suivant le spin étudié (Tab. III.2 et III.3). **Nous avons donc deux programmes d'impulsions et un seul traitement des données (Tab III.7).**

III.3.2.c Troisième programme

A présent intervertissons les phases φ_1 du cosinus avec celles du sinus déterminées pour un spin $I = 3/2$ et utilisées dans le tableau III.2. Nous obtenons un nouveau cycle de phase donné dans le tableau III.4. Appliquons ces phases à un spin $I \neq 3/2$ ($I = 5/2, 7/2, 9/2$).

Dans ce cas l'écho correspond au chemin de transfert de cohérence à $3Q$. Pour le signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$, les phases de la première impulsion sont,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 11\pi/6, \pi/6, \pi/2, 5\pi/6, 7\pi/6, 3\pi/2 , \\ &= 330^\circ, 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ . \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.4 : Cycle de phase de la séquence MQ-MAS permettant d'observer les cohérences à $\pm 3Q$ d'un spin $I \neq 3/2$ où les phases sont interverties par rapport aux celles du tableau III.2. Les phases en gras sont utilisées dans les programmes d'impulsions. Les phases du récepteur expérimental sont 0, 180, 0, 180, 0, 180.

		Φ_1						Φ_2		Φ_{rec}				
Cos	Echo	330	30	90	150	210	270	0	90	-90	90	-90	90	-90
	Anti-écho	330	30	90	150	210	270	0	-90	90	-90	90	-90	90
Sin	Echo	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
	Anti-écho	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180

Le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$ est en avance d'un angle $\pi/6$ ou 30° par rapport au signal $S^{\cos}(t_1, t_2)$. Pour le signal $S^{\sin}(t_1, t_2)$, les phases de la première impulsion sont,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3, 5\pi/3, \\ &= 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ \end{aligned} \quad (\text{III.58})$$

Les phases des récepteurs sont données par (III.51) et (III.52). On obtient alors les quatre séries de phases données dans le tableau III.4.

A partir des phases des récepteurs du tableau III.4 et celles du récepteur expérimental, on obtient les relations reliant $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$ avec

$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$:

$$S^{\cos}(t_1, t_2) = \frac{i}{2} [f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) - f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)] \quad (\text{III.59})$$

$$S^{\sin}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} [f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) + f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)] \quad (\text{III.60})$$

Soit

$$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = -i \{ S^{\cos}(t_1, t_2) + i S^{\sin}(t_1, t_2) \} \quad (\text{III.61})$$

$$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = i \{ S^{\cos}(t_1, t_2) - i S^{\sin}(t_1, t_2) \} \quad (\text{III.62})$$

Puis que nous rephasons (Annexe A1) en positif les spectres de $f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et de $f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ après leur transformée de Fourier par rapport à t_2 , les coefficients $-i$ et i dans (III.61) et (III.62) disparaissent. Nous obtenons finalement le traitement des données :

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III.63})$$

$$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad . \quad (\text{III.64})$$

Les deux relations (III.63) et (III.64) sont identiques à celles dans (III.47) et (III.48).

Nous avons donc deux programmes d'impulsions et un seul traitement des données. Contrairement au cas précédent, les deux programmes d'impulsions ne diffèrent que par l'échange des phases de $S^{\cos}(t_1, t_2)$ avec celles de $S^{\sin}(t_1, t_2)$.

On peut écrire un programme d'impulsions où les phases ϕ_1 et ϕ_2 sont seulement interverties lorsqu'on passe d'un spin $I = 3/2$ à un spin $I \neq 3/2$. Dans ce cas le traitement des données reste le même quel que soit le spin (Tab. III.8 et III.9).

Règle 1 : En partant d'un programme d'impulsions et le traitement des données applicable à un spin $I = I_0$, si l'on applique aux autres spins $I \neq I_0$ le programme d'impulsions obtenu en intervertissant les phases ϕ_1 du cosinus $S^{\cos}(t_1, t_2)$ avec celles du sinus $S^{\sin}(t_1, t_2)$, le traitement des données demeure valable quel que soit le spin.

III.3.2.d Quatrième programme

A présent, appliquons les phases ϕ_1 du cosinus et du sinus déterminées pour un spin $I \neq 3/2$ (Tab. III.3) à un spin $I = 3/2$. Les phases des récepteurs sont données par (III.42) et (III.43). On obtient alors les quatre séries de phases données dans le tableau III.5.

A partir des phases des récepteurs et celles du récepteur expérimental on obtient les relations suivantes pour traiter les données :

$$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III.65})$$

$$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad . \quad (\text{III.66})$$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.5 : Cycle de phase de la séquence MQ-MAS permettant d'observer les cohérences à $\pm 3Q$ d'un spin $I = 3/2$. Les phases en gras sont utilisées dans les programmes d'impulsions. Les phases du récepteur expérimental sont 0, 180, 0, 180, 0, 180.

		Φ_1						Φ_2	Φ_{rec}					
Cos	Echo	0	60	120	180	240	300	0	0	180	0	180	0	180
	Anti-écho	0	60	120	180	240	300	0	180	0	180	0	180	00
Sin	Echo	30	90	150	210	270	330	0	90	-90	90	-90	90	-90
	Anti-écho	30	90	150	210	270	330	0	-90	90	-90	90	-90	90

Le traitement des données, (III.65) et (III.66), est le complexe conjugué de celui d'un spin $I \neq 3/2$, (III.55) et (III.56). **Nous avons donc un programme d'impulsions valable pour tous les spins mais deux traitements des données suivant les spins étudiés (Tab. III.10 et III.11, Charpentier p82, 85-87 [13]).**

Notons de plus que les chemins de transfert de cohérences associés à l'écho et à l'anti-écho d'un spin $I \neq 3/2$ sont inversés par rapport au cas d'un spin $I = 3/2$ (III.55), (III.56), (III.65) et (III.66) (pour un spin $I \neq 3/2$ l'écho est $3Q$ alors que celui associé à un spin $I = 3/2$ est $-3Q$),

$$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) \propto f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III.67})$$

$$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) \propto f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) \quad . \quad (\text{III.68})$$

Règle 2 : En partant d'un programme d'impulsions et le traitement des données applicable à un spin $I = I_0$, si l'on applique aux spins $I \neq I_0$ le même programme d'impulsions, le traitement des données correspondant est le complexe conjugué de celui du spin $I = I_0$.

A partir des programmes d'impulsions 1 et 2, et des règles 1 et 2, nous avons établi le traitement des données à appliquer en fonction du spin et du programme d'impulsions (tableau III.6). Les tableaux III.7-III.11 sont les programmes d'impulsions intégrant la méthode hypercomplexe et fonctionnant avec des spectromètres ASX de Bruker.

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III.6 : Traitement des données (acquises avec la méthode hypercomplexe) d'une expérience MQ-MAS concernant les cohérences à $\pm 3Q$ en fonction des spins et des cycles de phase des programmes d'impulsions. Dans cette thèse, nous avons toujours considéré des spins nucléaires ayant un rapport gyromagnétique positif.

Phases φ_1	$I = 3/2$	$I \neq 3/2$
cos = {0 60 120 180 240 300}	$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$
sin = {30 90 150 210 270 330}	$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$
cos = {30 90 150 210 270 330}	$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$
sin = {0 60 120 180 240 300}	$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$
cos = {0 60 120 180 240 300}	$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$
sin = {330 30 90 150 210 270}	$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$
cos = {330 30 90 150 210 270}	$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$
sin = {0 60 120 180 240 300}	$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$

Ces programmes d'impulsions produisent un fichier unique par expérience, c'est-à-dire les fichiers $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $S^{\sin}(t_1, t_2)$ sont entrelacés selon le mode d'acquisition simultanée des données qu'emploie la méthode hypercomplexe. Après leur séparation en deux fichiers distincts et leur traitement en utilisant le tableau III.6, on obtient les deux fichiers $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.7 : Deux programmes d'impulsions de la séquence MQ-MAS pour un spin $I = 3/2$ (à droite) et pour un spin $I \neq 3/2$ (à gauche) et un seul traitement des données.

Hypercomplexe MQ-MAS	Hypercomplexe MQ-MAS
acquisition 3Q pour $I \neq 3/2$ (spectromètre ASX)	acquisition -3Q pour $I = 3/2$ (spectromètre ASX)
ze	ze
; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$
2 rp1	2 rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
3 d1 : c4 ph1 t10	3 d1 : c4 ph1 t10
p1 : c4 ph1	p1 : c4 ph1
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=3 ph31	go=3 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$
rp1	rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
10 d1 : c4 ph2 t10	10 d1 : c4 ph2 t10
p1 : c4 ph2	p1 : c4 ph2
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=10 ph31	go=10 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
id6	id6
lo to 2 times L1	lo to 2 times L1
exit	exit
ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9	ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9
ph2=(12) {1 3 5 7 9 11}^3^6^9	ph2=(12) {11 1 3 5 7 9}^3^6^9
ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3	ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3
ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3	ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3

Traitement des données pour tous les spins

$$f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

$$f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III.8 : Deux programmes d'impulsions de la séquence MQ-MAS pour un spin $I = 3/2$ (à droite) et pour un spin $I \neq 3/2$ (à gauche) et un seul traitement des données.

Hypercomplexe MQ-MAS	Hypercomplexe MQ-MAS
acquisition 3Q	acquisition -3Q
pour $I \neq 3/2$	pour $I = 3/2$
(spectromètre ASX)	(spectromètre ASX)
ze	ze
; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$
2 rp1	2 rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
3 d1 : c4 ph1 t10	3 d1 : c4 ph1 t10
p1 : c4 ph1	p1 : c4 ph1
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=3 ph31	go=3 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$
rp1	rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
10 d1 : c4 ph2 t10	10 d1 : c4 ph2 t10
p1 : c4 ph2	p1 : c4 ph2
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=10 ph31	go=10 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
id6	id6
lo to 2 times L1	lo to 2 times L1
exit	exit
ph1=(12) {11 1 3 5 7 9}^3^6^9	ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9
ph2=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9	ph2=(12) {11 1 3 5 7 9}^3^6^9
ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3	ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3
ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3	ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3
Traitement des données pour tous les spins $f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$ $f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.9 : Deux programmes d'impulsions de la séquence MQ-MAS pour un spin $I = 3/2$ (à droite) et pour un spin $I \neq 3/2$ (à gauche) et un seul traitement des données.

Hypercomplexe MQ-MAS	Hypercomplexe MQ-MAS
acquisition 3Q pour $I \neq 3/2$ (spectromètre ASX)	acquisition -3Q pour $I = 3/2$ (spectromètre ASX)
ze	ze
; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$
2 rp1	2 rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
3 d1 : c4 ph1 t10	3 d1 : c4 ph1 t10
p1 : c4 ph1	p1 : c4 ph1
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=3 ph31	go=3 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$
rp1	rp1
rp2	rp2
rp3	rp3
rp31	rp31
10 d1 : c4 ph2 t10	10 d1 : c4 ph2 t10
p1 : c4 ph2	p1 : c4 ph2
d6 : c4	d6 : c4
p2 : c4 ph3	p2 : c4 ph3
2u : c4	2u : c4
go=10 ph31	go=10 ph31
d11 wr #0 if #0 zd	d11 wr #0 if #0 zd
id6	id6
lo to 2 times L1	lo to 2 times L1
exit	exit
ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9	ph1=(12) {1 3 5 7 9 11}^3^6^9
ph2=(12) {1 3 5 7 9 11}^3^6^9	ph2=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9
ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3	ph3= {0 0 0 0 0}^1^2^3
ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3	ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3
Traitement des données pour tous les spins $f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$ $f_{3/2 \text{ ou } \neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III.10 : Un seul programme d'impulsions de la séquence MQ-MAS pour tous les spins et deux traitements des données pour un spin $I = 3/2$ et pour un $I \neq 3/2$ ($I = 5/2, 7/2$ et $9/2$).

Hypercomplexe MQ-MAS	
acquisition 3Q	
pour tous les spins	
(spectromètre ASX)	
ze	Lance l'acquisition, le nouveau fichier remplace l'ancien, effectue un "dummy scan" avant l'acquisition
; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$	
2 rp1	
rp2	
rp3	
rp31	Efface les phases
3 d1 : c4 ph1 t10	
p1 : c4 ph1	Relaxation
d6 : c4	1 ^{ère} impulsion de durée p1 et de phase ph1
p2 : c4 ph3	Durée entre les impulsions
2u : c4	2 ^{ème} impulsion de durée p2 et de phase ph3
go=3 ph31	
d11 wr #0 if #0 zd	Acquisition du signal, phase du récepteur ph31
; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$	Décalage pour l'enregistrement, efface le fichier de la mémoire, et n'effectue pas de "dummy scan"
rp1	
rp2	
rp3	
rp31	
10 d1 : c4 ph2 t10	
p1 : c4 ph2	
d6 : c4	
p2 : c4 ph3	
2u : c4	
go=10 ph31	
d11 wr #0 if #0 zd	
id6	
lo to 2 times L1	Incrémente la durée d6 par in6
exit	Expérience suivante
	Fin du programme
ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9	
ph2=(12) {1 3 5 7 9 11}^3^6^9	
ph3= {0 0 0 0 0 0}^1^2^3	
ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3	
Traitement des données	
Spin $I = 3/2$	Spin $I \neq 3/2$
$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$
$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$	$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.11 : Un seul programme d'impulsions de la séquence MQ-MAS pour tous les spins et deux traitements des données pour un spin $I = 3/2$ et pour un $I \neq 3/2$ ($I = 5/2, 7/2$ et $9/2$).

Hypercomplexe MQ-MAS	
acquisition 3Q	
pour tous les spins	
(spectromètre ASX)	
<hr/>	
ze	
; acquire first half $S^{\cos}(t_1, t_2)$	
2	rp1
	rp2
	rp3
	rp31
3	d1 : c4 ph1 t10
	p1 : c4 ph1
	d6 : c4
	p2 : c4 ph3
	2u : c4
	go=3 ph31
	d11 wr #0 if #0 zd
; acquire second half $S^{\sin}(t_1, t_2)$	
	rp1
	rp2
	rp3
	rp31
10	d1 : c4 ph2 t10
	p1 : c4 ph2
	d6 : c4
	p2 : c4 ph3
	2u : c4
	go=10 ph31
	d11 wr #0 if #0 zd
	id6
	lo to 2 times L1
exit	
ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9	
ph2=(12) {11 1 3 5 7 9}^3^6^9	
ph3= {0 0 0 0 0 0}^1^2^3	
ph31= {0 2 0 2 0 2}^1^2^3	

Deux traitements des données :

Spin $I = 3/2$

$$f_{3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

$$f_{3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

Spin $I \neq 3/2$

$$f_{\neq 3/2}^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

$$f_{\neq 3/2}^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2)$$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

III.3.3. Obtention des spectres 2D MQ-MAS

Nous développons dans ce paragraphe le traitement d'un point de vue formel pour l'obtention d'un spectre 2D MQMAS quels que soient le spin I et l'ordre de cohérence p . Mais nous avons traité concrètement le cas d'un spin $I = 5/2$ en annexe A1.

Par simplification nous supposons que l'écho $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ se trouvant à $t_2 = kt_1$ est décrit par une amplitude $A^{\text{écho}}(t_2 - kt_1)$ et une phase $a(t_1) = \exp\{-it_1\omega_F(I, p)\}$. De même l'anti-écho $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ se trouvant à $t_2 = -kt_1$ est décrit par une amplitude $A^{\text{anti-écho}}(t_2 + kt_1)$ et une phase $a(-t_1) = \exp[it_1\omega_F(I, p)]$ (Man [10]).

L'écho et l'anti-écho se situant loin de la seconde impulsion RF, $A^{\text{écho}}(t_2 - kt_1)$ et $A^{\text{anti-écho}}(t_2 + kt_1)$ deviennent des fonctions symétriques du temps et dépendent évidemment de la durée des deux impulsions RF. On peut donc considérer en première approximation que $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ sont le produit de deux fonctions,

$$f^{\text{écho}}(t_1, t_2) = A^{\text{écho}}(t_2 - kt_1) a(t_1) \quad , \quad (\text{III.69})$$

$$f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = A^{\text{anti-écho}}(t_2 + kt_1) a(-t_1) \quad . \quad (\text{III.70})$$

Dans une représentation à deux dimensions où l'axe vertical représente t_1 et l'axe horizontal représente t_2 , $1/k$ est la pente de la position de $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et $-1/k$ est la pente de la position de $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$.

La transformée de Fourier de $f^{\text{écho}}(t_1, t_2)$ et de $f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2)$ par rapport à t_2 créent deux nouvelles fonctions $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$, t_1 étant un paramètre temporel et ω_2 un paramètre fréquentiel,

$$f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = a(t_1) \int_0^{+\infty} A^{\text{écho}}(t_2 - kt_1) \exp\{-i\omega_2 t_2\} dt_2 \quad , \quad (\text{III.71})$$

$$f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2) = a(-t_1) \int_0^{+\infty} A^{\text{anti-écho}}(t_2 + kt_1) \exp\{-i\omega_2 t_2\} dt_2 \quad . \quad (\text{III.72})$$

Comme l'écho se situe loin de la seconde impulsion RF, la totalité de l'écho est observé, nous pouvons étendre ainsi la limite inférieure de l'intégrale de 0 à $-\infty$. De plus nous effectuons un changement de variable $t'_2 = t_2 - kt_1$ et nous séparons le domaine d'intégration en deux parties, l'équation (III.71) devient,

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

$$f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = a(t_1) \exp\{-ik\omega_2 t_1\} \left[\int_{-\infty}^0 A^{\text{écho}}(t'_2) \exp\{-i\omega_2 t'_2\} dt'_2 + \int_0^{+\infty} A^{\text{écho}}(t'_2) \exp\{-i\omega_2 t'_2\} dt'_2 \right] . \quad (\text{III.73})$$

Si l'on change le signe de t'_2 dans la première intégrale de (III.73) (t'_2 devient $-t'_2$) et comme $A^{\text{écho}}(-t'_2) = A^{\text{écho}}(t'_2)$, on obtient,

$$f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = a(t_1) \exp\{-ik\omega_2 t_1\} \left[\int_0^{+\infty} A^{\text{écho}}(t'_2) \exp\{i\omega_2 t'_2\} dt'_2 + \int_0^{+\infty} A^{\text{écho}}(t'_2) \exp\{-i\omega_2 t'_2\} dt'_2 \right] \\ = a(t_1) \exp\{-ik\omega_2 t_1\} \left[A_2^{\text{écho}}(-\omega_2) + iD_2^{\text{écho}}(-\omega_2) + A_2^{\text{écho}}(\omega_2) + iD_2^{\text{écho}}(\omega_2) \right] . \quad (\text{III.74})$$

Les spectres d'absorption $A_2^{\text{écho}}(\omega_2)$ et de dispersion $D_2^{\text{écho}}(\omega_2)$ sont respectivement des fonctions paires et impaires de ω_2 . Ils proviennent de la transformée de Fourier de $A^{\text{écho}}(t'_2)$ (III.71) où t_2 a été remplacée par t'_2 . La transformée de Fourier de l'écho commence au sommet de l'écho. Ainsi,

$$f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = 2a(t_1) \exp\{-ik\omega_2 t_1\} A_2^{\text{écho}}(\omega_2) . \quad (\text{III.75})$$

En procédant de la même façon pour l'anti-écho (III.72), on obtient,

$$f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2) = 2a(-t_1) \exp\{ik\omega_2 t_1\} A_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2) . \quad (\text{III.76})$$

Les équations (III.75) et (III.76) indiquent que les spectres d'absorption de $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et de $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ dans la dimension F2, qui est décrite par ω_2 , pourraient être $A_2^{\text{écho}}(\omega_2)$ et $A_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2)$, s'ils n'étaient pas modifiés par $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ pour l'écho et par $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$ pour l'anti-écho. Notons que l'expression analytique de l'écho est différente de (III.75) lorsque l'écho n'est pas détecté entièrement. Par exemple lorsque la période d'évolution expérimentale est plus courte que la FID. Dans la représentation à deux dimensions des spectres d'absorption $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ pour des valeurs croissantes de t_1 , **les effets des termes $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ et $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$ sont négligeables lorsque la période**

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

d'évolution t_1 est courte mais ils deviennent importants pour des durées de t_1 plus longues.

III.3.3.a. Spectre sans transformation par cisaillement (unsheared)

La transformée de Fourier de $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et de $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ par rapport à t_1 génèrent deux nouvelles fonctions $f^{\text{écho}}(\omega_1, \omega_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(\omega_1, \omega_2)$, ω_1 et ω_2 étant des paramètres fréquentiels. Nous avons un spectre à deux dimensions,

$$f^{\text{écho}}(\omega_1, \omega_2) = 2A_2^{\text{écho}}(\omega_2)S_1^{\text{écho}}(\omega_1 + k\omega_2) \quad , \quad (\text{III.77})$$

$$f^{\text{anti-écho}}(\omega_1, \omega_2) = 2A_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2)S_1^{\text{anti-écho}}(\omega_1 - k\omega_2) \quad , \quad (\text{III.78})$$

où,

$$S_1^{\text{écho}}(\omega_1 + k\omega_2) = \int_0^{+\infty} a(t_1) \exp\{-i(\omega_1 + k\omega_2)t_1\} dt_1 \quad , \quad (\text{III.79})$$

$$S_1^{\text{anti-écho}}(\omega_1 - k\omega_2) = \int_0^{+\infty} a(-t_1) \exp\{-i(\omega_1 - k\omega_2)t_1\} dt_1 \quad . \quad (\text{III.80})$$

Les équations (III.77) et (III.78) indiquent qu'un spectre 2D est le produit de deux fonctions comme (III.69) et (III.70). Le spectre dans la dimension F2 dépend uniquement de ω_2 . Le spectre dans la dimension F1 décrite par ω_1 dépend aussi de la fréquence ω_2 de la dimension F2, ce qui produit **un spectre 2D incliné**. Ce dernier représente une corrélation des cohérences MQ dans la dimension F1 avec des cohérences à un quantum dans la dimension F2. En d'autres termes, les fréquences ω_1 et ω_2 ne sont pas indépendantes. L'inclinaison du spectre est due au fait que l'acquisition des signaux démarre juste à la fin de la seconde impulsion RF.

III.3.3.b. Spectre transformé par cisaillement (sheared)

Pour faire de la dimension F1 une dimension haute-résolution, avant la transformée de Fourier par rapport à t_1 , la fonction $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ (III.75) est

multipliée par $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$ pour annuler le terme $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ et la fonction $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ (III.76) est multipliée par $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ pour éliminer le terme $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$. Cette transformation équivaut à une correction de phase du premier ordre, on l'appelle le « shearing » (transformation par cisaillement). Cette opération sur les fonctions $f^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et $f^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ génèrent deux nouvelles fonctions

$$f_{\text{sh}}^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) \text{ et } f_{\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2),$$

$$f_{\text{sh}}^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = 2a(t_1)A_2^{\text{écho}}(\omega_2) \quad , \quad (\text{III.81})$$

$$f_{\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2) = 2a(-t_1)A_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2) \quad . \quad (\text{III.82})$$

Le « shearing » équivaut à un déplacement de la période d'acquisition de t_2 à t'_2 (Fig. III.1), c'est-à-dire l'acquisition du signal temporel commence à la position de l'écho.

La transformée de Fourier de $f_{\text{sh}}^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ et de $f_{\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ par rapport à t_1 donnent deux nouvelles fonctions $f_{\text{sh}}^{\text{écho}}(\omega_1, \omega_2)$ et $f_{\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(\omega_1, \omega_2)$.

Les spectres 2D deviennent simplement,

$$f_{\text{sh}}^{\text{écho}}(\omega_1, \omega_2) = 2A_2^{\text{écho}}(\omega_2)S_{1\text{sh}}^{\text{écho}}(\omega_1) \quad , \quad (\text{III.83})$$

$$f_{\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(\omega_1, \omega_2) = 2A_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2)S_{1\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(\omega_1) \quad , \quad (\text{III.84})$$

avec,

$$S_{1\text{sh}}^{\text{écho}}(\omega_1) = \int_0^{+\infty} a(t_1) \exp\{-i\omega_1 t_1\} dt_1 \quad , \quad (\text{III.85})$$

$$S_{1\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(\omega_1) = \int_0^{+\infty} a(-t_1) \exp\{-i\omega_1 t_1\} dt_1 \quad . \quad (\text{III.86})$$

Par rapport aux équations (III.77) et (III.78), les équations (III.83) et (III.84) indiquent que les spectres 2D sont le produit de deux fonctions de variables indépendantes. Les opérations (III.85) et (III.86) produisent un spectre haute-résolution dans la dimension F1 pour $S_{1\text{sh}}^{\text{écho}}(\omega_1)$ et $S_{1\text{sh}}^{\text{anti-écho}}(\omega_1)$, dont les positions sont respectivement

$$\omega_1 = -\omega_{F_1}(I, p) \text{ et } \omega_1 = \omega_{F_1}(I, p) .$$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Cependant, les équations (III.85) et (III.86) montrent que $S_{1sh}^{écho}(\omega_1)$ et $S_{1sh}^{anti-écho}(\omega_1)$ ne sont pas des spectres en absorption pure. Il faut alors **inverser le spectre 2D de l'anti-écho** pour changer le sens de la dimension F1,

$$f_{sh}^{anti-écho}(-\omega_1, \omega_2) = A_2^{anti-écho}(\omega_2) S_{1sh}^{anti-écho}(-\omega_1) \quad . \quad (III.87)$$

Cette transformation revient à inverser le signe de t_1 dans (III.86),

$$S_{1sh}^{anti-écho}(-\omega_1) = \int_{-\infty}^0 a(t_1) \exp\{-i\omega_1 t_1\} dt_1 \quad . \quad (III.88)$$

La somme du spectre 2D de l'écho et du spectre 2D inversé de l'anti-écho donne,

$$\begin{aligned} f_{sh}^{écho}(\omega_1, \omega_2) + f_{sh}^{anti-écho}(-\omega_1, \omega_2) \\ = 2A_2^{écho}(\omega_2) S_{1sh}^{écho}(\omega_1) + 2A_2^{anti-écho}(\omega_2) S_{1sh}^{anti-écho}(-\omega_1) \quad . \end{aligned} \quad (III.89)$$

De plus $A_2^{écho}(\omega_2) = A_2^{anti-écho}(\omega_2)$ (cette condition n'est pas remplie dans la séquence MQ-MAS car on n'acquiert qu'une partie du signal de l'anti-écho), alors,

$$\begin{aligned} f_{sh}^{écho}(\omega_1, \omega_2) + f_{sh}^{anti-écho}(-\omega_1, \omega_2) \\ = 2A_2^{écho}(\omega_2) [S_{1sh}^{écho}(\omega_1) + S_{1sh}^{anti-écho}(-\omega_1)] \\ = 2A_2^{écho}(\omega_2) \int_{-\infty}^{+\infty} a(t_1) \exp\{-i\omega_1 t_1\} dt_1 \quad , \end{aligned} \quad (III.90)$$

ou

$$\begin{aligned} f_{sh}^{écho}(\omega_1, \omega_2) + f_{sh}^{anti-écho}(-\omega_1, \omega_2) \\ = 2A_2^{écho}(\omega_2) \delta_D[\omega_1 + \omega_{F_1}(I, p)] \quad . \end{aligned} \quad (III.91)$$

La transformée de Fourier de moins l'infini à plus l'infini de la phase de l'écho $a(t_1)$ est la **fonction delta de Dirac, δ_D** (Canet p136-137 [11]) ; le spectre suivant la **dimension F1 est donc un spectre haute-résolution en absorption pure**. Par contre dans la dimension F2, on observe un spectre de poudre. Le rapport signal sur bruit du spectre 2D final est plus grand que celui de $f_{sh}^{écho}(t_1, \omega_2)$ (III.83) et $f_{sh}^{anti-écho}(t_1, \omega_2)$ (III.84) d'un facteur $\sqrt{2}$.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Il existe deux définitions de la période d'évolution dans la littérature. Nous venons d'utiliser la première qui considère que la période d'évolution expérimentale t_1 (ou celle des cohérences MQ) est la période d'évolution [4,5]. Nous la nommerons convention C_{cas1} .

La deuxième définition de la période d'évolution vient de Massiot et collaborateurs [6] aussi bien que Wang et collaborateurs [7]. Nous la nommerons convention C_{cas2} . Elle considère la position de l'écho par rapport à la première impulsion RF, $(1+k)t_1$, comme la période d'évolution. La phase de l'amplitude de l'écho $a(t_1)$ et celle de l'anti-écho $a(-t_1)$ deviennent respectivement $a[(1+k)t_1]$ et $a[-(1+k)t_1]$. Les spectres 2D sont,

$$f_{sh}^{écho}(\omega_1, \omega_2) = \frac{2}{1+k} A_2^{écho}(\omega_2) S_{1sh}^{écho} \left(\frac{\omega_1}{1+k} \right), \quad (III.92)$$

$$f_{sh}^{anti-écho}(\omega_1, \omega_2) = \frac{2}{1+k} A_2^{anti-écho}(\omega_2) S_{1sh}^{anti-écho} \left(\frac{\omega_1}{1+k} \right). \quad (III.93)$$

Les équations (III.92) et (III.93) sont reliées aux équations (III.83) et (III.84) par la transformation de similitude de la transformée de Fourier. La constante $1/(1+k)$ se trouvant en dehors des fonctions n'a pas d'effet sur les spectres. Mais l'argument de $S_{1sh}^{écho}$ dans (III.83) et celui de $S_{1sh}^{anti-écho}$ dans (III.84) sont divisés par $(1+k)$. Notons que la procédure de traitement décrite par les équations (III.87) à (III.89) permettant d'obtenir une raie d'absorption pure dans la dimension F1 pour les conventions C_{cas1} et C_{cas2} est applicable aux spectres sans transformation par cisaillement.

D'un point de vue pratique, le spectre 2D obtenu par l'opération (III.91) suit implicitement la convention C_{cas1} . Si l'on veut suivre la convention C_{cas2} en changeant l'incrément de la période d'évolution expérimentale Δt_1 par $(1+k)\Delta t_1$, alors la nouvelle fenêtre spectrale est recalculée en utilisant la relation $SW1_{cas2} \times (1+k)\Delta t_1 = 1$ pour la méthode d'échantillonnage simultané des données qu'utilise la méthode hypercomplexe. Les spectres 2D associés à ces deux conventions sont identiques mais différents seulement par la fenêtre spectrale dans la dimension F1. La fenêtre spectrale de la

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

convention $C_{\text{cas}2}$ est plus petite que celle de la convention $C_{\text{cas}1}$ d'un facteur $(1 + k)$. La fenêtre spectrale pour la convention $C_{\text{cas}2}$ dépend de la valeur de k . Ainsi pour comparer deux largeurs de raie dans la dimension F1 de deux spectres MQ-MAS possédant deux p différents il faut multiplier ces largeurs de raie par le facteur d'échelle $(1 + k)$. Nous verrons dans le paragraphe III.3.5 que le choix de la période d'évolution ($C_{\text{cas}1}$ ou $C_{\text{cas}2}$) agira sur la graduation en unité déplacement chimique de la dimension F1 d'un spectre 2D transformé par cisaillement mais n'a pas d'effet sur le déplacement chimique de la dimension F2.

III.3.4. Graduations de l'axe de la dimension F1

Théoriquement le déplacement chimique d'une raie le long des dimensions F1 et F2 d'un spectre 2D sont référencés par rapport à la fréquence porteuse ω_{pt} qui est localisée au centre des deux fenêtres spectrales. Mais dans la pratique le déplacement chimique d'une raie d'absorption est référencé expérimentalement par rapport à une solution aqueuse externe dont le déplacement chimique est nul ou connu. Pour les deux dimensions d'un spectre 2D MQ-MAS, connaissant l'offset de la fréquence porteuse ω_{pt} par rapport à la solution aqueuse (Ω_{F_1} dans la dimension F1 et Ω_{F_2} dans la dimension F2), nous pouvons exprimer les déplacements chimiques observés du centre de gravité δ_{G1}^{obs} dans la dimension F1 et δ_{G2}^{obs} dans la dimension F2 par rapport à la solution aqueuse. Mais dans un spectre MQ-MAS, Ω_{F_1} est différent de Ω_{F_2} .

III.3.4.a. Différentes conventions

Nous allons présenter les différentes conventions apparues dans la littérature concernant la fréquence porteuse apparente dans la dimension F1.

Première possibilité : convention C_{cas1} [4,5]

Si l'acquisition des données commence à la position $t_2 = kt_1$ de l'écho (C_{cas1}), c'est-à-dire au sommet de l'écho, la position $\omega_{F_1}(I, p)$ de la raie par rapport à ω_{pt} le long de la dimension F1 est donnée par l'équation (III.35). Par conséquent le déplacement chimique observé du centre de gravité δ_{G1}^{obs} est égal à cette position divisée par ω_{pt} ,

$$\delta_{G1}^{obs} = \frac{\omega_{F_1}(I, p)}{\omega_{pt}} \quad . \quad (III.94)$$

La fréquence porteuse ω_{pt} en F1 est identique à celle en F2. Ainsi, le long de la dimension F1, le déplacement chimique observé δ_{G1cas1}^{obs} du centre de gravité de la raie par rapport à ω_{pt} pour la convention C_{cas1} est donné par,

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$\begin{aligned}\delta_{G1cas1}^{obs} &= (k-p)\delta_{CS}^{iso} + (k+\lambda)\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} \\ &= k_{1cas1}\delta_{CS}^{iso} + k_{2cas1}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .\end{aligned}\quad (III.95)$$

Les deux paramètres k_{1cas1} et k_{2cas1} sont donnés dans le tableau III.12 pour les quatre spins quadrupolaires demi-entiers.

Deuxième possibilité : conventions $C_{cas2'}$ et $C_{cas2''}$ [6,7]

Pour la convention C_{cas2} , Massiot divise le déplacement chimique observé δ_{G1cas1}^{obs} par $1+k$,

$$\begin{aligned}\delta_{G1cas2}^{obs} &= \frac{1}{1+k}\delta_{G1cas1}^{obs} \\ &= \frac{k-p}{1+k}\delta_{CS}^{iso} + \frac{k+\lambda}{1+k}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} \\ &= k_{1cas2}\delta_{CS}^{iso} + k_{2cas2}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .\end{aligned}\quad (III.96)$$

Il y a pour cette convention deux interprétations possibles :

($C_{cas2'}$) on multiplie le « dwell-time » Δt_1 dans la dimension F1 par $1+k$ (§. III.3.4.b) et on garde alors la fréquence porteuse ω_{pt} (III.95). La fréquence porteuse ω_{pt} en F1 est identique à celle en F2 ;

($C_{cas2''}$) on garde le « dwell-time » Δt_1 et on multiplie par $1+k$ la fréquence porteuse ω_{pt} (III.96) ; la fréquence porteuse apparente est $\omega_{pt}(1+k)$.

Troisième possibilité : conventions C_{cas3a} et C_{cas3b} [2,3]

(C_{cas3a}) Amoureux et collaborateurs [2,3] divisent le déplacement chimique observé δ_{G1cas1}^{obs} par $k-p$,

$$\begin{aligned}\delta_{G1cas3a}^{obs} &= \frac{1}{k-p}\delta_{G1cas1}^{obs} \\ &= \delta_{CS}^{iso} + \frac{k+\lambda}{k-p}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} = \delta_{CS}^{iso} - \frac{10}{17}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .\end{aligned}\quad (III.97)$$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

La fréquence porteuse apparente est $(k - p)\omega_{pt}$. Les coefficients devant δ_{CS}^{iso} et $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso} / \omega_{pt}$ dans (III.97) sont des constantes indépendantes du spin I et de l'ordre de cohérence p.

(C_{cas3b}) Il est aussi possible de considérer la période d'évolution $(1 + k)t_1$ utilisée par Massiot en divisant $\delta_{G1cas3a}^{obs}$ par $1 + k$, on obtient,

$$\begin{aligned}\delta_{G1cas3b}^{obs} &= \frac{1}{(k - p)(1 + k)} \delta_{G1cas1}^{obs} \\ &= \frac{\delta_{CS}^{iso}}{1 + k} + \frac{k + \lambda}{(k - p)(1 + k)} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} \\ &= \frac{\delta_{CS}^{iso}}{1 + k} + \frac{1}{1 + k} \left(-\frac{10}{17} \right) \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .\end{aligned}\quad (III.98)$$

Comme dans le cas précédent (2^e possibilité), il y a deux interprétations possibles :

(C_{cas3b'}) soit on multiplie le « dwell-time » Δt_1 par $1 + k$ et la fréquence porteuse apparente est toujours $(k - p)\omega_{pt}$;

(C_{cas3b''}) soit on ne modifie pas le « dwell-time » Δt_1 et la fréquence porteuse apparente devient $(1 + k)(k - p)\omega_{pt}$.

Quatrième possibilité : conventions C_{cas4a} et C_{cas4b} [15]

(C_{cas4a}) Bodart et collaborateurs [15] divisent le déplacement chimique observé δ_{G1cas1}^{obs} par l'ordre de cohérence p,

$$\begin{aligned}\delta_{G1cas4a}^{obs} &= \frac{1}{p} \delta_{G1cas1}^{obs} \\ &= \frac{k - p}{p} \delta_{CS}^{iso} + \frac{k + \lambda}{p} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} \\ &= k_{1cas4} \delta_{CS}^{iso} + k_{2cas4} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .\end{aligned}\quad (III.99)$$

La fréquence porteuse apparente est $p\omega_0$.

(C_{cas4b}) Si l'on considère la période d'évolution $(1 + k)t_1$, on divise $\delta_{G1cas4a}^{obs}$ par $1 + k$. On obtient,

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$\begin{aligned}
 \delta_{G1cas4b}^{obs} &= \frac{1}{p(1+k)} \delta_{G1cas1}^{obs} \\
 &= \frac{k-p}{p(1+k)} \delta_{CS}^{iso} + \frac{k+\lambda}{p(1+k)} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} \\
 &= \frac{1}{1+k} k_{1cas4} \delta_{CS}^{iso} + k_{2cas4} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{(1+k)\omega_{pt}} .
 \end{aligned} \tag{III.100}$$

Les deux interprétations possibles sont :

(**C_{cas4b}**) soit on multiplie le « dwell-time » Δt_1 par $1+k$ et la fréquence porteuse apparente est toujours $p\omega_{pt}$;

(**C_{cas4b}'**) soit on ne modifie pas le « dwell-time » Δt_1 et la fréquence porteuse apparente devient $(1+k)p\omega_{pt}$.

Cinquième possibilité : conventions **C_{cas5a}** et **C_{cas5b}**

(**C_{cas5a}**) Enfin on peut envisager une cinquième convention où on divise le déplacement chimique observé δ_{G1cas1}^{obs} par $k+\lambda$:

$$\begin{aligned}
 \delta_{G1cas5a}^{obs} &= \frac{1}{k+\lambda} \delta_{G1cas1}^{obs} \\
 &= \frac{k-p}{k+\lambda} \delta_{CS}^{iso} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} = -\frac{17}{10} \delta_{CS}^{iso} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} .
 \end{aligned} \tag{III.101}$$

La fréquence porteuse apparente est $(k+\lambda)\omega_{pt}$. Comme dans (III.97), les coefficients devant δ_{CS}^{iso} et $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}/\omega_{pt}$ dans (III.101) sont aussi des constantes indépendantes du spin I et de l'ordre de cohérence p.

(**C_{cas5b}**) Si l'on considère la période d'évolution $(1+k)t_1$ en divisant $\delta_{G1cas5a}^{obs}$ par $1+k$, on obtient,

$$\begin{aligned}
 \delta_{G1cas5b}^{obs} &= \frac{1}{(1+k)(k+\lambda)} \delta_{G1cas1}^{obs} \\
 &= \frac{k-p}{(1+k)(k+\lambda)} \delta_{CS}^{iso} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{(1+k)\omega_{pt}} \\
 &= \frac{1}{1+k} \left(-\frac{17}{10} \right) \delta_{CS}^{iso} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{(1+k)\omega_{pt}} .
 \end{aligned} \tag{III.102}$$

Les deux interprétations possibles sont :

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

(C_{cas5b}) soit on multiplie le « dwell-time » Δt_1 par $1 + k$ et la fréquence porteuse apparente est toujours $(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$;

($C_{\text{cas5b''}}$) soit on ne modifie pas le « dwell-time » Δt_1 et la fréquence porteuse apparente devient $(1 + k)(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$.

Il y a donc deux cas (C_{cas1} et $C_{\text{cas2'}}$) où les fréquences porteuses dans les deux dimensions F1 et F2 sont identiques et égales à ω_{pt} . Pour ces deux conventions et la convention $C_{\text{cas2''}}$, la fréquence porteuse apparente est toujours positive, ce qui n'est pas toujours le cas pour les autres conventions (cela peut provoquer des problèmes avec le logiciel de traitement des données).

La fréquence porteuse apparente $(k - p)\omega_{\text{pt}}$ de la convention C_{cas3a} et la fréquence porteuse apparente $(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$ de la convention C_{cas5a} sont de signes opposés. On peut choisir l'une d'entre elles pour que la fréquence porteuse apparente dans la dimension F1 soit toujours positive. La convention C_{cas5a} n'a que quatre fréquences porteuses négatives : celles correspondant aux ordres de cohérences $p = -1$.

III.3.4.b. Déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$

Le déplacement chimique observé $\delta_{\text{G2}}^{\text{obs}}$ du centre de gravité de la raie par rapport à ω_{pt} le long de la dimension F2 est identique quelle que soit la convention,

$$\delta_{\text{G2}}^{\text{obs}} = \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}} \quad . \quad (\text{III.103})$$

On en déduit pour les différentes conventions le déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ de la raie par rapport à ω_{pt} .

Pour la convention C_{cas1} , des équations (III.95) et (III.103) on obtient,

$$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} = \frac{(k + \lambda)\delta_{\text{G2}}^{\text{obs}} - \delta_{\text{G1cas1}}^{\text{obs}}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}\delta_{\text{G2}}^{\text{obs}} + k_{\text{Gcas1}}\delta_{\text{G1cas1}}^{\text{obs}} \quad . \quad (\text{III.104})$$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Pour la convention C_{cas2} , des équations (III.96) et (III.103) on obtient,

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{(k + \lambda)\delta_{G2}^{obs} - (1 + k)\delta_{G1cas2}^{obs}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}\delta_{G2}^{obs} + k_{Gcas2}\delta_{G1cas2}^{obs} \quad . \quad (III.105)$$

Pour la convention C_{cas3a} , des équations (III.97) et (III.103) on obtient,

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{(k + \lambda)\delta_{G2}^{obs} - (k - p)\delta_{G1cas3a}^{obs}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}\delta_{G2}^{obs} + \frac{17}{27}\delta_{G1cas3a}^{obs} \quad . \quad (III.106)$$

Si on utilise la période d'évolution $(1 + k)t_1$ on obtient (C_{cas3b}),

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{(k + \lambda)\delta_{G2}^{obs} - (1 + k)(k - p)\delta_{G1cas3b}^{obs}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}\delta_{G2}^{obs} + (1 + k)\frac{17}{27}\delta_{G1cas3b}^{obs} \quad . \quad (III.107)$$

Pour la convention C_{cas4a} , des équations (III.99) et (III.103) on obtient,

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{(k + \lambda)\delta_{G2}^{obs} - p\delta_{G1cas4a}^{obs}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}\delta_{G2}^{obs} + k_{Gcas4}\delta_{G1cas4a}^{obs} \quad . \quad (III.108)$$

$$k_{Gcas4} = pk_{Gcas1} \quad . \quad (III.109)$$

Pour la convention C_{cas5a} , des équations (III.101) et (III.103) on obtient,

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{(k + \lambda)\delta_{G2}^{obs} - (k + \lambda)\delta_{G1cas5a}^{obs}}{p + \lambda} = \frac{10}{27}(\delta_{G2}^{obs} - \delta_{G1cas5a}^{obs}) \quad . \quad (III.110)$$

Si on utilise la période d'évolution $(1 + k)t_1$ pour les cas C_{cas4b} et C_{cas5b} , il suffit de multiplier $\delta_{G1cas4a}^{obs}$ et $\delta_{G1cas5a}^{obs}$ par $(1 + k)$ dans les équations (III.108) et (III.110).

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.12 : Différents paramètres intervenant dans le déplacement chimique isotrope, le déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité et le paramètre $C_{Q\eta}$ en fonction du spin I et de l'ordre de cohérence p . Notons que nous retrouvons les valeurs données par **Bonhomme et Livage** [16].

I	pQ	Convention C_{cas1} (Frydman ^[4,5])			Convention C_{cas2} (Massiot ^[6])			Convention C_{cas4} (Bodart ^[15])		
		k_{1cas1}	k_{2cas1}	k_{Gcas1}	k_{1cas2}	k_{2cas2}	k_{Gcas2}	k_{1cas4}	k_{2cas4}	k_{Gcas4}
		ou $k-p$	ou $k+\lambda$	ou $\frac{-1}{p+\lambda}$	ou $\frac{k-p}{1+k}$	ou $\frac{k+\lambda}{1+k}$	ou $\frac{-1+k}{p+\lambda}$	ou $\frac{k-p}{p}$	ou $\frac{k+\lambda}{p}$	ou $\frac{-p}{p+\lambda}$
3/2	-3Q	$\frac{34}{9}$	$-\frac{20}{9}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{17}{8}$	$-\frac{5}{4}$	$\frac{8}{27}$	$-\frac{34}{27}$	$\frac{20}{27}$	$-\frac{1}{2}$
5/2	3Q	$-\frac{17}{12}$	$\frac{5}{6}$	$-\frac{4}{9}$	$-\frac{17}{31}$	$\frac{10}{31}$	$-\frac{31}{27}$	$-\frac{17}{36}$	$\frac{5}{18}$	$-\frac{4}{3}$
	-5Q	$\frac{85}{12}$	$-\frac{25}{6}$	$\frac{4}{45}$	$\frac{85}{37}$	$-\frac{50}{37}$	$\frac{37}{135}$	$-\frac{17}{12}$	$\frac{5}{6}$	$-\frac{4}{9}$
7/2	3Q	$-\frac{34}{45}$	$\frac{4}{9}$	$-\frac{5}{6}$	$-\frac{17}{73}$	$\frac{10}{73}$	$-\frac{73}{27}$	$-\frac{34}{135}$	$\frac{4}{27}$	$-\frac{5}{2}$
	5Q	$-\frac{34}{9}$	$\frac{20}{9}$	$-\frac{1}{6}$	$-\frac{17}{10}$	1	$-\frac{10}{27}$	$-\frac{34}{45}$	$\frac{4}{9}$	$-\frac{5}{6}$
	-7Q	$\frac{476}{45}$	$-\frac{56}{9}$	$\frac{5}{84}$	$\frac{238}{103}$	$-\frac{140}{103}$	$\frac{103}{378}$	$-\frac{68}{45}$	$\frac{8}{9}$	$-\frac{5}{12}$
9/2	3Q	$-\frac{17}{36}$	$\frac{5}{18}$	$-\frac{4}{3}$	$-\frac{17}{127}$	$\frac{10}{127}$	$-\frac{127}{27}$	$-\frac{17}{108}$	$\frac{5}{54}$	-4
	5Q	$-\frac{85}{36}$	$\frac{25}{18}$	$-\frac{4}{15}$	$-\frac{85}{131}$	$\frac{50}{131}$	$-\frac{131}{135}$	$-\frac{17}{36}$	$\frac{5}{18}$	$-\frac{4}{3}$
	7Q	$-\frac{119}{18}$	$\frac{35}{9}$	$-\frac{2}{21}$	$-\frac{119}{25}$	$\frac{14}{5}$	$-\frac{25}{189}$	$-\frac{17}{18}$	$\frac{5}{9}$	$-\frac{2}{3}$
	-9Q	$\frac{85}{6}$	$-\frac{25}{3}$	$\frac{2}{45}$	$\frac{85}{37}$	$-\frac{50}{37}$	$\frac{37}{135}$	$-\frac{85}{54}$	$\frac{25}{27}$	$-\frac{2}{5}$

III.3.4.c. Offset Ω_{F1} de la fréquence porteuse dans la dimension F1 par rapport à la référence du spectre

La fréquence d'offset Ω_{F_2} de ω_{pt} par rapport à une solution aqueuse est utilisée pour établir la position du zéro ppm de l'échelle du déplacement chimique le long de la dimension F2. Quelle que soit la convention choisie nous avons,

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$\Omega_{F_2} = O1 - SR \quad , \quad (III.111)$$

où O1 est le terme utilisé sur les spectromètres pour désigner la fréquence porteuse et SR correspond à la référence du spectre.

Nous allons déterminer la fréquence d'offset Ω_{F_1} de ω_{pt} par rapport à une solution aqueuse dans la dimension F1. Puisque l'hamiltonien associé à la fréquence d'offset est similaire à l'hamiltonien du déplacement chimique isotrope H_{CS} , les expressions du déplacement chimique isotrope données aux équations (III.95) à (III.102) restent valides pour la fréquence d'offset. Dans une solution aqueuse le déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie centrale est nul, on en déduit les fréquences d'offset pour les différentes conventions.

Pour les conventions C_{cas1} , C_{cas3a} , C_{cas4a} et C_{cas5a} , l'offset dans la dimension F1 est

$$\Omega_{F_1} = (k - p)\Omega_{F_2} = k_{1cas1}\Omega_{F_2} \quad . \quad (III.112)$$

Pour les conventions $C_{cas2'}$, $C_{cas3b'}$, $C_{cas4b'}$ et $C_{cas5b'}$ où l'on multiplie le « dwell-time » Δt_1 par $1 + k$, l'offset dans la dimension F1 est

$$\Omega_{F_1} = \frac{k - p}{1 + k}\Omega_{F_2} = k_{1cas2}\Omega_{F_2} \quad . \quad (III.113)$$

Pour les conventions $C_{cas2''}$, $C_{cas3b''}$, $C_{cas4b''}$ et $C_{cas5b''}$ où l'on ne change pas le « dwell-time » Δt_1 on garde l'offset utilisé dans le cas C_{cas1} (III.112).

La position du zéro ppm du déplacement chimique dans la dimension F1 est définie par l'offset de ω_{pt} par rapport à la solution aqueuse dont la fréquence de Larmor est égale à $\omega_{pt} / (2\pi)$ moins Ω_{F_1} .

Nous avons maintenant la position de la raie d'absorption par rapport à ω_{pt} ainsi que l'offset de ω_{pt} par rapport à une solution aqueuse. Nous avons la position de la raie d'absorption par rapport à la solution aqueuse c'est-à-dire ce que nous observons dans la pratique. Notons que les relations (III.103) à (III.110) restent valides même lorsque le déplacement chimique observé du centre de gravité d'un pic le long des deux axes est référencé par rapport à une solution aqueuse au lieu de ω_{pt} .

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

III.3.4.d. Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$

Pour chacune des conventions il est possible de déduire le déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie.

Pour la convention C_{cas1} , des équations (III.95) et (III.103) on obtient,

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} &= \frac{1}{p + \lambda} \left[\delta_{G1cas1}^{obs} - (k - p) \delta_{G2}^{obs} \right] \\ &= -k_{Gcas1} \left[\delta_{G1cas1}^{obs} - k_{1cas1} \delta_{G2}^{obs} \right] . \end{aligned} \quad (III.114)$$

Pour la convention C_{cas2} , des équations (III.96) et (III.103) on obtient,

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} &= \frac{1 + k}{p + \lambda} \left[\delta_{G1cas2}^{obs} - \frac{k - p}{1 + k} \delta_{G2}^{obs} \right] \\ &= -k_{Gcas2} \left[\delta_{G1cas2}^{obs} - k_{1cas2} \delta_{G2}^{obs} \right] . \end{aligned} \quad (III.115)$$

Pour la convention C_{cas3a} , des équations (III.97) et (III.103) on obtient,

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} &= \frac{1}{p + \lambda} \left[(k - p) \delta_{G1cas3a}^{obs} - (k - p) \delta_{G2}^{obs} \right] \\ &= -\frac{17}{27} \left[\delta_{G1cas3a}^{obs} - \delta_{G2}^{obs} \right] . \end{aligned} \quad (III.116)$$

Si on utilise la période d'évolution $(1 + k)t_1$ on obtient (C_{cas3b}),

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} &= \frac{1}{p + \lambda} \left[(1 + k)(k - p) \delta_{G1cas3b}^{obs} - (k - p) \delta_{G2}^{obs} \right] \\ &= -\frac{17}{27} \left[(1 + k) \delta_{G1cas3b}^{obs} - \delta_{G2}^{obs} \right] . \end{aligned} \quad (III.117)$$

Pour la convention C_{cas4a} , des équations (III.99) et (III.103) on obtient,

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} &= \frac{1}{p + \lambda} \left[p \delta_{G1cas4a}^{obs} - (k - p) \delta_{G2}^{obs} \right] \\ &= -k_{Gcas4} \left[\delta_{G1cas4a}^{obs} - k_{1cas4} \delta_{G2}^{obs} \right] . \end{aligned} \quad (III.118)$$

Pour la convention C_{cas5a} , des équations (III.101) et (III.103) on obtient,

$$\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}}{\omega_{pt}} = \frac{1}{p + \lambda} \left[(k + \lambda) \delta_{G1cas5a}^{obs} - (k - p) \delta_{G2}^{obs} \right]$$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

$$= \frac{10}{27} \delta_{G1cas5a}^{obs} + \frac{17}{27} \delta_{G2}^{obs} \quad . \quad (III.119)$$

Si on utilise la période d'évolution $(1+k)t_1$ pour les cas C_{cas4b} et C_{cas5b} , il suffit de multiplier $\delta_{G1cas4a}^{obs}$ et $\delta_{G1cas5a}^{obs}$ par $(1+k)$ dans les équations (III.118) et (III.119).

III.3.4.e. Détermination de $C_{Q\eta}$

Ces dernières équations ne permettent pas d'obtenir la constante de couplage quadrupolaire et le paramètre d'asymétrie indépendamment. Le paramètre $C_{Q\eta}$ défini à l'équation (III.18) est souvent utilisé pour caractériser un échantillon.

Pour la convention C_{cas1} on obtient,

$$A_{Q\eta} = I(2I-1) \frac{\omega_0}{2\pi} \sqrt{\frac{40}{3 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]}} \quad ,$$

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{k_{Gcas1} (\delta_{G1cas1}^{obs} - k_{1cas1} \delta_{G2}^{obs})} \quad . \quad (III.120)$$

Pour la convention C_{cas2} ,

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{k_{Gcas2} (\delta_{G1cas2}^{obs} - k_{1cas2} \delta_{G2}^{obs})} \quad . \quad (III.121)$$

Pour la convention C_{cas3a} ,

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{\frac{17}{27} (\delta_{G1cas3a}^{obs} - \delta_{G2}^{obs})} \quad . \quad (III.122)$$

Si on utilise la période d'évolution $(1+k)t_1$ on obtient (C_{cas3b}),

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{\frac{17}{27} [(1+k)\delta_{G1cas3b}^{obs} - \delta_{G2}^{obs}]} \quad . \quad (III.123)$$

Pour la convention C_{cas4a}

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{k_{Gcas4} (\delta_{G1cas4a}^{obs} - k_{1cas4} \delta_{G2}^{obs})} \quad . \quad (III.124)$$

Pour la convention C_{cas5a}

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{-\frac{10}{27} \delta_{G1cas5a}^{obs} - \frac{17}{27} \delta_{G2}^{obs}} \quad . \quad (III.125)$$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Si on utilise la période d'évolution $(1+k)t_1$ comme dans les cas C_{cas4b} et C_{cas5b} , il suffit de rajouter un facteur $(1+k)$ devant $\delta_{G1cas4a}^{obs}$ et $\delta_{G1cas5a}^{obs}$ dans les équations (III.124) et (III.125).

L'avantage certain des deux cas C_{cas3a} et C_{cas5a} réside dans le fait que l'expression du déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} {(III.106) et (III.110)} et celle du déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité $\omega_{-1/2,1/2}^{(2)iso}$ {(III.116) et (III.119)} sont indépendantes des paramètres I , k , p et λ . Dans les cas C_{cas3b} et C_{cas5b} , ces deux expressions dépendent uniquement de k {(III.107) et (III.117)}. Par contre pour les autres cas C_{cas1} , C_{cas2} , C_{cas4a} , C_{cas4b} elles dépendent des paramètres I , k , p et λ (Tab. III.12).

Nous avons rassemblé dans les tableaux III.13 à III.15 les différents paramètres liés aux conventions C_{cas1} , $C_{cas2'}$, $C_{cas2''}$, C_{cas3a} , $C_{cas3b'}$, $C_{cas3b''}$, C_{cas5a} , $C_{cas5b'}$ et $C_{cas5b''}$.

Ce paragraphe III.3 traite en détail la séquence MQ-MAS. A partir des phases établies au paragraphe III.2.2 (afin de sélectionner les cohérences $\pm 3Q$) et en tenant compte des contraintes liées à l'obtention d'un spectre RMN 2D en pure absorption (§. III.3.1) nous avons déterminé les différents programmes d'impulsions de la séquence MQ-MAS ainsi que les traitements des données expérimentales associés. Nous avons insisté sur l'influence du choix du spin étudié. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'obtention d'un spectre 2D MQ-MAS (transformée de Fourier dans les deux dimensions des signaux correspondant à l'écho et à l'anti-écho) et plus particulièrement sur la transformation par cisaillement. Enfin nous avons détaillé les différentes façons de graduer l'axe en F1 suivant les conventions indiquées dans la littérature. Nous avons d'ailleurs donné une nouvelle convention. Rappelons que ces conventions n'interviennent pas sur l'acquisition des données mais uniquement sur le traitement de ces données.

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III. 13 : Différents paramètres liés aux conventions adoptant t_1 comme la période d'évolution.

C_{cas1} (Frydman [4,5])	C_{cas3a} (Amoureux [2,3])	C_{cas5a} (cette thèse)
<i>Offset en F1</i>		
$\Omega_{F1} = (k - p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = (k - p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = (k - p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$
<i>Fréquence porteuse apparente en F1</i>		
ω_{pt}	$(k - p)\omega_{\text{pt}} = k_{1\text{cas1}}\omega_{\text{pt}}$	$(k + \lambda)\omega_{\text{pt}} = k_{2\text{cas1}}\omega_{\text{pt}}$
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F1</i>		
$k_{1\text{cas1}}\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + k_{2\text{cas1}}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} - \frac{10}{17}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$-\frac{17}{10}\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$
<i>Offset en F2</i>		
$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$
<i>Fréquence porteuse en F2</i>		
ω_{pt}	ω_{pt}	ω_{pt}
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F2</i>		
$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$
<i>Déplacement chimique isotrope</i>		
$\frac{10}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}} + k_{G\text{cas1}}\delta_{G1\text{cas1}}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}} + \frac{17}{27}\delta_{G1\text{cas3a}}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27}(\delta_{G2}^{\text{obs}} - \delta_{G1\text{cas5a}}^{\text{obs}})$
<i>Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie</i>		
$-k_{G\text{cas1}}[\delta_{G1\text{cas1}}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas1}}\delta_{G2}^{\text{obs}}]$	$-\frac{17}{27}[\delta_{G1\text{cas3a}}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}}]$	$\frac{10}{27}\delta_{G1\text{cas5a}}^{\text{obs}} + \frac{17}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}}$
<i>Paramètre $C_{Q\eta} / A_{Q\eta}$</i>		
$\sqrt{k_{G\text{cas1}}(\delta_{G1\text{cas1}}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas1}}\delta_{G2}^{\text{obs}})}$	$\sqrt{\frac{17}{27}(\delta_{G1\text{cas3a}}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}})}$	$\sqrt{-\frac{10}{27}\delta_{G1\text{cas5a}}^{\text{obs}} - \frac{17}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}}}$

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III. 14 : Différents paramètres liés aux conventions adoptant $(1+k)t_1$ comme la période d'évolution ; le « dwell-time » est multiplié par $1+k$.

$C_{\text{cas}2'}$ (Massiot [6])	$C_{\text{cas}3b'}$ (Amoureux [2,3])	$C_{\text{cas}5b'}$ (cette thèse)
<i>Offset en F1</i>		
$\Omega_{F1} = \frac{k-p}{1+k} \Omega_{F2} = k_{1\text{cas}2} \Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = \frac{k-p}{1+k} \Omega_{F2} = k_{1\text{cas}2} \Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = \frac{k-p}{1+k} \Omega_{F2} = k_{1\text{cas}2} \Omega_{F2}$
<i>Fréquence porteuse apparente en F1</i>		
ω_{pt}	$(k-p)\omega_{\text{pt}} = k_{1\text{cas}1} \omega_{\text{pt}}$	$(k+\lambda)\omega_{\text{pt}} = k_{2\text{cas}1} \omega_{\text{pt}}$
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F1</i>		
$k_{1\text{cas}2} \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + k_{2\text{cas}2} \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\frac{\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}}{1+k} + \left(-\frac{10}{17}\right) \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{(1+k)\omega_{\text{pt}}}$	$\frac{1}{1+k} \left(-\frac{17}{10}\right) \delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{(1+k)\omega_{\text{pt}}}$
<i>Offset en F2</i>		
$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$
<i>Fréquence porteuse en F2</i>		
ω_{pt}	ω_{pt}	ω_{pt}
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F2</i>		
$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$
<i>Déplacement chimique isotrope</i>		
$\frac{10}{27} \delta_{G2}^{\text{obs}} + k_{G\text{cas}2} \delta_{G1\text{cas}2}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27} \delta_{G2}^{\text{obs}} + (1+k) \left(\frac{17}{27}\right) \delta_{G1\text{cas}3b}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27} [\delta_{G2}^{\text{obs}} - (1+k) \delta_{G1\text{cas}5b}^{\text{obs}}]$
<i>Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie</i>		
$-k_{G\text{cas}2} [\delta_{G1\text{cas}2}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas}2} \delta_{G2}^{\text{obs}}]$	$-\frac{17}{27} [(1+k) \delta_{G1\text{cas}3b}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}}]$	$\frac{10}{27} (1+k) \delta_{G1\text{cas}5b}^{\text{obs}} + \frac{17}{27} \delta_{G2}^{\text{obs}}$
<i>Paramètre $C_{Q\eta} / A_{Q\eta}$</i>		
$\sqrt{k_{G\text{cas}2} (\delta_{G1\text{cas}2}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas}2} \delta_{G2}^{\text{obs}})}$	$\sqrt{\frac{17}{27} [(1+k) \delta_{G1\text{cas}3b}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}}]}$	$\sqrt{-\frac{10}{27} (1+k) \delta_{G1\text{cas}5b}^{\text{obs}} - \frac{17}{27} \delta_{G2}^{\text{obs}}}$

III.3. Séquence Multiple-Quantum Magic Angle-Spinning (MQ-MAS)

Tab. III. 15 : Différents paramètres liés aux conventions adoptant $(1+k)t_1$ comme la période d'évolution ; le « dwell-time » n'est pas multiplié par $1+k$.

$C_{\text{cas2}''}$ (Massiot [6])	$C_{\text{cas3b}''}$ (Amoureux [2,3])	$C_{\text{cas5b}''}$ (cette thèse)
<i>Offset en F1</i>		
$\Omega_{F1} = (k-p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = (k-p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$	$\Omega_{F1} = (k-p)\Omega_{F2} = k_{1\text{cas1}}\Omega_{F2}$
<i>Fréquence porteuse apparente en F1</i>		
$(1+k)\omega_{\text{pt}}$	$(1+k)(k-p)\omega_{\text{pt}}$ $= (1+k)k_{1\text{cas1}}\omega_{\text{pt}}$	$(1+k)(k+\lambda)\omega_{\text{pt}}$ $= (1+k)k_{2\text{cas1}}\omega_{\text{pt}}$
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F1</i>		
$k_{1\text{cas2}}\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + k_{2\text{cas2}}\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\frac{\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}}{1+k} + \left(-\frac{10}{17}\right)\frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{(1+k)\omega_{\text{pt}}}$	$\frac{1}{1+k}\left(-\frac{17}{10}\right)\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{(1+k)\omega_{\text{pt}}}$
<i>Offset en F2</i>		
$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$	$\Omega_{F2} = O1 - SR$
<i>Fréquence porteuse en F2</i>		
ω_{pt}	ω_{pt}	ω_{pt}
<i>Déplacement chimique observé du centre de gravité en F2</i>		
$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$	$\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} + \frac{\omega_{-1/2,1/2}^{(2)\text{iso}}}{\omega_{\text{pt}}}$
<i>Déplacement chimique isotrope</i>		
$\frac{10}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}} + k_{\text{Gcas2}}\delta_{G1\text{cas2}}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}} + (1+k)\left(\frac{17}{27}\right)\delta_{G1\text{cas3b}}^{\text{obs}}$	$\frac{10}{27}\left[\delta_{G2}^{\text{obs}} - (1+k)\delta_{G1\text{cas5b}}^{\text{obs}}\right]$
<i>Déplacement quadrupolaire du second ordre du centre de gravité de la raie</i>		
$-k_{\text{Gcas2}}\left[\delta_{G1\text{cas2}}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas2}}\delta_{G2}^{\text{obs}}\right]$	$-\frac{17}{27}\left[(1+k)\delta_{G1\text{cas3b}}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}}\right]$	$\frac{10}{27}(1+k)\delta_{G1\text{cas5b}}^{\text{obs}} + \frac{17}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}}$
<i>Paramètre $C_{Q\eta} / A_{Q\eta}$</i>		
$\sqrt{k_{\text{Gcas2}}\left(\delta_{G1\text{cas2}}^{\text{obs}} - k_{1\text{cas2}}\delta_{G2}^{\text{obs}}\right)}$	$\sqrt{\frac{17}{27}\left[(1+k)\delta_{G1\text{cas3b}}^{\text{obs}} - \delta_{G2}^{\text{obs}}\right]}$	$\sqrt{-\frac{10}{27}(1+k)\delta_{G1\text{cas5b}}^{\text{obs}} - \frac{17}{27}\delta_{G2}^{\text{obs}}}$

III.4. Repliement d'une raie

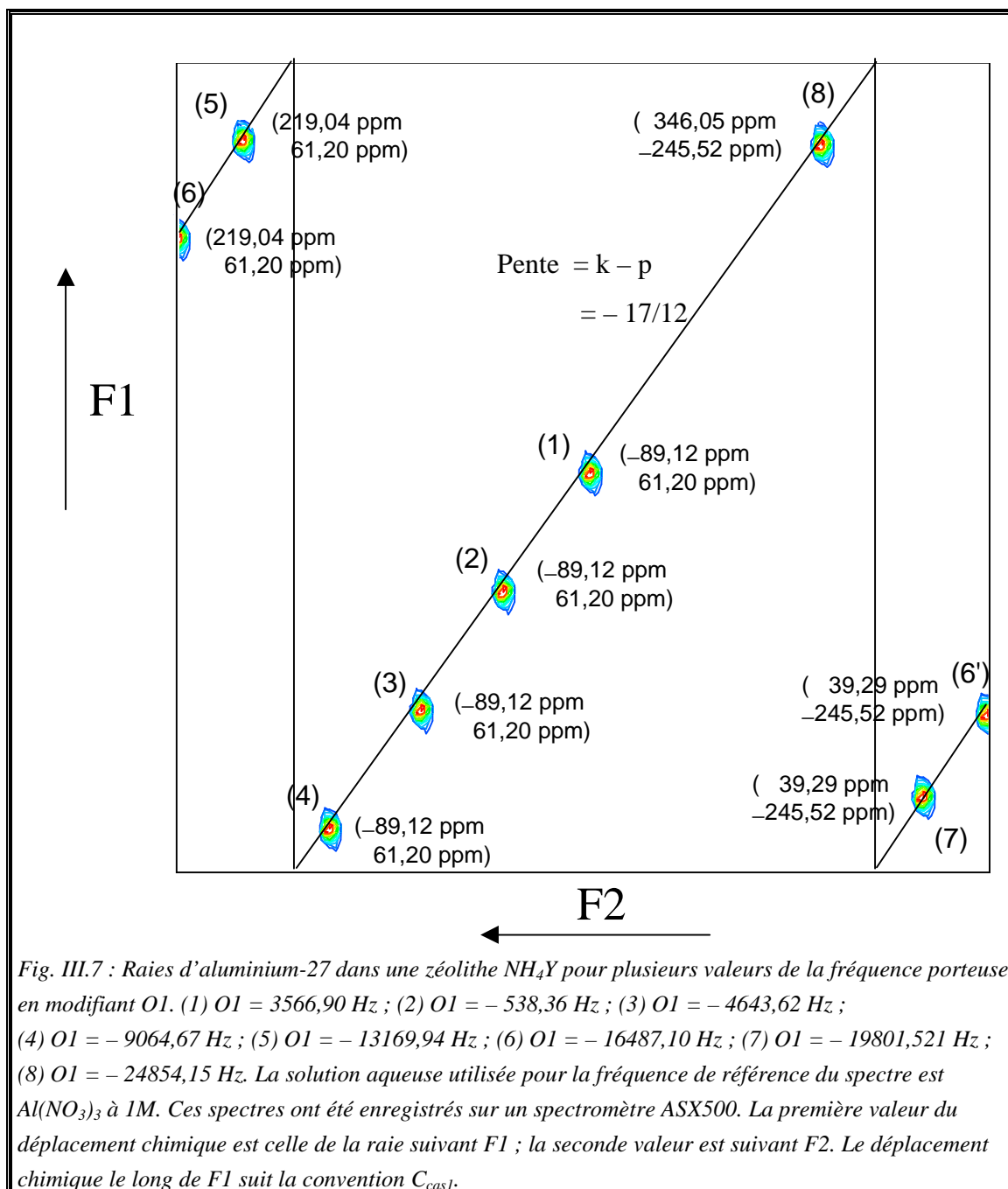
Avant d'exploiter les résultats obtenus avec la séquence MQ-MAS, nous allons aborder un problème que l'on peut rencontrer en RMN : le repliement d'une raie [17]. Si la raie de l'échantillon étudié se trouve assez loin de la référence utilisée, il est possible que cette raie se trouve en dehors de la fenêtre spectrale. Par conséquent, la raie observée n'est pas la raie réelle. Cette dernière est remplacée dans la fenêtre spectrale par repliement. Dans ce cas le déplacement chimique observé ne correspond plus au déplacement chimique isotrope de la raie. Par la suite, nous utilisons la méthode d'échantillonnage simultané. Dans ce cas, une raie se trouvant à gauche de la fenêtre spectrale dans la dimension F2 sera repliée par la droite (et inversement). De même une raie se trouvant plus bas dans la dimension F1 sera repliée par le haut (et inversement). Nous allons illustrer ce phénomène par deux exemples (NH_4Y et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Notons que pour un échantillonnage séquentiel, le repliement s'effectue du même côté (une raie se trouvant à gauche de la fenêtre spectrale dans la dimension F2 sera repliée par la gauche...). Pour éviter le repliement il faut d'abord travailler avec une large fenêtre spectrale pour être sûr que la raie n'est pas repliée ; ensuite il suffit de rapprocher la fréquence porteuse près de la raie ; enfin on réduit la fenêtre spectrale.

III.4.1. Zéolithe NH_4Y

Nous allons analyser la position de la raie d'aluminium-27 d'une zéolithe NH_4Y ZY (produit initial) pour plusieurs valeurs de la fréquence porteuse en modifiant (O1). Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau III.16. Nous avons superposé les différentes raies d'aluminium sur la figure III.7. Pour les raies 1 à 4, un changement de O1 déplace la raie dans les deux dimensions mais il n'y a pas de repliement puisque les raies ont les mêmes déplacements chimiques ($\delta_{G1} = -89,12 \text{ ppm}$; $\delta_{G2} = 61,20 \text{ ppm}$) dans les deux dimensions. Par contre la raie 5 ($\delta_{G1} = 219,04 \text{ ppm}$; $\delta_{G2} = 61,20 \text{ ppm}$) sort de la fenêtre spectrale dans la dimension F1 et est donc repliée par le haut. La raie 6 ($\delta_{G1} = 219,04 \text{ ppm}$; $\delta_{G2} = 61,20 \text{ ppm}$) se trouve à la limite de la fenêtre spectrale dans la dimension F2, une partie de la raie est repliée par la gauche pour devenir la raie 6' ($\delta_{G1} = 39,29 \text{ ppm}$; $\delta_{G2} = -245,52 \text{ ppm}$).

III.4. Repliement d'une raie

Par rapport à la raie 1, la raie 7 ($\delta_{G1} = 39,29$ ppm ; $\delta_{G2} = -245,52$ ppm) a été repliée dans les deux dimensions et la raie 8 ($\delta_{G1} = 346,05$ ppm ; $\delta_{G2} = -245,52$ ppm) a été repliée une fois dans la dimension F2 et deux fois dans la dimension F1.



CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.16 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.7.

TD(F2) (W)	512	TD(F1) (W)	256
Nombre de points échantillonnés en F2		Nombre de points échantillonnés en F1	
SWH(F2) (kHz)	40	SWH(F1) (kHz)	40
Fenêtre spectrale en F2		Fenêtre spectrale en F1	
DE (μ s)	17,86	IN6 (μ s)	25
Temps mort		Incrément de la période d'évolution	
DW (μ s)	12,5	L1	128
Durée entre 2 échantillonnages en F2		Nombre de points complexes en F1	
D1 (s)	0,3	SFO1 (MHz)	130,3235
Durée entre deux acquisitions		Fréquence du spectromètre	
P1 (μ s)	3	Vrot (kHz)	10
Durée de la 1 ^{ère} impulsion		Vitesse de rotation	
P2 (μ s)	0,75	NS	120
Durée de la 2 ^{ème} impulsion		Nombre d'accumulation	
O1 (Hz)	Fig. III.7	SR (Hz)	- 4489,74
Fréquence porteuse		Référence du spectre	

Notons que de façon générale lorsqu'on déplace une raie d'une valeur x dans la dimension F2, on déplace cette raie d'une valeur $(k - p)x$ dans la dimension F1 $\{(III.111) \text{ et } (III.112)\}$. Ainsi la pente des droites de la figure III.7 est donnée par la valeur de $k - p$, dans le cas de l'aluminium nous avons $k - p = -17/12$ (Tab. III.12). Pour éviter qu'une raie ne soit repliée dans la dimension F1, il faut dans une première expérience mesurer l'offset Δ_{F2} de cette raie dans la dimension F2. Cet offset correspond à l'écart entre le centre de l'écran (ou le centre de la fenêtre spectrale) et la fin de la raie la plus éloignée du centre de l'écran. Par exemple sur la figure III.8.a, l'offset Δ_{F2} de la raie est de 900 Hz, sur la figure III.8.b l'offset Δ_{F2} de la raie est de 1400 Hz. Puis on prend pour la dimension F1 une valeur $SW(F1) > |k - p| \times 2 \Delta_{F2}$, ainsi la raie ne sera pas repliée. Nous avons reporté sur la figure III.8.c les raies 1, 3 et 5 de la figure III.7. La fenêtre spectrale dans les deux dimensions F1 et F2 est de 306,93 ppm. Pour la première raie (Fig. III.8.c.1) nous avons $\Delta_{F2} = 7,19$ ppm, nous avons donc $|k - p| \times 2 \Delta_{F2} = (17/12) \times 14,38 = 20,37$ ppm. Comme la fenêtre spectrale en F1 est bien supérieure à cette valeur, il n'y a pas de repliement. Pour la troisième raie (Fig. III.8.c.3) nous avons $\Delta_{F2} = 67,78$ ppm, nous avons donc $|k - p| \times 2 \Delta_{F2} = 192,04$ ppm. La fenêtre spectrale en F1 est encore bien supérieure à cette valeur, il n'y a toujours pas de repliement. Pour la cinquième raie (Fig. III.8.c.5) nous avons $\Delta_{F2} = 133,1$ ppm, nous avons donc $|k - p| \times 2 \Delta_{F2} = 377,11$ ppm. Cette fois, la fenêtre spectrale en F1 est inférieure à cette valeur, il y a repliement.

III.4. Repliement d'une raie

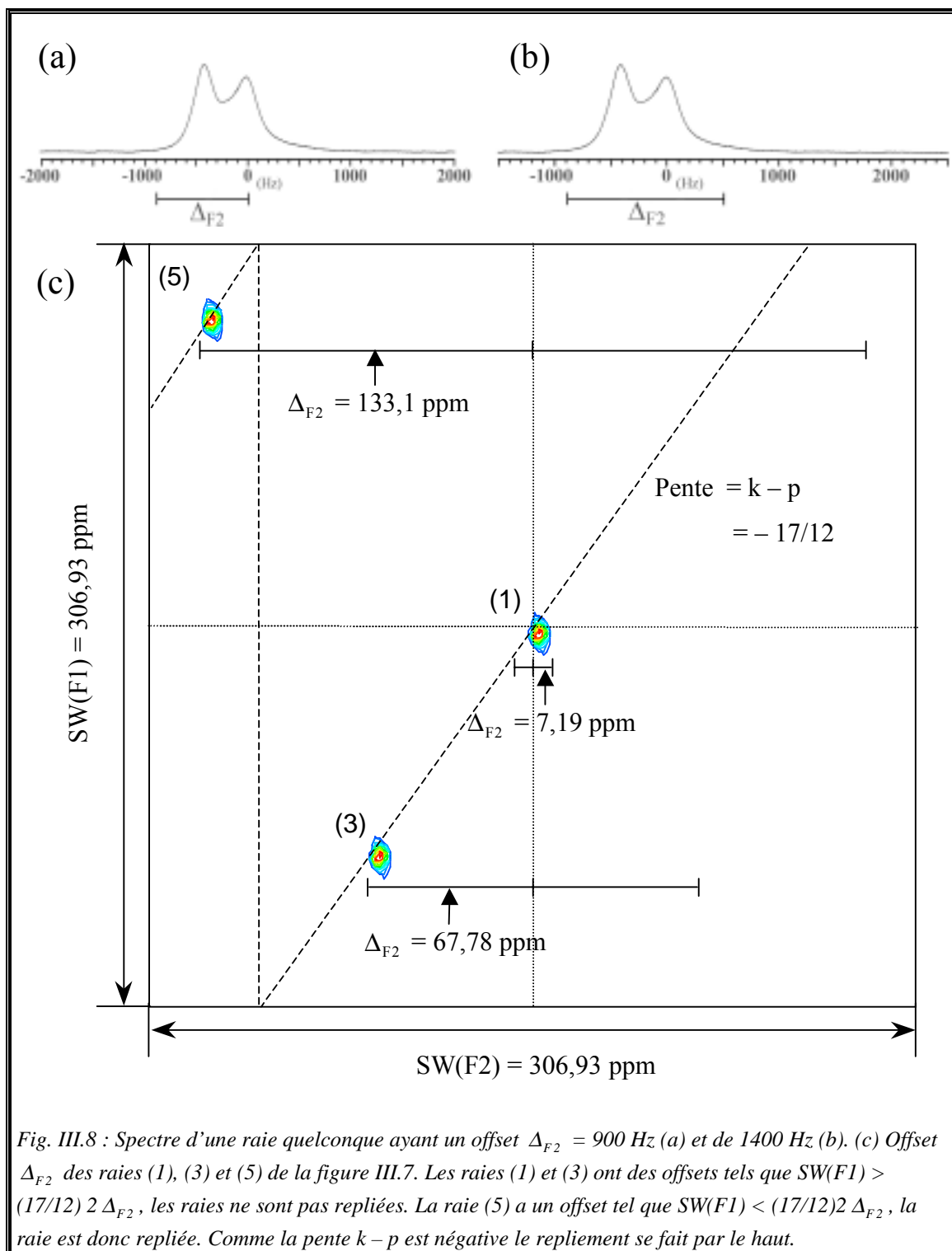


Fig. III.8 : Spectre d'une raie quelconque ayant un offset $\Delta_{F2} = 900$ Hz (a) et de 1400 Hz (b). (c) Offset Δ_{F2} des raies (1), (3) et (5) de la figure III.7. Les raies (1) et (3) ont des offsets tels que $SW(F1) > (17/12) 2 \Delta_{F2}$, les raies ne sont pas repliées. La raie (5) a un offset tel que $SW(F1) < (17/12) 2 \Delta_{F2}$, la raie est donc repliée. Comme la pente $k - p$ est négative le repliement se fait par le haut.

III.4.2. Pyrophosphate de sodium anhydre

Nous allons étudier le phénomène de repliement dans le cas où il y a plusieurs raies, donc plusieurs sites dans l'échantillon. Pour cela observons les spectres du sodium-23 d'une poudre de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ pour plusieurs fréquences porteuses via (O1). Dans $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, le sodium se trouve dans 4 sites (**Engelhardt et collaborateurs** [18]). Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau III.17.

Pour les spectres a et b (Fig. III.9) le changement de O1 déplace les raies dans les deux dimensions ; mais il n'y a pas de repliement puisque les déplacements chimiques des quatre raies dans les deux dimensions des deux spectres demeurent identiques.

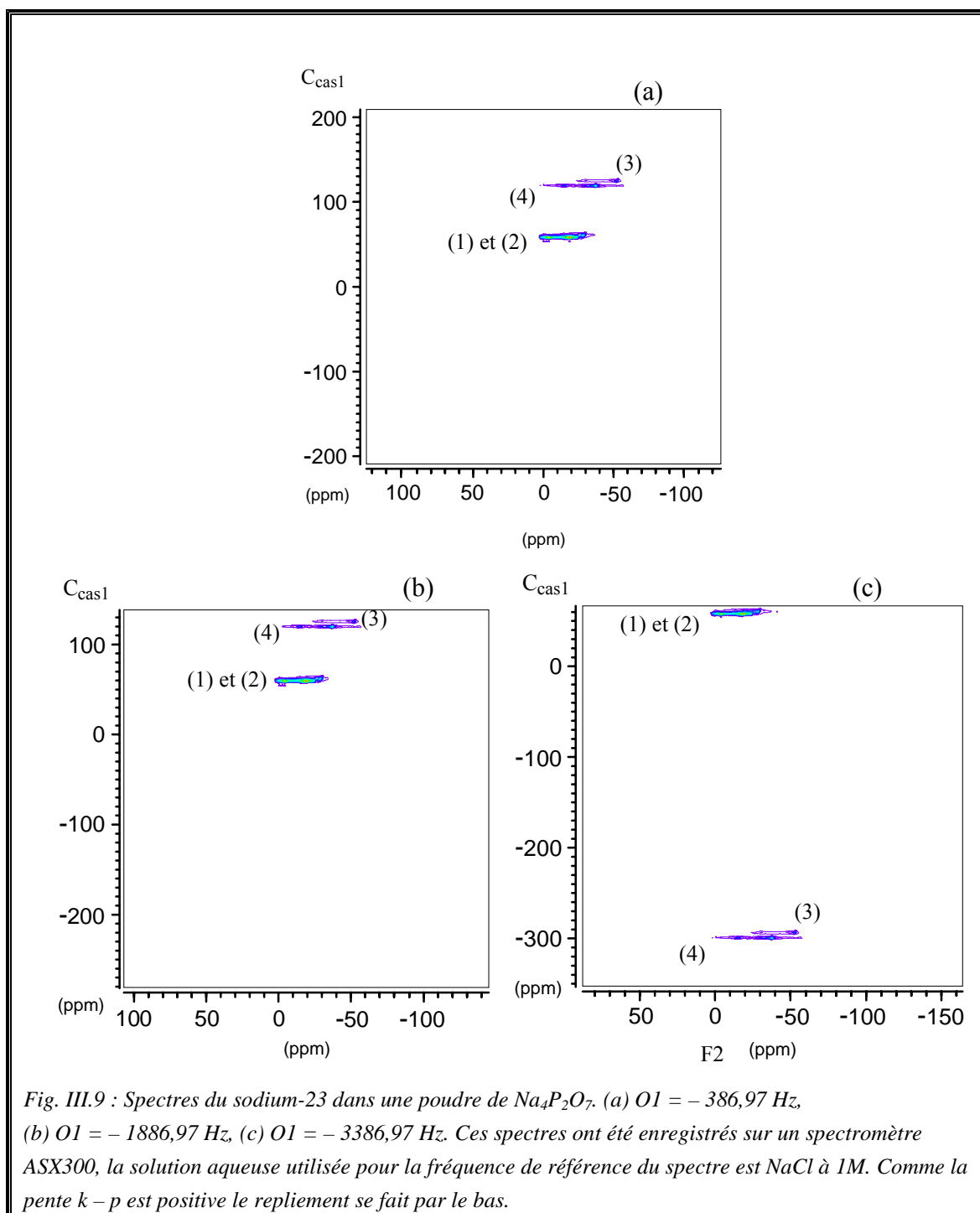
Pour le spectre c, le déplacement chimique des raies 3 et 4 dans la dimension F1 ne correspondent pas à celui des même raies dans les spectres a ou b. Ces raies sont donc repliées par le bas. Par contre, les raies 1 et 2 ne sont pas repliées puisque leurs déplacements chimiques dans les deux dimensions restent identiques à ceux des même raies dans les spectres a et b.

Tab. III.17 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.9.

TD(F2)	1024	TD(F1)	200
SWH(F2) (kHz)	20	SWH(F1) (kHz)	33,33
DE (μs)	35,71	IN6 (μs)	30
DW (μs)	25	L1	100
D1 (s)	4	SFO1 (MHz)	79,3896
P1 (μs)	9	Vrot (kHz)	10
P2 (μs)	9	NS	96
O1 (Hz)	Fig. III.8	SR (Hz)	-386,97

Dans le cas de spectre à plusieurs raies le repliement peut ne pas intervenir sur l'ensemble des raies. Se pose alors la question de déterminer les raies ayant un déplacement chimique correct. Comme pour le cas précédent lorsqu'on déplace les raies d'une valeur x dans la dimension F2, on déplace ces raies d'une valeur $(k - p)x$ dans la dimension F1 {(III.111) et (III.112)}. Ainsi chaque raie est déplacée suivant une droite de pente $k - p$. La valeur de $k - p$ pour le sodium est de $34/9$ (Tab. III.12), cette fois la pente est positive, on remarque que les raies se déplacent dans le sens opposé de celui de l'aluminium (Fig. III.7 et III.8). Dans les cas (a) et (b) de la figure III.9, nous avons la conditions $\text{SW}(F1) > (34/9)2 \Delta_{F2}$, les raies ne sont pas repliées. Par contre pour le cas (c) nous avons $\text{SW}(F1) < (34/9)2 \Delta_{F2}$, cette fois une partie des raies sont repliées.

III.4. Repliement d'une raie



CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.18 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} ainsi que $C_{Q\eta}$ pour la convention C_{cas1} de la figure III.9.

Convention	Raie	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas1}	4	119,73	- 28,53	3,09
	3	125,47	- 41,50	3,44

Pour la convention C_{cas1} nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité des raies 3 et 4 dans les deux dimensions (Tab. III.18). Comme les raies 1 et 2 sont superposées, nous n'avons pas pu déterminer les déplacements chimiques observés des centres de gravités. Puis nous avons déduit de l'équation (III.120) la valeur de $C_{Q\eta}$ pour les raies 3 et 4 (Tab. III.18). Nos valeurs sont proches de celles d'Engelhardt et collaborateurs [18] : $C_{Q\eta} = 3,4$ MHz et $\eta = 0,56$ pour la raie 3 ; $C_{Q\eta} = 3$ MHz et $\eta = 0,47$ pour la raie 4.

Remarque : La durée d'une expérience MQ-MAS est liée au nombre d'incrément (L1) et à l'incrément (IN6) de la période d'évolution expérimentale. De plus IN6, qui est le dwell-time (DW1) de la dimension F1, fixe la fenêtre spectrale (SW1) de cette dimension. On a la relation : $SW1 = 1/IN6$. Si l'on veut diminuer la durée de l'expérience, on peut augmenter la valeur de IN6, mais dans ce cas on réduit la fenêtre spectrale en F1, ce qui peut provoquer l'apparition de repliement dans la dimension F1 [19].

A travers deux exemples (aluminium-27 de NH_4Y et sodium-23 de $Na_4P_2O_7$) nous avons indiqué, dans ce paragraphe III.4, les effets du repliement sur les spectres RMN et sur les valeurs des déplacements chimiques des raies. De plus nous avons donné un critère simple permettant d'éviter les repliements.

III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Nous allons à présent appliquer la séquence MQ-MAS aux quatre spins demi-entiers et vérifier expérimentalement la validité des paragraphes III.3.3 (cisaillement) et III.3.4 (graduations des axes). Les différents spectres ont été enregistrés soit sur un spectromètre ASX500 soit sur un spectromètre ASX100. Nous avons contrôlé avec un spin $I = 5/2$ (^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium) les différentes conventions pour graduer l'axe F1. Par la suite nous nous sommes restreints à deux conventions ($C_{\text{cas}2}$ et $C_{\text{cas}5a}$) pour les autres exemples.

III.5.1. Cas d'un spin $I = 5/2$: $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$

Pour illustrer les différentes façons de graduer les axes de la dimension F1 (§. III.3.4) nous allons étudier la raie de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau III.19. Les différentes opérations de traitement des données sont décrites dans l'annexe. Nous avons représenté sur la figure III.10 les différentes graduations d'axes étudiées au paragraphe III.3.4. Nous avons reporté les conventions $C_{\text{cas}1}$, $C_{\text{cas}3a}$, $C_{\text{cas}4a}$ et $C_{\text{cas}5a}$ utilisant t_1 comme période d'évolution, ainsi que les conventions $C_{\text{cas}2}$ et $C_{\text{cas}3b}$ utilisant $(1+k)t_1$ comme période d'évolution. Pour ces dernières conventions nous n'avons pas différencié les deux interprétations possibles $\{C_{\text{cas}2'}$ et $C_{\text{cas}2''}$; $C_{\text{cas}3b'}$ et $C_{\text{cas}3b''}\}$ car cela ne modifie pas la graduation de l'axe F1. Pour chacune des conventions nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions (Tab. III.20). Puis nous avons déduit des équations {(III.104) à (III.110) et (III.120) à (III.125)} la valeur du déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ et celle de $C_{\text{Q}\eta}$. Pour les six conventions ces deux valeurs sont évidemment identiques. Pour $C_{\text{Q}\eta}$ nous retrouvons une valeur proche de celle de **Ding et McDowell** [20] ($C_{\text{Q}\eta} = 3$ MHz et $\eta = 0$) ou **d'Ashbrook et collaborateurs** [21], **Barrie** [22] ($C_{\text{Q}\eta} = 3$ MHz et $\eta = 0,15$).

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.19 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.10.

TD(F2)	1024	TD(F1)	256
SWH(F2) (kHz)	20	SWH(F1) (kHz)	20
DE (μ s)	35,71	IN6 (μ s)	50
DW (μ s)	25	L1	128
D1 (s)	3	SFO1 (MHz)	130,3150
P1 (μ s)	3,5	Vrot (kHz)	10
P2 (μ s)	0,75	NS	24
O1 (Hz)	-4971,92	SR (Hz)	-4526,36

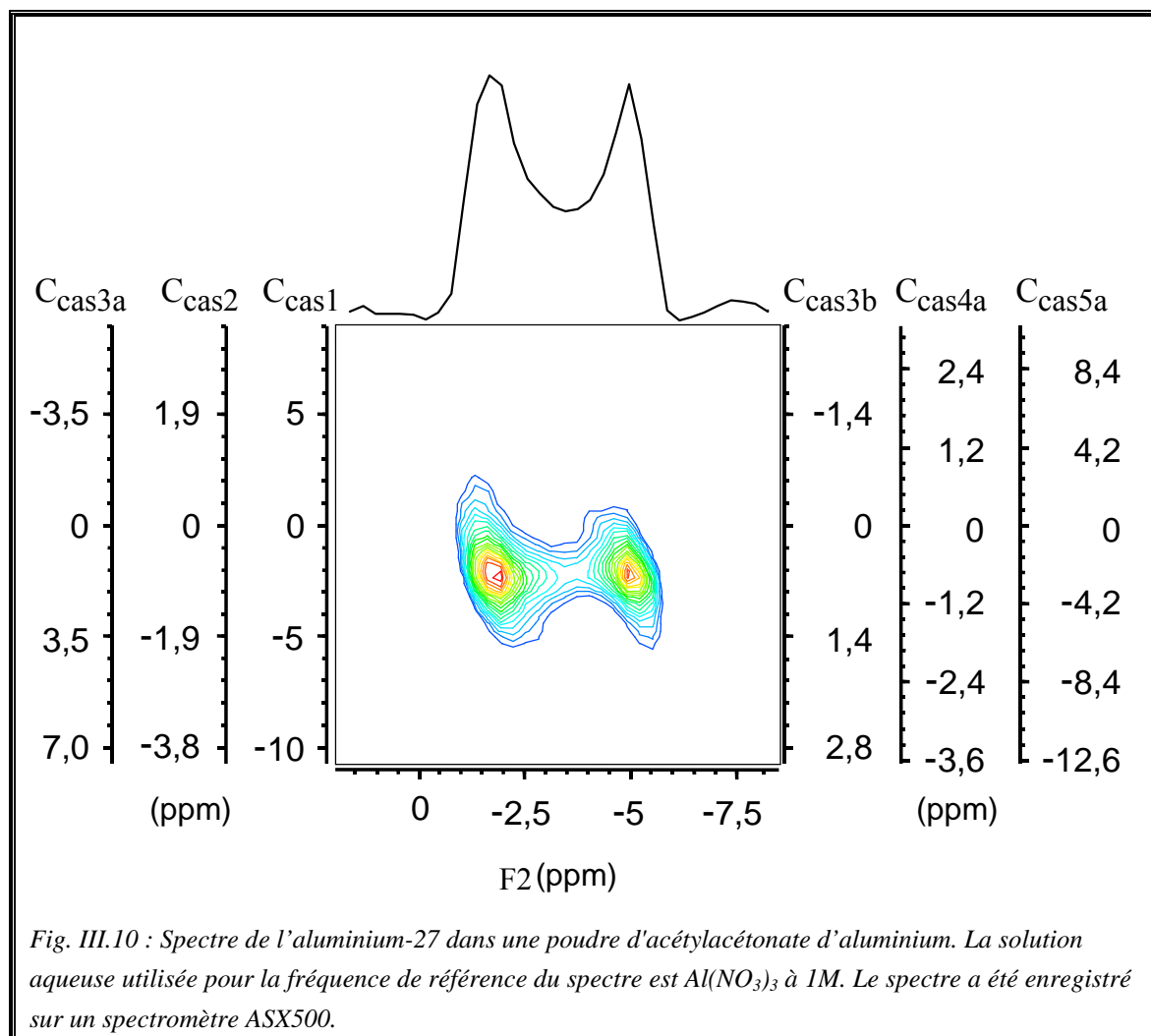


Fig. III.10 : Spectre de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium. La solution aqueuse utilisée pour la fréquence de référence du spectre est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1M. Le spectre a été enregistré sur un spectromètre ASX500.

III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Tab. III.20 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ pour les différentes conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.10.

Convention	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas1}	-2,54	-3,16	-2,30	2,97
C_{cas2}	-0,98	-3,16	-2,30	2,97
C_{cas3a}	1,79	-3,16	-2,30	2,97
C_{cas3b}	0,69	-3,16	-2,30	2,97
C_{cas4a}	-0,84	-3,16	-2,30	2,97
C_{cas5a}	-3,04	-3,16	-2,30	2,97

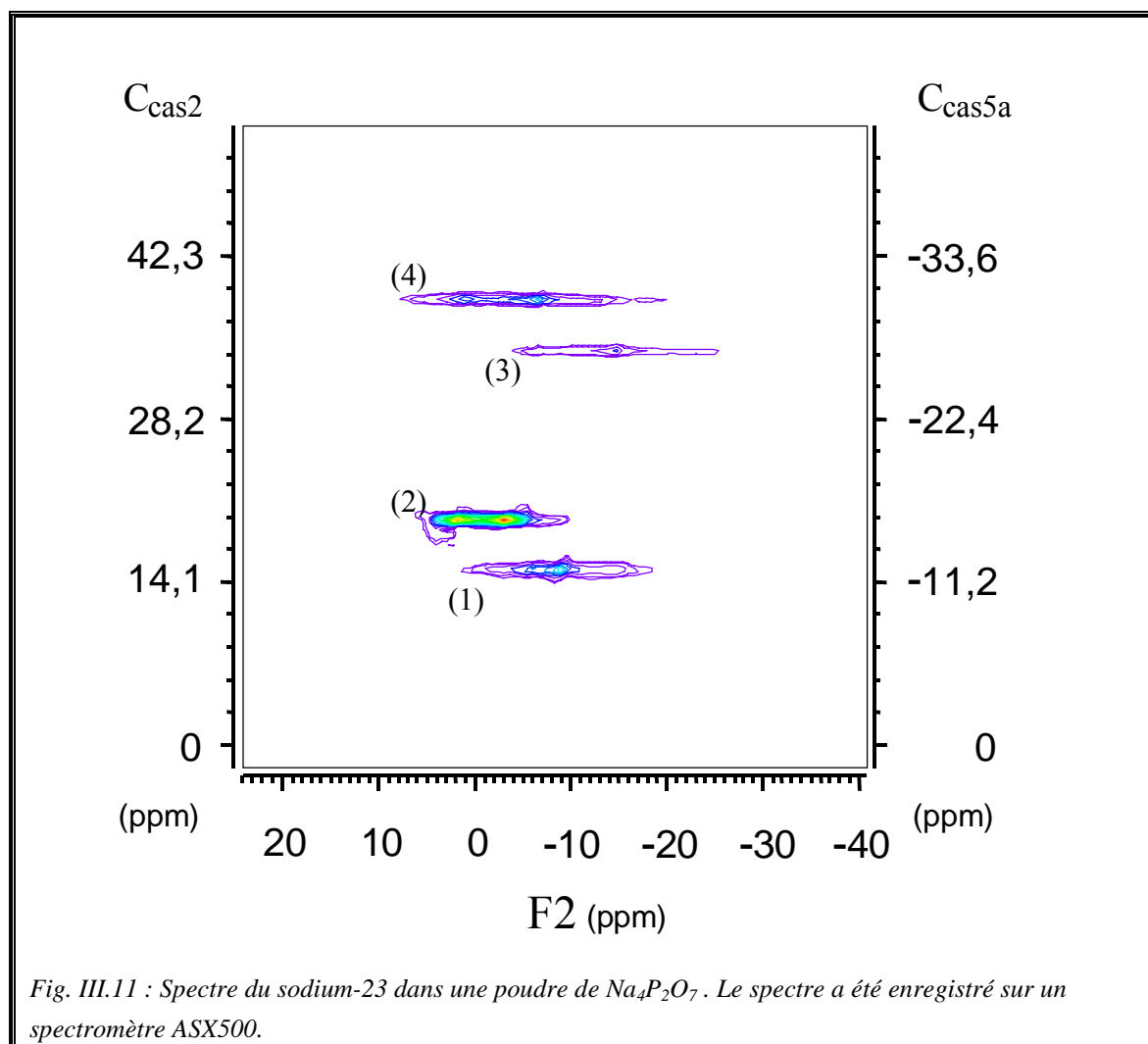
III.5.2. Cas d'un spin $I = 3/2$: $^{23}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Nous allons appliquer la séquence MQ-MAS au cas d'un spin $I = 3/2$. Pour cela nous allons étudier le sodium-23 dans une poudre de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau III.21. Le sodium possède quatre environnements différents, le spectre présente donc quatre raies [18] (Fig. III.11). Pour les deux conventions C_{cas2} et C_{cas5a} , nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions (Tab. III.22). Puis nous avons déduit des équations {(III.121) et (III.125)} la valeur de $C_{Q\eta}$. Pour $C_{Q\eta}$ nous retrouvons une valeur proche de celle d'Engelhardt et collaborateurs [18] (raie 1 : $C_{Q\eta} = 2,5$ MHz et $\eta = 0,70$; raie 2 : $C_{Q\eta} = 2,1$ MHz et $\eta = 0,26$; raie 3 : $C_{Q\eta} = 3,4$ MHz et $\eta = 0,56$; raie 4 : $C_{Q\eta} = 3$ MHz et $\eta = 0,47$).

Tab. III.21 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.11.

TD(F2)	512	TD(F1)	280
SWH(F2) (kHz)	20	SWH(F1) (kHz)	33,33
DE (μs)	35,71	IN6 (μs)	30
DW (μs)	25	L1	140
D1 (s)	5	SFO1 (MHz)	132,2911
P1 (μs)	4	Vrot (kHz)	10
P2 (μs)	1	NS	72
O1 (Hz)	1118,16	SR (Hz)	1118,16

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires



Tab. III.22 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , et $C_{Q\eta}$ pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.11.

	Raie	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas2}	1	15,22	- 7,08	2,50
	2	19,77	- 0,77	2,08
	3	34,04	- 12,52	3,54
	4	38,47	- 3,85	3,11
C_{cas5a}	1	- 12,18	- 7,08	2,50
	2	- 15,50	- 0,77	2,08
	3	- 27,24	- 12,52	3,54
	4	- 30,78	- 3,85	3,11

III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Notons que nous retrouvons les valeurs de $C_{Q\eta}$ du tableau III.18, mais les raies 3 et 4 sont inversées dans la dimension F1. De plus cette fois les raies 1 et 2 sont séparées dans la dimension F1. Nous voyons ici l'influence du champ magnétique statique B_0 sur la position des raies dans la dimension F1 (§. III.4.2).

III.5.3. Cas d'un spin $I = 7/2$: $\text{NH}_4^{51}\text{VO}_3$

Nous allons appliquer la séquence MQMAS au cas d'un spin $I = 7/2$. Pour cela nous allons étudier le vanadium-51 dans une poudre de NH_4VO_3 (Tab. III.23). Le vanadium possède un seul environnement, le spectre présente donc une raie [23]. Le premier spectre a été enregistré avec une vitesse de rotation du rotor de 4,5 kHz. (Fig. III.12.1). Mais la présence de bandes de rotation rend le spectre difficilement exploitable. En effet il est difficile de repérer la raie du vanadium. Nous avons donc enregistré un deuxième spectre avec une vitesse de rotation de 6,5 kHz (Fig. III.12.2). En comparant ces deux spectres il est possible d'identifier la raie du vanadium (Fig. III.12.1.a et III.12.2.a). Cette dernière ne doit pas changer de position lorsqu'on change de vitesse de rotation, alors que les bandes de rotation sont déplacées. Les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie (Fig. III.13) dans les deux dimensions sont donnés dans le tableau III.24. Ensuite, nous avons déduit des équations {(III.105), (III.110), (III.121) et (III.125)} la valeur du déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ et celle de $C_{Q\eta}$. Pour $C_{Q\eta}$ nous retrouvons une valeur proche de celle de **Lapina et collaborateurs** [23] ($C_{Q\eta} = 2,96$ MHz et $\eta = 0,19$). Notons qu'il existe des techniques permettant d'éliminer ces bandes de rotation. Récemment **Mahesh et collaborateurs** [24] ont présenté une nouvelle technique le VSMAS, variable-speed magic-angle sample spinning, basé sur le fait que position de la raie ne change pas lorsque la vitesse de rotation varie alors que les bandes de rotation sont déplacées. Le signal moyen acquit à différentes vitesses de rotation correspond à l'addition de la raie, sans additionner les bandes de rotation. L'acquisition de beaucoup d'accumulation à plusieurs vitesses disperse donc les bandes de rotation dans le bruit.

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.23 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres des figures III.12 et III.13.

TD(F2)	1024	TD(F1)	240
SWH(F2) (kHz)	24	SWH(F1) (kHz)	200
DE (μ s)	29,71	IN6 (μ s)	5
DW (μ s)	20,8	L1	120
D1 (s)	10	SFO1 (MHz)	26,3261
P1 (μ s)	5	Vrot (kHz)	4,5 et 6,5
P2 (μ s)	1,5	NS	96
O1 (Hz)	6186,35	SR (Hz)	22290,94

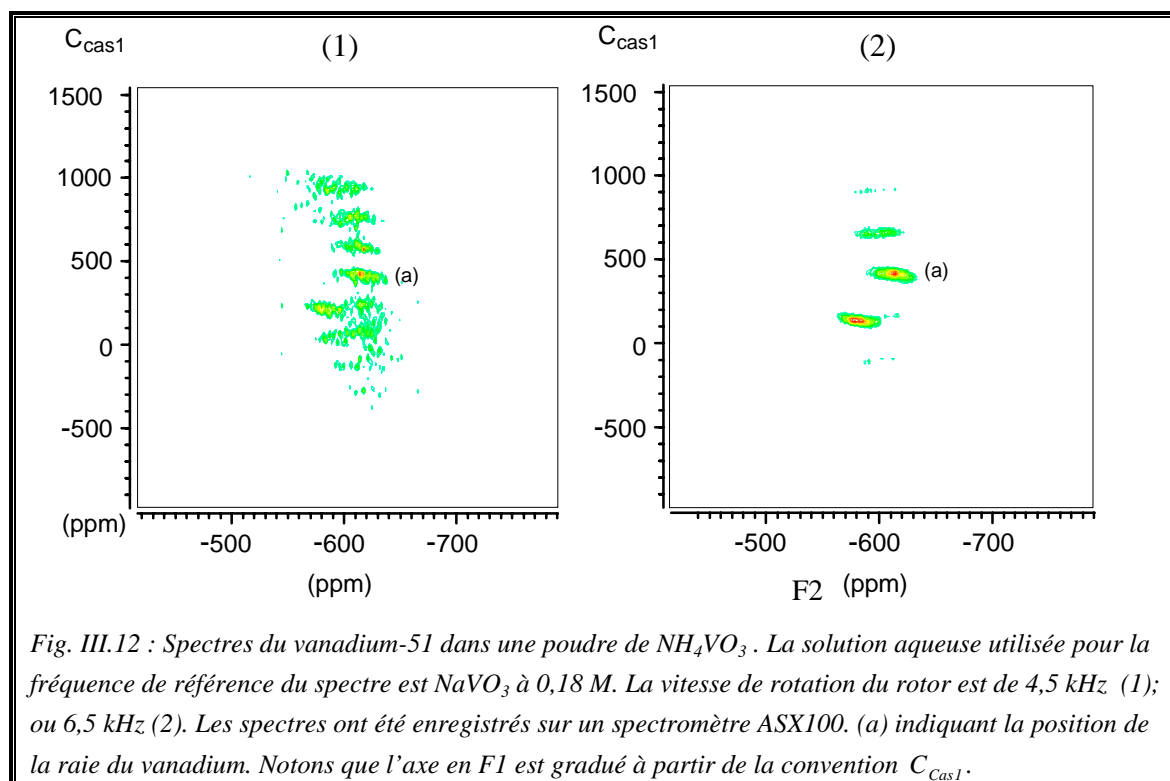


Fig. III.12 : Spectres du vanadium-51 dans une poudre de NH_4VO_3 . La solution aqueuse utilisée pour la fréquence de référence du spectre est NaVO_3 à 0,18 M. La vitesse de rotation du rotor est de 4,5 kHz (1); ou 6,5 kHz (2). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre ASX100. (a) indiquant la position de la raie du vanadium. Notons que l'axe en F1 est gradué à partir de la convention C_{Cas1} .

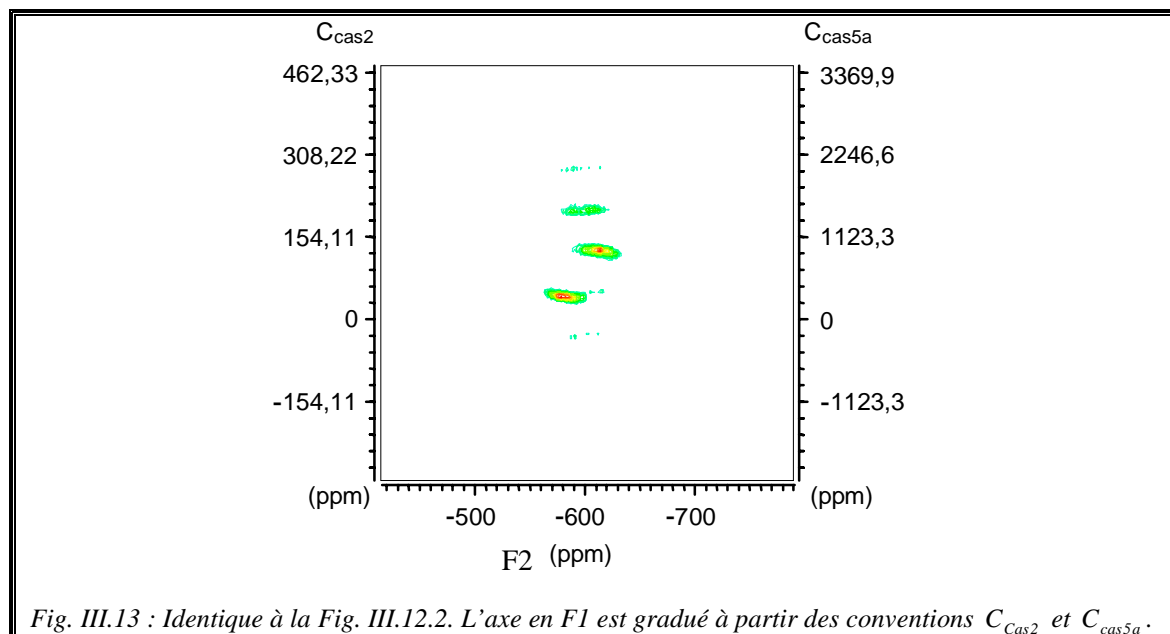


Fig. III.13 : Identique à la Fig. III.12.2. L'axe en F1 est gradué à partir des conventions C_{Cas2} et C_{cas5a} .

III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Tab. III.24 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.13.

Convention	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas2}	129,56	- 608,32	- 575,60	2,98
C_{cas5a}	945,72	- 608,32	- 575,60	2,98

III.5.4. Cas d'un spin $I = 9/2$: $Li^{93}NbO_3 + Na^{93}NbO_3$

Nous allons appliquer la séquence MQ-MAS au cas d'un spin $I = 9/2$. Pour cela nous allons étudier le niobium-93 dans un mélange de deux échantillons en poudre de $LiNbO_3 + NaNbO_3$, les paramètres d'acquisition se trouvent dans le tableau III.25. Le niobium se trouve dans deux environnements différents, le spectre présente donc deux raies l'une pour $LiNbO_3$ et l'autre pour $NaNbO_3$ (Fig. III.14). Les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions sont indiqués dans le tableau III.26. Nous avons déduit des équations {(III.105), (III.110), (III.121) et (III.125)} la valeur du déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et celle de $C_{Q\eta}$.

Wolf et collaborateurs [25] ont trouvé pour $LiNbO_3$: $C_{Q\eta} = 22,02$ MHz et $\eta = 0$, pour $NaNbO_3$: $C_{Q\eta} = 21,79$ MHz et $\eta = 0,82$. Pour $LiNbO_3$ nous retrouvons bien les valeurs obtenues par Wolf et collaborateurs, mais pour $NaNbO_3$ notre valeur de $C_{Q\eta}$ est plus faible (Tab. III.26).

En introduisant dans les équations (III.120) à (III.125) la valeur de $C_{Q\eta}$, on obtient une équation de droite à deux variables δ_{G2}^{obs} et δ_{G1}^{obs} . Si nous prenons les valeurs de $C_{Q\eta}$ obtenues par Wolf et collaborateurs, la raie de $NaNbO_3$ doit se trouver au-dessous de celle de $LiNbO_3$ dans Fig. III.14. Afin de confirmer notre valeur $C_{Q\eta} = 16,86$ MHz nous avons enregistré le spectre statique à une dimension du niobium-93 dans une poudre de $NaNbO_3$ (Fig. III.14.a). Puis à l'aide du programme WinFit (D. Massiot) nous avons simulé cette raie et obtenu $C_{Q\eta} = 16,82$ MHz pour $\eta = 0,82$ (Fig. III.14.b). On retrouve bien notre valeur de $C_{Q\eta}$. Si l'on introduit dans notre simulation

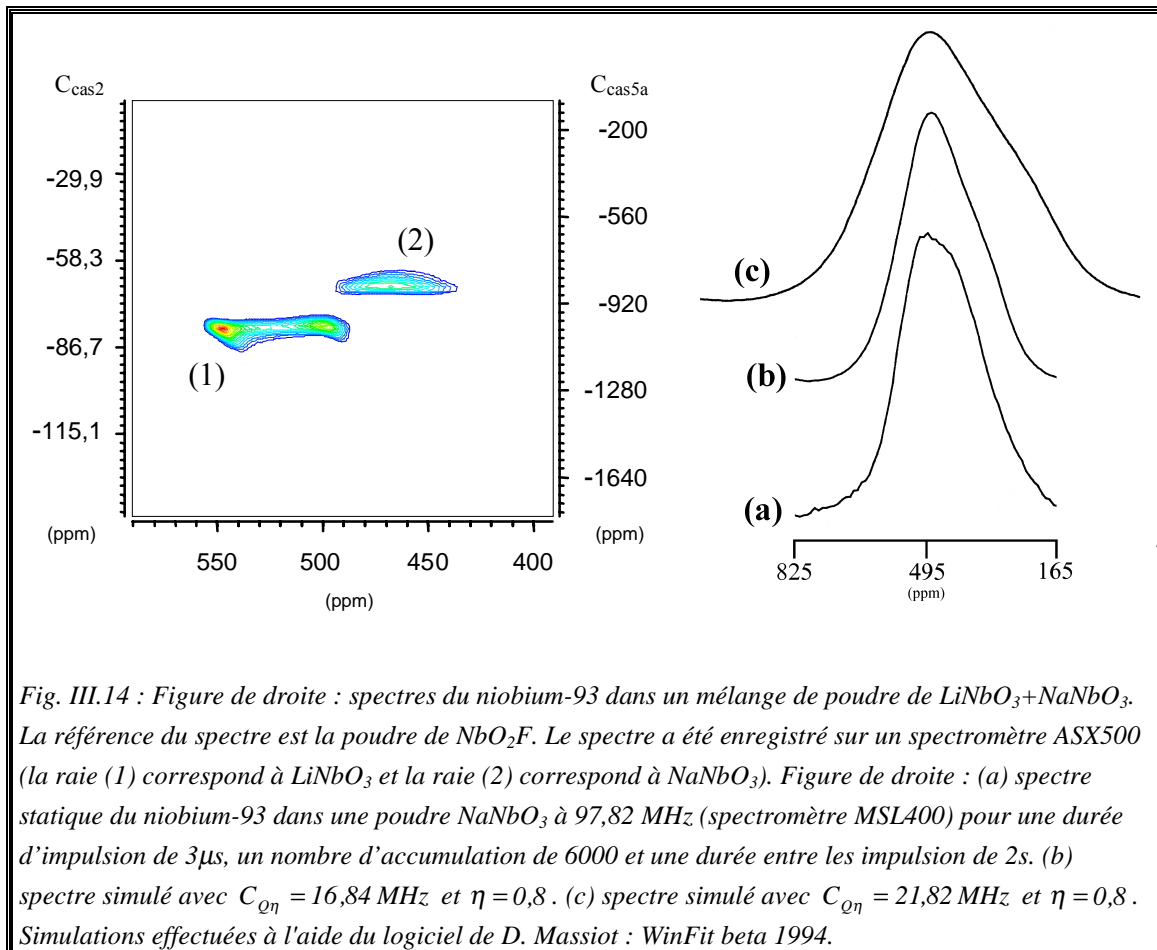
CHAPITRE III : Séquence MQ-MAS pour les spins quadrupolaires

la valeur $C_{Q\eta} = 21,79$ MHz de Wolf et collaborateurs on obtient un spectre bien plus large que notre spectre expérimental (Fig. III.14.c).

Dans ce paragraphe III.5 nous avons appliqué la séquence MQ-MAS aux quatre spins demi-entiers : $3/2$, $5/2$, $7/2$ et $9/2$. Ainsi nous avons validé la théorie associée à la séquence MQ-MAS pour les différents spins : les programmes d'impulsions et les traitements des données (§. III.3.2), la transformation par cisaillement (§. III.3.3.b), la graduation des axes, le déplacement chimique isotrope et le paramètres $C_{Q\eta}$ (§. III.3.4).

Tab. III.25 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.14.

TD(F2)	1024	TD(F1)	266
SWH(F2) (kHz)	50	SWH(F1) (kHz)	250
DE (μs)	14,29	IN6 (μs)	4
DW (μs)	10	L1	133
D1 (s)	2	SFO1 (MHz)	122,2788
P1 (μs)	1,5	Vrot (kHz)	15
P2 (μs)	0,7	NS	216
O1 (Hz)	28845,22	SR (Hz)	-31372,07



III.5. Application de la séquence MQ-MAS aux spins $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$

Tab. III.26 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.14 (la raie (1) correspond à $LiNbO_3$ et la raie (2) correspond à $NaNbO_3$).

Convention	Raie	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas2}	1	- 79,50	523,23	567,73	21,89
	2	- 67,05	458,97	485,37	16,86
C_{cas5a}	1	- 1009,69	523,23	567,74	21,89
	2	- 851,55	458,97	485,37	16,86

III.6. Application de la séquence MQ-MAS sur des zéolithes Y désaluminées

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe II.3.1 la zéolithe Y a une importance considérable dans l'industrie pétrolière (craquage catalytique). Il est possible de modifier l'acidité de cette zéolithe par différents traitements. Nous avons donc modifié une zéolithe NH₄Y par désaluminisation en présence et en absence de vapeur d'eau (§. II.3.2). Dans ce paragraphe, nous allons étudier la variation du gradient de champ électrique, plus précisément du paramètre $C_{Q\eta}$, des différents environnements des atomes d'aluminium en fonction du traitement subi par la zéolithe.

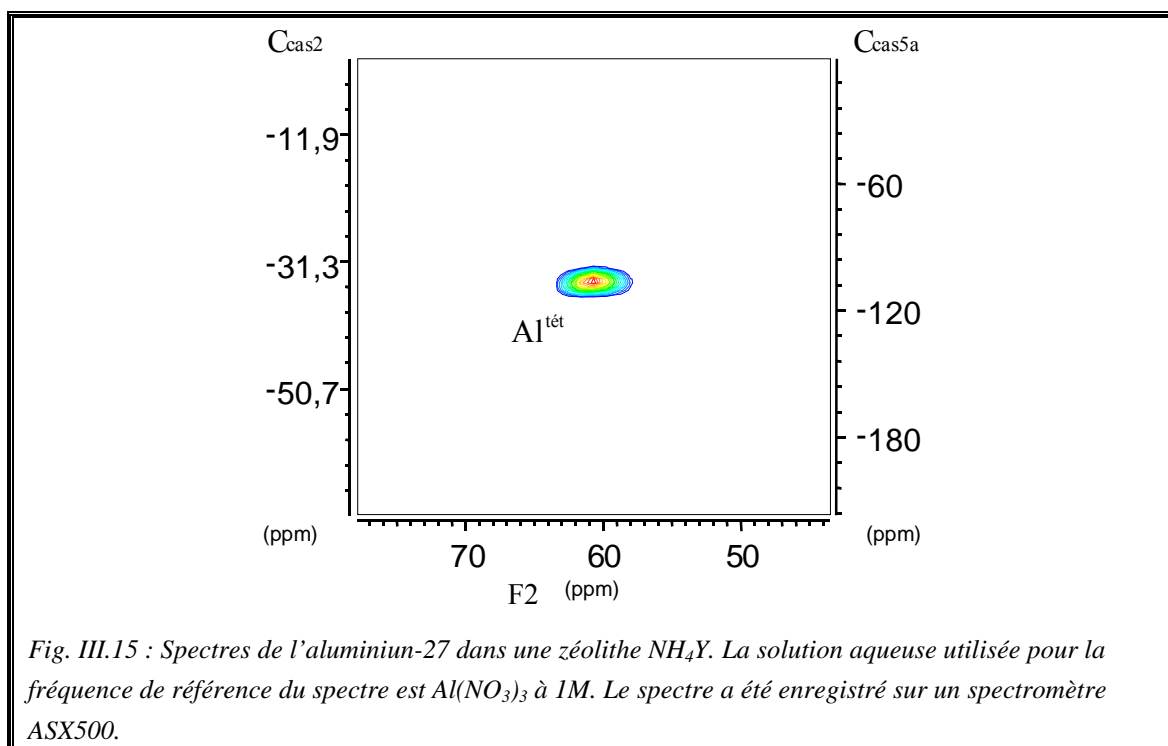
III.6.1. Zéolithe Y d'origine

Nous commençons par enregistrer le spectre de l'aluminium-27 dans la zéolithe NH₄Y d'origine ZY (n'ayant subi aucun traitement) (Tab. III.27). Dans ce cas les atomes d'aluminium se trouvent dans la charpente zéolithique (§. II.3.3.b), ils ne possèdent qu'un seul environnement qui est tétraédrique Al^{tét} (Fig. III.15). A partir des conventions C_{cas2} et C_{cas5a} de la séquence MQ-MAS nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions (Tab. III.28). Puis nous avons déduit des équations {(III.105), (III.110), (III.121) et (III.125)} la valeur du déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et celle de $C_{Q\eta}$.

Tab. III.27 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.15.

TD(F2)	512	TD(F1)	256
SWH(F2) (kHz)	30,12	SWH(F1) (kHz)	200
DE (μ s)	7,1	IN6 (μ s)	5
DW (μ s)	16,6	L1	128
D1 (s)	0,2	SFO1 (MHz)	130,3236
P1 (μ s)	4	Vrot (kHz)	15
P2 (μ s)	1	NS	360
O1 (Hz)	3696,2	SR (Hz)	- 4216,3

III.6. Application de la séquence MQ-MAS sur des zéolithes Y désaluminées



Tab. III.28 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.15.

	Raie	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
C_{cas2}	$Al^{tét}$	34,47	61,15	62,22	1,75
C_{cas5a}	$Al^{tét}$	-106,86	61,15	62,22	1,75

III.6.2. Désalumination en présence de vapeur d'eau

Nous allons maintenant enregistrer les spectres d'aluminium-27 dans des zéolithes ayant été désaluminées en présence de vapeur d'eau pour différentes durées de traitements ($1h = ZY_{eau}^{1h}$, $7h = ZY_{eau}^{7h}$, $28h = ZY_{eau}^{28h}$ et $36h = ZY_{eau}^{36h}$; Tab. III.29).

La figure III.16 rassemble les spectres 2D correspondants. En suivant les conventions C_{cas2} et C_{cas5a} nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité des raies dans les deux dimensions (Tab. III.30). Puis nous avons déduit la valeur du déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et celle de $C_{Q\eta}$ (Tab. III.30).

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.3.3.b, les atomes d'aluminium possèdent trois types d'environnement. (i) Ils peuvent être dans l'environnement tétraédrique de la charpente zéolithique Al^{tet} (aluminium du réseau ; raie à environ 60 ppm dans la dimension F2 avec $\delta_{CS}^{iso} = 62$ ppm). (ii) Ils peuvent être hors réseau et avoir un environnement octaédrique Al^{oct} (aluminium extra-réseau ; raie à environ 0 ppm dans la dimension F2 avec $\delta_{CS}^{iso} = 0,3$ ppm). (iii) Enfin le troisième type d'environnement correspond à une raie large située vers 40-60 ppm dans la dimension F2 avec $\delta_{CS}^{iso} = 64$ ppm. En comparant le déplacement chimique isotrope de cette raie avec celui des atomes Al^{tet} , nous attribuons cette raie à des atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique (§.II.3.3.b).

Tab. III.29 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.16.

Désaluminatation	1h	7h, 28h, 36h
TD(F2)	512	512
SWH(F2) (kHz)	100	40
DE (μs)	7,1	17,9
DW (μs)	5	12,5
D1 (s)	0,3	0,3
P1 (μs)	3	3
P2 (μs)	1,2	1
O1 (Hz)	2813	- 10,99
TD(F1)	256	256
SWH(F1) (kHz)	200	200
IN6 (μs)	5	5
L1	128	128
SFO1 (MHz)	130,3228	130,3199
Vrot (kHz)	15	10
NS	96	720
SR (Hz)	- 4185.49	- 4425,05

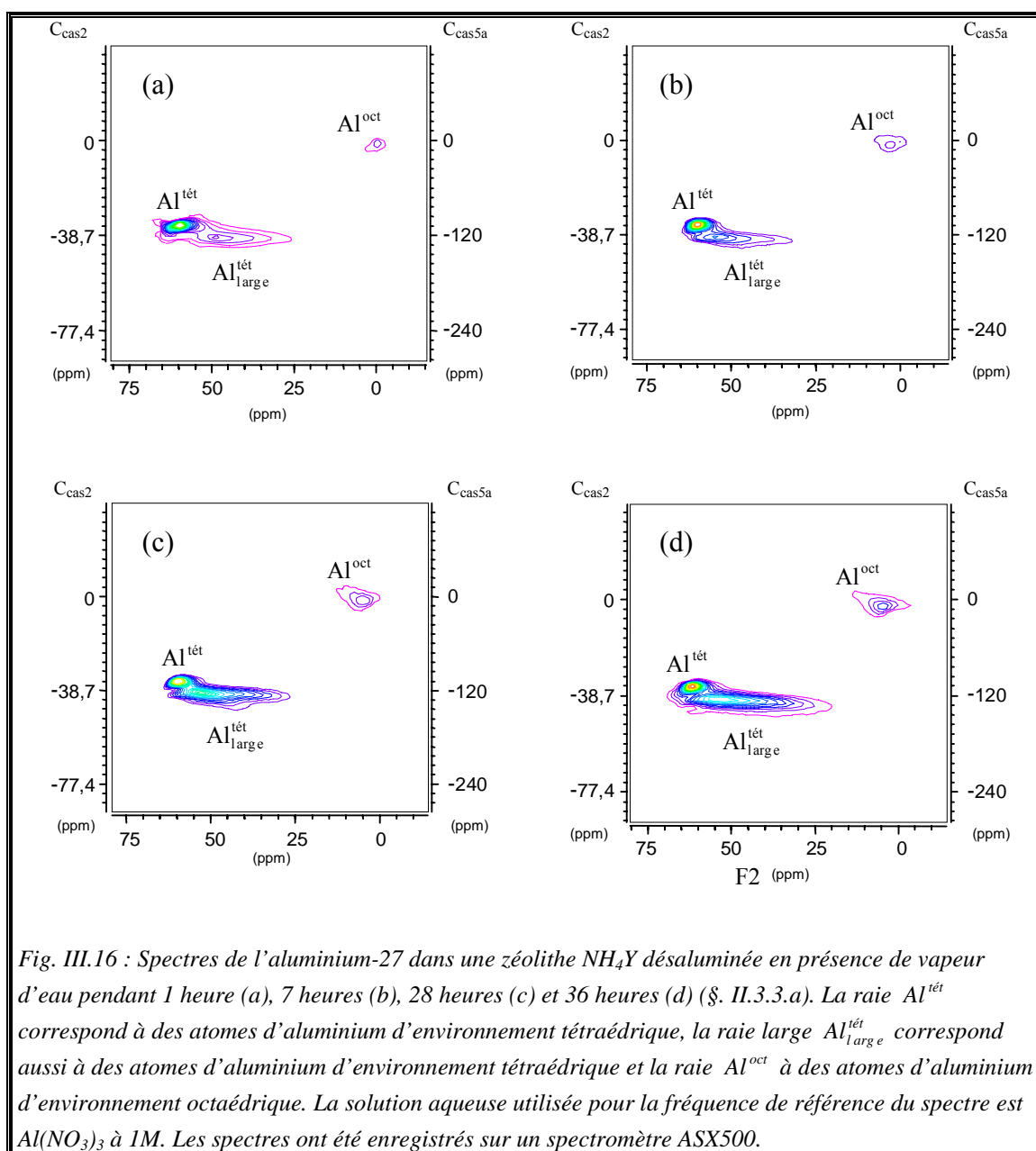
La désaluminatation ($ZY \rightarrow ZY_{eau}^{1h}$) augmente la valeur de $C_{Q\eta}$ des atomes Al^{tet} elle passe de 1,75 MHz à 2,11 MHz (Tab. III.30). Il y a encore un accroissement de $C_{Q\eta}$ lorsque la durée de la désaluminatation augmente ($ZY_{eau}^{1h} \rightarrow ZY_{eau}^{7h}$), elle passe de 2,11 MHz à 2,53 MHz. Mais si l'on continue d'augmenter la durée de la désaluminatation, la valeur de $C_{Q\eta}$ se stabilise à environ 2,6 MHz ($ZY_{eau}^{7h} \rightarrow ZY_{eau}^{28h} \rightarrow ZY_{eau}^{36h}$).

Considérons les atomes Al^{oct} . Pour l'échantillon ZY_{eau}^{1h} la valeur $C_{Q\eta} = 1,15$ MHz est assez différente de celle des autres échantillons désaluminés, ceci est dû à la

III.6. Application de la séquence MQ-MAS sur des zéolithes Y désaluminées

mauvaise qualité de la raie (signal faible). Pour les autres échantillons $ZY_{\text{eau}}^{7\text{h}}$, $ZY_{\text{eau}}^{28\text{h}}$ et $ZY_{\text{eau}}^{36\text{h}}$ la valeur de C_{Qn} reste pratiquement constante (0,25 MHz puis 0,28 MHz et enfin 0,29 MHz).

Pour les atomes $Al_{\text{large}}^{\text{tét}}$ la valeur de C_{Qn} est plus forte que celle des atomes $Al^{\text{tét}}$, ainsi que celle des atomes Al^{oct} . Cette valeur varie peu avec la durée de la désalumination, elle reste proche de 6,4 MHz.



CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Tab. III.30 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité des raies Al^{tet} , Al^{tet}_{large} et Al^{oct} dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , et déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ correspondant pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.16.

		1h	7h	28h	36h
Raie Al^{tet}	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas2}	-34,61	-34,65	-34,78	-34,86
	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas5a}	-107,30	-107,41	-107,84	-108,07
	δ_{G2}^{obs} (ppm)	60,61	59,57	59,68	59,79
	δ_{CS}^{iso} (ppm)	62,18	61,85	62,04	62,17
	$C_{Q\eta}$ (MHz)	2,11	2,53	2,58	2,59
Raie Al^{tet}_{large}	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas2}	-39,60	-39,46	-39,89	-40,60
	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas5a}	-122,76	-122,32	-123,66	-125,86
	δ_{G2}^{obs} (ppm)	49,40	50,35	49,25	49,05
	δ_{CS}^{iso} (ppm)	63,76	63,95	64,04	64,78
	$C_{Q\eta}$ (MHz)	6,37	6,20	6,47	6,67
Raie Al^{oct}	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas2}	-1,02	-1,95	-2,20	-2,28
	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas5a}	-3,17	-6,06	-6,84	-7,06
	δ_{G2}^{obs} (ppm)	1,11	3,53	3,98	4,11
	δ_{CS}^{iso} (ppm)	1,58	3,55	4,00	4,14
	$C_{Q\eta}$ (MHz)	1,15	0,25	0,28	0,29

III.6.3. Désalumination sans vapeur d'eau

Nous allons maintenant enregistrer les spectres d'aluminium-27 dans des zéolithes désaluminées en absence de vapeur d'eau pour différentes durées de traitements (7h = ZY^{7h}, 14h = ZY^{14h} et 28h = ZY^{28h}; Tab. III.31).

La figure III.17 regroupe les spectres 2D correspondants. Comme nous l'avons vu au paragraphe II.3.3.b, les atomes d'aluminium possèdent deux types d'environnement. (i) Ils peuvent être dans l'environnement tétraédrique de la charpente zéolithique Al^{tet} (aluminium du réseau; raie à environ 60 ppm dans la dimension F2 avec $\delta_{CS}^{iso} = 62$ ppm). (ii) Ils peuvent être hors réseau et avoir un environnement

III.6. Application de la séquence MQ-MAS sur des zéolithes Y désaluminées

octaédrique Al^{oct} (aluminium extra-réseau ; raie à environ 0 ppm dans la dimension F2 avec $\delta_{CS}^{iso} = -1,75$ ppm). La raie large correspondant à des atomes d'aluminium

Tab. III.31 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les spectres de la figure III.17.

Désaluminatation	7h	14h	28h
TD(F2)	512	512	512
SWH(F2) (kHz)	40	40	40
DE (μs)	17,9	17,9	17,9
DW (μs)	12,5	12,5	12,5
D1 (s)	0,3	0,3	0,3
P1 (μs)	2,5	3	4
P2 (μs)	1	1	1
O1 (Hz)	3660,89	3660,89	3660,89
TD(F1)	256	256	256
SWH(F1) (kHz)	200	200	200
IN6 (μs)	5	5	5
L1	128	128	128
SFO1 (MHz)	130,3236	130,3236	130,3236
Vrot (kHz)	10	10	10
NS	312	312	360
SR (Hz)	- 4034,43	- 4034,43	- 4034,43

d'environnement tétraédrique $Al_{large}^{tét}$ (§.II.3.3.b) n'est pas observée dans le cas de la désaluminatation en absence de vapeur d'eau.

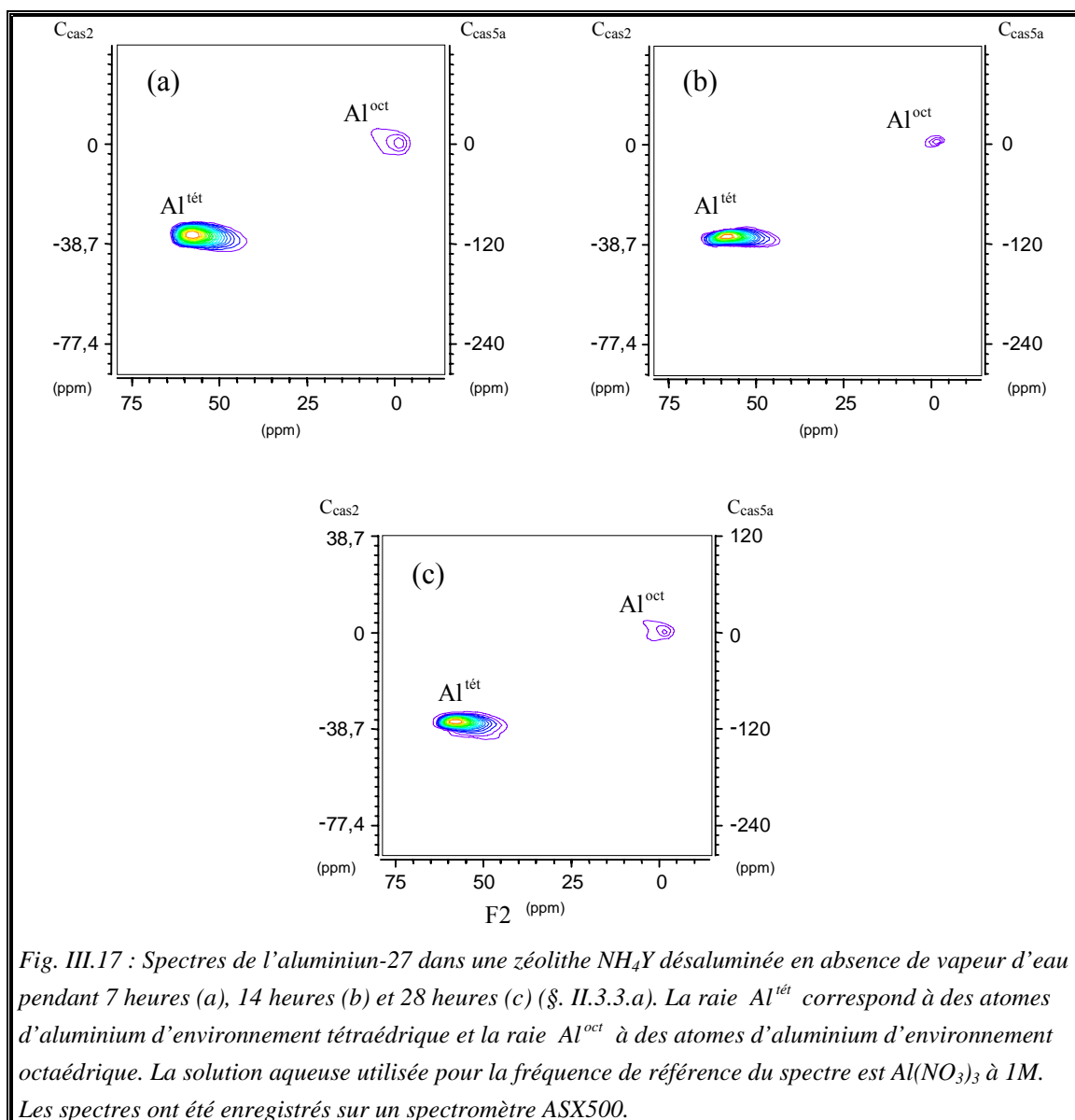
La valeur de $C_{Q\eta}$ (Tab. III.32) des atomes $Al^{tét}$ dans la zéolithe ZY^{7h} diffère énormément de celle de la zéolithe Y d'origine, elle passe de 1,75 MHz à 4,11 MHz. De plus cette valeur est deux fois supérieure à celle obtenue pour la zéolithe ZY_{eau}^{7h} . Il y a une légère diminution de $C_{Q\eta}$ lorsque la durée de la désaluminatation augmente

($ZY^{7h} \rightarrow ZY^{14h}$), elle passe de 4,11 MHz à 3,68 MHz. Mais le rallongement de la durée de désaluminatation ne modifie plus beaucoup $C_{Q\eta}$ qui se stabilise à 3,72 MHz pour

ZY_{eau}^{28h}

Pour les atomes Al^{oct} la valeur de $C_{Q\eta}$ (Tab. III.32) reste pratiquement constante (environ 0,85 MHz) quelle que soit la durée du traitement.

CHAPITRE III : Séquence MQ-MAS pour les spins quadrupolaires



Pour conclure ce chapitre sur la séquence MQ-MAS nous avons appliqué cette séquence sur des zéolithes désaluminées. Nous avons pu déterminer les valeurs du déplacement chimique isotrope et du paramètre C_{Qn} pour les différents atomes d'aluminium Al^{tet} , $\text{Al}_{\text{large}}^{\text{tet}}$ et Al^{oct} . De plus le déplacement chimique isotrope de la raie correspondant aux atomes d'aluminium $\text{Al}_{\text{large}}^{\text{tet}}$ nous a permis de déduire que leur environnement était tétraédrique (ce que nous ne pouvions que supposer sur les spectres 1D du paragraphe II.3.3.b).

III.6. Application de la séquence MQ-MAS sur des zéolithes Y désaluminées

Tab. III.32 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité des raies Al^{tet} et Al^{oct} dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} , déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et $C_{Q\eta}$ correspondant pour les deux conventions utilisées pour graduer les axes de la dimension F1 de la figure III.17.

		7h	14h	28h
Raie Al^{tet}	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas2}	- 35,86	- 35,81	- 35,57
	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas5a}	- 111,17	- 111,03	- 110,27
	δ_{G2}^{obs} (ppm)	55,89	57,7	57,09
	δ_{CS}^{iso} (ppm)	61,87	62,5	61,98
	$C_{Q\eta}$ (MHz)	4,11	3,68	3,72
Raie Al^{oct}	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas2}	0,85	0,92	0,88
	δ_{G1}^{obs} (ppm) : C_{cas5a}	2,64	2,85	2,72
	δ_{G2}^{obs} (ppm)	- 1,98	- 2,08	- 2,02
	δ_{CS}^{iso} (ppm)	- 1,71	- 1,83	- 1,75
	$C_{Q\eta}$ (MHz)	0,87	0,84	0,86

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons traité de façon détaillée la théorie associée à la séquence MQ-MAS, en particulier la sélection des cohérences multi-quanta en utilisant un cycle de phase lié à la méthode hypercomplexe. Nous avons dénombré les diverses relations entre le spin étudié, le cycle de phase, le programme d'impulsions et le traitement des données expérimentales. Nous avons répertorié les différentes conventions pour la graduation de l'axe de la dimension F1 et nous avons proposé une nouvelle convention. Nous avons indiqué les différents intérêts pratiques de ces conventions, ainsi que les paramètres associés et utilisés lors du traitement des données expérimentales.

Nous avons obtenu, à travers plusieurs exemples, des spectres haute-résolution isotrope à partir desquels il est possible de déterminer le déplacement chimique isotrope d'une raie d'absorption δ_{CS}^{iso} et le paramètre $C_{Q\eta}$. Ces exemples nous ont permis de valider les différentes relations détaillées dans la partie théorique. De plus, après avoir montré les effets du repliement sur les spectres RMN à deux dimensions, nous avons proposé un critère pour éviter d'être confronté à ce problème.

Enfin, nous avons étudié la variation de δ_{CS}^{iso} et de $C_{Q\eta}$ des différents environnements des atomes d'aluminium dans des zéolithes Y désaluminées en fonction du traitement. La séquence MQ-MAS est une méthode efficace pour résoudre l'attribution de ces différents environnements. En effet, dans le cas des échantillons désaluminés en présence de vapeur d'eau, nous avons pu confirmer que les atomes correspondant à la raie large $Al_{large}^{tét}$ se trouvaient dans un environnement tétraédrique. En présence ou en absence de vapeur d'eau, nous avons montré que le gradient de champ électrique, plus précisément $C_{Q\eta}$, associé aux atomes d'aluminium $Al^{tét}$ variait au début du traitement de désaluminisation (jusqu'à 7h). Mais lorsque l'on continue à augmenter la durée du traitement, la valeur de $C_{Q\eta}$ varie assez peu. Pour les atomes d'aluminium $Al_{large}^{tét}$ et Al^{oct} , $C_{Q\eta}$ reste assez stable quelle que soit la durée du traitement. La présence ou l'absence de vapeur d'eau, lors du traitement de désaluminisation, influence le gradient de champ électrique. Pour les atomes d'aluminium d'environnement tétraédrique $Al^{tét}$ l'ajout de vapeur d'eau diminue d'environ 1MHz la

valeur de $C_{Q\eta}$. De même, pour les atomes d'aluminium d'environnement octaédrique Al^{oct} la valeur de $C_{Q\eta}$ est divisée par environ 3.

Dans le chapitre II, nous avons aussi déterminé des valeurs de la constante de couplage quadrupolaire dans les mêmes échantillons désaluminés en présence de vapeur d'eau. Mais ces valeurs correspondent à des points de vue différents. Dans le cas du xénon-131 nous avons mesuré le gradient de champ électrique dans les supercages de la zéolithe. En fait le gradient de champ électrique ressenti par les atomes de xénon qui circulent dans ces supercages. Dans le cas du MQ-MAS de l'aluminium-27, nous avons déterminé le gradient de champ électrique des différents environnements des atomes d'aluminium. Nous avons mesuré le gradient de champ électrique ressenti par les atomes d'aluminium dans la charpente (de forme tétraédrique normale ou déformée) et en dehors de la charpente (extra-réseau).

Pour conclure ce paragraphe, notons que la séquence MQ-MAS connaît un vif succès. Elle a été associée avec d'autres techniques de RMN (CPMAS, REDOR [26]) et plusieurs innovations ont été proposées pour augmenter sa sensibilité :

Rotation synchronisée [19] : la rotation synchronisée consiste à choisir le dwell-time en F1 (qui est lié à la valeur de IN_6) égale à l'inverse de la vitesse de rotation, c'est-à-dire de fixer la fenêtre spectrale dans la dimension multi-quanta égale à la vitesse de rotation. Le bénéfice de cette méthode est l'augmentation du rapport signal sur bruit (les bandes de rotation sont repliées sur la raie) et la réduction de la durée expérimentale.

Déplacement de l'écho [6,27] : c'est une séquence à trois impulsions où le signal multi-quanta est stocké pendant une durée fixe τ dans la cohérence $+1Q$, avant d'être transféré, par une impulsion sélective de 180° , dans la cohérence $-1Q$. L'écho et l'anti-écho se forment à des temps $t_2 = \pm kt_1 + \tau$. Il est donc possible enregistrer la totalité de l'anti-écho et d'obtenir un gain du signal.

Z-filter [28] : cette méthode permet de rendre symétrique les chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho. C'est une séquence à trois impulsions où le signal multi-quanta est stocké pendant une durée τ dans la cohérence zéro-quanta de la transition centrale avant d'être transféré dans la cohérence $-1Q$ par une impulsion sélective de 90° . Notons qu'aucune évolution n'ayant lieu pendant cette durée τ , l'écho et l'anti-écho se forment donc toujours à $t_2 = \pm kt_1$. Il est bien sûr possible d'utiliser la séquence Z-filter en synchronisant la rotation [26].

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

Split t1 ^[29] : après une première impulsion, on sépare la période d'évolution t_1 en deux parties par une seconde impulsion qui convertit les cohérences $\pm 3Q$ en cohérence $\pm 1Q$. Une troisième, puis une quatrième impulsion convertissent ces cohérences $\pm 1Q$ en cohérence $0Q$ et puis $-1Q$. Cette séquence permet d'obtenir directement un spectre haute-résolution en absorption pure suivant la dimension F1.

Rotation –Induced Adiabatic Coherence Transfer (RIACT) ^[30,31] : cette technique utilise un verrouillage de l'aimantation « spin lock » qui fait apparaître un phénomène de transfert de cohérence adiabatique induit par la rotation à l'angle magique.

Fast Amplitude Modulation (FAM) : cette technique remplace la seconde impulsion de la séquence MQ-MAS, par des impulsions modulées en amplitudes pour la conversion des cohérences multi-quanta/simple quanta. Il existe deux types de technique FAM : l'un correspondant à un transfert de cohérence adiabatique (**FAM I** ^[32,33]) et utilisant n fois deux impulsions $0^\circ/180^\circ$ (n étant optimisé avec chaque échantillon) ; l'autre correspondant à un transfert de cohérence direct (**FAM II** ^[34]) et utilisant un jeu d'impulsions d'intensité égale avec des phases alternées positive et négative ; L'intensité fixe et la durée des impulsions sont déterminées numériquement et expérimentalement.

Rf Mixing Pulse ^[35] : on utilise un train d'impulsions $90^\circ/-90^\circ$ avec une modulation du champ radiofréquence pour augmenter le transfert de cohérence multi-quanta / simple quanta pendant la période d'évolution des cohérences lors d'une expérience MQ-MAS.

Multiple-Quantum Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill Magic-Angle spinning (MQ-QCPMG-MAS) ^[36] : cette méthode augmente la sensibilité d'une expérience MQ-MAS par séparation du spectre quadrupolaire du second ordre dans la dimension F2 en multiple bandes de rotation d'écho de spins tout en gardant la haute résolution dans la dimension F1. De façon générale, elle associe une impulsion sélectionnant la cohérence multi-quanta avec la séquence CPMG, ce qui permet d'obtenir un chemin de cohérence du type $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow \pm 0Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow \mp 1Q$...

Satellite transitions and Magic-Angle Spinning (STMAS) ^[37] : c'est une expérience à deux dimensions qui permet d'éliminer l'interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre par rotation à l'angle magique et au second ordre par corrélation entre les transitions satellites et la transition centrale. On utilise une séquence à deux impulsions où la première impulsion excite les transitions satellites et la seconde impulsion transfère les

cohérences vers la transition centrale. Notons qu'il est possible d'utiliser la séquence Z-filter.

Rotor Assisted Population Transfer (RAPT) [38] : à travers une excitation sélective des transitions satellites, en utilisant un train d'impulsion alternant des phases de 180° durant la rotation à l'angle magique, il est possible de préparer sélectivement un état excité où les populations de tous les états propres $|m\rangle$ avec le même signe que m sont égaux. Il en résulte une augmentation de la polarisation de la transition centrale.

Références du chapitre III :

- (1) FRYDMAN L. and HARWOOD J. S., "*Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR*", J. Am. Chem. Soc., **117**, 5367-5368 (1995).
- (2) AMOUREUX J.-P. and FERNANDEZ C., "*Triple, Quintuple and Higher Order Multiple Quantum MAS NMR of Quadrupolar Nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson., **10**, 211-223 (1998).
- (3) AMOUREUX J.-P. and FERNANDEZ C., "*Erratum to "Triple, Quintuple and Higher Order Multiple Quantum MAS NMR of Quadrupolar Nuclei" [Solid State NMR 10 (1998) 211-223]*", Solid State Nucl. Magn. Reson., **16**, 339-343 (2000).
- (4) MEDEK A., HARDWOOD J. S. and FRYDMAN L., "*Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids*", J. Am. Chem. Soc., **117**, 12779-12787 (1995).
- (5) HANAYA M. and HARRIS R. K., "*Optimization of Two-Dimensional Multiple-Quantum MAS NMR Experiments for $I = 3/2$ Nuclei on a Moderate-Field Spectrometer*", J. Phys. Chem. A, **101**, 6903-6910 (1997).
- (6) MASSIOT D., TOUZO B., TRUMEAU D., COUTURES J. P., VIRLET J., FLORIAN P. and GRANDINETTI P. J., "*Two-Dimensional Magic-Angle Spinning Isotropic Reconstruction Sequences for Quadrupolar Nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson., **6**, 73-83 (1996).
- (7) WANG S. H., XU Z., BALTISBERGER J. H., BULL L. M., STEBBINS J. F. and PINES A., "*Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning and Dynamic-Angle Spinning NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson., **8**, 1-16 (1997).
- (8) GÜNTHER H., *La spectroscopie de RMN : Principes de Base, Concepts et Applications de la Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et du Carbon 13 en Chimie*, Masson, Paris (1994).
- (9) ERNST R. R., BODENHAUSEN G. and WOKAUN A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1992).

- (10) MAN P. P., *"Scaling and Labeling the High-Resolution Isotropic Axis of Two-Dimensional Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning Spectra of Half-Integer Quadrupole Spins"*, Phys. Rev. B, **58**, 2764-2782 (1998).
- (11) CANET D., *La RMN "Concepts et Méthodes"*, InterEditions, Paris (1991).
- (12) STATES D. J., HABERKORN R. A. and RUBEN D. J., *"A Two-Dimensional Nuclear Overhauser Experiment with Pure Absorption Phase in Four Quadrants"*, J. Magn. Reson., **48**, 286-292 (1982).
- (13) CHARPENTIER T., *Résonance Magnétique Nucléaire Haute-Résolution sur les Noyaux Quadrupolaires dans les Solides*, Service de Physique de l'Etat Condensé (CEA Saclay), Doctorat de l'Université Paris XI Orsay, Orsay (1998).
- (14) DUMAZY Y., AMOUREUX J.-P. and FERNANDEZ C., *"Theoretical and Experimental Study of Quadrupolar Echoes in Solid State NMR"*, Mol. Phys., **90**, 959-970 (1997).
- (15) BODART P. R., PARMENTIER J., HARRIS R. K. and THOMPSON D. P., *"Aluminium Environments in Mullite and an Amorphous Sol-Gel Precursor Examined by ^{27}Al Triple-Quantum MAS NMR"*, J. Phys. Chem. Solids, **60**, 223-228 (1999).
- (16) BONHOMME C. and LIVAGE J., *"Pictorial Representation of Anisotropy and Macroscopic Reorientations of Samples in Solid-State NMR: Second-Order Interactions"*, J. Phys. Chem. A, **103**, 460-477 (1999).
- (17) TURNER C. J. and HILL H. D. W., *"Artifacts in Quadrature Detection"*, J. Magn. Reson., **66**, 410-421 (1986).
- (18) ENGELHARDT G., KENTGENS A. P. M., KOLLER H. and SAMOSON A., *"Strategies for Extracting NMR Parameters from ^{23}Na MAS, DOR and MQMAS Spectra. A Case Study for $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ "*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **15**, 171-180 (1999).
- (19) MASSIOT D., *"Sensitivity and Lineshape Improvements of MQ-MAS by Rotor-Synchronized Data Acquisition"*, J. Magn. Reson. A, **122**, 240-244 (1996).
- (20) DING S. and MCDOWELL C. A., *"Theoretical Calculations of the CPMAS Spectral Lineshapes of Half-Integer Quadrupole Systems"*, J. Magn. Reson. A, **114**, 80-87 (1995).

CHAPITRE III : Séquence MQ–MAS pour les spins quadrupolaires

- (21) ASHBROOK S. E., BROWN S. P. and WIMPERIS S., "*Multiple-Quantum Cross-Polarization in MAS NMR of Quadrupolar Nuclei*", Chem. Phys. Letters, **288**, 509-517 (1998).
- (22) BARRIE P. J., "*Distorted Powder Lineshapes in ^{27}Al CP/MAS NMR Spectroscopy of Solids*", Chem. Phys. Letters, **208**, 486-490 (1993).
- (23) LAPINA O. B., MASTIKHIN V. M., SHUBIN A. A., KRASILNIKOV V. N. and ZAMARAEV K. I., " *^{51}V Solid State NMR Studies of Vanadia Based Catalysts*", Progr. NMR Spectrosc., **24**, 457-525 (1992).
- (24) MAHESH T. S., AJITHKUMAR T. G., NAGARAJA C. S., BODENHAUSEN G. and KUMAR A., "*Suppression of Sidebands in Two-Dimensional Exchange and MQMAS Spectroscopies in Solids by Variable-Speed Magic-Angle Sample Spinning*", Chem. Phys. Letters, **319**, 278-282 (2000).
- (25) WOLF F., KLINE D. and STORY H. S., " *^{93}Nb and ^{23}Na NMR in Polycrystalline Sodium Niobate*", J. Chem. Phys., **53**, 3538-3543 (1970).
- (26) BODART P. R., AMOUREUX J.-P., PRUSKI M., BAILLY A. and FERNANDEZ C., "*Application of ^{27}Al Multiple Quantum Magic Angle Spinning NMR to Aluminophosphate Molecular Sieves*", Magn. Reson. Chem., **37**, S69-S74 (1999).
- (27) BROWN S. P. and WIMPERIS S., "*Two-Dimensional Multiple-Quantum MAS NMR of Quadrupolar Nuclei. Acquisition of the Whole Echo*", J. Magn. Reson., **124**, 279-285 (1997).
- (28) AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C. and STEUERNAGEL S., "*Z Filtering in MQMAS NMR*", J. Magn. Reson. A, **123**, 116-118 (1996).
- (29) BROWN S., HEYES S. J. and WIMPERIS S., "*Two-Dimensional MAS Multiple-Quantum NMR of Quadrupolar Nuclei. Removal of Inhomogeneous Second-Order Broadening*", J. Magn. Reson. A, **119**, 280-284 (1996).
- (30) WU G., ROVNYAK D. and GRIFFIN R. G., "*Quantitative Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Solids*", J. Am. Chem. Soc., **118**, 9326-9332 (1996).
- (31) MILDNER T., SMITH M. E. and DUPREE R., "*Rotationally Induced Triple Quantum Coherence Excitation in MAS NMR Spectroscopy of $I = 5/2$ Spins*", Chem. Phys. Letters, **301**, 389-394 (1999).

-
- (32) MADHU P. K., GOLDBOURT A., FRYDMAN L. and VEGA S., "*Sensitivity Enhancement of the MQMAS NMR Experiment by Fast Amplitude Modulation of the Pulses*", Chem. Phys. Letters, **307**, 41-47 (1999).
- (33) MADHU P. K., GOLDBOURT A., FRYDMAN L. and VEGA S., "*Fast Radio-Frequency Amplitude Modulation in Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance: Theory and Experiments*", J. Chem. Phys., **112**, 2377-2391 (2000).
- (34) GOLDBOURT A., MADHU P. K. and VEGA S., "*Enhanced Conversion of Triple to Single-Quantum Coherence in the Triple-Quantum MAS NMR Spectroscopy of Spin-5/2 Nuclei*", Chem. Phys. Letters, **320**, 448-456 (2000).
- (35) VOSEGAARD T., MASSIOT D. and GRANDINETTI P. J., "*Sensitivity Enhancements in MQ-MAS NMR of Spin-5/2 Nuclei Using Modulated rf Mixing Pulses*", Chem. Phys. Letters, **326**, 454-460 (2000).
- (36) VOSEGAARD T., LARSEN F. H., JAKOBSEN H. J., ELLIS P. D. and NIELSEN N. C., "*Sensitivity-Enhanced Multiple-Quantum MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei*", J. Am. Chem. Soc., **119**, 9055-9056 (1997).
- (37) GAN Z., "*Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning*", J. Am. Chem. Soc., **122**, 3242-3243 (2000).
- (38) YAO Z., KWAK H.-T., SAKELLARIOU D., EMSLEY L. and GRANDINETTI P. J., "*Sensitivity Enhancement of the Central Transition NMR Signal of Quadrupolar Nuclei Under Magic-Angle Spinning*", Chem. Phys. Letters, **327**, 85-90 (2000).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif la mise au point de nouvelles applications des noyaux quadrupolaires en RMN pour la quantification du Gradient de Champ Electrique (GCE) dans les zéolithes Y ; et l'étude de la dynamique des spins à travers la nutation, la précession et la rotation.

Lors de la mise au point de la **séquence MQ-MAS** nous avons surtout insisté sur le fait que cette séquence est étroitement liée au spin étudié, au cycle de phase, au programme d'impulsions et au traitement des données. De plus, nous avons proposé une nouvelle convention pour la graduation des axes de la dimension F1 et après avoir été confronté aux repliements des raies, nous avons présenté une solution pour remédier à ce problème.

Dans l'étude de la dynamique des spins à travers la nutation, la précession et plus particulièrement la rotation, nous avons répertorié et détaillé les différentes façons d'aborder la rotation en RMN. Nous avons souligné l'importance du choix des conventions et son impact sur les relations utilisées pour la rotation.

Pour quantifier le GCE, nous avons choisi trois méthodes. Les deux premières utilisent le xénon-131 (comparaison des déplacements chimiques $^{131}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$ et nutation du xénon-131) et la troisième utilise le MQ-MAS de l'aluminium-27. Ainsi, nous avons pu déterminer des valeurs de C_{Qn} (ou C_Q) dans des zéolithes Y. Ces valeurs correspondent dans le cas du xénon-131 au GCE dans les supercages de la zéolithe, alors que dans le cas de l'aluminium-27, elles correspondent au GCE dans la charpente et en dehors de la charpente.

La comparaison des déplacements chimiques $^{131}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$ est une méthode plutôt applicable aux échantillons possédant un GCE assez fort, alors que la nutation est une méthode plutôt applicable à des échantillons possédant un faible GCE. Il n'existe pas dans la littérature d'ordre de grandeur de C_Q dans les supercages des zéolithes Y ; nous ne pouvons donc pas justifier nos valeurs. Malgré un désaccord entre les valeurs de C_Q obtenues par les deux méthodes, nos applications sont novatrices.

La séquence MQ-MAS nous a permis de distinguer les différents environnements des atomes d'aluminium dans des zéolithes désaluminées et pour chacun de déterminer la valeur de $C_{Q\eta}$ et leur variation avec le traitement de désaluminisation. En particulier, nous avons pu confirmer que les atomes correspondant à la raie large se trouvaient dans un environnement tétraédrique. Cette méthode est donc efficace pour l'attribution des différents environnements.

L'un des problèmes de la RMN du xénon-131 adsorbé dans les supercages des zéolithes Y est son manque de sensibilité. Afin de l'augmenter, il serait intéressant d'employer du gaz xénon enrichi en xénon-131 ou encore de se servir de la méthode de xénon hyperpolarisé. De plus l'utilisation d'un champ magnétique plus intense permettrait d'affiner la raie du xénon-131 et ainsi de réduire l'erreur estimée. Lors de la mise au point de la **séquence ringing** nous avons utilisé trois durées d'impulsion identiques. Il est possible d'envisager de prendre des durées différentes pour chaque impulsion, afin de déterminer de nouvelles courbes d'intensité de la raie centrale et peut-être d'obtenir des simulations encore plus efficaces. Il faudrait, bien sûr, étendre cette étude à d'autres cations monovalents, aux cations divalents et à d'autres types de zéolithe telle que la zéolithe X ou la SAPO37 qui ont la même structure que la zéolithe Y. Enfin une étude théorique sur la prédiction du GCE nous permettrait de déterminer la méthode la plus appropriée à appliquer.

Pour pouvoir corrélérer les valeurs de GCE provenant du xénon-131 avec celles de l'aluminium-27, il faudrait appliquer la séquence MQ-MAS sur des zéolithes déshydratées comme c'est le cas avec le xénon. La déshydratation des zéolithes provoque l'élargissement des raies de l'aluminium, par conséquent les bandes de rotation apparaissent dans les deux dimensions du spectre MQ-MAS. Il faudra donc mettre au point une séquence permettant d'éliminer ces bandes de rotation.

Annexe

ANNEXE

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

Dans cette annexe, nous allons indiquer la façon de traiter les données expérimentales d'une expérience MQ-MAS pour obtenir le spectre haute résolution à deux dimensions correspondant.

Nous allons utiliser pour cela le logiciel « RMN (FAT) ». Ce logiciel a été écrit par P. J. Grandinetti^(s), il fonctionne sur Macintosh et est accessible sur internet à l'adresse suivante : <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~grandinetti/>

Nous avons utilisé la version v1.2.1d mais la version 1.2.4 est maintenant disponible. Nous allons traiter le cas de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (§. III.5.1) en utilisant le programme d'impulsions pour les spin $I \neq 3/2$ (Tab. III.8).

A1.1. Récupération des données expérimentales

On commence par ouvrir le fichier d'extension SER

File\Import...\Bruker(long integer)\Nom.SER

On choisit alors le format et le type de fichier utilisé,

Pour Data Format : Alternating Real/Imaginary Points

Pour Data Type : 2D data (First et Second Dimension : Time Domain)

On fixe les paramètres expérimentaux (Fig. A1.1),

First Dimension : **Dwell Time** correspond à l'incrément **IN6**

(convention C_{cas1} , §. III.3.4)

Spectrometer Frequency correspond à **SFO1**

(c'est la fréquence de la porteuse apparente ω_{pt} , C_{cas1} , §. III.3.4)

Number of Complex Points correspond à TD(1) i.e. **2 fois L1**

^(s) 100 West 18th Avenue, Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA
Phone: (614) 292-6818, FAX: (614) 292-1685, Email: grandinetti.1@osu.edu

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

Second Dimension : **Dwell Time** correspond à 2 fois la valeur du **Dwell Time en F2**

Spectrometer Frequency correspond à **SFO1**

Number of Complex Points correspond à **la moitié de TD(2)**

Nous avons indiqué, sur la figure A1.1, les paramètres utilisés dans l'expérience MQ-MAS de l'aluminium-27 de l'acétylacétonate d'aluminium. Il faut bien faire attention aux unités (la micro-seconde se note u).

2D Data Parameters

First dimension	
Dwell Time (sec)	50u
Initial Time (sec)	0
Spectrometer Freq. (MHz)	130.3150
Frequency Offset (Hz)	
Number of Complex Points	256
Second dimension	
Dwell Time (sec)	50u
Initial Time (sec)	0
Spectrometer Freq. (MHz)	130.3150
Frequency Offset (Hz)	
Number of Complex Points	512

Comments

Fig. A1.1 : Tableau des paramètres expérimentaux (RMN(FAT)) dans le cas d'une expérience MQ-MAS de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (§. III.5.1).

Les valeurs de l'offset (Frequency Offset) sont obtenues des équations (III.111) pour la 2^{ème} dimension et (III.112-113) pour la 1^{ère} dimension. Nous détaillerons à la fin de l'annexe (§. A1.8) les différentes valeurs que peut prendre l'offset à partir de cette expérience.

A1.2. Séparation de la partie réelle et imaginaire

Pour obtenir les deux fichiers décrivant la détection en quadrature pour la dimension F1, la partie en cosinus $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et la partie en sinus $S^{\sin}(t_1, t_2)$, on sépare le fichier initial en deux parties (Fig. A1.2.1) (*Data\Separate Interleaved Data...*). On obtient la partie réelle que l'on nomme « cosinus » et la partie imaginaire que l'on nomme « sinus » (Fig. A1.2.2 et A1.2.3).

A1.3. Reconstruction de l'écho et de l'anti-écho

Pour obtenir l'écho et anti-écho nous utilisons les équations (III.55) et (III.56) (Tab. III.8)

$$f^{\text{écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) + iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad ,$$

$$f^{\text{anti-écho}}(t_1, t_2) = S^{\cos}(t_1, t_2) - iS^{\sin}(t_1, t_2) \quad .$$

Pour obtenir $iS^{\sin}(t_1, t_2)$, il faut introduire le nombre complexe i . Pour cela on applique un déphasage de 90° au fichier « sinus » (*Process\Phase\Parameters*). Dans 2D *data\2nd Dimension* (Fig. A1.3), on met la phase Zero à 90° , puis on applique cette phase (*Process\Phase\Phase Correct*). On vient de multiplier $S^{\sin}(t_1, t_2)$ par $\exp(i\pi/2)$ pour obtenir $iS^{\sin}(t_1, t_2)$ (Fig. A1.2.4). On additionne $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $iS^{\sin}(t_1, t_2)$ pour obtenir l'écho (Fig. A1.2.5) (*Data\Add Data... ; add = cosinus ; to = sinus*). On nomme ce fichier « echo ».

Pour obtenir $-iS^{\sin}(t_1, t_2)$, il faut introduire le nombre complexe $-i$. Pour cela on applique un déphasage de 180° au fichier $iS^{\sin}(t_1, t_2)$. On applique deux fois la phase de 90° (notons que dans 2D *data\2nd dimension*, la phase Zero est toujours à 90°) (*Process\Phase\Phase Correct*). On vient de multiplier $iS^{\sin}(t_1, t_2)$ par $\exp(i\pi/2)$ pour obtenir $-S^{\sin}(t_1, t_2)$ puis on a multiplié $-S^{\sin}(t_1, t_2)$ par $\exp(i\pi/2)$ pour obtenir $-iS^{\sin}(t_1, t_2)$ (Fig. A1.2.6). On additionne $S^{\cos}(t_1, t_2)$ et $-iS^{\sin}(t_1, t_2)$ pour obtenir l'anti-écho (Fig. A1.2.7) (*Data\Add Data... ; add = cosinus ; to = sinus*). On nomme ce fichier « antiecho ».

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

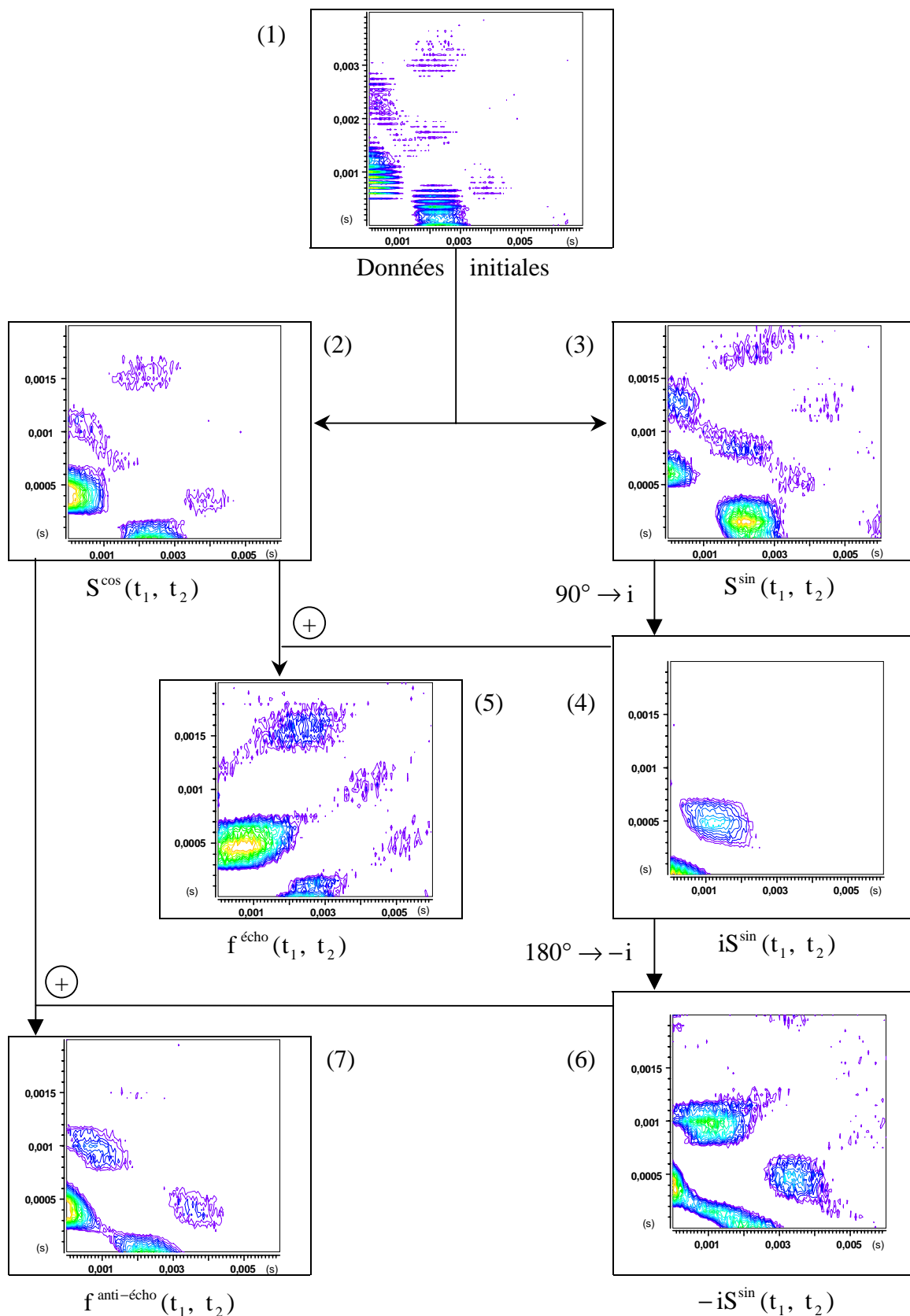


Fig. A1.2 : Cartes 2D de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium après différents traitements décrits dans les paragraphes A1.2 et A1.3. Notons que l'axe vertical (dimension F1) correspond au paramètre de gauche ici t_1 et l'axe horizontal (dimension F2) correspond au paramètre de droite ici t_2 .

Phase Correction Parameters

1D Data

2D Data

1st dimension		2nd dimension	
Zero =	0	Zero =	90
ω =	0	ω =	0
$\Delta\omega$ =	0	$\Delta\omega$ =	0
	degrees		degrees
	Hz		Hz
	Hz		Hz

Fig. A1.3 : Tableau des paramètres de correction de phase (RMN(FAT)) qui permet d'obtenir les nombres complexes i ou $-i$. (§. A1.3)

A1.4. Transformée de Fourier en F2

Nous allons effectuer la transformée de Fourier en F2 de l'écho et de l'anti-écho. A partir du fichier « echo » on effectue (*Process\Transform\Complex Fourier*) ; de même avec le fichier « antiecho » (Fig. A1.4.8 et A1.4.11).

Nous allons ensuite phaser le spectre obtenu dans la dimension F2. On clique sur le spectre à une dimension en F2, puis on phase le spectre (*Process\Phase\Phase Window*). On enregistre le phasage (*Apply phase et Copy to 2nd Dim*). On ferme la fenêtre et on applique cette phase à l'ensemble des spectres de l'écho (Fig. A1.4.8) (*Process\Phase\Phase Correct*). On procède de la même façon pour l'anti-écho (Fig. A1.4.11).

Notons que pour un traitement sans application du shearing on passe directement au paragraphe A1.6.

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

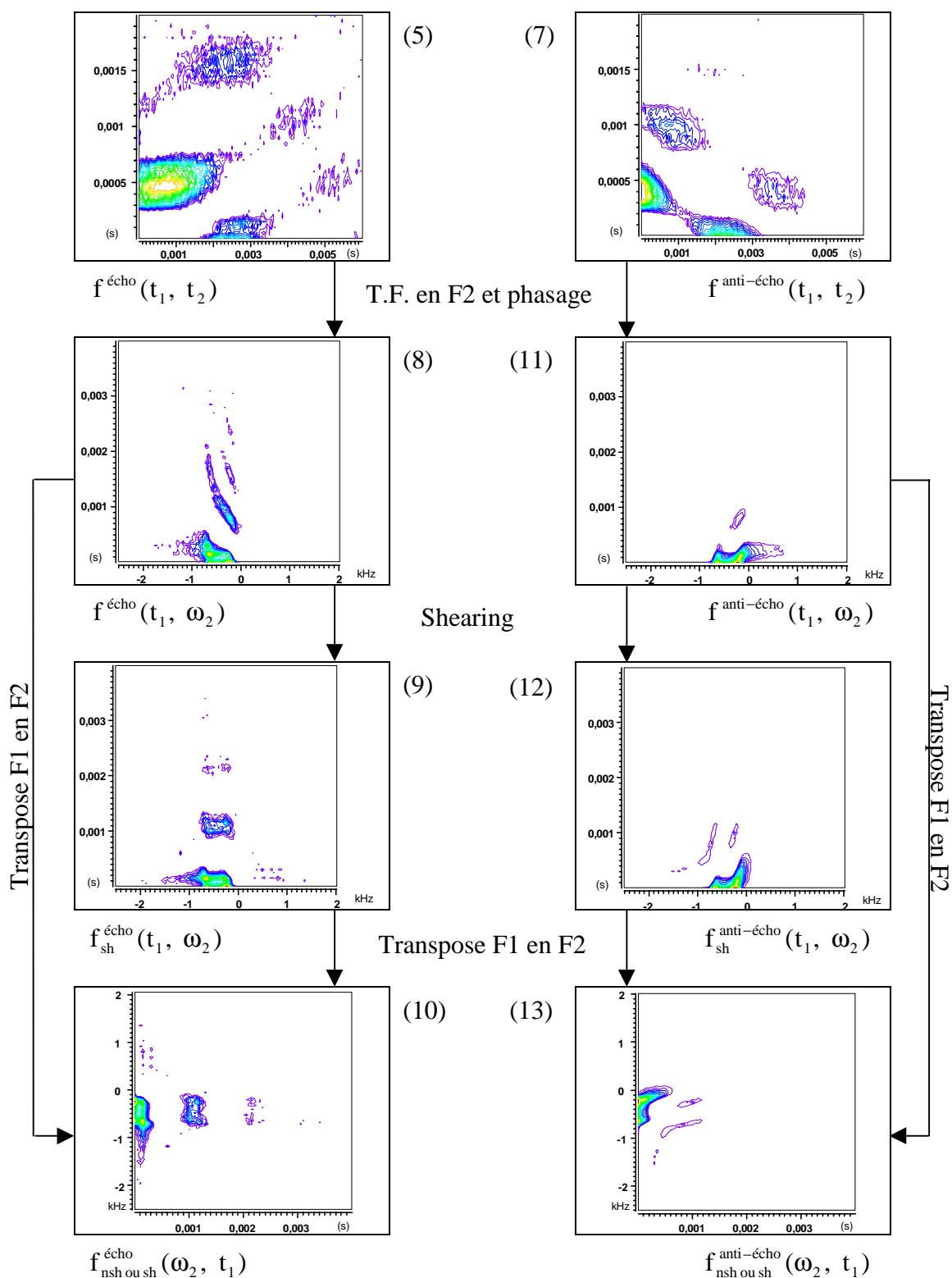


Fig. A1.4 : Cartes 2D de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium après différents traitements détaillés dans les paragraphes A1.4, A1.5 et A1.6. Notons que l'axe vertical (dimension F1) correspond aux paramètres de gauche : t_1 (5, 7, 8, 11, 9 et 12) ou ω_2 (10 et 13) et l'axe horizontal (dimension F2) correspond aux paramètres de droite : t_2 (5 et 7) ou ω_2 (8, 11, 9 et 12) ou encore t_1 (10 et 13). Si on n'effectue pas le shearing sur les cartes 8 et 11, on passe directement aux cartes 10 et 13. Mais celles-ci ne correspondent pas aux transposées des cartes 8 et 11.

A1.5. Application du shearing

Nous allons éliminer l'effet de cisaillement (shearing, §. III.3.3.b) en appliquant à l'écho un déphasage de $+k \times IN6$ et à l'anti-écho un déphasage de $-k \times IN6$ (où k est donné dans le tableau III.1) (*Process\Phase\Parameters*). Dans 2D data\2nd dimension (Fig. A1.5) on met la phase Zero à 0° et Δt à $\pm k \times IN6$, puis on applique cette phase (*Process\Phase\Phase Correct*) à l'écho et à l'anti-écho (Fig. A1.4.9 et A1.4.12).

Phase Correction Parameters

1D Data

2D Data

1st dimension		2nd dimension	
Zero =	0	Zero =	0
	degrees		degrees
ω =	0	t =	0
	Hz		sec.
$\Delta\omega$ =	0	Δt =	$\pm 79.16u$
	Hz		sec.

Fig. A1.5 : Tableau des paramètres de correction de phase (RMN(FAT)) qui permettent d'appliquer le shearing; Dans ce cas $k = 19/12$ (§. A1.5)

A1.6. Transformée de Fourier en F1

Avec ce programme, il est nécessaire de transposer les dimensions F2 et F1 de l'écho et anti-écho pour effectuer la transformée de Fourier dans la dimension F1 (*Process\Transpose*) (Fig. A1.4.10 et A1.4.13). On peut si nécessaire rajouter des points en faisant du zero filling (*Process\Zero Filling*). On double à chaque fois le nombre de point en F1.

On effectue ensuite la transformée de Fourier en F2 de l'écho et de l'anti-écho (*Process\Transform\Complex Fourier*) (Fig. A1.6.14 et A1.6.15).

A1.7. Spectre d'absorption pure à deux dimensions

Nous avons vu au paragraphe III.3.3.b que pour obtenir un spectre d'absorption pure il est nécessaire d'inverser l'anti-écho pour changer la direction de la dimension F1 (*Process\Reverse Data*) (Fig. A1.6.16). On additionne alors le spectre 2D de l'écho et le spectre 2D inversé de l'anti-écho (*Data\Add Data...*). On obtient le spectre d'absorption pure à deux dimensions que l'on nomme « total » (Fig. A1.6.17). On transpose ensuite les dimensions F1 et F2 (*Process\Transpose*). Par convention en RMN, on gradue les axes en F2 de droite à gauche. Il faut donc inverser le spectre en F2 (*Process\reverse data*). Puis on inverse la graduation des axes et on passe en ppm en cliquant sur l'axe en F2 (Fig. A1.6.18).

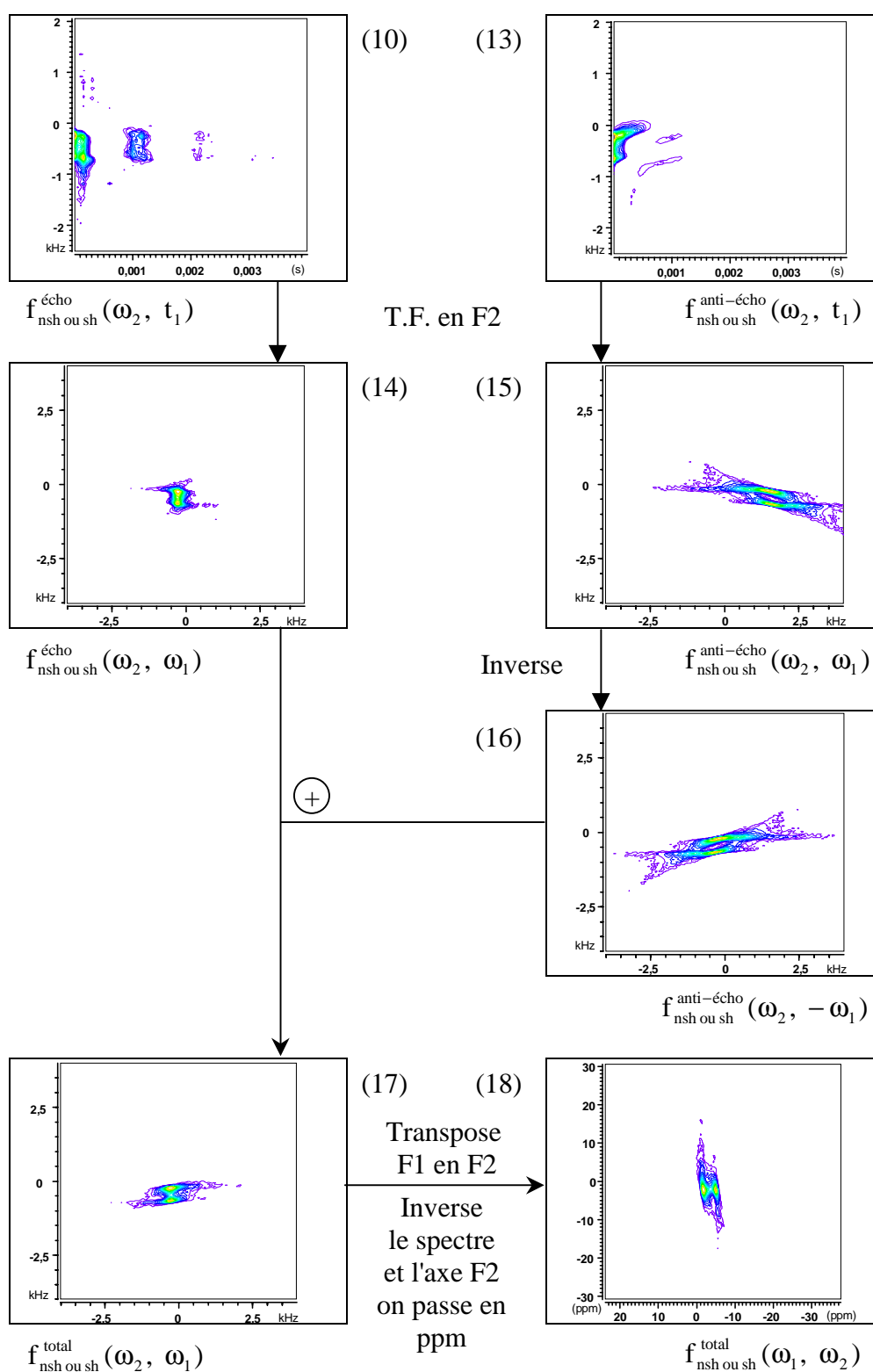


Fig. A1.6 : Cartes 2D de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium après différents traitements détaillés dans les paragraphes A1.6 et A1.7. Notons que l'axe vertical (dimension F1) correspond aux paramètres de gauche : ω_2 (10–17) ou ω_1 (18) et l'axe horizontal (dimension F2) correspond aux paramètres de droite : t_1 (10 et 13) ou ω_1 (14–17) ou encore ω_2 (18).

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

A1.8. Offset

Nous avons vu au paragraphe III.3.4 qu'il existe plusieurs conventions pour graduer les axes de la dimension F1. Dans ce paragraphe nous allons voir comment les introduire dans le programme RMN(FAT).

La graduation de l'axe dans la dimension F2 est la même pour toutes les conventions. Elle est obtenue à partir du SR (référence du spectre) et de O1 (fréquence de la porteuse), elle correspond à l'offset Ω_{F2} dans la dimension F2 (III.111, Fig. A1.7.d),

$$\begin{aligned} \text{Frequency Offset} = \mathbf{d} &= \Omega_{F2} = O1 - \text{SR} \\ &= -4971,92 \text{ Hz} + 4526,36 \text{ Hz} \\ &= -445,56 \text{ Hz} . \end{aligned}$$

2D Data Parameters		Comments
First dimension		
Dwell Time (sec)	a	
Initial Time (sec)	0	
Spectrometer Freq. (MHz)	b	
Frequency Offset (Hz)	c	
Number of Complex Points	256	
Second dimension		
Dwell Time (sec)	50u	
Initial Time (sec)	0	
Spectrometer Freq. (MHz)	130.3150	
Frequency Offset (Hz)	d	
Number of Complex Points	512	
<input type="button" value="Cancel"/> <input type="button" value="OK"/>		

Fig. A1.7 : Tableau des paramètres expérimentaux (RMN(FAT)) dans le cas d'une expérience MQ-MAS de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacéonate d'aluminium (§. III.5.1).

Les conventions données dans le paragraphe III.3.4 agissent sur trois paramètres de la dimension F1,

- Le dwell-time (Fig. A1.7.a) qui est associé au choix de la période d'évolution (t_1 ou $(1+k)t_1$).
- La fréquence de la porteuse (Spectrometer Freq., Fig. A1.7.b) qui est associée à la définition du déplacement chimique observé δ_{G1}^{obs} (III.95-III.102), ainsi qu'au choix de la période d'évolution.
- L'offset (Frequency Offset, Fig. A1.7.c) qui est associé à l'offset en F2 Ω_{F2} et au choix de la période d'évolution (III.112 et III.113).

Dans les tableaux A1.1 et A1.2, nous donnons les valeurs de ces trois paramètres en fonction des cinq conventions étudiées au paragraphe III.3.4. Nous utilisons les paramètres expérimentaux (Tab. III.19) de l'expérience MQ-MAS de l'aluminium-27 de l'acétylacétonate d'aluminium. L'axe F1 des cartes des figures A1.2, A1.4 et A1.6 est défini avec la convention C_{cas1} . Les axes correspondant aux cinq conventions sont représentés sur le spectre de la figure III.10.

A1. Traitement d'un spectre MQ-MAS d'un spin $I = 5/2$

Tab. A1.1 : Paramètres expérimentaux nécessaires à la graduation de l'axe F1 en fonction des différentes conventions (§. III.3.4). Cas d'une expérience 3Q-MAS de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (§. III.5.1). Pour un spin $I = 5/2$, $p = 3$, $k - p = -17/12$, $1 + k = 31/12$.

Conventions	Dwell Time (μs) (Fig. A1.7.a)	Spectrometer Freq. (MHz) (Fig. A1.7.b)	Frequency Offset Ω_{F1} (Hz) (Fig. A1.7.c)
C_{cas1}	IN6 = 50	$\omega_{pt} = 130,3150$	$(k - p)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas1}\Omega_{F2}$ $= 631,21$
$C_{cas2'}$	$(1 + k)IN6$ = 129,16	$\omega_{pt} = 130,3150$	$\left(\frac{k - p}{1 + k}\right)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas2'}\Omega_{F2}$ $= 244,34$
C_{cas2}			
$C_{cas2''}$	IN6 = 50	$(1 + k)\omega_{pt}$ = 336,6471	$(k - p)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas2''}\Omega_{F2}$ $= 631,21$
C_{cas3a}	IN6 = 50	$(k - p)\omega_{pt}$ = -184,6129 ^(*)	$(k - p)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas3a}\Omega_{F2}$ $= 631,21$
C_{cas3}			
$C_{cas3b'}$	$(1 + k)IN6$ = 129,16	$(k - p)\omega_{pt}$ = -184,6129 ^(*)	$\left(\frac{k - p}{1 + k}\right)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas3b'}\Omega_{F2}$ $= 244,34$
$C_{cas3b''}$	IN6 = 50	$(1 + k)(k - p)\omega_{pt}$ = -476,9167	$(k - p)\Omega_{F2}$ $= k_{1cas3b''}\Omega_{F2}$ $= 631,21$

(*) Le logiciel RMN(FAT) n'accepte pas des fréquences de la porteuse négatives. Dans le cas d'une fréquence de la porteuse négative : on prend la fréquence positive (+184,6129 MHz), on prend l'opposé de la valeur de la fréquence de l'offset en F1 (-244,34 Hz ou -631,21 Hz) et on inverse l'axe F1.

Tab. A1.2 : Paramètres expérimentaux nécessaires à la graduation de l'axe F1 en fonction des différentes conventions (§. III.3.4). Cas d'une expérience MQ-MAS de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétate d'aluminium (§. III.5.1). Pour un spin $I = 5/2$, $p = 3$, $k + \lambda = (19/12) - (3/4)$.

Conventions		Dwell Time (μs) (Fig. A1.7.a)	Spectrometer Freq. (MHz) (Fig. A1.7.b)	Frequency Offset Ω_{F1} (Hz) (Fig. A1.7.c)
C_{cas4a}		IN6 = 50	$p\omega_{\text{pt}}$ = 390,9450	$(k - p)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas1}}\Omega_{F2}$ = 631,21
C_{cas4}	$C_{\text{cas4b'}}$	$(1 + k)\text{IN6}$ = 129,16	$p\omega_{\text{pt}}$ = 390,9450	$\left(\frac{k - p}{1 + k}\right)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas2}}\Omega_{F2}$ = 244,34
	$C_{\text{cas4b''}}$	IN6 = 50	$(1 + k)p\omega_{\text{pt}}$ = 1009,9412	$(k - p)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas1}}\Omega_{F2}$ = 631,21
C_{cas5a}		IN6 = 50	$(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$ = 108,5958	$(k - p)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas1}}\Omega_{F2}$ = 631,21
C_{cas5}	$C_{\text{cas5b'}}$	$(1 + k)\text{IN6}$ = 129,16	$(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$ = 108,5958	$\left(\frac{k - p}{1 + k}\right)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas2}}\Omega_{F2}$ = 244,34
	$C_{\text{cas5b''}}$	IN6 = 50	$(1 + k)(k + \lambda)\omega_{\text{pt}}$ = 280,5391	$(k - p)\Omega_{F2}$ = $k_{\text{icas1}}\Omega_{F2}$ = 631,21

TOME II

CHAPITRE I :

Dynamique quantique d'un système de spins

Le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) est de mesurer l'évolution de l'aimantation nucléaire lorsque celle-ci est mise hors équilibre. Cette aimantation nucléaire résulte de la polarisation de tous les spins de l'échantillon en présence d'un champ magnétique statique fort. La RMN est donc étroitement liée aux spins nucléaires. Or ces derniers relèvent des systèmes microscopiques. Il est nécessaire pour les décrire d'utiliser le formalisme de la mécanique quantique dans lequel l'état d'un système est exprimé par un vecteur d'état ou plus généralement par l'opérateur densité.

Ainsi nous serons amenés, dans plusieurs chapitres, à nous servir de quelques notions quantiques. C'est pour cette raison que le début du premier chapitre est consacré à la définition de plusieurs outils mathématiques nécessaires à la théorie quantique (§. **I.1**). Théorie qui, d'après **Goldman (p26-44 [1])**, définit l'état d'un système physique par un vecteur d'état appartenant à un espace vectoriel appelé espace des états, alors qu'une variable physique est identifiée par un opérateur agissant dans ce même espace et transformant un vecteur d'état en un autre vecteur d'état.

Les équations du mouvement d'un système quantique seront associées à ces vecteurs d'état et plus particulièrement à la moyenne d'un ensemble d'opérateurs hermitiens. En effet cette moyenne correspond aux quantités observables. Nous verrons qu'il existe plusieurs points de vue permettant de définir ces équations : le point de vue de Schrödinger, le point de vue d'Heisenberg et le point de vue intermédiaire (§. **I.2**). Ces différents points de vue correspondent aux descriptions possibles d'une rotation d'un objet par rapport à un référentiel. La rotation peut être vue comme une rotation de l'objet avec un référentiel fixe (qu'on appelle rotation active), comme une rotation du référentiel avec l'objet fixe (qu'on appelle rotation passive) ou encore comme une combinaison de ces deux possibilités. Nous retrouverons régulièrement ces différentes descriptions possibles d'une rotation.

Nous introduirons ensuite quelques principes de base de la RMN (§. I.3) : Hamiltonien Zeeman, fréquence de Larmor... Puis nous définirons dans le paragraphe I.4, un outil mathématique très important en RMN : l'opérateur exponentiel. Cet opérateur nous servira fréquemment pour les rotations, les changements de référentiels...

La fin de ce chapitre décrit certaines méthodes permettant l'étude de la dynamique quantique d'un système de spins par la RMN. Nous commencerons par décrire la RMN impulsionnelle qui permet à l'aide d'un champ magnétique radiofréquence d'induire des transitions entre niveaux énergétiques et de mettre hors équilibre l'aimantation nucléaire (§. I.5). Nous montrerons l'utilité de se placer dans le référentiel tournant (référentiel lié au champ magnétique radiofréquence), ainsi que les points communs entre se placer dans le référentiel tournant et se placer dans la représentation d'interaction (qui correspond au point de vue intermédiaire en mécanique quantique) (§. I.5.4 et I.5.5).

Pour terminer nous donnerons la définition et les propriétés de l'outil le plus commode pour décrire la dynamique d'un système quantique : l'opérateur densité (§. I.6). Nous appliquerons à cet opérateur le cas du référentiel tournant et le cas de la représentation d'interaction.

Enfin, nous mettrons en évidence l'importance du phénomène d'écho de spins dans la RMN impulsionnelle (§. I.7). A partir de la matrice densité, nous illustrerons ce phénomène par un exemple.

Ce chapitre théorique nous permet d'introduire les notions de base de la RMN, ainsi que les outils et les théories quantiques couramment utilisés en RMN.

Notons que dans les trois chapitres du tome II, les angles utilisés sont par défaut toujours positif. Lorsque l'angle est négatif on ajoute un signe « - » devant cet angle.

I.1. Notions de mécanique quantique

I.1.1. Notation de Dirac

La notation introduite par Dirac permet de noter les éléments d'un espace vectoriel à l'aide de crochet droit $|\ \rangle$, appelé « ket », contenant un symbole sans signification mathématique, dont l'unique rôle est de distinguer les vecteurs entre eux. On écrira, par exemple, un vecteur quelconque de l'espace vectoriel,

$$|\psi\rangle . \quad (\text{I.1})$$

On définit de la même façon le vecteur d'état conjugué (ou adjoint) par un crochet gauche $\langle \ |$ appelé « bra »,

$$\langle \psi | . \quad (\text{I.2})$$

I.1.2. Espace vectoriel

L'espace des états F est un espace vectoriel de dimension finie n . Il est composé de tous les vecteurs d'état possibles^(a). F est un espace vectoriel car l'on peut définir, sur un corps commutatif K (où $K = \mathbb{R}$ ou \mathbb{C}) et sur ses éléments (vecteurs d'état), deux opérations ou lois de compositions :

(1) une opération interne, l'addition (notée $+$), telle que $\forall (|\psi\rangle, |\phi\rangle) \in F$ alors

$$(|\psi\rangle + |\phi\rangle) \in F ,$$

- ◆ il existe un unique élément neutre $|0\rangle$, tel que : $|\psi\rangle + |0\rangle = |0\rangle + |\psi\rangle = |\psi\rangle$,
- ◆ tout vecteur $|\psi\rangle$ possède un symétrique ou opposé $|\neg\psi\rangle$, tel que : $|\psi\rangle + |\neg\psi\rangle = |0\rangle$,
- ◆ l'addition est commutative, $|\psi\rangle + |\phi\rangle = |\phi\rangle + |\psi\rangle$;

^(a) Le premier postulat de la mécanique quantique indique que l'état d'un système physique est complètement défini, à tout instant t , par la connaissance de son vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ (Ngô p92 [2]). On notera que l'ordre des postulats dépend des auteurs (Ngô p91-119 [2] et Elbaz p99-100 [3]).

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

(2) une opération externe, la multiplication par un élément de K (appelé scalaire). Cette loi (notée $\alpha|\psi\rangle$) possède les propriétés suivantes, $\forall (|\psi\rangle, |\phi\rangle) \in F$ et $\forall (\alpha, \beta) \in K$,

- ◆ $\alpha(|\psi\rangle + |\phi\rangle) = \alpha|\psi\rangle + \alpha|\phi\rangle$, distributivité sur F ,
- ◆ $(\alpha + \beta)|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\psi\rangle$, distributivité sur K ,
- ◆ $\alpha(\beta|\psi\rangle) = (\alpha\beta)|\psi\rangle$, la multiplication est associative et commutative,
- ◆ $1 \cdot |\psi\rangle = |\psi\rangle$, 1 étant l'élément unité de K .

Le vecteur bra $\langle\psi|$ possède évidemment les mêmes propriétés.

L'espace des états étant un espace vectoriel de dimension finie n , toutes les bases de F seront constituées d'une famille de n vecteurs $(|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle)$. Pour qu'une famille de n vecteurs soit une base de F , il faut et il suffit que tout vecteur de F admette une décomposition unique suivant cette famille,

$$|\psi\rangle = \lambda_1|1\rangle + \lambda_2|2\rangle + \dots + \lambda_n|n\rangle \quad . \quad (\text{I.3})$$

Les scalaires $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ sont complètement définis par la donnée du vecteur $|\psi\rangle$ et s'appellent les coordonnées (ou composantes scalaires) de $|\psi\rangle$ suivant la base $(|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle)$. En généralisant, on peut dire que toute combinaison linéaire de bras ou de kets d'un espace vectoriel est également un bra ou un ket de cet espace, c'est le **principe de superposition des états quantiques**. De plus les éléments de l'espace vectoriel vérifient,

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad \text{et} \quad \langle\lambda\psi| = \lambda^* \langle\psi| \quad . \quad (\text{I.4})$$

Le symbole $*$ indique le complexe conjugué d'un nombre.

On définit sur F le **produit scalaire** du ket $|\psi\rangle$ par le bra $\langle\phi|$ par,

$$\langle\phi|\psi\rangle \quad . \quad (\text{I.5})$$

Le produit scalaire est un nombre complexe et ce produit n'est pas commutatif,

$\langle\phi \psi\rangle = (\langle\psi \phi\rangle)^* \quad . \quad (\text{I.6})$
--

Le carré scalaire d'un ket est un nombre réel positif, nul si le ket est nul ou égal à 1 si le ket est normé à l'unité,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2 \geq 0 \quad . \quad (\text{I.7})$$

On notera enfin que le produit scalaire est linéaire par rapport au ket et antilinéaire par rapport au bra,

$$\langle \phi | (\lambda \psi) \rangle = \lambda \langle \phi | \psi \rangle \quad \text{et} \quad \langle (\lambda \phi) | \psi \rangle = \lambda^* \langle \phi | \psi \rangle \quad . \quad (\text{I.8})$$

I.1.3. Représentation matricielle du produit scalaire

Soit un ensemble de n vecteurs mutuellement orthogonaux $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$ que l'on supposera normés. On a,

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad , \quad (\text{I.9})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker^(b). Tout ket de l'espace vectoriel F peut être représenté par une combinaison linéaire des vecteurs de base,

$$|\psi\rangle = \lambda_1 |1\rangle + \lambda_2 |2\rangle + \dots + \lambda_n |n\rangle = \sum_1^n \lambda_i |i\rangle \quad , \quad (\text{I.10})$$

les coefficients λ_i sont les composantes complexes du ket dans cette base. En utilisant (I.9) on peut obtenir l'une des composantes λ_k ,

$$\langle k | \psi \rangle = \sum_1^n \lambda_i \langle k | i \rangle = \lambda_k \quad . \quad (\text{I.11})$$

De même tout bra de l'espace vectoriel F peut être représenté par une combinaison linéaire des vecteurs de base,

$$\langle \psi | = \lambda_1^* \langle 1 | + \lambda_2^* \langle 2 | + \dots + \lambda_n^* \langle n | = \sum_1^n \lambda_i^* \langle i | \quad , \quad (\text{I.12})$$

les coefficients λ_i^* sont les composantes complexes du bra dans cette base. En utilisant (I.9) on peut obtenir l'une des composantes λ_k^* ,

$$\langle \psi | k \rangle = \sum_1^n \lambda_i^* \langle i | k \rangle = \lambda_k^* \quad . \quad (\text{I.13})$$

^(b) Symbole de Kronecker : $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{si } i \neq j \\ 1, & \text{si } i = j \end{cases} \quad .$

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

On place par convention les composantes d'un ket sous forme d'une matrice à une colonne (que l'on appellera matrice-colonne) et celles d'un bra sous forme d'une matrice à une ligne (que l'on appellera matrice-ligne),

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \langle\psi| = (\lambda_1^* \quad \lambda_2^* \quad \dots \quad \lambda_n^*) \quad . \quad (\text{I.14})$$

On passe donc du ket au bra par transposition ligne-colonne et par conjugaison complexe des éléments. Le bra est ainsi le transposé du complexe conjugué du ket.

I.1.4. Opérateur linéaire

D'après **Hladik (p58 [4])**, un opérateur linéaire \hat{A} fait correspondre à tout ket $|\psi\rangle \in F$ un autre ket $|\psi'\rangle \in F$, la correspondance étant linéaire,

$$\begin{cases} \hat{A}|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle = |\psi'\rangle \\ \hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle \end{cases} \quad . \quad (\text{I.15})$$

Les opérateurs linéaires forment un espace de dimension n^2 . Le produit de deux opérateurs linéaires \hat{A} et \hat{B} , noté $\hat{A}\hat{B}$, est défini de la façon suivante :

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \quad , \quad (\text{I.16})$$

\hat{B} agit d'abord sur $|\psi\rangle$ pour donner le ket $\hat{B}|\psi\rangle$; \hat{A} agit ensuite sur le ket $\hat{B}|\psi\rangle$. En général, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Le **commutateur** $[\hat{A}, \hat{B}]$ de \hat{A} et \hat{B} est par définition,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad . \quad (\text{I.17})$$

De plus, le **produit scalaire** $\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle$ est un nombre complexe. Des équations (I.10) et (I.11), on peut écrire,

$$|\psi\rangle = \sum_i \lambda_i |i\rangle = \sum_i \langle i|\psi\rangle |i\rangle \quad , \quad (\text{I.18})$$

et comme le produit scalaire $\langle i|\psi\rangle$ est un nombre complexe,

$$|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\psi\rangle \quad . \quad (\text{I.19})$$

I.1. Notions de mécanique quantique

Le symbole $|i\rangle\langle i|$ est un opérateur agissant sur le ket $|\psi\rangle$ et le transforme en sa projection sur $|i\rangle$,

$$|i\rangle\langle i|\psi\rangle = \langle i|\psi\rangle|i\rangle = \lambda_i|i\rangle \quad , \quad (\text{I.20})$$

c'est l'**opérateur projection**. On obtient la **relation de fermeture** : la somme des opérateurs de projection dans une base orthonormée est l'opérateur identité ou unité 1,

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = 1 \quad . \quad (\text{I.21})$$

Appliquons deux fois le théorème de fermeture (I.21),

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi\rangle &= \sum_{ij} |i\rangle\langle i|\hat{A}|j\rangle\langle j|\psi\rangle = \sum_{ij} \langle i|\hat{A}|j\rangle\langle j|\psi\rangle|i\rangle \\ &= \sum_{ij} \langle i|\hat{A}|j\rangle\lambda_j|i\rangle = \sum_i a_i|i\rangle \quad , \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

où,

$$a_i = \sum_j \langle i|\hat{A}|j\rangle\lambda_j = \sum_j A_{ij}\lambda_j \quad . \quad (\text{I.23})$$

Soit sous forme matricielle,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{I.24})$$

Donc les éléments, $A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle$, sont les éléments de matrice représentant l'opérateur \hat{A} dans la base $|i\rangle$. On note cette matrice, A , sans accent circonflexe.

On définit l'**adjoint** \hat{A}^\dagger d'un opérateur \hat{A} par les relations,

$$\langle \psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = (\langle \phi|\hat{A}|\psi\rangle)^* \quad \text{et} \quad \langle \psi|\hat{A}^\dagger = \langle \hat{A}\psi| = \langle \psi'| \quad . \quad (\text{I.25})$$

La matrice de l'opérateur \hat{A}^\dagger étant le complexe conjugué de la matrice transposée de \hat{A} . On dit qu'un opérateur est **hermitien** si,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad , \quad (\text{I.26})$$

et qu'un opérateur est **unitaire** si,

$$\hat{A}\hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger\hat{A} = 1 \quad . \quad (\text{I.27})$$

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Si l'on considère un opérateur \hat{A} et sa matrice associée dans une certaine base, la **trace** de \hat{A} est par définition la somme des éléments diagonaux de cette matrice,

$$\text{tr}\{\hat{A}\} = \sum_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad . \quad (\text{I.28})$$

Bien que chaque élément de cette matrice dépend de la base utilisée, la trace est indépendante du choix de la base.

De plus, on dit que $|\psi\rangle$ est **vecteur propre** (ou ket propre) de l'opérateur linéaire \hat{A} si,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad , \quad (\text{I.29})$$

où λ est un nombre complexe. Cette équation n'a en général des solutions que lorsque λ prend certaines valeurs, dites **valeurs propres** de \hat{A} . L'ensemble des valeurs propres s'appelle le spectre de \hat{A} . Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{A} avec la valeur propre λ , alors $\alpha|\psi\rangle$ (où α est un nombre complexe quelconque) est aussi vecteur propre de \hat{A} avec la même valeur propre :

$$\hat{A}(\alpha|\psi\rangle) = \alpha\hat{A}|\psi\rangle = \alpha\lambda|\psi\rangle = \lambda(\alpha|\psi\rangle) \quad . \quad (\text{I.30})$$

A l'aide d'un exemple, on verra au paragraphe II.6 comment obtenir les vecteurs propres et les valeurs propres.

I.1.5. Observable

La notion d'observable peut être introduite par le deuxième postulat de la mécanique quantique : « à toute grandeur physique A d'un système est associée un opérateur linéaire hermitien \hat{A} agissant sur F . \hat{A} est l'observable représentant la grandeur physique A ». (**Cohen-Tannoudji et collaborateurs p215** [5]). De plus le résultat d'une mesure concernant A ne peut conduire qu'à une valeur propre de l'opérateur \hat{A} (**Ngô p98** [2]).

Ainsi **une observable est un opérateur hermitien** possédant certaines propriétés :

- ◆ les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles,

◆ deux vecteurs propres d'un opérateur hermitien, correspondant à deux valeurs propres différentes, sont orthogonaux.

De plus on définit la valeur moyenne d'une observable \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$, qu'on note $\langle \hat{A} \rangle$, comme la moyenne des résultats obtenus en effectuant un grand nombre de mesures de cette observable sur des systèmes tous dans l'état $|\psi\rangle$. Si $|\psi\rangle$ est normé à l'unité $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, alors,

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad . \quad (\text{I.31})$$

I.1.6. Quelques définitions sur les matrices

Par la suite on sera souvent amené à utiliser des matrices. Voici quelques matrices possédant certaines propriétés particulières

- ◆ matrice inverse de M : M^{-1} , $MM^{-1} = M^{-1}M = 1$,
- ◆ matrice transposée de M : M^t , $(M^t)_{ij} = M_{ji}$,
- ◆ matrice symétrique : $M = M^t$, $M_{ij} = M_{ji}$,
- ◆ matrice complexe conjuguée de M : M^* , $(M^*)_{ij} = (M_{ij})^*$,
- ◆ matrice adjointe de M : M^\dagger , $M^\dagger = (M^t)^*$, $(M^\dagger)_{ij} = (M_{ji})^*$,
- ◆ matrice unitaire : $M^\dagger = M^{-1}$,
- ◆ matrice hermitienne : $M^\dagger = M$,
- ◆ matrice orthogonale : $M^t = M^{-1}$.

I.2. Equations du mouvement

D'après **Elbaz (p147-153 [3])**, **Thankappan (p87-98 [6])** et **Weissbluth (p216-226 [7])**, en mécanique quantique, l'état d'un système physique est représenté par un vecteur d'état défini dans un espace de Hilbert^(c). Alors l'équation du mouvement pour un système quantique peut être une équation différentielle d'un vecteur d'état. Cependant, les quantités observables ne sont pas ces vecteurs d'état, mais la moyenne d'un ensemble d'opérateurs hermitiens correspondant à des variables dynamiques. Les équations du mouvement en mécanique quantique devraient donc s'intéresser à l'évolution temporelle de ces valeurs moyennes. La valeur moyenne d'un opérateur \hat{A} dans un état représenté par le vecteur d'état normalisé $|\psi\rangle$ est donnée par (I.31).

Il existe trois points de vue qui permettent de déterminer l'évolution de $\langle \hat{A} \rangle$ avec le temps :

- (1) le vecteur d'état $|\psi\rangle$ change avec le temps et l'opérateur \hat{A} reste inchangé, c'est le **point de vue de Schrödinger** ;
- (2) l'opérateur \hat{A} change avec le temps et le vecteur d'état $|\psi\rangle$ reste inchangé, c'est le **point de vue d'Heisenberg** ;
- (3) l'opérateur \hat{A} ^(d) et le vecteur d'état $|\psi\rangle$ changent avec le temps, c'est le **point de vue intermédiaire**.

Ces différents points de vue peuvent être comparés avec les différentes descriptions possibles d'une rotation d'un objet par rapport à un référentiel. La rotation peut être vue comme une rotation du référentiel avec l'objet fixe (qu'on appelle rotation passive et qui est équivalent au point de vue de Schrödinger), comme une rotation de l'objet avec un référentiel fixe (qu'on appelle rotation active et qui est équivalent au point de vue d'Heisenberg) ou encore comme une combinaison de ces deux possibilités. L'orientation finale de l'objet relativement au référentiel devrait être la même pour ces trois points de vue.

^(c) L'espace de Hilbert est muni de certaines propriétés particulières (**Elbaz p97 [3]**, **Ngô p73-76 [2]**).

^(d) Comme il y a rarement ambiguïté entre une grandeur physique, son opérateur associé et la matrice qui la représente, nous omettrons l'accent circonflexe sur les opérateurs.

I.2.1. Point de vue de Schrödinger

Les démonstrations, qui permettent d'obtenir les équations du mouvement liées au point de vue de Schrödinger, se retrouvent dans de très nombreux livres, par exemple **Elbaz (p141-145 [3])**, **Messiah (p50-62 [8])**, **Thankappan (p88-94 [6])** ou **Weissbluth (p216-220 [7])**. Pour ne pas alourdir le texte on ne donnera que le principe ainsi que les équations principales.

D'après **Thankappan**, du point de vue de Schrödinger, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est une fonction de t , alors que l'opérateur A ne l'est pas. L'équation du mouvement est donc une équation sur $|\psi(t)\rangle$. Le postulat de la dynamique^(e) implique que $|\psi(t)\rangle$, à un temps t quelconque, soit complètement déterminé par $|\psi(t_0)\rangle$ au temps initial t_0 . Comme $|\psi(t)\rangle$ est un vecteur appartenant à un espace vectoriel, la relation entre $|\psi(t_0)\rangle$ et $|\psi(t)\rangle$ est décrite par un **opérateur linéaire ou opérateur d'évolution** $U(t, t_0)$,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad . \quad (\text{I.32})$$

Le problème de dynamique se réduit au problème de la détermination de $U(t, t_0)$ qui est un **opérateur unitaire** possédant certaines propriétés,

$$U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = U(t, t_0)U^\dagger(t, t_0) = 1 \quad . \quad (\text{I.33})$$

De plus $U(t, t_0)$ vérifie,

$$\begin{cases} U(t_1, t)U(t, t_0) = U(t_1, t_0) \\ U(t_0, t)U(t, t_0) = 1 \\ U^\dagger(t, t_0) = U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t) \end{cases} \quad . \quad (\text{I.34})$$

La linéarité de $U(t, t_0)$ préserve le principe de superposition des états quantiques (§. I.1.2) pendant l'évolution du système physique.

^(e) Le postulat sur la dynamique peut être défini comme suit : pour chaque système quantique, il existe une famille d'opérateurs linéaires $U(t, t_0)$, définie dans l'espace de Hilbert lié au système, qui décrit l'évolution d'un vecteur d'état du temps t_0 au temps t .

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Afin d'introduire l'hamiltonien^(f) $H(t)$ (i.e. l'opérateur d'énergie totale du système) **Thankappan** introduit une variation infinitésimale de la variable t dans $U(t, t_0)$. Si $t_1 = t + \Delta t$, où Δt est infinitésimale, on a,

$$U(t_1, t) = U(t + \Delta t, t) \quad . \quad (\text{I.35})$$

L'opérateur unitaire infinitésimal $U(t + \Delta t, t)$ peut se mettre sous la forme,

$$U(t + \Delta t, t) = 1 - iH(t)\Delta t \quad , \quad (\text{I.36})$$

où l'on considère l'hamiltonien $H(t)$ comme un générateur de transformation unitaire infinitésimale. On obtient l'équation d'évolution de $U(t, t_0)$,

$$\begin{aligned} \frac{U(t + \Delta t, t_0) - U(t, t_0)}{\Delta t} &= \frac{U(t + \Delta t, t)U(t, t_0) - U(t, t_0)}{\Delta t} \\ &= \frac{\{U(t + \Delta t, t) - 1\}U(t, t_0)}{\Delta t} \\ &= \frac{-iH(t)U(t, t_0)\Delta t}{\Delta t} \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

En prenant la limite de cette équation lorsque $\Delta t \rightarrow 0$, on obtient,

$$\frac{dU(t, t_0)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-iH(t)U(t, t_0)\Delta t}{\Delta t} \quad , \quad (\text{I.38})$$

ou,

$$i \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0) \quad . \quad (\text{I.39})$$

Si on applique cette équation d'opérateur sur le vecteur d'état $|\psi(t_0)\rangle$, on obtient,

$$i \frac{d}{dt} U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = H(t)U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad , \quad (\text{I.40})$$

soit en utilisant (I.32)^g,

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -iH(t)|\psi(t)\rangle \quad , \quad (\text{I.41})$$

^(f) Dans la suite du texte, pour simplifier l'écriture, nous utiliserons des hamiltoniens définis en unités de vitesse angulaire donc \hbar n'apparaît pas.

^(g) On utilise ici « dt » car on s'intéresse au vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ qui ne dépend que du temps. On utilise « ∂t » lorsqu'on s'intéresse au fonction d'onde (dépend de r et t) (**Gerstein et Dybowski p43 [9]**).

c'est l'équation du mouvement du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ qui est connue sous le nom **d'équation dépendante du temps de Schrödinger^(h) (Hladik p72 [4])**. Déterminons à présent la même relation avec des vecteurs bras. Prenons les conjugués hermitiens des deux membres de l'équation (I.41),

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = i\langle\psi(t)|H^\dagger(t) \quad , \quad (I.42)$$

on obtient l'équation conjuguée de l'équation de Schrödinger (**Cohen-Tannoudji et collaborateurs p237 [5] ; Goldman p93 [1]**),

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = i\langle\psi(t)|H(t) \quad . \quad (I.43)$$

Notons que $H(t)$ est hermitien et que la variable temps t ne correspond pas à une observable en mécanique quantique (à la différence de x , $p_x \dots$), ce n'est pas un opérateur mais un paramètre.

Il existe une solution simple à l'équation (I.39), **si H est indépendant du temps**,

$$U(t, t_0) = \exp\{-i(t - t_0)H\} \quad , \quad (I.44)$$

de plus, si $t_0 = 0$,

$$U(t) = \exp(-iHt) \quad , \quad (I.45)$$

et d'après (I.32),

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iHt)|\psi(t_0)\rangle \quad . \quad (I.46)$$

Il est à noter que pour obtenir les équations (I.32) à (I.46), on peut raisonner de façon différente⁽ⁱ⁾.

Dérivons à présent la valeur moyenne de l'opérateur A ,

^(h) Cette équation est liée au troisième postulat de la mécanique quantique : L'évolution au cours du temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps (**Ngô p114 [2]**).

⁽ⁱ⁾ En effet en partant de l'expression classique de l'énergie et en passant à son expression quantique, on peut en déduire l'équation dépendant du temps de Schrödinger (I.41). De cette équation appliquée après une variation courte de t , on obtient pour un hamiltonien indépendant du temps et pour $t_0 = 0$,

$|\psi(t)\rangle = \exp(-iHt)|\psi(t_0)\rangle = U(t)|\psi(t_0)\rangle$. Puis de cette équation et de celle de Schrödinger (I.41), on en déduit l'équation d'évolution de $U(t, t_0)$ (I.39) (**Goldman p48-50 [1]**).

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{d}{dt}\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \left(\frac{d}{dt}\langle \psi(t) | \right) A | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A \left(\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right) , \quad (\text{I.47})$$

en utilisant l'équation de Schrödinger (I.41) et son équation conjuguée (I.43),

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle A \rangle &= i\langle \psi(t) | H(t) A | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A (-iH(t)) | \psi(t) \rangle \\ &= -i\langle [A, H(t)] \rangle , \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

et ceci dans le cas où l'opérateur A ne dépend pas explicitement du temps. Si l'opérateur A dépend explicitement du temps, l'équation d'évolution de A devient,

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle - i\langle [A, H] \rangle . \quad (\text{I.49})$$

I.2.2. Point de vue d'Heisenberg

Pour indiquer le point de vue d'Heisenberg nous utiliserons l'indice « H ».

D'après **Thankappan (p94-97 [6])** et **Weissbluth (p220-221 [7])** le vecteur d'état $|\psi_H\rangle$ est indépendant du temps alors que l'opérateur A_H est dépendant du temps.

On définit $|\psi_H(t)\rangle$ par,

$ \psi_H(t)\rangle = U^{-1}(t, t_0) \psi(t)\rangle , \quad (\text{I.50})$

où $|\psi(t)\rangle$ est un vecteur d'état suivant le point de vue de Schrödinger et l'opérateur

$U(t, t_0)$ est défini par la relation (I.44). Le vecteur d'état $|\psi_H\rangle$ est bien indépendant du temps, en effet,

$$|\psi_H(t)\rangle = U^{-1}(t, t_0)|\psi(t)\rangle = U^{-1}(t, t_0)U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle . \quad (\text{I.51})$$

La relation (I.50) représente une transformation unitaire (changement de base) dans l'espace de Hilbert. D'autre part, l'opérateur A_H correspond à l'opérateur A (selon Schrödinger) par les relations suivantes,

$$\langle A_H \rangle = \langle \psi_H | A_H | \psi_H \rangle = \left(\langle \psi(t) | U(t, t_0) \right) A_H \left(U^{-1}(t, t_0) | \psi(t) \rangle \right)$$

I.2. Equations du mouvement

$$\begin{aligned} &= \langle \psi(t) | U(t, t_0) A_H U^{-1}(t, t_0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \\ &= \langle A \rangle \quad , \end{aligned} \quad (I.52)$$

la valeur moyenne d'un opérateur est indépendante du point de vue. On a donc,

$$A_H(t) = U^{-1}(t, t_0) A U(t, t_0) \quad . \quad (I.53)$$

De plus, on peut dériver l'opérateur A_H dépendant du temps. On obtient alors
l'équation du mouvement d'Heisenberg,

$$\frac{dA_H}{dt} = U^{-1}(t, t_0) \frac{\partial A}{\partial t} U(t, t_0) - i[A_H, H_H] = \frac{\partial A_H}{\partial t} - i[A_H, H_H] \quad . \quad (I.54)$$

En dérivant la valeur moyenne de l'opérateur A_H , on obtient, si l'opérateur dépend explicitement du temps,

$$\frac{d}{dt} \langle A_H \rangle = \left\langle \frac{\partial A_H}{\partial t} \right\rangle - i \langle [A_H, H_H] \rangle \quad . \quad (I.55)$$

Mais pour un opérateur qui ne dépend pas explicitement du temps (la dépendance par rapport au temps de A_H se fait indirectement à travers une variable de A_H , qui dépend, elle, directement du temps), on a,

$$\frac{d}{dt} \langle A_H \rangle = -i \langle [A_H, H_H] \rangle \quad . \quad (I.56)$$

I.2.3. Point de vue intermédiaire : représentation d'interaction

Le point de vue intermédiaire combine les avantages des points de vue d'Heisenberg et de Schrödinger. Nous utiliserons le symbole « \sim » pour indiquer le point de vue intermédiaire. D'après **Thankappan (p97-98 [6])**, l'approche la plus usitée est le cas d'un hamiltonien total H composé de deux parties, l'une indépendante du temps H_0 et l'autre dépendante du temps $H_1(t)$.

On prend l'exemple d'un système soumis à un champ externe. La partie indépendante du temps est donnée par l'hamiltonien H_0 correspondant au système en

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

absence de champ externe et la partie dépendante du temps $H_1(t)$ s'ajoute lorsque le champ externe est appliqué,

$$H(t) = H_0 + H_1(t) \quad . \quad (I.57)$$

Le vecteur d'état $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ et l'opérateur $\tilde{A}(t)$ dans le point de vue intermédiaire sont définis par,

$$\begin{cases} |\tilde{\psi}(t)\rangle = U_0^{-1}(t, t_0)|\psi(t)\rangle = \exp\{i(t-t_0)H_0\}|\psi(t)\rangle \\ \tilde{A}(t) = U_0^{-1}(t, t_0)AU_0(t, t_0) = \exp\{i(t-t_0)H_0\}A \exp\{-i(t-t_0)H_0\} \end{cases} \quad , \quad (I.58)$$

où $|\psi(t)\rangle$ et A sont respectivement le vecteur d'état et l'opérateur liés au point de vue de Schrödinger si bien que,

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -i\{H_0 + H_1(t)\}|\psi(t)\rangle \quad , \quad (I.59)$$

et la seule variable indépendante est le temps,

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} \quad . \quad (I.60)$$

Donc de (I.59) et de la première équation de (I.58), on obtient (**Gerstein et Dybowski p72** [9]),

$$\frac{d}{dt}|\tilde{\psi}(t)\rangle = -i\tilde{H}^{(1)}(t)|\tilde{\psi}(t)\rangle \quad , \quad (I.61)$$

où⁽ⁱ⁾,

$$\tilde{H}^{(1)}(t) = U_0^{-1}(t, t_0)H_1(t)U_0(t, t_0) \quad . \quad (I.62)$$

Cette dernière équation traduit la **représentation d'interaction** ou la transformation dans la représentation d'interaction de H_0 . En effet H_0 n'intervient plus explicitement dans l'équation de Schrödinger (I.61) mais intervient implicitement dans $\tilde{H}^{(1)}(t)$ via

⁽ⁱ⁾ L'équation (I.62) est déduite de,

$$\tilde{H} = U_0^{-1}HU_0 - iU_0^{-1}\left(\frac{\partial U_0}{\partial t}\right) = \tilde{H}^{(1)} \quad , \quad \text{avec } U_0 = \exp(-iH_0t) \quad .$$

(I.62). De même de (I.60) et de la deuxième équation de (I.58), on obtient (Elbaz p115-116 [3]),

$$\frac{d\tilde{A}}{dt} = U_0^{-1}(t, t_0) \frac{\partial A}{\partial t} U_0(t, t_0) - i[\tilde{A}, \tilde{H}^{(0)}] = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} - i[\tilde{A}, \tilde{H}^{(0)}] \quad , \quad (\text{I.63})$$

où,

$$\tilde{H}^{(0)} = U_0^{-1}(t, t_0) H_0 U_0(t, t_0) = H_0 \quad . \quad (\text{I.64})$$

Dans le point de vue intermédiaire le vecteur d'état $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ évolue selon l'équation de Schrödinger (I.61) avec l'hamiltonien $\tilde{H}^{(1)}$ (I.62) alors que l'opérateur \tilde{A} obéit à l'équation d'Heisenberg (I.63) avec l'hamiltonien H_0 (I.64). Comme on l'a déjà fait dans les deux cas précédents on peut dériver la valeur moyenne de l'opérateur \tilde{A} ,

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{A} \rangle = \left\langle \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} \right\rangle - i \langle [\tilde{A}, \tilde{H}^{(0)}] \rangle \quad . \quad (\text{I.65})$$

En RMN, on utilise la représentation d'interaction dans le cas des impulsions multiples (Gerstein et Dybowski p69-76 [9]).

I.3. Principe de la résonance magnétique nucléaire**I.3.1. Spin nucléaire et moment magnétique associé**

Un noyau est caractérisé par un numéro atomique Z , un nombre de masse A et un spin nucléaire I . Entier ou demi-entier, I dépend de la parité du numéro atomique Z et du nombre de masse A (Tab. I.1). Ce nombre, dit nombre de spin, permet de définir le nombre d'états distincts dans lesquels le spin peut se trouver.

A chaque noyau est associé un moment angulaire intrinsèque \vec{S} et un moment magnétique $\vec{\mu}$ colinéaire à \vec{S} :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \gamma \hbar \vec{I} \quad , \quad (\text{I.66})$$

où \vec{I} est le moment angulaire intrinsèque (sans dimension) d'un noyau (§. III.1.1) ; \hbar est la constante de Planck divisée par 2π ($\hbar = 1,054 \times 10^{-34}$ J.s) ; la constante γ , caractéristique de chaque isotope, est appelée rapport gyromagnétique. Nous supposerons par la suite que^(k),

$\gamma > 0$.	(I.67)
-------------------------------------	---------------

Tab. I.1 : Valeurs du spin I des noyaux stables (rencontré en RMN) en fonction de la parité du nombre de masse A et de celle du numéro atomique Z .

A	Impair		Pair	
Z	Impair	Pair	Impair	Pair
I	1/2, 3/2, 5/2, 7/2 et 9/2		1, 3, 5, 6 et 7	0

^(k) Le symbole γ désigne aussi bien le rapport gyromagnétique que le 3ème angle d'Euler (§. II.2).

I.3.2. Effet Zeeman, phénomène de résonance

L'énergie d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ dans un **champ magnétique statique** \vec{B}_0 dirigé suivant l'axe z **du référentiel laboratoire** (Σ^{LAB}) est :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar \vec{B}_0 \cdot \vec{I} = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad , \quad (\text{I.68})$$

où I_z est l'opérateur de spin associé à la composante de I selon l'axe z. L'opérateur

hamiltonien Zeeman prend la même forme :

$$H_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad . \quad (\text{I.69})$$

Etant proportionnel à I_z , l'hamiltonien H_0 possède $2I + 1$ valeurs propres. Il existe donc $2I + 1$ niveaux d'énergie accessibles, indicés par le nombre quantique magnétique m ,

$$\langle m | H_0 | m \rangle = E_m = -\gamma\hbar B_0 m \quad , \quad (\text{I.70})$$

où m varie de $-I$ à $+I$, par pas d'une unité. La différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs, $\Delta E = E_{m-1} - E_m = \gamma\hbar B_0$, est constante et proportionnelle à B_0 . Une transition peut avoir lieu entre ces deux niveaux si le système est soumis à une radiation électromagnétique de fréquence obéissant à la relation de Bohr, $\Delta E = h\nu$. D'où la fréquence à laquelle a lieu la transition, appelée fréquence de résonance ou encore **fréquence de Larmor**⁽¹⁾ :

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad \text{ou} \quad \omega_0 = \gamma B_0 \quad , \quad (\text{I.71})$$

où ω_0 est une vitesse angulaire. L'hamiltonien Zeeman^(m) devient alors,

⁽¹⁾ Il existe deux conventions pour définir la fréquence de résonance. Nous avons choisi $\omega_0 = \gamma B_0$, la rotation du moment magnétique s'effectue autour de \vec{B}_0 , c'est une rotation négative. Mais on peut aussi choisir $\omega_0 = -\gamma B_0$, la rotation du moment magnétique s'effectue alors autour du vecteur rotation $\vec{\Omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$ lié à \vec{B}_0 (Munowitz et Pines p8 [10], Goldman p2 [11]), c'est une rotation positive et $\omega_0 < 0$ (Levitt [11]).

^(m) Rappelons que pour simplifier l'écriture, nous utiliserons des hamiltoniens définis en unité de vitesse angulaire i.e. $\hbar H_0 = -\hbar\omega_0 I_z$ devient $H_0 = -\omega_0 I_z$.

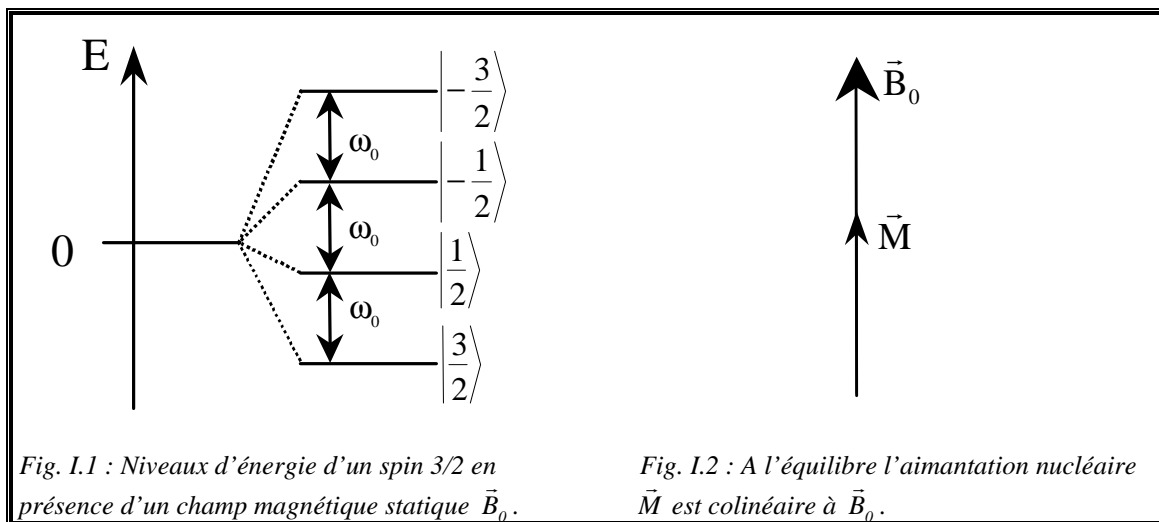
CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$H_0 = -\omega_0 I_z \quad . \quad (I.72)$$

Comme nous avons supposé que γ est positif, ainsi,

$$\omega_0 > 0 \quad . \quad (I.73)$$

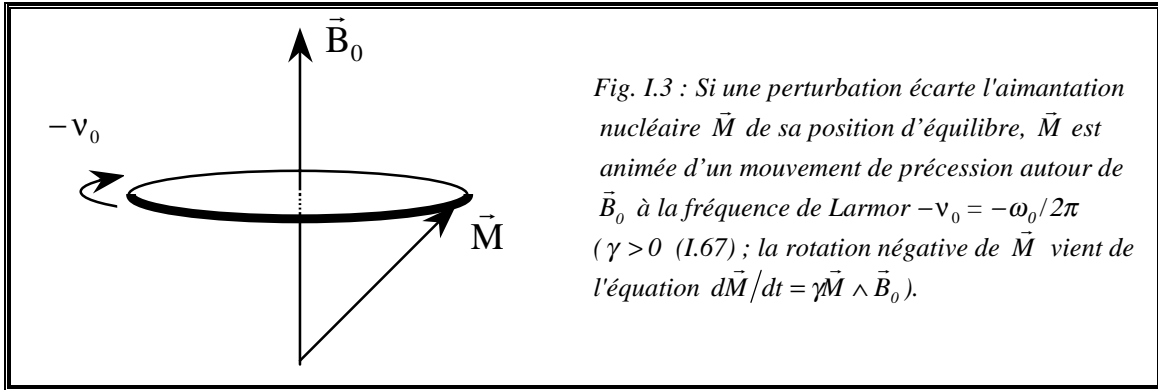
Les valeurs propres de H_0 représentent une série finie de niveaux d'énergie équidistants séparés par la quantité ω_0 (Fig. I.1). Pour détecter la présence d'un tel ensemble de niveaux d'énergie, on induit des transitions entre niveaux à l'aide d'une interaction dépendante du temps et de vitesse angulaire ω_0 . On utilise un **champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1** (§. I.5.1). On a vu que la fréquence à laquelle a lieu la transition (I.71) est proportionnelle au champ \vec{B}_0 .



Considérons l'aimantation nucléaire \vec{M} résultant de la polarisation de tous les spins de l'échantillon en présence de \vec{B}_0 . A l'équilibre thermodynamique, l'aimantation \vec{M} est colinéaire à \vec{B}_0 (Fig. I.2). Si une perturbation écarte \vec{M} de sa position d'équilibre, alors \vec{M} sera animée d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 à la fréquence de Larmor ν_0 (Fig. I.3). Cette perturbation est provoquée par un champ \vec{B}_1 (§. I.5.1). **Dès que nous parlerons de rotation, nous adopterons la convention main**

I.3. Principe de la résonance magnétique nucléaire

droite⁽ⁿ⁾. Ainsi le mouvement de précession d'un noyau de $\gamma > 0$ correspond à une rotation négative autour de \vec{B}_0 .



On détaillera les opérateurs liés au moment angulaire dans le paragraphe III.1.1. Pour traiter l'action du champ \vec{B}_1 par la mécanique quantique, il faut considérer les propriétés des opérateurs de spin. On utilisera les opérateurs I_x , I_y et I_z associés aux composantes de I selon les axes x , y et z du référentiel (Σ^{LAB}), ainsi que l'opérateur I^2 associé à son carré,

$$I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle \quad \text{et} \quad I^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \quad . \quad (\text{I.74})$$

$|I, m\rangle$ représente un état propre du système pour lequel les valeurs propres de I_z et I^2 sont parfaitement définies. Les opérateurs I_+ (opérateur de montée) et I_- (opérateur de descente) sont déterminés à partir des opérateurs I_x et I_y par les relations :

$$I_+ = I_x + iI_y \quad ; \quad I_- = I_x - iI_y \quad ; \quad (\text{I.75})$$

$$I_{\pm} |I, m\rangle = \{I(I+1) - m(m \pm 1)\}^{1/2} |I, m \pm 1\rangle \quad . \quad (\text{I.76})$$

D'où,

$$I_x = \frac{1}{2} (I_+ + I_-) \quad \text{et} \quad I_y = \frac{1}{2i} (I_+ - I_-) \quad . \quad (\text{I.77})$$

⁽ⁿ⁾ Il existe deux conventions pour définir le sens positif de rotation : (1) la main droite (Si l'on place le pouce de la main droite dans la même direction et dans le même sens que l'axe de rotation, le sens positif est donné par les doigts restants), et (2) la main gauche (Si l'on place le pouce de la main gauche dans la même direction et dans le même sens que l'axe de rotation, le sens positif est donné par les doigts restants) (cf. §. II.1.1).

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

De plus ces opérateurs possèdent certaines propriétés de commutations décrites plus précisément dans le paragraphe III.1.1,

$$[I_m, I_j] = I_m I_j - I_j I_m = i \epsilon_{mjk} I_k \quad , \quad (\text{I.78})$$

où ϵ_{mjk} est le coefficient de Levi-Civita^(o).

^(o) $\epsilon_{mjk} = \begin{cases} 0 & \text{si } m \text{ et } j \text{ sont identiques} \\ 1 & \text{si } m, j \text{ et } k \text{ correspondent à une permutation circulaire } (x, y, z \text{ ou } z, x, y \dots) \quad . \\ -1 & \text{si } m, j \text{ et } k \text{ ne correspondent pas à une permutation circulaire } (x, z, y) \end{cases}$

I.4. Opérateur exponentiel

Nous allons présenter maintenant un outil mathématique indispensable en RMN. Il permet d'étudier les rotations, les changements de référentiels... D'après **Slichter (p25-28 [12])**, on va utiliser l'équation de Schrödinger (I.41) où l'hamiltonien Zeeman H_0 ne dépend pas explicitement du temps,

$$i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H_0 |\psi(t)\rangle \quad . \quad (I.79)$$

Comme on l'a vu au paragraphe I.2.1, si $|\psi(t)\rangle$ est solution de cette équation, alors on peut l'exprimer par rapport à sa valeur à $t_0 = 0$ par la relation (I.46),

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iH_0 t) |\psi(0)\rangle \quad . \quad (I.80)$$

On considère l'hamiltonien Zeeman (I.72), l'équation ci-dessus devient,

$$|\psi(t)\rangle = \exp(i\omega_0 t I_z) |\psi(0)\rangle \quad . \quad (I.81)$$

Le champ magnétique statique \vec{B}_0 produit une précession de l'aimantation à la **vitesse angulaire** $-\omega_0$ (Fig. I.3). Avec la convention main droite, le sens de la rotation imposée à l'aimantation par \vec{B}_0 est négatif. Il est logique de supposer que le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$, qui décrit l'évolution du système physique dans le référentiel (Σ^{LAB}), tourne dans le sens négatif d'un angle $-\omega_0 t$ autour du champ \vec{B}_0 . En d'autres termes, $\exp(i\omega_0 t I_z)$ est **l'opérateur rotation active négative** d'angle $-\omega_0 t$ autour de l'axe z ($\equiv \vec{B}_0$) (chapitre II). Si on cherche des éléments de matrice de I_x (aimantation initiale dans le référentiel du laboratoire), on trouve,

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &= \langle \psi(t) | I_x | \psi(t) \rangle = \langle \exp(i\omega_0 t I_z) \psi(0) | I_x | \exp(i\omega_0 t I_z) \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \exp(-i\omega_0 t I_z) I_x \exp(i\omega_0 t I_z) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | I_x(t) | \psi(0) \rangle \quad , \end{aligned} \quad (I.82)$$

où on définit l'opérateur $I_x(t)$ par,

$$I_x(t) = \exp(-i\omega_0 t I_z) I_x \exp(i\omega_0 t I_z) \quad . \quad (I.83)$$

La première valeur moyenne $\langle \psi(t) | I_x | \psi(t) \rangle$ décrit la précession de l'aimantation, résultant des effets d'un opérateur indépendant du temps I_x sur un vecteur d'état

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

dépendant du temps $|\psi(t)\rangle$. C'est le **point de vue de Schrödinger**. La dernière valeur moyenne $\langle\psi(0)|I_x(t)|\psi(0)\rangle$ décrit les effets d'un opérateur dépendant du temps $I_x(t)$ sur un vecteur d'état indépendant du temps $|\psi(0)\rangle$. C'est le **point de vue d'Heisenberg**.

Il est possible de donner une interprétation simple des deux valeurs moyennes précédentes. **Dans le référentiel du laboratoire** qui est pris comme fixe, la précession de l'aimantation autour de \vec{B}_0 et le référentiel qui lui est associé tournent dans le sens négatif. La première valeur moyenne est celle de l'aimantation dans le référentiel du laboratoire. Elle comporte un opérateur de spin fixe et un vecteur d'état, qui décrit le système étudié, tournant dans le **sens négatif** autour de \vec{B}_0 (rotation active négative par rapport au référentiel du laboratoire). Par contre, **dans le référentiel tournant de l'interaction Zeeman** qui est lié à la précession de l'aimantation, l'aimantation est fixe. Cette dernière est décrite par le vecteur d'état $|\psi(0)\rangle$ qui ne dépend pas du temps. L'opérateur de spin I_x , qui est fixe dans le référentiel du laboratoire, devient dépendant du temps ($I_x(t)$) et tourne dans le **sens positif** par rapport au référentiel tournant de l'interaction Zeeman, c'est une rotation active positive^(p). En effet de (I.83) on voit que $I_x(t)$ est du type $I_x(t) = AI_xA^\dagger$ où A est l'opérateur rotation active positive $\exp(-i\omega_0 t I_z)$. La dernière valeur moyenne est celle de l'aimantation dans le référentiel tournant de l'interaction Zeeman.

En général, il est possible de transformer des exponentiels d'opérateur de spin en fonctions d'opérateurs de spin plus faciles à manier. Soit une fonction $f(\phi)$:

$$f(\phi) = \exp(-i\phi I_z) I_x \exp(i\phi I_z) \quad . \quad (I.84)$$

Sa dérivée par rapport à ϕ est,

$$\begin{aligned} f'(\phi) &= -iI_z \exp(-i\phi I_z) I_x \exp(i\phi I_z) + \exp(-i\phi I_z) I_x (iI_z) \exp(i\phi I_z) \\ &= -i \exp(-i\phi I_z) I_z I_x \exp(i\phi I_z) + i \exp(-i\phi I_z) I_x I_z \exp(i\phi I_z) \end{aligned}$$

^(p) Ici on est en présence d'un vecteur d'état et d'un opérateur de spin. Dans le cas des impulsions (§. I.6) on utilise l'opérateur densité qui est le produit du ket $|\psi(t)\rangle$ et du bra $\langle\psi(t)|$ (I.130). De plus les points de vue ne sont pas identiques. Ici on a le point de vue d'Heisenberg et pour les impulsions on a le point de vue intermédiaire. Ainsi les impulsions imposent une rotation active négative de l'aimantation nucléaire.

$$= i \exp(-i\phi I_z) [I_x, I_z] \exp(i\phi I_z) \quad . \quad (\text{I.85})$$

Or d'après les relations de commutations (I.78) :

$$[I_x, I_z] = -iI_y \quad . \quad (\text{I.86})$$

D'où,

$$f'(\phi) = \exp(-i\phi I_z) I_y \exp(i\phi I_z) \quad . \quad (\text{I.87})$$

On détermine maintenant la dérivée seconde de $f(\phi)$:

$$f''(\phi) = i \exp(-i\phi I_z) [I_y, I_z] \exp(i\phi I_z) \quad . \quad (\text{I.88})$$

Or,

$$[I_y, I_z] = iI_x \quad , \quad (\text{I.89})$$

on obtient une équation différentielle du 2ème ordre sans second membre :

$$f''(\phi) + f(\phi) = 0 \quad , \quad (\text{I.90})$$

dont la solution est du type,

$$f(\phi) = A \cos \phi + B \sin \phi \quad . \quad (\text{I.91})$$

On détermine A et B avec les conditions initiales :

$$f(0) = A = I_x \quad \text{et} \quad f'(0) = B = I_y \quad . \quad (\text{I.92})$$

On obtient :

$$f(\phi) = \exp(-i\phi I_z) I_x \exp(i\phi I_z) = I_x \cos \phi + I_y \sin \phi \quad . \quad (\text{I.93})$$

On procède de la même façon pour les opérateurs I_y et I_z avec les axes de rotations I_y , I_x et I_z . Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau I.2. Il existe d'autres méthodes mathématiques pour les obtenir. L'une d'entre elle sera détaillée en annexe (A.1). Il est important de remarquer que ces relations sont obtenues à partir des relations de commutations des opérateurs (I.78). Le tableau I.2 correspond à une rotation active positive ou passive négative (§. II.1.4.a). On donne en annexe (A.1) le tableau correspondant à une rotation passive positive ou active négative (§. II.1.4.b). On notera de plus que dans le tableau I.2 les opérateurs de spin se trouvent sous forme de matrice-ligne (forme rencontrée quand les matrices rotation de Wigner sont utilisées §. III.4.2).

De façon générale, les composantes d'espace sont toujours mises sous forme de matrice-colonne, celles des spins sont mises en matrice-ligne, alors que les vecteurs de base se trouvent sous forme de matrice-ligne ou matrice-colonne. De plus **Gerstein et**

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Dybowski (p3^[9]) utilisent la convention main gauche, leurs matrices rotations sont les matrices transposées de celles du tableau I.2.

Tab. I.2 : Action de l'opérateur rotation active positive sur les opérateurs de spins. Les trois matrices 3X3 (de la partie supérieur du tableau) sont les matrices rotations actives positives (chapitre II). On notera que le regroupement d'opérateurs de spin sous forme de matrice-ligne vient de l'utilisation des matrices rotations de Wigner pour la rotation des tenseurs (§. III. 4.2), alors que le regroupement d'opérateurs de spin sous forme de matrice-colonne vient des rotations des fonctions.

$$\exp(-i\phi I_z) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_z) = \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\exp(-i\phi I_y) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_y) = \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}$$

$$\exp(-i\phi I_x) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_x) = \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

$$\exp(-i\phi I_z) \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_z) = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

$$\exp(-i\phi I_y) \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_y) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

$$\exp(-i\phi I_x) \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \exp(i\phi I_x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

I.5. RMN impulsionnelle

Comme on l'a indiqué (§. I.3.2), pour détecter la présence d'un ensemble de niveaux d'énergie, on induit des transitions entre ces niveaux à l'aide d'une interaction $H_1(t)$ dépendante du temps et de la vitesse angulaire ω_0 . On utilise un champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 créé par une bobine solénoïde parcourue par un courant alternatif. L'axe de cette bobine est en général perpendiculaire à \vec{B}_0 .

La probabilité par seconde que l'interaction $H_1(t)$ induit une transition entre deux états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ est proportionnelle à la quantité $|\langle m|H_1(t)|n\rangle|^2$, $H_1(t)$ étant l'hamiltonien relatif au champ \vec{B}_1 . L'étude de $\langle m|H_1(t)|n\rangle$ se traduit par une condition nécessaire à l'apparition d'une transition : le champ \vec{B}_1 doit être polarisé perpendiculairement au champ magnétique statique \vec{B}_0 (**Canet p27** [13]).

I.5.1. Hamiltonien radiofréquence dans le référentiel du laboratoire

La base de la RMN est de mesurer l'évolution de l'aimantation nucléaire lorsque celle-ci est mise hors équilibre. On considère un **champ magnétique oscillant**

$\vec{B}_p = 2B_1 \cos(\omega_r t) \vec{u}_{LAB}$, avec $B_1 \ll B_0$, orienté – polarisé – selon \vec{x}_{LAB} du référentiel $(\Sigma^{LAB})^{(q)}$. Nous supposons par la suite que,

^(q) Dans tous les chapitres qui vont suivre on sera amené à utiliser plusieurs référentiels :

Σ^{LAB} qui correspond au référentiel lié au laboratoire de vecteurs de base $(\vec{x}_{LAB}, \vec{y}_{LAB}, \vec{z})$ et d'axes (x_{LAB}, y_{LAB}, z) ; Σ^{OBS} qui correspond au référentiel tournant de vecteurs de base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z})$ et d'axes (x_{OBS}, y_{OBS}, z) ; Σ^{PAS} qui correspond au référentiel lié au système d'axes propres de vecteurs de base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ et d'axes $(X_{PAS}, Y_{PAS}, Z_{PAS})$; Σ^{MAS} qui correspond au référentiel lié à la turbine de vecteurs de base $(\vec{x}_{MAS}, \vec{y}_{MAS}, \vec{z}_{MAS})$ et d'axes $(x_{MAS}, y_{MAS}, z_{MAS})$.

$$\omega_r > 0 \quad . \quad (I.94)$$

Ce champ \vec{B}_p , perpendiculaire à \vec{B}_0 , peut être décomposé en deux champs \vec{B}_+ et \vec{B}_- animés d'un mouvement circulaire, respectivement à la vitesse angulaire $+\omega_r$ et $-\omega_r$ (Fig. I.4) :

$$\begin{aligned} \vec{B}_p &= 2B_1 \cos(\omega_r t + \varphi) \vec{x}_{LAB} \\ &= B_1 \{ e^{i(\omega_r t + \varphi)} - e^{-i(\omega_r t + \varphi)} \} \vec{x}_{LAB} \\ &= B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) + i \sin(\omega_r t + \varphi) \} \vec{x}_{LAB} \\ &\quad + B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) - i \sin(\omega_r t + \varphi) \} \vec{x}_{LAB} \\ &= B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) \vec{x}_{LAB} + \sin(\omega_r t + \varphi) \vec{y}_{LAB} \} \\ &\quad + B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) \vec{x}_{LAB} - \sin(\omega_r t + \varphi) \vec{y}_{LAB} \} \quad . \end{aligned} \quad (I.95)$$

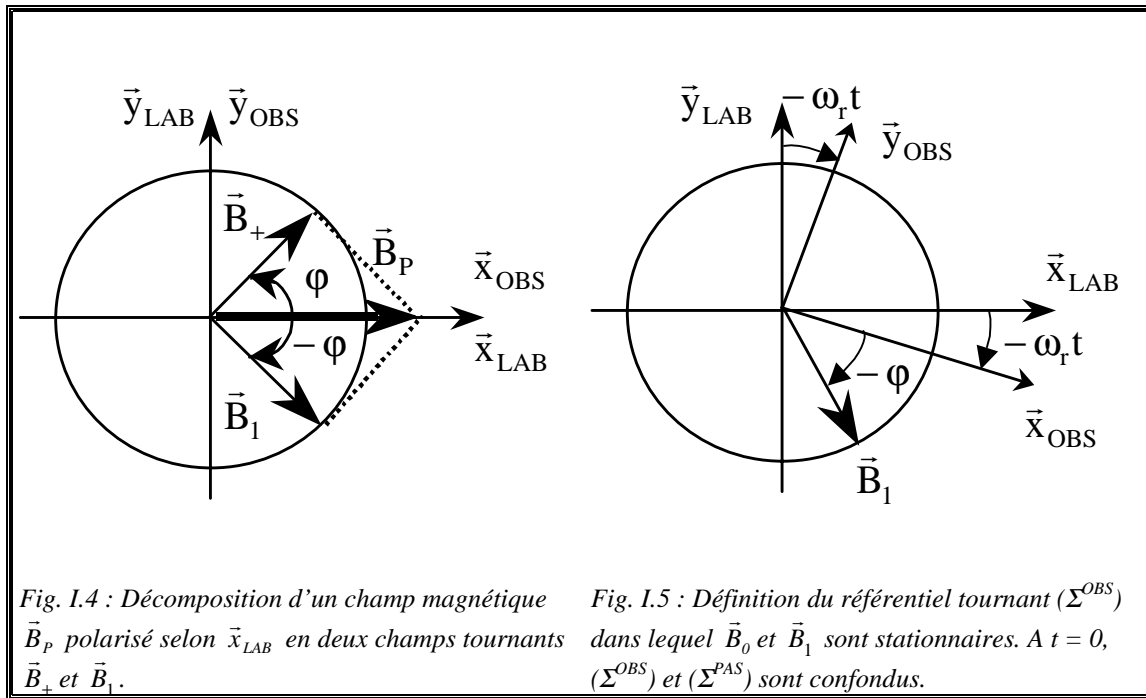
Soit,

$$\begin{cases} \vec{B}_+ = B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) \vec{x}_{LAB} + \sin(\omega_r t + \varphi) \vec{y}_{LAB} \} \\ \vec{B}_- = B_1 \{ \cos(\omega_r t + \varphi) \vec{x}_{LAB} - \sin(\omega_r t + \varphi) \vec{y}_{LAB} \} \end{cases} \quad . \quad (I.96)$$

Si on adopte cette décomposition, il est raisonnable d'envisager que seul le champ \vec{B}_- tournant dans le même sens que l'aimantation nucléaire soit susceptible d'agir sur cette dernière (i.e. la rotation négative).

Pour rendre compte d'une expérience de RMN, on peut donc envisager un champ \vec{B}_0 orienté selon la direction \vec{z} du référentiel (Σ^{LAB}) et un champ \vec{B}_- animé d'un mouvement circulaire, à la vitesse angulaire $-\omega_r$, dans le plan (\vec{x}_{LAB} , \vec{y}_{LAB}) de ce même référentiel. Dans le référentiel (Σ^{LAB}), le mouvement de l'aimantation nucléaire en présence de ces deux champs magnétiques est complexe.

Pour pouvoir suivre plus facilement le mouvement de l'aimantation nucléaire, on définit le référentiel (Σ^{OBS}) formé par les trois vecteurs (\vec{x}_{OBS} , \vec{y}_{OBS} , \vec{z}) tournant dans le sens négatif autour de \vec{z} , à la vitesse angulaire $-\omega_r$, tel que le champ \vec{B}_- y apparaîtra stationnaire (Fig. I.5). Le référentiel (Σ^{OBS}) est appelé simplement **référentiel tournant** par la suite.



D'après **Canet (p92-97 [13])**, l'équation du mouvement de l'aimantation nucléaire, exprimée dans le référentiel tournant, est de même nature que celle qui prévaut dans le référentiel (Σ^{LAB}), à condition de substituer au champ magnétique $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$ un champ magnétique effectif \vec{B}_{eff} (Fig. I.6). **En effet dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}), l'aimantation nucléaire est animée d'un mouvement de rotation active négative autour de \vec{B}_{eff}** (on parlera de nutation) à la fréquence angulaire :

$$-v_{nut} = -\frac{\gamma B_{eff}}{2\pi} = -\frac{\sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\omega_0 - \omega_r)^2}}{2\pi} , \quad (I.97)$$

\vec{B}_{eff} faisant avec l'axe z_{OBS} un angle θ tel que,

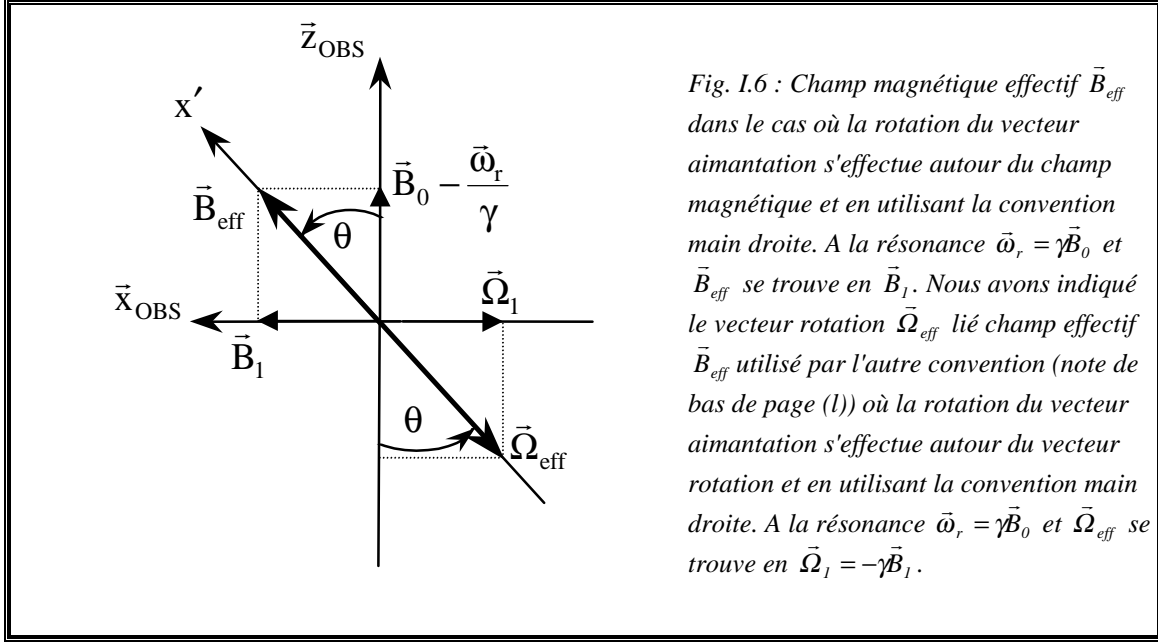
$$\text{tg}\theta = \frac{\gamma B_1}{\omega_0 - \omega_r} . \quad (I.98)$$

On suppose que la fréquence angulaire du champ \vec{B}_1 , $\omega_r / 2\pi$, est suffisamment proche de la fréquence de Larmor ν_0 qui généralement se situe dans le domaine de la dizaine à la centaine de MHz – c'est la raison pour laquelle on parle de champ radiofréquence – et que son amplitude soit suffisamment importante pour que $\gamma B_1 \gg |\omega_0 - \omega_r|$. Dans ces conditions, \vec{B}_{eff} coïncide avec \vec{B}_1 et la fréquence de nutation ν_{nut} (I.97) est simplement

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

égale à $\omega_{rf}/2\pi$, où ω_{rf} est l'amplitude du champ radiofréquence \vec{B}_1 exprimée en vitesse angulaire :

$$\omega_{rf} = \gamma B_1 \quad . \quad (I.99)$$



Pour obtenir les hamiltoniens $H_+^1(t)$ et $H_1(t)$ associés aux couplages des spins avec les deux champs magnétiques radiofréquences \vec{B}_+ et \vec{B}_1 , on utilise les deux relations de (I.96). On a dans (Σ^{LAB}) ,

$$\begin{cases} H_+^1(t) = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_+ = -\omega_{rf} \{ I_x \cos(\omega_r t + \varphi) + I_y \sin(\omega_r t + \varphi) \} \\ H_1(t) = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_1 = -\omega_{rf} \{ I_x \cos(\omega_r t + \varphi) - I_y \sin(\omega_r t + \varphi) \} \end{cases} \quad . \quad (I.100)$$

D'après les tableaux I.2 et A.1.1, on a,

$$\begin{cases} H_+^1(t) = -\omega_{rf} \exp\{-i(\omega_r t + \varphi)I_z\} I_x \exp\{i(\omega_r t + \varphi)I_z\} \\ H_1(t) = -\omega_{rf} \exp\{i(\omega_r t + \varphi)I_z\} I_x \exp\{-i(\omega_r t + \varphi)I_z\} \end{cases} \quad . \quad (I.101)$$

Si l'on compare les opérateurs exponentiels de ces équations avec le sens de rotation des deux composantes du champ \vec{B}_p , $H_+^1(t)$ est associé à la rotation active positive de \vec{B}_+ autour de \vec{B}_0 alors que $H_1(t)$ est associé à la rotation active négative de \vec{B}_1 autour de \vec{B}_0 . Ces dernières remarques confirment bien ce que l'on a envisagé pour l'opérateur exponentiel (§. I.4).

I.5.2. Hamiltonien radiofréquence dans le référentiel tournant

Dans le **référentiel laboratoire** (Σ^{LAB}), le référentiel tournant (Σ^{OBS}) lié à \vec{B}_1 effectue une rotation passive négative d'un angle $-\omega_r t$ autour de \vec{B}_0 et les opérateurs de spin sont fixes. L'hamiltonien radiofréquence $H_1(t)$ (I.100) défini dans (Σ^{LAB}) traduit l'interaction des spins avec \vec{B}_1 . Il peut se mettre sous la forme matricielle,

$$H_1(t) = -\omega_{\text{rf}} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x & \mathbf{I}_y & \mathbf{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega_r t + \varphi) \\ -\sin(\omega_r t + \varphi) \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (\text{I.102})$$

On obtient l'hamiltonien radiofréquence $H_R^{(1)}$ dans le **référentiel tournant** (Σ^{OBS}) en imposant que le champ magnétique \vec{B}_1 soit fixe. Par conséquent le système de spins effectue une rotation active positive d'un angle $\omega_r t$ autour de \vec{B}_0 . Mathématiquement, on multiplie la matrice-ligne représentant l'aimantation $(\mathbf{I}_x \ \mathbf{I}_y \ \mathbf{I}_z)$ par la matrice rotation active correspondante :

$$\begin{aligned} H_R^{(1)} &= -\omega_{\text{rf}} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x & \mathbf{I}_y & \mathbf{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega_r t & -\sin \omega_r t & 0 \\ \sin \omega_r t & \cos \omega_r t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega_r t + \varphi) \\ -\sin(\omega_r t + \varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= -\omega_{\text{rf}} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x & \mathbf{I}_y & \mathbf{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ -\sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix} = -\omega_{\text{rf}} \{ \mathbf{I}_x \cos \varphi - \mathbf{I}_y \sin \varphi \} \\ &= \exp(i\varphi \mathbf{I}_z) (-\omega_{\text{rf}} \mathbf{I}_x) \exp(-i\varphi \mathbf{I}_z) . \end{aligned} \quad (\text{I.103})$$

On peut aussi utiliser la seconde relation de (I.101). Car $H_R^{(1)}$ et $H_1(t)$ sont reliés par la relation suivante :

$$H_R^{(1)} = R H_1(t) R^{-1} , \quad (\text{I.104})$$

avec,

$$R = \exp(-i\omega_r t \mathbf{I}_z) , \quad (\text{I.105})$$

on remarque que R permet d'éliminer le temps t dans $H_1(t)$ dans (I.101). Soit,

$$H_R^{(1)} = \exp(i\varphi \mathbf{I}_z) (-\omega_{\text{rf}} \mathbf{I}_x) \exp(-i\varphi \mathbf{I}_z) . \quad (\text{I.106})$$

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Il est dès lors possible d'imposer à l'aimantation nucléaire \vec{M} le mouvement de rotation de son choix dans (Σ^{OBS}) . L'aimantation \vec{M} est tout d'abord basculée dans le plan $(\vec{x}_{\text{OBS}}, \vec{y}_{\text{OBS}})$ par le champ \vec{B}_1 , ce qui correspond à une rotation active négative de l'aimantation \vec{M} autour de \vec{B}_1 (Fig. I.7). L'angle de basculement ou angle de rotation $\omega_{\text{rf}} t$ dépend de la durée d'application t de \vec{B}_1 . Le récepteur détectant le signal se trouve le long de \vec{y}_{OBS} . Le champ \vec{B}_1 est supprimé au temps $t = t_{90^\circ}$ de manière à obtenir $\omega_{\text{rf}} t_{90^\circ} = \pi/2$, on observe alors le retour à l'équilibre de l'aimantation suivant \vec{B}_0 . La composante de l'aimantation nucléaire dans le plan $(\vec{x}_{\text{OBS}}, \vec{y}_{\text{OBS}})$ induit dans la bobine le signal de précession libre (FID : free induction decay) qui décroît avec le temps. Plus généralement, avec notre convention où **la rotation du vecteur aimantation s'effectue autour d'un champ magnétique et la convention main droite**, appliquer une impulsion X à l'échantillon signifie que le champ \vec{B}_1 associé se trouve sur l'axe x_{OBS} du référentiel tournant et que l'angle de basculement est $-\omega_{\text{rf}} t$. En d'autres termes, à la fin de l'excitation du système de spins par une impulsion X d'angle de basculement $-\omega_{\text{rf}} t_{90^\circ} = -\pi/2$, le vecteur aimantation se trouve sur l'axe y_{OBS} .

ATTENTION : En RMN impulsionnelle traditionnelle, **on applique la convention main gauche et l'axe de rotation du vecteur aimantation est défini par un champ magnétique. Par conséquent, le sens de rotation du vecteur aimantation est le sens inverse du sens trigonométrique** qui est utilisé en mathématique (rotation main droite) et que nous avons adopté. Par exemple, pour une impulsion X de 90° on note traditionnellement l'angle de basculement par $\omega_{\text{rf}} t_{90^\circ} = \pi/2$. Par contre avec notre convention qui respecte le sens trigonométrique, une impulsion X de 90° sera notée $-\omega_{\text{rf}} t = -\pi/2$; puisque $\omega_{\text{rf}} > 0$ et $t > 0$ ^(r).

^(r) Rappelons que nous avons choisi la convention $\omega_0 = \gamma B_0$ avec $H_0 = -\omega_0 I_z$, ainsi le mouvement de précession d'un noyau de rapport gyromagnétique $\gamma > 0$ correspond à une rotation négative autour de \vec{B}_0 . Si l'on prend la convention $\omega_0 = -\gamma B_0$ avec $H_0 = \omega_0 I_z$, le mouvement de précession d'un noyau de $\gamma > 0$ correspond à une rotation positive autour du vecteur rotation défini par $\vec{\Omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$.

Il est possible de sélectionner à volonté l'axe de rotation de l'aimantation en appliquant une impulsion φ ; une impulsion φ signifie que le champ \vec{B}_1 se trouve sur un axe faisant un angle φ avec l'axe x_{OBS} . Pour cela il suffit de modifier la phase φ de l'émission radiofréquence. Avec un déphasage de $\varphi = 180^\circ$, le champ \vec{B}_1 se trouve le long de $-x_{OBS}$, à la fin de l'excitation du système de spins par une impulsion d'angle de basculement $-\omega_{rf} t_{90^\circ} = -\pi/2$, le vecteur aimantation se trouve sur l'axe $-y_{OBS}$. On obtient,

$$H_R^{(1)} = \omega_{rf} I_x \quad . \quad (I.107)$$

C'est l'hamiltonien radiofréquence d'une impulsion $-X$.

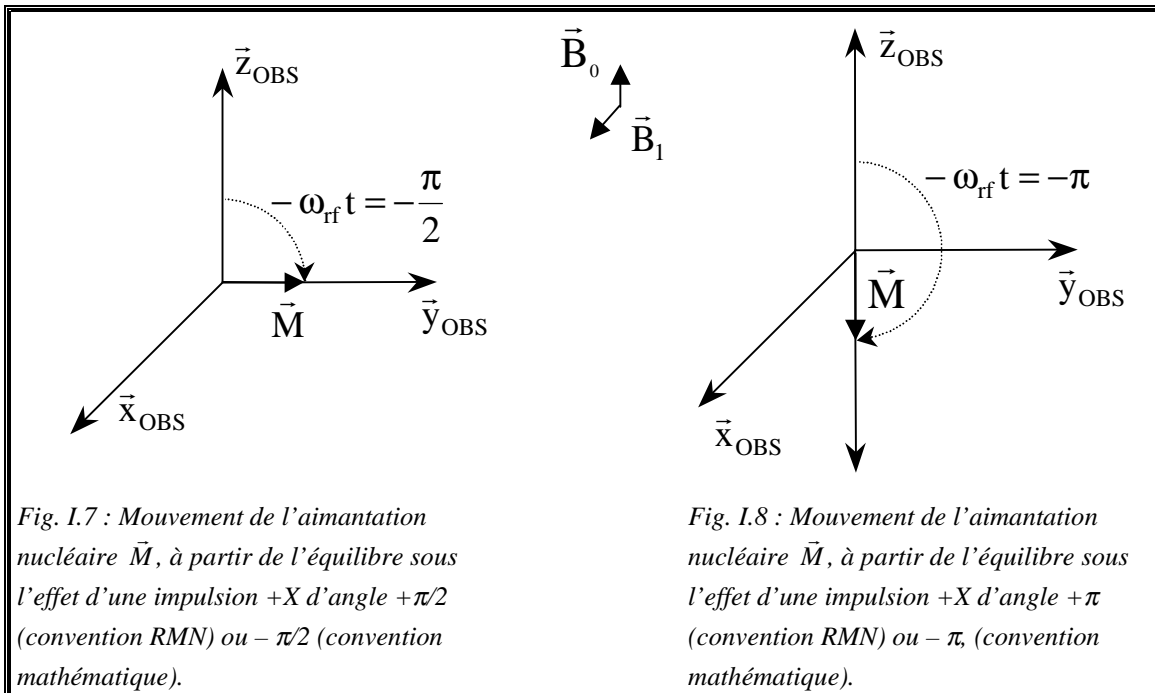
De même avec un déphasage de $\varphi = 90^\circ$, le champ \vec{B}_1 se trouve le long de $-y_{OBS}$, à la fin de l'excitation du système de spins par une impulsion d'angle de basculement $-\omega_{rf} t_{90^\circ} = -\pi/2$, le vecteur aimantation se trouve sur l'axe x_{OBS} . On obtient,

$$H_R^{(1)} = \omega_{rf} I_y \quad . \quad (I.108)$$

C'est l'hamiltonien radiofréquence d'une impulsion $-Y^{(s)}$.

^(s) Par contre, pour l'autre convention où la rotation du vecteur aimantation s'effectue autour du vecteur rotation et la convention main droite positive (note de bas de page (1)), le référentiel (Σ^{OBS}) est déphasé de 180° par rapport au référentiel (Σ^{LAB}), ainsi l'axe x_{OBS} se trouve en $-x_{LAB}$ (Fig. I.4). Appliquer une impulsion X à l'échantillon signifie que le vecteur rotation $\vec{\Omega}_1$ se trouve sur l'axe x_{OBS} du référentiel tournant et que l'angle de basculement est $\omega_{rf} t$. En d'autres termes, à la fin de l'excitation du système de spins par une impulsion X d'angle de basculement $\omega_{rf} t_{90^\circ} = \pi/2$, le vecteur aimantation se trouve sur l'axe $-y_{OBS}$. Ces différences sont dues au fait que le champ \vec{B}_1 et le vecteur rotation sont de sens opposé pour un noyau ayant un rapport gyromagnétique positif (Fig. I.6). La convention où la rotation du vecteur aimantation s'effectue autour du vecteur rotation est de plus en plus utilisée parce qu'elle est appliquée en RMN haute-résolution liquide.

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins



I.5.3. Cas d'une impulsion $+X$

L'étude d'un nouvel échantillon exige la détermination de la durée d'impulsion correspondant à un angle de basculement de 90° ($\omega_{\text{rf}} t_{90^\circ} = \pi/2$) et cela afin d'obtenir la valeur de ω_{rf} . En effet cet angle permet de placer l'aimantation nucléaire dans le plan $(\vec{x}_{\text{OBS}}, \vec{y}_{\text{OBS}})$ où le détecteur se trouve sur l'axe \vec{y}_{OBS} . On obtient alors un signal maximum⁽¹⁾.

Que devient le signal de précession libre après la disparition du champ \vec{B}_1 ? Si le système de spins n'est soumis à aucune interaction, l'aimantation restera sur l'axe \vec{y}_{OBS} . Mais l'inhomogénéité du champ \vec{B}_0 perçue par l'échantillon, δB_0 , induit différentes fréquences de précession provoquant l'apparition de paquets de spins

⁽¹⁾ En fait, il est plus facile de déterminer la valeur de la durée d'impulsion correspondant à un angle de 180° et d'en déduire la valeur de t_{90° . Car après cette impulsion l'aimantation se trouve sur l'axe $-z$, le signal détecté est pratiquement nul (Fig. I.8) et est indépendant de la relaxation spin-réseau T_1 .

En effet si le système de spins n'a pas le temps de relaxer (i.e. que la durée entre deux impulsions est trop courte pour permettre aux spins de revenir à leur état d'équilibre), alors la durée t_{90° ne donnera pas le signal maximal attendu. Il faut en général que la durée entre deux impulsions soit supérieure à 5 fois le temps de relaxation spin-réseau.

déphasés les uns des autres. Le signal de précession naît de la somme de toutes les portions de l'échantillon et comme tous les paquets n'ont pas le même déplacement, la résultante du signal décroît.

D'après les solutions des équations de Bloch (I.109), le signal de précession libre décroît exponentiellement avec la constante de temps de relaxation transversale T_2 de l'ordre de $1/(\gamma\delta B_0)$ (Canet p99 [13]),

$$\begin{cases} M_x = M_0 \exp(-t/T_2) \cos \omega t \\ M_y = M_0 \exp(-t/T_2) \sin \omega t \\ M_z = M_0 \{1 - \exp(-t/T_1)\} \end{cases}, \quad (\text{I.109})$$

où $\omega = \omega_0 - \omega_r$ est la vitesse angulaire dans le référentiel tournant. Rappelons que T_1 , temps de relaxation longitudinale, contrôle le retour de l'aimantation nucléaire vers sa position d'équilibre, alors que T_2 contrôle la destruction de l'aimantation nucléaire transversale.

La technique d'écho de spins utilise une seconde impulsion pour éliminer l'effet de δB_0 (§. I.7).

I.5.4. Référentiel tournant

D'après Slichter (p29-31 [12]) il est intéressant de se placer dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire $-\omega_r$ ($\omega_r > 0$) où \vec{B}_1 semble être stationnaire. On choisit le cas où $\varphi = 0$ et on étudie la transformation de l'équation de Schrödinger (I.41) par une rotation et pour cela on va utiliser l'opérateur exponentiel (§. I.4). Dans (Σ^{LAB}), on a un champ \vec{B}_1 tournant à la vitesse angulaire $-\omega_r$ et un champ \vec{B}_0 . Si l'on prend les notations précédentes (I.72) et (I.101), l'hamiltonien total du système est,

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1(t) \\ &= -\omega_0 I_z - \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z) \end{aligned}, \quad (\text{I.110})$$

où H_0 est l'hamiltonien Zeeman lié à \vec{B}_0 et $H_1(t)$ est lié au champ \vec{B}_1 (I.100).

L'idée est, à partir de l'équation de Schrödinger, d'enlever les opérateurs exponentiels encadrant I_x et de les transférer sur $|\psi(t)\rangle$. D'après ce que l'on a vu au paragraphe I.4, on peut dire que la première relation suivante,

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$|\Psi_R(t)\rangle = \exp(-i\omega_r t I_z) |\Psi(t)\rangle \quad \text{et} \quad |\Psi(t)\rangle = \exp(i\omega_r t I_z) |\Psi_R(t)\rangle \quad , \quad (\text{I.111})$$

indique que l'on passe de $|\Psi(t)\rangle$ à $|\Psi_R(t)\rangle$ par une rotation d'un angle négatif $-\omega_r t$, c'est-à-dire une rotation **passive négative** (puisque c'est le même temps t dans $|\Psi(t)\rangle$ et $|\Psi_R(t)\rangle$). En dérivant la seconde relation de (I.111), on obtient,

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = i\omega_r I_z \exp(i\omega_r t I_z) |\Psi_R(t)\rangle + \exp(i\omega_r t I_z) \frac{d}{dt} |\Psi_R(t)\rangle \quad . \quad (\text{I.112})$$

Si l'on remplace dans l'équation de Schrödinger (I.41), $|\Psi(t)\rangle$ par (I.111) et H par (I.110), on obtient,

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = i\{\omega_0 I_z + \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z)\} \exp(i\omega_r t I_z) |\Psi_R(t)\rangle \quad . \quad (\text{I.113})$$

L'égalité (I.113) = (I.112) donne,

$$\begin{aligned} & i\{\omega_0 I_z + \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z)\} \exp(i\omega_r t I_z) |\Psi_R(t)\rangle \\ & = i\omega_r I_z \exp(i\omega_r t I_z) |\Psi_R(t)\rangle + \exp(i\omega_r t I_z) \frac{d}{dt} |\Psi_R(t)\rangle \quad . \quad (\text{I.114}) \end{aligned}$$

En multipliant à gauche tous les termes de cette égalité par $\exp(-i\omega_r t I_z)$, on obtient,

$$\frac{d}{dt} |\Psi_R(t)\rangle = -iH_R |\Psi_R(t)\rangle \quad , \quad (\text{I.115})$$

$$H_R = -(\omega_0 - \omega_r) I_z - \omega_{rf} I_x \quad . \quad (\text{I.116})$$

Dans cette équation la dépendance temporelle de \vec{B}_1 a été éliminée, on est dans le référentiel tournant. En RMN, on appelle l'**offset** la différence :

$$\delta\omega = \omega_0 - \omega_r \quad . \quad (\text{I.117})$$

On verra dans le paragraphe traitant la matrice densité l'influence pratique de l'offset (Fig. I.10, §. I.6.4.e). Lorsque l'offset est nul on se trouve bien à la résonance puisque $\omega_r = \omega_0$.

Il est à noter que l'on trouve aussi H_R sous la forme généralisée^(u),

$$H_R = RHR^{-1} + i \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) R^{-1} \quad \text{avec} \quad R = \exp(-i\omega_r t I_z) \quad , \quad (\text{I.118})$$

cette expression vient de la matrice densité (I.163). Une solution de l'équation (I.115) est du type,

$$|\Psi_R(t)\rangle = \exp(-iH_R t) |\Psi_R(0)\rangle \quad . \quad (\text{I.119})$$

Appliquons, pour un spin $1/2$, cette démonstration liée au passage dans le référentiel tournant dans le cas d'une impulsion $+X$ d'angle $-\omega_r t$ à la résonance ($\omega_r = \omega_0$ et $H_R = H_R^{(1)} = -\omega_r I_x$). Le signal est détecté suivant l'axe y_{OBS} (Fig. I.7). En utilisant (I.119) et le tableau I.2, nous obtenons,

$$\begin{aligned} \langle I_y(t) \rangle &= \langle \Psi_R(t) | I_y | \Psi_R(t) \rangle \\ &= \langle \Psi_R(0) | \exp(-i\omega_r t I_x) I_y \exp(i\omega_r t I_x) | \Psi_R(0) \rangle \\ &= \langle \Psi_R(0) | (I_y \cos \omega_r t + I_z \sin \omega_r t) | \Psi_R(0) \rangle \\ &= \langle I_y(0) \rangle \cos \omega_r t + \langle I_z(0) \rangle \sin \omega_r t \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.120})$$

Si l'aimantation est le long de l'axe z_{OBS} à $t = 0$, alors $\langle I_y(0) \rangle = 0$ et

$$\langle I_y(t) \rangle = \langle I_z(0) \rangle \sin \omega_r t \quad , \quad (\text{I.121})$$

et si $t = \pi/(2\omega_r)$, alors^(v),

$$\langle I_y(t) \rangle = \langle I_z(0) \rangle \quad . \quad (\text{I.122})$$

^(u) On trouve parfois dans la littérature (**Munowitz et Pines p13 [10]**) l'équation (I.118) sous la forme,

$$H_R = U_0^{-1} H U_0 - i U_0^{-1} \left(\frac{\partial U_0}{\partial t} \right) \quad , \quad \text{avec} \quad U_0 = \exp(-iH_{ext} t) \quad .$$

^(v) Notons que l'on peut aussi développer les vecteurs d'état. **Gerstein et Dybowski (p51-52 [9])** déterminent les composantes de l'aimantation nucléaire à partir des vecteurs d'état et de l'équation de Schrödinger.

I.5.5. Représentation d'interaction

D'après **Gerstein et Dybowski (p69-74 [9])**, l'idée consiste à se placer dans un référentiel où il n'y a pas d'interaction dépendante du temps i.e. revenir au point de vue de Schrödinger. Pour cela, on fait une ou plusieurs transformations qui accomplissent une succession de déplacements et qui prennent en compte des portions sélectionnées de l'hamiltonien décrivant le système. On va appliquer la représentation d'interaction Zeeman au cas précédent,

$$H = H_0 + H_1(t) = -\omega_0 I_z - \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z) \quad . \quad (I.123)$$

Par transformation dans le référentiel tournant de l'interaction Zeeman, le champ Zeeman est annulé dans la description du système lié à ce référentiel. Le champ radiofréquence est stationnaire dans ce référentiel transformé. Si $t_0 = 0$, (I.58) se transforme en,

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = U_0^{-1}(t)|\Psi(t)\rangle = \exp(-i\omega_0 t I_z)|\Psi(t)\rangle \quad . \quad (I.124)$$

L'équation (I.61) devient,

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} |\tilde{\Psi}(t)\rangle &= \tilde{H}^{(1)} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \\ &= \exp(-i\omega_0 t I_z) H_1(t) \exp(i\omega_0 t I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \\ &= -\omega_{rf} \exp(-i\omega_0 t I_z) \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z) \exp(i\omega_0 t I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \\ &= -\omega_{rf} \exp\{-i(\omega_0 - \omega_r)t I_z\} I_x \exp\{i(\omega_0 - \omega_r)t I_z\} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \\ &= -\omega_{rf} \{I_x \cos(\omega_0 - \omega_r)t + I_y \sin(\omega_0 - \omega_r)t\} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad . \end{aligned} \quad (I.125)$$

En remplaçant $H_1(t)$ dans (I.125) par son expression dans (I.123) et pour $\omega_r = \omega_0$ (i.e. que l'on se place à la résonance), on obtient,

$$i \frac{d}{dt} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = -\omega_{rf} I_x |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad . \quad (I.126)$$

Si l'on reprend l'équation correspondant au passage dans le référentiel tournant (I.115) et que l'on se place à la résonance,

$$i \frac{d}{dt} |\Psi_R(t)\rangle = -\omega_{rf} I_x |\Psi_R(t)\rangle \quad . \quad (I.127)$$

Dans ce cas, on remarque que passer dans le référentiel tournant revient à une représentation d'interaction^(w), en effet,

$$\tilde{H}^{(1)} = -\omega_{rf} I_x = H_R^{(1)} \quad \text{et} \quad |\tilde{\Psi}(t)\rangle = |\Psi_R(t)\rangle \quad . \quad (I.128)$$

^(w) Pour **Goldman (p111-112 [1])** notre définition de la représentation d'interaction Zeeman et notre transformation dans le référentiel tournant du champ radiofréquence correspondent respectivement au point de vue de Heisenberg et à la représentation d'interaction qu'il a définis.

I.6. Matrice densité

La dynamique de spins isolés peut être décrite en terme de mouvement classique du vecteur aimantation nucléaire. Mais pour décrire un ensemble de spins, il est nécessaire de recourir au formalisme de la mécanique quantique où un état du système est exprimé par un vecteur d'état, ou plus généralement par **l'opérateur densité**.

Lorsque le système de spins peut se ramener à un vecteur – aimantation nucléaire de composantes M_x , M_y et M_z – les mouvements de précession et de nutation peuvent être décrits par les équations de Bloch (**Canet p97-99** [13]). Mais lorsque l'on doit prendre en compte tous les systèmes constituant l'échantillon et considérer les différents états d'un système on utilisera l'opérateur densité.

I.6.1. Opérateur densité

La discussion théorique qui va suivre est basée sur l'opérateur densité, qui permet une description commode de la dynamique d'un système quantique. Cet opérateur permet une description simple du mélange statistique d'états. D'après **Ernst et collaborateurs (p9-12** [14]), pour définir l'opérateur densité d'un système quantique entier et dériver l'équation de mouvement, on utilise l'équation d'évolution de Schrödinger dépendante du temps (I.41) d'un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$:

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -iH(t)|\psi(t)\rangle \quad , \quad (\text{I.129})$$

$H(t)$ est l'hamiltonien, c'est-à-dire l'opérateur d'énergie total du système, qui est lui-même dépendant du temps. Pour définir l'opérateur densité on doit étudier deux cas particuliers :

(1) Dans le cas idéal d'un état pur, l'état du système est parfaitement connu. Tous les systèmes de spins de l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon sont dans le même état et peuvent être décrits par le même vecteur d'état normalisé $|\psi(t)\rangle$ avec $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$. Alors l'opérateur densité correspondant ρ est défini par le produit du ket $|\psi(t)\rangle$ et du bra $\langle\psi(t)|$,

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \sum_k \sum_j c_k(t) c_j^*(t) |k\rangle\langle j| \quad . \quad (\text{I.130})$$

(2) La situation est différente pour un mélange statistique d'états, c'est-à-dire pour un ensemble à l'équilibre thermique. Ici on ne peut qu'indiquer que la probabilité p^g qu'un système de spins de l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon se trouve, parmi tous les états possibles du mélange statistique, dans l'état $|\psi^g(t)\rangle$. L'opérateur densité est une moyenne sur l'ensemble :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_g p^g |\psi^g(t)\rangle\langle\psi^g(t)| \\ &= \sum_g p^g \sum_k \sum_j c_k^g(t) c_j^{g*}(t) |k\rangle\langle j| = \sum_k \sum_j \overline{c_k^g(t) c_j^{g*}(t)} |k\rangle\langle j| \quad , \quad (\text{I.131}) \end{aligned}$$

où $\sum_g p^g = 1$, et la barre représente une moyenne sur l'ensemble des systèmes constituant l'échantillon.

La signification physique de l'opérateur densité peut être appréciée en considérant les éléments de matrice dans la base orthonormée $\{|j\rangle\}$. Pour un état pur on obtient d'après l'équation (I.9) :

$$\langle r|\rho(t)|s\rangle = \sum_k \sum_j c_k(t) c_j^*(t) \langle r|k\rangle\langle j|s\rangle = c_r(t) c_s^*(t) \quad , \quad (\text{I.132})$$

et pour un mélange statistique :

$$\langle r|\rho(t)|s\rangle = \sum_g p^g c_r^g(t) c_s^{g*}(t) = \overline{c_r^g(t) c_s^{g*}(t)} \quad . \quad (\text{I.133})$$

Il est clair que $\rho(t)$ est un **opérateur hermitien** :

$$\langle r|\rho(t)|s\rangle = \langle s|\rho(t)|r\rangle^* \quad . \quad (\text{I.134})$$

En particulier une interprétation simple de la matrice densité est possible dans la base des états propres de l'hamiltonien H . Les éléments diagonaux :

$$\rho_{rr} = \langle r|\rho(t)|r\rangle = \overline{|c_r(t)|^2} = P_r \quad , \quad (\text{I.135})$$

sont des nombres réels positifs qui représentent la probabilité de trouver, lors d'une mesure, le système dans l'état $|r\rangle$, ce système étant initialement dans l'état $|r\rangle$. P_r est la population de l'état $|r\rangle$. Ces nombres réels positifs sont nuls si tous les $\overline{|c_r(t)|^2}$ sont nuls. Pour les éléments non diagonaux :

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$\rho_{rs} = \langle r | \rho(t) | s \rangle = \overline{c_r(t) c_s^*(t)} \quad , \quad (\text{I.136})$$

ce sont des nombres complexes qui traduisent les effets d'interférence entre les états $|r\rangle$ et $|s\rangle$ qui peuvent apparaître lorsque l'état $|\psi^g(t)\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états. Ces éléments non diagonaux sont souvent désignés sous le nom de cohérence. L'élément de matrice $\rho_{rs}(t)$ est l'amplitude complexe de la cohérence exprimée par l'opérateur $|r\rangle\langle s|$. De plus une cohérence peut être associée à une transition entre deux états $|r\rangle$ et $|s\rangle$. Cette notion de cohérence a déjà été développée dans les chapitres I et III du tome I.

Parce que les vecteurs d'état sont normalisés :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{r=1}^n |c_r(t)|^2 = 1 \quad , \quad (\text{I.137})$$

la trace de la matrice densité est aussi égale à l'unité,

$$\text{tr}\{\rho\} = \sum_{r=1}^n \rho_{rr} = \sum_{r=1}^n P_r = 1 \quad . \quad (\text{I.138})$$

I.6.2. Equation d'évolution de l'opérateur densité

D'après **Ernst et collaborateurs (p12-13 [14])** l'évolution dans le temps de l'opérateur densité se déduit de l'équation de Schrödinger (I.41) et (I.43) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho(t) &= \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t)| \right) \\ &= -iH(t) |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H(t) \quad , \end{aligned} \quad (\text{I.139})$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] \quad . \quad (\text{I.140})$$

Cette équation différentielle s'appelle l'équation de Liouville-von Neumann ou plus simplement **l'équation d'évolution de l'opérateur densité**. Elle a une importance centrale dans le calcul de la dynamique des systèmes quantiques. On peut remarquer la similitude entre cette équation et celle de Schrödinger (I.41) mais on ne retrouve pas cette correspondance avec celle d'Heisenberg (I.54), le commutateur est inversé. De

plus ici l'opérateur densité est défini par le vecteur d'état (I.130) alors que pour Heisenberg cet opérateur est indépendant du vecteur d'état. D'après **Ernst et collaborateurs** (p72-75 [14]), une solution peut être donnée par,

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1} \quad , \quad (\text{I.141})$$

où,

$$U(t) = \ddot{T} \exp\left\{-i \int_0^t H(t') dt'\right\} \quad . \quad (\text{I.142})$$

\ddot{T} est l'opérateur de Dyson ordonnant le temps, qui définit une méthode pour évaluer les fonctions exponentielles dans le cas où les hamiltoniens à des temps différents ne commuteraient pas ($[H(t'), H(t'')] \neq 0$). La théorie de l'hamiltonien moyen permet de rendre un hamiltonien indépendant du temps. En effet l'évolution d'un système est gouvernée par un hamiltonien $H(t)$ dépendant du temps. Peut-on alors déterminer un hamiltonien moyen capable de décrire l'évolution effective du système dans un intervalle t_c ? Cet hamiltonien devra alors être indépendant du temps dans cet intervalle. Un développement qui permet d'obtenir cet hamiltonien moyen \bar{H} est donné par le « développement de Magnus ». En utilisant cet hamiltonien moyen indépendant du temps l'expression de $U(t)$ devient :

$$U(t) = \exp(-i\bar{H}t) \quad . \quad (\text{I.143})$$

On retrouve l'opérateur exponentiel qui correspond ici à l'opérateur d'évolution.

Si on utilise les conventions choisies dans (§. I.6.1) pour H_0 , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{LAB}}(t) &= \exp(-iH_0 t)\rho_{\text{LAB}}(0)\exp(iH_0 t) \\ &= \exp(i\omega_0 t I_z)\rho_{\text{LAB}}(0)\exp(-i\omega_0 t I_z) \quad , \end{aligned} \quad (\text{I.144})$$

où H_0 est l'hamiltonien Zeeman.

I.6.3. Valeurs moyennes d'une observable

Ernst et collaborateurs (p13-14 [14]) indiquent que pour des vecteurs d'état normalisés, la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de l'opérateur associé à une observable arbitraire A est :

$$\langle A \rangle = \sum_g p^g(t) \langle \psi^g(t) | A | \psi^g(t) \rangle \quad . \quad (\text{I.145})$$

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Or de façon générale, pour un état pur la valeur moyenne de A, à l'instant t, est,

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \sum_r \sum_s c_r^*(t) c_s(t) \langle r | A | s \rangle \quad , \quad (\text{I.146})$$

d'où pour un mélange statistique d'états,

$$\langle A \rangle = \sum_g p^g(t) \sum_r \sum_s c_r^{g*}(t) c_s^g(t) \langle r | A | s \rangle \quad , \quad (\text{I.147})$$

et d'après (I.133),

$$\langle A \rangle = \sum_r \sum_s \langle s | \rho(t) | r \rangle \langle r | A | s \rangle = \sum_s \langle s | \rho(t) A | s \rangle$$

$\langle A \rangle = \text{tr}\{\rho(t)A\} \quad . \quad (\text{I.148})$
--

La valeur moyenne d'une observable est évaluée par la trace de la matrice produit de l'opérateur associé à l'observable et de l'opérateur densité. L'équation (I.148) est liée au **point de vue de Schrödinger**. En effet la dépendance du système par rapport au temps est donnée par l'opérateur densité (lié aux vecteurs d'état) tandis que l'opérateur A est indépendant du temps. D'après **Ernst et collaborateurs (p13 [14])** il est possible de rendre l'observable A dépendant du temps et de retrouver le **point de vue d'Heisenberg**. En utilisant l'équation (I.141) et le fait qu'une permutation circulaire dans la trace n'affecte pas le résultat, on a,

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{tr}\{\rho(t)A\} = \text{tr}\{U(t)\rho(0)U^{-1}(t)A\} \\ &= \text{tr}\{\rho(0)U^{-1}(t)AU(t)\} = \text{tr}\{\rho(0)A(t)\} \quad , \end{aligned} \quad (\text{I.149})$$

où l'opérateur d'Heisenberg A(t) est solution de l'équation (I.56).

I.6.4. Référentiel tournant et représentation d'interaction

I.6.4.a. Référentiel tournant

A partir de **Slichter (p165-169 [12])** on va examiner la transformation que subit l'équation différentielle de l'opérateur densité lorsque l'on utilise le référentiel tournant. Prenons le cas où l'hamiltonien total est de la forme (I.123),

$$H = H_0 + H_1(t) = -\omega_0 I_z - \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z) \quad , \quad (\text{I.150})$$

où H_0 est lié au champ \vec{B}_0 et $H_1(t)$ est lié au champ \vec{B}_1 . Dans le référentiel du laboratoire (Σ^{LAB}), on a (I.140),

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] \quad . \quad (\text{I.151})$$

En introduisant $R = \exp(-i\omega_r t I_z)$, défini par (I.118), dans l'équation ci-dessus on a,

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\left\{(-\omega_0 I_z - \omega_{rf} R^{-1} I_x R)\rho - \rho(-\omega_0 I_z - \omega_{rf} R^{-1} I_x R)\right\} \quad . \quad (\text{I.152})$$

Afin d'éliminer l'opérateur R dans (I.152) on définit une nouvelle variable,

$$\rho_R = R\rho R^{-1} \quad \text{ou} \quad \rho = R^{-1}\rho_R R \quad . \quad (\text{I.153})$$

On dérive cette nouvelle expression de ρ ,

$$\frac{d\rho}{dt} = i\omega_r I_z R^{-1}\rho_R R + R^{-1} \frac{d\rho_R}{dt} R - i\omega_r R^{-1}\rho_R I_z R \quad . \quad (\text{I.154})$$

Après avoir multiplié à gauche par R et à droite par R^{-1} les deux membres de l'égalité obtenue de (I.152) = (I.154), puis en utilisant le fait que R et I_z commutent et enfin en introduisant les équations (I.153) on obtient,

$$i\omega_0 I_z \rho_R + i\omega_{rf} I_x \rho_R - i\omega_0 \rho_R I_z - i\omega_{rf} \rho_R I_x = i\omega_r I_z \rho_R + \frac{d\rho_R}{dt} - i\omega_r \rho_R I_z \quad , \quad (\text{I.155})$$

soit,

$$\frac{d\rho_R}{dt} = -i[H_R, \rho_R] \quad , \quad (\text{I.156})$$

$$H_R = -(\omega_0 - \omega_r)I_z - \omega_{rf} I_x \quad . \quad (\text{I.157})$$

L'opérateur densité est exprimé dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}). Les expressions (I.151) et (I.156) ont la même forme. Comme H_R est indépendant du temps, une solution de (I.156) est,

$$\rho_R(t) = \exp(-iH_R t)\rho_R(0)\exp(iH_R t) \quad . \quad (\text{I.158})$$

On va généraliser cette démonstration. De (I.151) = (I.154) on a,

$$i\omega_r I_z R^{-1}\rho_R R + R^{-1} \frac{d\rho_R}{dt} R - i\omega_r R^{-1}\rho_R I_z R = -iH\rho + i\rho H \quad . \quad (\text{I.159})$$

Or d'après (I.153),

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$i\omega_r I_z \rho + R^{-1} \frac{d\rho_R}{dt} R - i\omega_r \rho I_z = -iH\rho + i\rho H \quad , \quad (\text{I.160})$$

soit,

$$R^{-1} \frac{d\rho_R}{dt} R = i(-H\rho + \rho H + \omega_r \rho I_z - \omega_r I_z \rho) \quad . \quad (\text{I.161})$$

Si l'on multiplie à gauche par R , à droite par R^{-1} et en insérant $R^{-1}R$ entre ρ et H ,

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_R}{dt} &= iR(-HR^{-1}R\rho + \rho R^{-1}RH + \omega_r \rho I_z - \omega_r I_z \rho)R^{-1} \\ &= i(-RHR^{-1}\rho_R + \rho_R RHR^{-1} + \omega_r \rho_R I_z - \omega_r I_z \rho_R) \\ &= -i[RHR^{-1} + \omega_r I_z, \rho_R] \\ &= -i[H_R, \rho_R] \quad , \quad (\text{I.162}) \end{aligned}$$

avec,

$$H_R = RHR^{-1} + \omega_r I_z = RHR^{-1} + i\left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)R^{-1} \quad . \quad (\text{I.163})$$

Cette transformation de similitude, appliquée à l'hamiltonien H , laisse l'équation du mouvement de l'opérateur densité sous la même forme avec ρ et H remplacés par ρ_R et H_R .

I.6.4.b. Représentation d'interaction

Toujours à partir de **Slichter (p163-164 [12])** on applique la représentation d'interaction au cas de l'opérateur densité. On se place dans le cas où,

$$H = H_0 + H_1(t) = -\omega_0 I_z - \omega_{rf} \exp(i\omega_r t I_z) I_x \exp(-i\omega_r t I_z) \quad . \quad (\text{I.164})$$

L'équation (I.140) de l'opérateur densité devient,

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H_0 + H_1(t), \rho] \quad , \quad (\text{I.165})$$

si $H_1(t) \approx 0$, une solution de (I.165) est,

$$\rho(t) = \exp(-iH_0 t)\rho(0)\exp(iH_0 t) \quad . \quad (\text{I.166})$$

On définit alors une quantité $\tilde{\rho}$ liée à la représentation d'interaction (§. I.2.3.),
telle que,

$$\rho(t) = \exp(-iH_0 t) \tilde{\rho}(t) \exp(iH_0 t) \quad , \quad (\text{I.167})$$

soit,

$$\tilde{\rho}(t) = \exp(iH_0 t) \rho(t) \exp(-iH_0 t) \quad . \quad (\text{I.168})$$

Si l'on dérive la nouvelle expression de $\rho(t)$ dans (I.167),

$$\frac{d\rho}{dt} = i[\rho, H_0] + \exp(-iH_0 t) \left(\frac{d\tilde{\rho}}{dt} \right) \exp(iH_0 t) \quad . \quad (\text{I.169})$$

En reliant cette dernière équation à (I.165),

$$i[\rho, H_0] + \exp(-iH_0 t) \left(\frac{d\tilde{\rho}}{dt} \right) \exp(iH_0 t) = i[\rho, H_0] + i[\rho, H_1(t)] \quad , \quad (\text{I.170})$$

après simplification par $i[\rho, H_0]$ et multiplication à droite de chaque terme par $\exp(-iH_0 t)$ et à gauche de chaque terme par $\exp(iH_0 t)$, on obtient,

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -i[\tilde{H}^{(1)}, \tilde{\rho}] \quad , \quad (\text{I.171})$$

$$\tilde{H}^{(1)} = \exp(iH_0 t) H_1(t) \exp(-iH_0 t) = \exp(-i\omega_0 t I_z) H_1(t) \exp(i\omega_0 t I_z) \quad . \quad (\text{I.172})$$

On remarque alors que $\tilde{\rho}$ ne dépend plus explicitement de $H_1(t)$ mais la dépendance temporelle est gouvernée par $\tilde{H}^{(1)}$. Une solution de (I.171) est du type,

$$\tilde{\rho}(t) = \exp(-i\tilde{H}^{(1)} t) \rho(0) \exp(i\tilde{H}^{(1)} t) \quad . \quad (\text{I.173})$$

Si le système possède d'autres interactions, on procède de la même façon pour se retrouver dans le référentiel adéquat. On remarque qu'à la résonance ($\omega_r = \omega_0$) se placer dans le référentiel tournant revient à une représentation d'interaction. En effet de (I.153) et (I.168) on déduit,

$$\tilde{\rho}(t) = \exp(-i\omega_0 t I_z) \rho(t) \exp(i\omega_0 t I_z) = \rho_R(t) \quad , \quad (\text{I.174})$$

ainsi que des équations (I.157) et (I.172),

$$H_R^{(1)} = -\omega_H I_x = \tilde{H}^{(1)} \quad . \quad (I.175)$$

I.6.4.c. Opérateur densité à l'équilibre thermodynamique

On commence par introduire l'aimantation nucléaire à l'équilibre thermodynamique (**Abragam p2** [15]). L'aimantation nucléaire résulte de la polarisation de tous les spins de l'échantillon en présence d'un champ statique \vec{B}_0 . Il convient donc d'appliquer un traitement statistique à cet ensemble de systèmes. Les différentes orientations des spins par rapport au champ, décrites par différentes valeurs du nombre quantique magnétique m du spin quantifié le long du champ, correspondent à des énergies magnétiques différentes E_m . D'après la loi fondamentale de Boltzmann de la mécanique statistique, les populations P_m des niveaux d'énergie sont proportionnelles à,

$$\exp(-E_m/kT) = \exp(\gamma\hbar m B_0/kT) \quad , \quad (I.176)$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température absolue. L'aimantation nucléaire résultante d'un échantillon contenant N spins sera,

$$M_0 = N\gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m \exp(\gamma\hbar m B_0/kT)}{\sum_{m=-I}^I \exp(\gamma\hbar m B_0/kT)} \quad . \quad (I.177)$$

Une évaluation numérique de l'argument de l'exponentielle permet de justifier l'approximation,

$$\exp(\gamma\hbar m B_0/kT) = 1 + (\gamma\hbar m B_0/kT) \quad , \quad (I.178)$$

pour les températures usuelles (hypothèse dite de « hautes températures »). On en déduit une nouvelle expression M_0 ,

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0}{kT} \frac{\sum_{m=-I}^I m^2}{2I+1} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0 I(I+1)}{3kT} = \chi_0 B_0 \quad , \quad (I.179)$$

où χ_0 est la susceptibilité nucléaire statique. La proportionnalité de χ_0 à $1/T$ constitue **la loi de Curie**^(x). A l'équilibre thermodynamique :

$$\rho(0) = \frac{1}{Z} \exp(-H_0 / kT) = \frac{1}{2I+1} \exp(\gamma \hbar B_0 I_z / kT) \quad . \quad (\text{I.180})$$

De (I.153), on obtient,

$$\rho_R(0) = \frac{1}{2I+1} \exp(-i\omega_r t I_z) \exp(\gamma \hbar B_0 I_z / kT) \exp(i\omega_r t I_z) = \rho(0) \quad . \quad (\text{I.181})$$

L'approximation des hautes températures donne,

$$\rho_R(0) = \frac{1}{2I+1} \left(1 + \frac{\gamma \hbar B_0 I_z}{kT} + \dots \right) \quad . \quad (\text{I.182})$$

Puisque à $t = 0$ l'aimantation nucléaire se trouve le long de l'axe z , on a avant l'impulsion,

$$\rho_R(0) = \gamma \hbar B_0 I_z / (2I+1)kT \quad , \quad (\text{I.183})$$

le premier terme du développement en série ne donnant pas de contribution au signal.

I.6.4.d. Aimantation nucléaire à la résonance après une impulsion +X

Nous allons utiliser la matrice densité pour décrire l'évolution d'un système de spins $1/2$ excités par une impulsion +X d'angle $\pi/2$. L'aimantation nucléaire se trouve alors selon l'axe y . L'opérateur associé à la composante de l'aimantation nucléaire selon l'axe y est donné par $M_y = \gamma \hbar I_y$ ^(y) (Slichter p172 [12]), nous avons, de (I.148),

$$\langle M_y(t) \rangle = \text{tr} \{ \rho_R(t) \gamma \hbar I_y \} \quad . \quad (\text{I.184})$$

^(x) Dans la suite du texte pour simplifier les notations, nous utiliserons parfois les approximations suivantes, $M_y = I_y$ et $\rho_R(0) = I_z$, alors nous obtiendrons une aimantation nucléaire I_0 tel que,

$$I_0 = \frac{(2I+1)kT}{N\gamma^2 \hbar^2 B_0} M_0 \quad .$$

^(y) Afin de retrouver la loi de Curie nous introduisons à nouveau \hbar dans les équations.

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

En utilisant les équations (I.157), (I.158) et le tableau A.1.1, l'équation (I.184) devient à la résonance ($\omega_r = \omega_0$) :

$$\begin{aligned}
 \langle M_y(t) \rangle &= \text{tr} \{ \rho_R(t) \gamma \hbar I_y \} \\
 &= \text{tr} \left\{ \exp(i\omega_{rf} t I_x) \rho_R(0) \exp(-i\omega_{rf} t I_x) \gamma \hbar I_y \right\} \\
 &= \text{tr} \left\{ \exp(i\omega_{rf} t I_x) \frac{\gamma \hbar B_0 I_z}{(2I+1)kT} \exp(-i\omega_{rf} t I_x) \gamma \hbar I_y \right\} \\
 &= \text{tr} \left\{ \frac{\gamma \hbar B_0}{(2I+1)kT} \exp(i\omega_{rf} t I_x) I_z \exp(-i\omega_{rf} t I_x) \gamma \hbar I_y \right\} \\
 &= \text{tr} \left\{ \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{(2I+1)kT} (I_y \sin \omega_{rf} t + I_z \cos \omega_{rf} t) I_y \right\} \\
 &= \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{(2I+1)kT} \left(\text{tr} \{ I_y^2 \} \sin \omega_{rf} t + \text{tr} \{ I_z I_y \} \cos \omega_{rf} t \right) . \quad (I.185)
 \end{aligned}$$

Or d'après **Goldman (p76 [1])**,

$$\text{tr} \{ I_z I_y \} = 0 \quad \text{et} \quad \text{tr} \{ I_x^2 \} = \text{tr} \{ I_y^2 \} = \text{tr} \{ I_z^2 \} = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1) , \quad (I.186)$$

donc

$$\langle M_y(t) \rangle = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{3kT} I(I+1) \sin \omega_{rf} t . \quad (I.187)$$

Si $t = \pi/(2\omega_{rf})$, alors,

$$\langle M_y(t) \rangle = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{3kT} I(I+1) , \quad (I.188)$$

on retrouve ici une loi de Curie (I.179).

I.6.4.e. Aimantation nucléaire hors-résonance après une impulsion +X

A partir de **Gerstein et Dybowski [9]** on généralise cet exemple. Pour simplifier les équations on considère, pour une impulsion quelconque +k, que l'amplitude du signal est donnée par une relation du type,

$$\langle I_g \rangle = \text{tr}(\rho_R I_g) , \quad (I.189)$$

on va montrer, à partir du référentiel tournant, comment évaluer les différentes traces.

Dans le référentiel tournant on a les relations (I.157) et (I.158),

$$\vec{H}_R = -(\omega_0 - \omega_r)I_z - \omega_{rf}I_x = -\delta\omega I_z - \omega_{rf}I_x \quad , \quad (\text{I.190})$$

$$\rho_R(t) = \exp(-i\vec{H}_R t)\rho_R(0)\exp(i\vec{H}_R t) \quad . \quad (\text{I.191})$$

On peut alors considérer que \vec{H}_R est le couplage des spins avec le champ effectif,

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \delta\omega\vec{k} + \omega_{rf}\vec{i} \quad , \quad (\text{I.192})$$

(Fig. I.9). Le champ \vec{B}_{eff} se trouve le long de l'axe incliné z' obtenue par rotation passive positive de l'axe \vec{z}_{OBS} d'un angle θ par rapport à l'axe \vec{y}_{OBS} . L'opérateur rotation lié à cette rotation passive positive est donné par l'équation (III.52),

$$U = \exp(i\theta I_y) \quad . \quad (\text{I.193})$$

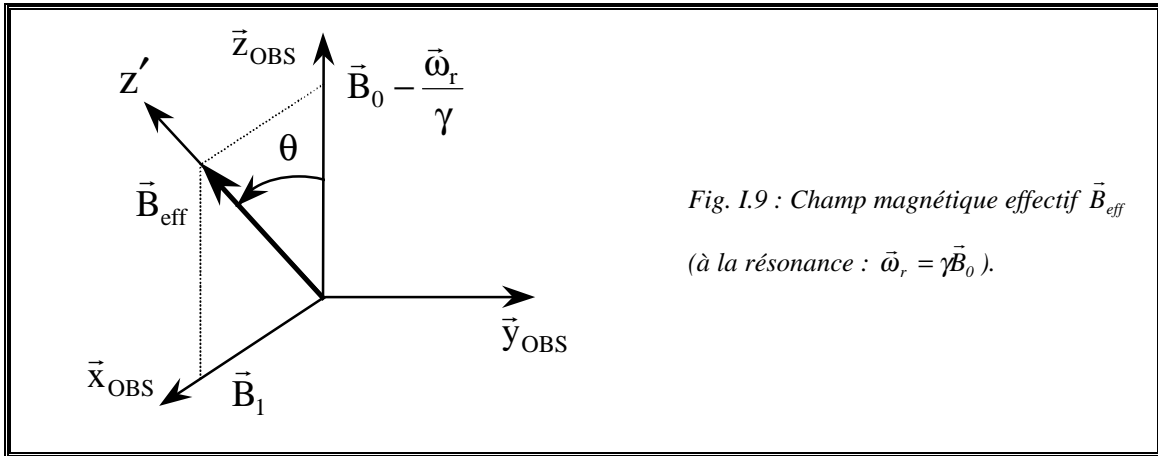


Fig. I.9 : Champ magnétique effectif \vec{B}_{eff}

(à la résonance : $\omega_r = \gamma\vec{B}_0$).

On détermine l'hamiltonien lié à ce référentiel incliné en se servant du tableau A.1.1,

$$\begin{aligned} H_R^{(2)} &= \exp(i\theta I_y)H_R \exp(-i\theta I_y) \\ &= \exp(i\theta I_y)(-\delta\omega I_z - \omega_{rf}I_x)\exp(-i\theta I_y) \\ &= -\{\delta\omega(I_z \cos \theta - I_x \sin \theta) + \omega_{rf}(I_x \cos \theta + I_z \sin \theta)\} \\ &= -\{I_x(\omega_{rf} \cos \theta - \delta\omega \sin \theta) + I_z(\delta\omega \cos \theta + \omega_{rf} \sin \theta)\} \quad . \quad (\text{I.194}) \end{aligned}$$

A l'équation (I.191) on remarque l'on a besoin de connaître l'exponentiel de l'hamiltonien $H_R^{(2)}$. La représentation matricielle de cet hamiltonien n'est pas diagonale. Or mathématiquement il n'est pas possible de déterminer l'exponentiel d'une matrice non diagonale. Pour obtenir $H_R^{(2)}$ sous forme diagonale, il faut annuler la composante I_x pour ne plus avoir que I_z ,

$$\omega_{rf} \cos \theta - \delta\omega \sin \theta = 0 \quad , \quad (\text{I.195})$$

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

qui donne comme solution,

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega_{\text{rf}}}{\delta\omega} \Rightarrow \begin{cases} \sin \theta = \frac{\omega_{\text{rf}}}{\sqrt{\omega_{\text{rf}}^2 + \delta\omega^2}} = \frac{\omega_{\text{rf}}}{\sqrt{\omega_e^2}} \\ \cos \theta = \frac{\delta\omega}{\sqrt{\omega_{\text{rf}}^2 + \delta\omega^2}} = \frac{\delta\omega}{\sqrt{\omega_e^2}} \end{cases} . \quad (\text{I.196})$$

$$\omega_e = \sqrt{\omega_{\text{rf}}^2 + \delta\omega^2} . \quad (\text{I.197})$$

Si l'on introduit ces deux solutions dans $H_R^{(2)}$, on obtient,

$$H_R^{(2)} = -\frac{\omega_e^2}{\sqrt{\omega_e^2}} I_z = -\omega_e I_z . \quad (\text{I.198})$$

Pour continuer le calcul nous pouvons procéder de deux façons :

(1) Nous pouvons considérer que $\rho_R(0)$ n'est pas définie a priori et nous calculons chaque composante de la réponse du système de spins après une impulsion radiofréquence. Nous retrouvons ici le **point de vue d'Heisenberg** (I.149).

Pour une impulsion +X de durée t_p , l'amplitude du signal selon l'axe y est donnée par,

$$\begin{aligned} \langle I_y(t_p) \rangle &= \operatorname{tr} \{ \rho_R(t_p) I_y \} \\ &= \operatorname{tr} \left\{ e^{-i\theta I_y} e^{-iH_R^{(2)} t_p} \underbrace{e^{i\theta I_y} \rho_R(0) e^{-i\theta I_y}}_a e^{iH_R^{(2)} t_p} e^{i\theta I_y} I_y \right\} \\ &= \operatorname{tr} \left\{ e^{-i\theta I_y} \underbrace{e^{-iH_R^{(2)} t_p} e^{i\theta I_y} \rho_R(0) e^{-i\theta I_y} e^{iH_R^{(2)} t_p}}_b e^{i\theta I_y} I_y \right\} \\ &= \operatorname{tr} \left\{ \underbrace{e^{-i\theta I_y} e^{-iH_R^{(2)} t_p} e^{i\theta I_y} \rho_R(0) e^{-i\theta I_y} e^{iH_R^{(2)} t_p} e^{i\theta I_y}}_c I_y \right\} . \quad (\text{I.199}) \end{aligned}$$

Cette équation correspond à trois calculs successifs,

- (a) nous passons du référentiel tournant au référentiel incliné,
- (b) nous calculons la matrice densité dans le référentiel incliné,
- (c) nous repassons du référentiel incliné au référentiel tournant.

Nous allons utiliser une propriété de la trace d'un produit de matrices : la permutation circulaire des matrices n'affecte pas la trace,

$$\text{tr}\{ABC\} = \text{tr}\{CAB\} = \dots \quad (\text{I.200})$$

De cette propriété et des résultats obtenus dans le tableau I.2, nous obtenons,

$$\begin{aligned} \langle I_y(t_p) \rangle &= \text{tr} \left\{ \underbrace{\exp(i\theta I_y) I_y \exp(-i\theta I_y)}_{I_y} \exp(-iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) \right. \\ &\quad \left. \times \rho_R(0) \exp(-i\theta I_y) \exp(iH_R^{(2)} t_p) \right\} \\ &= \text{tr} \left\{ \exp(-i\omega_e I_z t_p) I_y \exp(i\omega_e I_z t_p) \exp(i\theta I_y) \rho_R(0) \exp(-i\theta I_y) \right\} \\ &= \text{tr} \left\{ (-I_x \sin \omega_e t_p + I_y \cos \omega_e t_p) \exp(i\theta I_y) \rho_R(0) \exp(-i\theta I_y) \right\} \\ &= \text{tr} \left\{ \exp(-i\theta I_y) (-I_x \sin \omega_e t_p + I_y \cos \omega_e t_p) \exp(i\theta I_y) \rho_R(0) \right\} \\ &= \text{tr} \left\{ (-I_x \cos \theta \sin \omega_e t_p + I_z \sin \theta \sin \omega_e t_p + I_y \cos \omega_e t_p) \rho_R(0) \right\} \\ &= -\langle I_x(0) \rangle \cos \theta \sin \omega_e t_p + \langle I_z(0) \rangle \sin \theta \sin \omega_e t_p \\ &\quad + \langle I_y(0) \rangle \cos \omega_e t_p \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.201})$$

A partir d'ici on impose la valeur initiale $\rho_R(0)$. Si, à $t = 0$, l'aimantation nucléaire se trouve le long de l'axe z on peut écrire, pour simplifier, que $\rho_R(0) = I_z$,

$$\langle I_y(t_p) \rangle = I_0 \sin \theta \sin \omega_e t_p \quad . \quad (\text{I.202})$$

Si nous ne prenons pas les formes simplifiées de l'amplitude du signal (I.189) et de la valeur initiale de l'opérateur $\rho_R(0)$, alors l'expression de I_0 correspond à la loi de Curie (I.188).

Considérons maintenant la composante de l'aimantation nucléaire suivant l'axe x . Il suffit de résoudre, de la même façon que pour I_y , l'équation suivante,

$$\begin{aligned} \langle I_x(t_p) \rangle &= \text{tr} \left\{ \exp(-i\theta I_y) \exp(-iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) \rho_R(0) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-i\theta I_y) \exp(iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) I_x \right\} \\ &= \langle I_x(0) \rangle (\cos^2 \theta \cos \omega_e t_p + \sin^2 \theta) + \langle I_y(0) \rangle \sin \omega_e t_p \cos \theta \\ &\quad + \langle I_z(0) \rangle (1 - \cos \omega_e t_p) \sin \theta \cos \theta \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.203})$$

Avec la valeur initiale $\rho_R(0) = I_z$, nous obtenons,

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

$$\langle I_x(t_p) \rangle = I_0(1 - \cos \omega_e t_p) \sin \theta \cos \theta \quad . \quad (\text{I.204})$$

De même, considérons la composante de l'aimantation selon l'axe z , à nouveau il suffit de résoudre l'équation suivante,

$$\begin{aligned} \langle I_z(t_p) \rangle &= \text{tr} \left\{ \exp(-i\theta I_y) \exp(-iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) \rho_R(0) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-i\theta I_y) \exp(iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) I_z \right\} \\ &= \langle I_x(0) \rangle (-\cos \omega_e t_p + 1) \cos \theta \sin \theta \\ &\quad - \langle I_y(0) \rangle \sin \omega_e t_p \sin \theta + \langle I_z(0) \rangle (\sin^2 \theta \cos \omega_e t_p + \cos^2 \theta) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.205})$$

Avec la valeur initiale $\rho_R(0) = I_z$,

$$\langle I_z(t_p) \rangle = I_0 (\sin^2 \theta \cos \omega_e t_p + \cos^2 \theta) \quad . \quad (\text{I.206})$$

(2) La deuxième manière de considérer le système est de fixer $\rho_R(0)$ et de calculer de façon générale la réponse des spins après une impulsion radiofréquence. Nous retrouvons ici **le point de vue de Schrödinger** (I.148). Fixons dès le départ la valeur de $\rho_R(0) = I_z$.

Pour une impulsion $+x$, la matrice densité est,

$$\begin{aligned} \rho_R(t_p) &= \exp(-i\theta I_y) \exp(-iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) I_z \\ &\quad \times \exp(-i\theta I_y) \exp(iH_R^{(2)} t_p) \exp(i\theta I_y) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.207})$$

Dans ce cas on n'a pas besoin d'utiliser la propriété de la trace (I.200). En utilisant les tableaux I.2 et A.I.1, nous avons,

$$\begin{aligned} \rho_R(t_p) &= \exp(-i\theta I_y) \exp(i\omega_e t_p I_z) (I_z \cos \theta - I_x \sin \theta) \exp(-i\omega_e t_p I_z) \exp(i\theta I_y) \\ &= \exp(-i\theta I_y) (I_z \cos \theta - I_x \cos \omega_e t_p \sin \theta + I_y \sin \omega_e t_p \sin \theta) \exp(i\theta I_y) \\ &= I_x (1 - \cos \theta \cos \omega_e t_p) \sin \theta \cos \theta + I_y \sin \omega_e t_p \sin \theta \\ &\quad + I_z (\cos \omega_e t_p \sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.208})$$

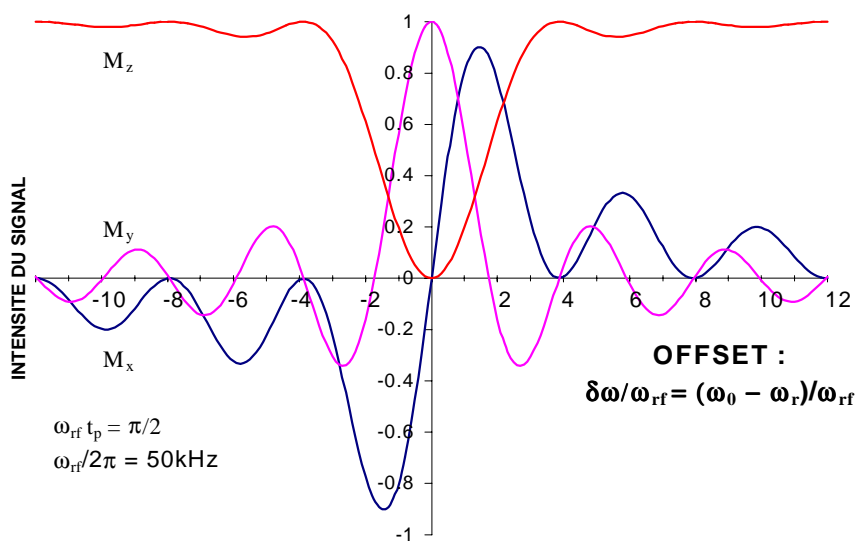
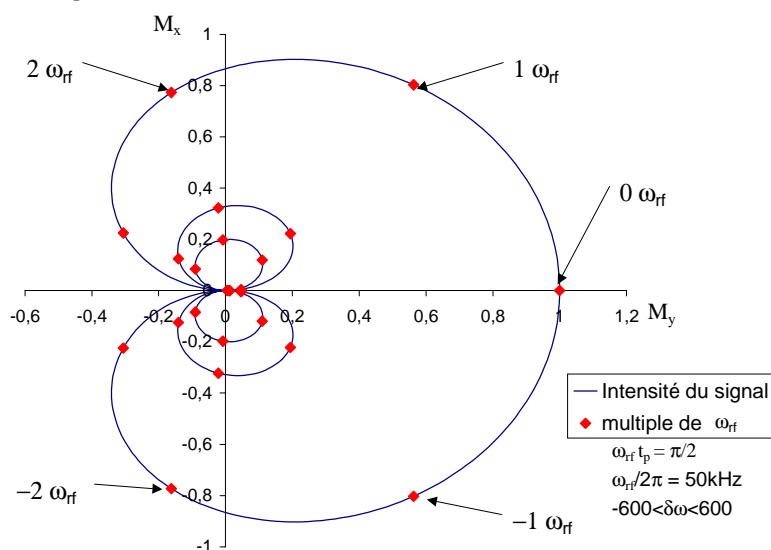


Fig. 1.10 : **Figure du haut** : pour une impulsion $+x$, variation de l'intensité du signal en fonction de l'offset ($\delta\omega$) pour les composantes de l'aimantation nucléaire selon les axes x , y et z pour ($\omega_{rf} t_p = \pi/2$ et $\omega_{rf}/2\pi = 50\text{kHz}$). On remarque que la composante M_z est toujours positive quel que soit l'offset et que cette composante tend vers 1 lorsque l'offset devient très grand. C'est une fonction paire. Les composantes M_z et M_x sont nulles quand l'offset est nul (à la résonance). Pour un offset positif la composante M_x est toujours positive alors que pour un offset négatif elle est toujours négative (en passant par des valeurs nulles dans les deux cas). C'est une fonction impaire. La composante M_y est maximum quand l'offset est nul (à la résonance). Puis cette composante oscille entre valeurs positives, nulles et négatives pour tendre vers zéro quand l'offset devient grand. C'est une fonction paire. **Figure du bas** : on remarque que cette fonction est symétrique par rapport à l'axe M_y suivant que l'offset est positif ou négatif. Cette courbe indique que pour un offset équivalent ou supérieur à $\pm 3\omega_{rf}$, le signal devient très rapidement petit.



CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

Alors les trois composantes de l'aimantation sont :

$$\langle I_x(t_p) \rangle = \text{tr} \{ \rho_R(t_p) I_x \} = I_0 (1 - \cos \omega_e t_p) \sin \theta \cos \theta \quad , \quad (\text{I.209})$$

$$\langle I_y(t_p) \rangle = \text{tr} \{ \rho_R(t_p) I_y \} = I_0 \sin \theta \sin \omega_e t_p \quad , \quad (\text{I.210})$$

$$\langle I_z(t_p) \rangle = \text{tr} \{ \rho_R(t_p) I_z \} = I_0 (\sin^2 \theta \cos \omega_e t_p + \cos^2 \theta) \quad . \quad (\text{I.211})$$

Nous retrouvons respectivement les relations (I.204), (I.202) et (I.206).

Les effets de l'offset $\delta\omega$ sur l'intensité du signal sont représentés et discutés à la figure I.10. Ainsi, il est possible de diminuer l'intensité d'un signal gênant en le mettant hors résonance.

A la résonance, $\omega_e = \omega_{rf}$, $\cos \phi = 0$ et $\sin \phi = 1$, nous obtenons,

$$\langle I_y(t_p) \rangle = I_0 \sin \omega_{rf} t_p \quad ; \quad \langle I_x(t_p) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle I_z(t_p) \rangle = I_0 \cos \omega_{rf} t_p \quad , \quad (\text{I.212})$$

et pour $\omega_{rf} t_p = \pi/2$, les équations ci-dessus deviennent,

$$\langle I_x(t_p) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle I_y(t_p) \rangle = I_0 \quad ; \quad \langle I_z(t_p) \rangle = 0 \quad . \quad (\text{I.213})$$

Pour un spin 1/2, nous retrouvons pour $\langle I_y(t_p) \rangle$ les expressions obtenues en (I.122) et (I.188). Comme nous l'avons déjà remarqué plus haut, I_0 correspond à la loi de Curie simplifiée.

I.7. Echo de spins

D'après Slichter (p39-43 [12]), la découverte de l'écho de spins en RMN par Hahn a permis de développer les séquences d'impulsions.

I.7.1. Prédiction de l'écho de spins avec le modèle vectoriel

Soit un système de spins initialement à l'équilibre thermique. L'aimantation nucléaire \vec{M} résultant de la polarisation de tous les spins de l'échantillon est colinéaire au champ magnétique statique \vec{B}_0 selon l'axe z (Fig. I.11.a). Il existe une distribution du champ magnétique statique sur l'échantillon et la valeur moyenne du champ magnétique est \vec{B}_0 . Négligeons les effets de T_1 .

Soit un champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 de vitesse angulaire $\omega_r = \omega_0 = \gamma B_0$ à $t = 0$. On suppose que le champ \vec{B}_1 est suffisamment fort pour que la durée d'impulsion soit négligeable devant la durée de la précession libre. Avec une impulsion +X d'angle mathématique $-\pi/2$ ou $\pi/2$ en RMN, l'aimantation nucléaire \vec{M} se retrouve le long de l'axe y (Fig. I.11.b). Si le champ B_0 était homogène, l'aimantation nucléaire de chaque portion de l'échantillon resterait orienté selon l'axe y. Mais l'existence de δB_0 impose une distribution de fréquences de précession.

Pendant l'intervalle de temps τ , l'aimantation δM , liée à une petite portion de l'échantillon, reste dans le plan (x, y) puisque l'on néglige T_1 . Mais à la fin de τ , la direction de δM sera en avance par rapport à la direction +y d'un angle (Fig. I.11.c),

$$\theta = \gamma \tau \delta B_0 \quad . \quad (I.214)$$

Comme δB_0 peut être négatif ou positif l'avance peut être négative ou positive.

A $t = \tau$, on applique une seconde impulsion +X d'angle mathématique $-\pi$ ou π en RMN (Fig. I.11.d). Alors la direction de δM devient en retard par rapport à la direction -y d'un même angle θ .

Au temps $t = 2\tau$, tous les spins sont en phases. On a reconstruit l'aimantation nucléaire \vec{M} (Fig. I.11.e). On note que la forme du signal à $t = 2\tau$ est identique à la

CHAPITRE I : Dynamique quantique d'un système de spins

décroissance obtenue après l'impulsion initiale (Fig. I.11). La croissance du signal d'écho juste avant $t = 2\tau$ est le miroir dans le temps de la décroissance après $t = 2\tau$.

I.7.2. Prédiction de l'écho de spins avec l'opérateur densité

On va dériver l'écho d'un groupe de spins sans interaction (**Slichter p169-173 [12]**), mais se trouvant dans un champ \vec{B}_0 inhomogène, avec la séquence d'impulsions notée mathématiquement $(-\pi/2, -\pi)$ ou $(\pi/2, \pi)$ en RMN (Fig. I.11). Pour cela, on se place dans le référentiel tournant (§. I.6.4) et on utilise les équations (I.156) et (I.157),

$$\frac{d\rho_R}{dt} = -i[H_R, \rho_R] \quad , \quad (I.215)$$

$$H_R = -\omega_e I_z - \omega_{rf} I_x \quad , \quad (I.216)$$

pour décrire l'évolution du système de spins. Durant les deux impulsions, l'hamiltonien donné par (I.216) peut être simplifié, si $\omega_{rf} \gg \omega_e$,

$$H_R = H_R^{(1)} = -\omega_{rf} I_x \quad . \quad (I.217)$$

Le système de spins est à l'équilibre thermique, la matrice densité est

$$\rho_R(0) = \frac{1}{2I+1} \frac{\gamma \hbar B_0 I_z}{kT} \quad . \quad (I.218)$$

A $t = 0$, on applique la première impulsion X d'angle mathématique $-\pi/2$.

De l'équation (I.158), on tire,

$$\rho_R(t_1) = \exp(-iH_R^{(1)} t_1) \rho_R(0) \exp(iH_R^{(1)} t_1) \quad (I.219)$$

$$= \exp(i\omega_{rf} t_1 I_x) \rho_R(0) \exp(-i\omega_{rf} t_1 I_x)$$

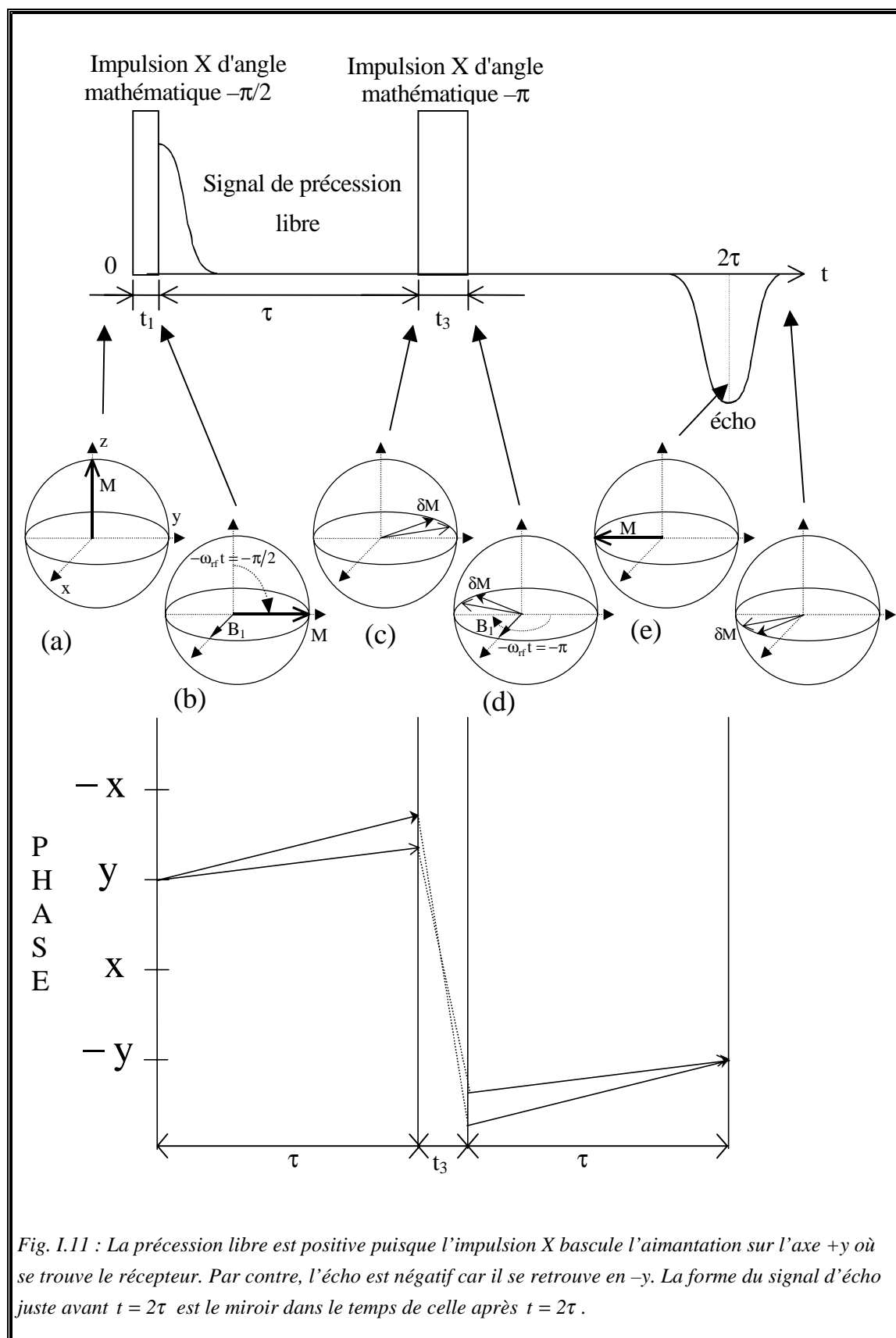
$$= \exp(i\frac{\pi}{2} I_x) \rho_R(0) \exp(-i\frac{\pi}{2} I_x) \quad . \quad (I.220)$$

Dans l'intervalle τ , on a,

$$\rho_R(\tau, t_1) = \exp(i\omega_e \tau I_z) \rho_R(t_1) \exp(-i\omega_e \tau I_z) \quad . \quad (I.221)$$

Pendant la seconde impulsion X d'angle mathématique $-\pi$, on a,

$$\rho_R(t_3, \tau, t_1) = \exp(i\pi I_x) \rho_R(\tau, t_1) \exp(-i\pi I_x) \quad . \quad (I.222)$$



Enfin,

$$\rho_R(t, t_3, \tau, t_1) = \exp\{i\omega_e(t - \tau)I_z\} \rho_R(t_3, \tau, t_1) \exp\{-i\omega_e(t - \tau)I_z\} . \quad (\text{I.223})$$

On multiplie à droite et à gauche par $\exp(i\pi I_x) \exp(-i\pi I_x) = 1$ le membre de droite de l'égalité (I.223),

$$\begin{aligned} \rho_R(t, t_3, \tau, t_1) &= \exp(i\pi I_x) \exp(-i\pi I_x) \\ &\quad \times \exp\{i\omega_e(t - \tau)I_z\} \exp(i\pi I_x) \exp(i\omega_e \tau I_z) \\ &\quad \times \exp\left(i\frac{\pi}{2} I_x\right) \rho_R(0) \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_x\right) \exp(-i\omega_e \tau I_z) \\ &\quad \times \exp(-i\pi I_x) \exp\{-i\omega_e(t - \tau)I_z\} \\ &\quad \times \exp(i\pi I_x) \exp(-i\pi I_x) . \end{aligned} \quad (\text{I.224})$$

En utilisant le tableau A.1.1 (Annexe), on obtient,

$$\exp\left(i\frac{\pi}{2} I_x\right) I_z \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_x\right) = I_y . \quad (\text{I.225})$$

De cette relation ainsi que celle démontrée en Annexe (A.3), on a,

$$\begin{aligned} \exp(-i\pi I_x) \exp\{i\omega_e(t - \tau)I_z\} \exp(i\pi I_x) \\ &= \exp\{\exp(-i\pi I_x) I_z i\omega_e(t - \tau) \exp(i\pi I_x)\} \\ &= \exp\{-i\omega_e(t - \tau)I_z\} . \end{aligned} \quad (\text{I.226})$$

En introduisant la relation (I.226) dans $\rho_R(t, t_3, \tau, t_1)$, on obtient,

$$\begin{aligned} \rho_R(t, t_3, \tau, t_1) &= \exp(i\pi I_x) \exp\{-i\omega_e(t - \tau)I_z\} \exp(i\omega_e \tau I_z) \\ &\quad \times I_y \exp(-i\omega_e \tau I_z) \exp\{i\omega_e(t - \tau)I_z\} \exp(-i\pi I_x) . \end{aligned} \quad (\text{I.227})$$

Alors quand $t = 2\tau$, $\rho_R(t, t_3, \tau, t_1)$ devient,

$$\rho_R(2\tau) = \exp(i\pi I_x) I_y \exp(-i\pi I_x) = -I_y , \quad (\text{I.228})$$

$\rho_R(2\tau)$ est indépendant de ω_e . Par conséquent on observe l'écho. De plus, $\rho_R(2\tau)$ est la même que si on avait appliqué une simple impulsion mathématique $\pi/2$ ou $-\pi/2$ en RMN.

Calculons le signal au sommet de l'écho. Des équations (I.184) et (I.228) déterminons les valeurs de $\langle M_x(2\tau) \rangle$ et $\langle M_y(2\tau) \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle M_x(2\tau) \rangle + i \langle M_y(2\tau) \rangle &= \text{tr} \{ \gamma \hbar (I_x + i I_y) \rho_R(2\tau) \} \\ &= \frac{N}{(2I+1)} \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{kT} \text{tr} \{ (I_x + i I_y) (-I_y) \} . \end{aligned} \quad (\text{I.229})$$

Or,

$$\text{tr}(I_x I_y) = 0 \quad \text{et} \quad \text{tr}(I_y I_y) = (2I+1)I(I+1)/3 , \quad (\text{I.230})$$

on obtient,

$$\langle M_x(2\tau) \rangle + i \langle M_y(2\tau) \rangle = -\frac{NI(I+1)}{3kT} \gamma^2 \hbar^2 B_0 i = -i \chi_0 B_0 . \quad (\text{I.231})$$

La présence de $-i$ à $t = 2\tau$ indique que la composante de l'aimantation selon l'axe x est nul, que l'amplitude est la même que l'aimantation à l'équilibre thermique $\chi_0 B_0$ et qu'elle se trouve dans la direction $-y$. Sur la figure I.11.e, on remarque que l'écho est négatif (le récepteur se trouve en $+y$, l'écho se forme en $-y$).

Références du chapitre I :

- (1) GOLDMAN M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- (2) NGÔ C. and NGÔ H., *Physique Quantique*, 2nd edn., Masson, Paris (1995).
- (3) ELBAZ E., *Quantique*, Ellipses, Paris (1995).
- (4) HLADIK J., *Mécanique Quantique "Atomes et Molécules"*, Masson, Paris (1997).
- (5) COHEN-TANNOUJDI C., DIU B. and LALOE F., *Mécanique Quantique I et II*, in Enseignement des Sciences, Vol. 16, Hermann, Paris (1977).
- (6) THANKAPPAN V. K., *Quantum Mechanics*, 2nd edn., J. Wiley and Sons, New Delhi (1993).
- (7) WEISSBLUTH M., *Atoms and Molecules (Student Edition)*, Academic Press, New York (1978).
- (8) MESSIAH A., *Mécanique Quantique I et II*, Dunod, Paris (1964).
- (9) GERSTEIN B. C. and DYBOWSKI C. R., *Transient Techniques in NMR of Solids "An Introduction to Theory and Practice"*, Academic Press, Orlando (1985).
- (10) MUNOWITZ M. and PINES A., *Principles and Applications of Multiple-Quantum NMR*, in Advances in Chemical Physics, I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. 66, J. Wiley and Sons, New York (1987).
- (11) LEVITT M. H., "The Signs of Frequencies and Phases in NMR", *J. Magn. Reson.*, **126**, 164-182 (1997).
- (12) SLICHTER C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin (1990).
- (13) CANET D., *La RMN "Concepts et Méthodes"*, InterEditions, Paris (1991).
- (14) ERNST R. R., BODENHAUSEN G. and WOKAUN A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- (15) ABRAGAM A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris (1961).

CHAPITRE II :

Traitements classiques des rotations

Dans le **chapitre I du tome I**, pour simplifier nos calculs nous serons amenés à écrire l'hamiltonien H_Q lié à l'interaction quadrupolaire, sous forme de tenseur sphérique irréductible, lors du passage du référentiel du système d'axes principaux du gradient de champ électrique (Σ^{PAS}) au référentiel tournant (Σ^{OBS}). Puisque le changement de référentiel peut être considéré comme une rotation et que nous sommes en présence de tenseurs sphériques irréductibles, nous utiliserons comme outil mathématique : la matrice rotation de Wigner. Afin de faciliter la compréhension du traitement quantique de la rotation des tenseurs, ainsi que la théorie permettant d'obtenir cette matrice rotation de Wigner (**chapitre III**), nous allons commencer par étudier d'une façon classique la rotation. Il est reconnu qu'un phénomène physique reste indépendant du référentiel choisi, mais le traitement mathématique peut varier selon les conventions.

Nous commencerons par voir l'importance, lorsque nous effectuons un calcul, de bien définir les conventions utilisées. Il existe pour les rotations quatre conventions principales (§. II.1) :

- (1) la rotation main droite et la rotation main gauche. Convention qui impose le sens de rotation ;
- (2) matrice à une ligne (matrice-ligne) et matrice à une colonne (matrice-colonne). Convention associée au choix du type de représentation matricielle pour les coordonnées des objets et les vecteurs de base (vecteur-ligne et vecteur-colonne) ;
- (3) référentiel fixe et référentiel mobile. Convention qui définit les référentiels lors du passage du référentiel fixe au référentiel mobile ;
- (4) rotation passive et rotation active. Convention qui détermine si l'on fait tourner l'objet ou le référentiel.

Les rotations en mécanique classique agissent sur les vecteurs de base et sur les vecteurs représentant des objets. Elles interviennent plus particulièrement sur les coordonnées de ces vecteurs. Nous allons donc nous intéresser à l'action des rotations aux angles d'Euler sur ces outils mathématiques. Nous nous intéresserons à la rotation

positive aux angles d'Euler (α, β, γ) des vecteurs de base. En partant de vecteurs de base exprimés en matrices-lignes ou matrices-colonnes, nous obtiendrons alors deux types de matrice de passage (respectivement $A(\alpha, \beta, \gamma)$ et $P(\gamma, \beta, \alpha)$) (§. II.2).

Nous utiliserons ces deux matrices dans le cas du changement de coordonnées d'un objet par rotation aux angles d'Euler. Nous montrerons alors que la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est associée à une rotation active positive et que la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ est associée à une rotation passive positive (§. II.3). Nous donnerons en annexe A.2 la définition mathématique de la matrice de passage et nous la comparerons avec nos deux matrices $A(\alpha, \beta, \gamma)$ et $P(\gamma, \beta, \alpha)$.

Dans un premier temps, nous étudierons une application directe de ces matrices en RMN, en nous intéressant au cas d'une impulsion +X (§. II.4). Puis dans un deuxième temps, nous verrons la place de ces matrices dans la transformation d'un tenseur cartésien d'ordre 2 (§. II.5). Pour finir, nous déterminerons les analogies entre matrice de passage et matrice des vecteurs propres. En effet la relation décrivant un changement de système de coordonnées est du même type que celle reliant une matrice avec sa matrice des valeurs propres (§. II.6).

Ce chapitre nous montre qu'il existe des relations entre les différentes façons d'étudier les rotations (active, passive...) ainsi qu'entre les matrices liées à ces rotations. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il existe des relations similaires pour les rotations traitées de façon quantique.

Nous ne traiterons pas les matrices rotations par rapport aux axes fixes.

II.1. Choix des conventions utilisées

Avant d'appliquer une rotation à un référentiel ou à un objet, il est important de bien préciser les conventions utilisées et de différencier pour un référentiel donné les vecteurs orthonormés $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, les axes (x, y, z) ainsi que les coordonnées d'un objet $\bar{X}(x, y, z)$. De plus, ce que l'on connaît a priori en RMN, c'est l'état du système dans le référentiel du système d'axes principaux (Σ^{PAS}) (§. I.1, tome I). Mais pour obtenir les données relatives à cet état, on doit passer dans le référentiel du laboratoire (Σ^{LAB}) ou plus précisément dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}) , où l'on détecte un signal (§. I.5). Or suivant les conventions prises et cela bien que le phénomène physique soit identique, les outils mathématiques utilisés seront différents (il est évident qu'un phénomène physique reste indépendant du référentiel choisi).

Il est nécessaire d'indiquer au moins quatre conventions principales :

- (1) rotation main droite et rotation main gauche,
- (2) matrice-ligne et matrice-colonne, vecteur-ligne et vecteur-colonne,
- (3) référentiel fixe et référentiel mobile,
- (4) rotation passive et rotation active.

Avant de détailler ces quatre conventions, on rappelle que mathématiquement le passage d'un référentiel (Σ^a) à un référentiel (Σ^b) est décrit par une matrice carrée de passage \mathbf{R} (ou matrice rotation) de la façon suivante :

$$\text{(Coordonnées du vecteur dans } (\Sigma^a)) = \mathbf{R} \times \text{(Coordonnées du vecteur dans } (\Sigma^b)) \text{ ,}$$

pour des coordonnées sous forme de matrice-colonne ou encore,

$$\text{(Coordonnées du vecteur dans } (\Sigma^a)) = \text{(Coordonnées du vecteur dans } (\Sigma^b)) \times \mathbf{R}^{-1} \text{ ,}$$

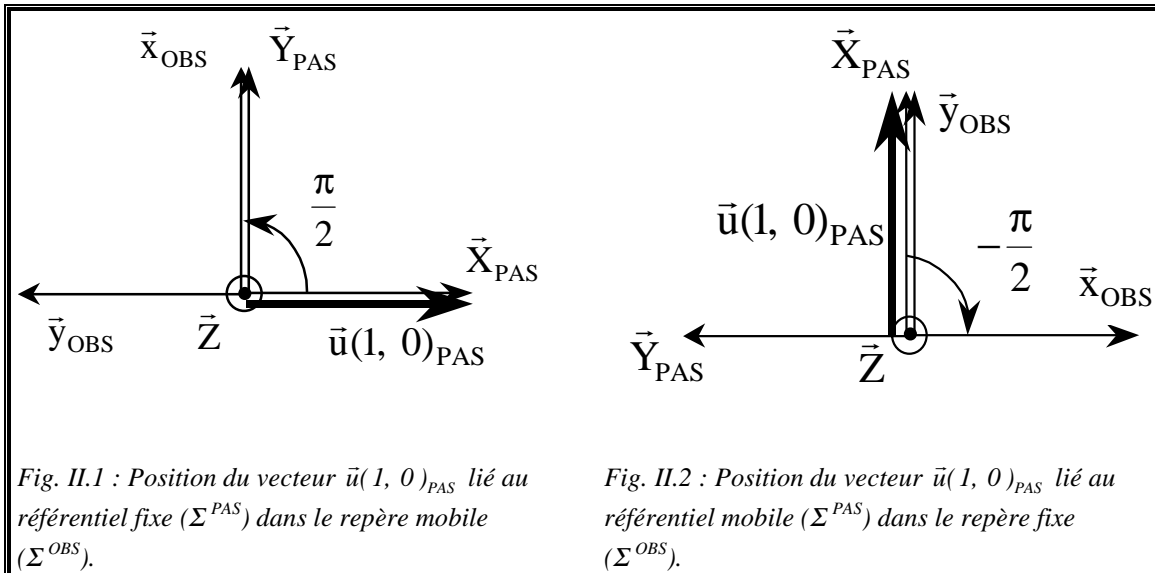
pour des coordonnées sous forme de matrice-ligne^(z).

Pour expliciter les trois premières conventions, on utilisera l'exemple simple d'un vecteur $\bar{u}(1, 0)_{\text{PAS}}$ de coordonnées $(1, 0)$ se trouvant dans le référentiel du système d'axes principaux (Σ^{PAS}) et on l'exprimera dans (Σ^{OBS}) , déduit de (Σ^{PAS}) par une rotation d'angle de $\pm \pi/2$ autour de \bar{z} ($+\pi/2$ pour la figure II.1 et $-\pi/2$ pour la figure II.2).

^(z) On verra au paragraphe A.2 (Annexe) la définition précise d'une matrice de passage en mathématique et les raisons pour lesquelles on introduit deux types de matrices de passage liées aux choix de matrice-ligne ou de matrice-colonne.

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

Par souci de simplification on ne s'occupera pas des coordonnées selon l'axe z commun.



II.1.1. Rotation main droite et rotation main gauche

On doit dans un premier temps préciser le sens de rotation :

(1) **main droite** (on place le pouce de la main droite dans la même direction et dans le même sens que l'axe de rotation, le sens positif de rotation est alors donné par les doigts restants, Fig. II.3).

(2) ou **main gauche** (on place le pouce de la main gauche dans la même direction et dans le même sens que l'axe de rotation, le sens positif de rotation est donné par les doigts restants).

Il est inutile de rentrer dans les détails pour s'apercevoir que la convention main droite et la convention main gauche ne donnent pas le même résultat. En effet, puisque les angles seront de signe contraire, les matrices de passage de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) ne seront pas identiques ainsi que les coordonnées de \vec{u} dans (Σ^{OBS}).

Par la suite nous prendrons toujours la convention main droite. Nous ne précisons alors que si la rotation est positive ou négative selon la convention main droite. En RMN, on utilise souvent la convention main gauche pour décrire la rotation du vecteur aimantation autour d'un champ magnétique de radio-fréquence (**Gerstein et Dybowski p3, 70-71** [1], ainsi que **Günther p220-223** [2]).

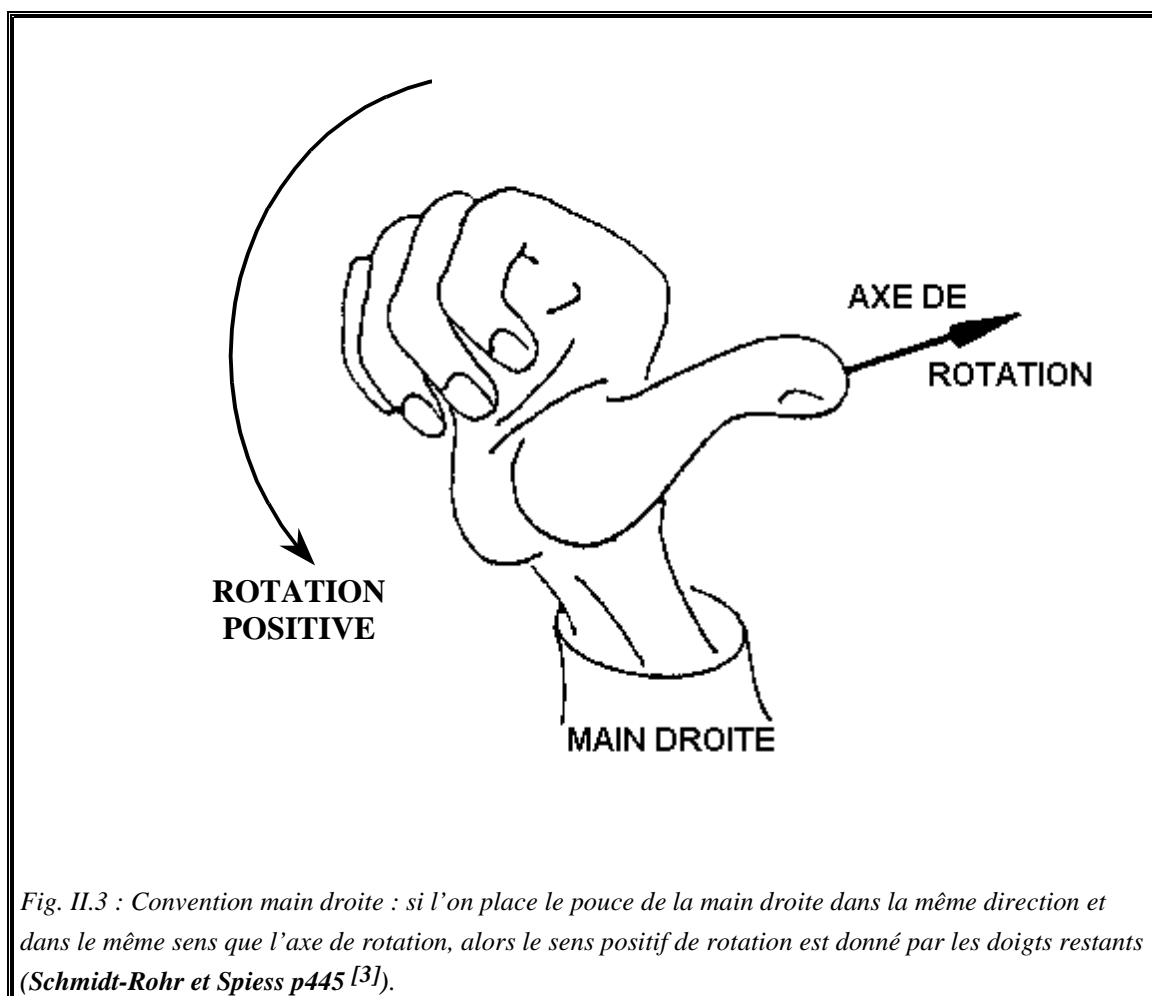


Fig. II.3 : Convention main droite : si l'on place le pouce de la main droite dans la même direction et dans le même sens que l'axe de rotation, alors le sens positif de rotation est donné par les doigts restants (Schmidt-Rohr et Spiess p445 [3]).

II.1.2. Matrice-ligne et matrice-colonne

On doit ensuite préciser si les coordonnées d'un vecteur sont représentées par des matrices-colonnes ou des matrices-lignes. En général les coordonnées d'un objet sont représentées par des matrices-colonnes. Le fait de prendre une matrice-colonne ou une matrice-ligne donnera comme précédemment une matrice de passage différente^(aa)

(l'une sera la transposée de l'autre) (Fig. II.1) :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}_{\text{OBS}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\text{PAS}} \quad \text{et} \quad (0 \quad -1)_{\text{OBS}} = (1 \quad 0)_{\text{PAS}} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.1})$$

De plus, comme on l'a précisé au début du paragraphe II.1, l'ordre des matrices n'est pas le même. La multiplication d'une matrice de passage R par une matrice-colonne B

^(aa) Mathématiquement, la première matrice est la matrice de passage de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) et la seconde est la transposée de cette matrice ou encore la matrice de passage de (Σ^{OBS}) à (Σ^{PAS}) (cf. §. A.2, Annexe).

sera notée $C = RB$, avec $C_j = \sum_k R_{jk} B_k$, alors que la multiplication d'une matrice de passage R par une matrice-ligne B sera notée $C = BR^{-1}$, avec $C_j = \sum_k B_k (R^{-1})_{kj}$. **Par la suite nous prendrons toujours des matrices-colonnes pour représenter les coordonnées d'un objet.**

II.1.3. Référentiel fixe et référentiel mobile

Il est important de distinguer le référentiel fixe et le référentiel mobile. C'est-à-dire de quel référentiel (Σ^a) à quel référentiel (Σ^b) on passe et cela en ne perdant pas de vue qu'en RMN, le système est connu dans (Σ^{PAS}) et que l'on veut le décrire dans (Σ^{OBS}).

On connaît les coordonnées de \vec{u} dans (Σ^{PAS}), ce que l'on veut c'est les exprimer dans (Σ^{OBS}). Dans la figure II.1, **le référentiel fixe est (Σ^{PAS}) et le référentiel mobile est (Σ^{OBS})**, c'est-à-dire que l'on passe de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) par une rotation positive d'un angle $\pi/2$ autour de \vec{z} . Les coordonnées de \vec{u} dans (Σ^{OBS}) sont obtenues par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}_{OBS} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{PAS} \quad (II.2)$$

Maintenant dans le cas de la figure II.2, **le référentiel fixe est (Σ^{OBS}) et le référentiel mobile est (Σ^{PAS})**. On passe de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) par une rotation négative d'un angle $-\pi/2$ autour de \vec{z} . Cette fois, les coordonnées de \vec{u} dans (Σ^{OBS}) sont obtenues par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{OBS} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{PAS} \quad (II.3)$$

On remarque que la matrice carrée dans (II.2) est la transposée de celle dans (II.3), de plus les coordonnées de \vec{u} dans (Σ^{OBS}) sont différentes^(bb), voir (II.2) et (II.3).

^(bb) Généralement, les termes utilisés pour ce changement de référentiel sont : on met le référentiel fixe en coïncidence avec le référentiel mobile (**Haerberlen p11 [4]**). Pour nous (Σ^{OBS}) sera mobile et (Σ^{PAS}) sera fixe.

II.1.4. Rotation passive et rotation active autour d'un seul axe

Pour finir, on doit indiquer si c'est le référentiel qui tourne (rotation passive) ou si c'est l'objet qui tourne (rotation active). Cette distinction est très importante lorsque l'on étudie les coordonnées d'un objet. Mais il est inutile de la préciser pour les vecteurs de base. Pour une rotation passive, une rotation des vecteurs de base correspond naturellement à une rotation passive. Mais dans le cas d'une rotation active on peut se placer dans le référentiel lié à l'objet ce qui revient à une rotation active pour les vecteurs de bases.

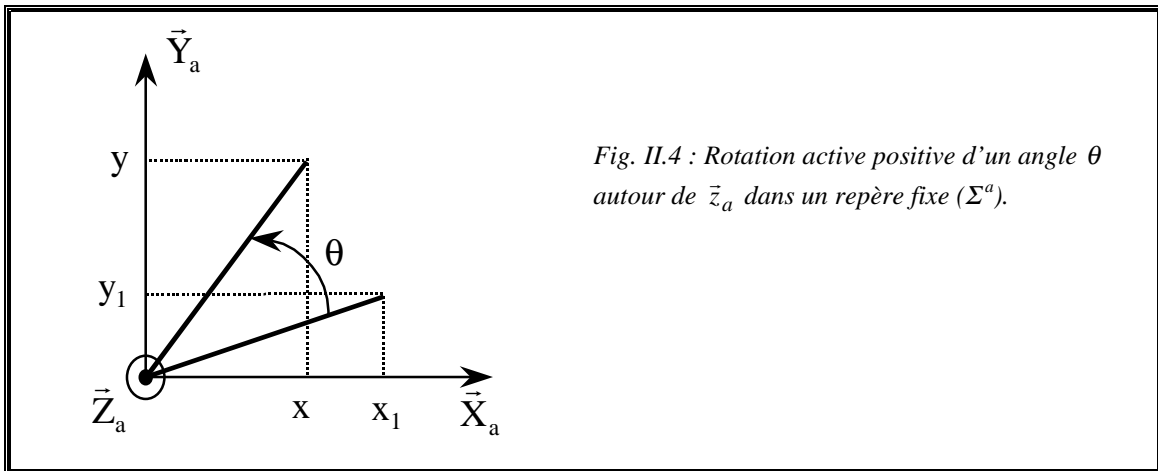
II.1.4.a. Rotation active positive

On va étudier la rotation active positive, c'est-à-dire que l'on fait tourner l'objet et que le référentiel reste fixe (Fig. II.4). On prend le cas d'un objet quelconque de coordonnées $(x_1, y_1)_a$ dans le référentiel (Σ^a) . Après une rotation positive de l'objet d'un angle θ autour de \vec{z}_a , ces coordonnées sont $(x, y)_a$. Ces deux systèmes de coordonnées sont reliés par la relation (**Goldman p58** [5]) :

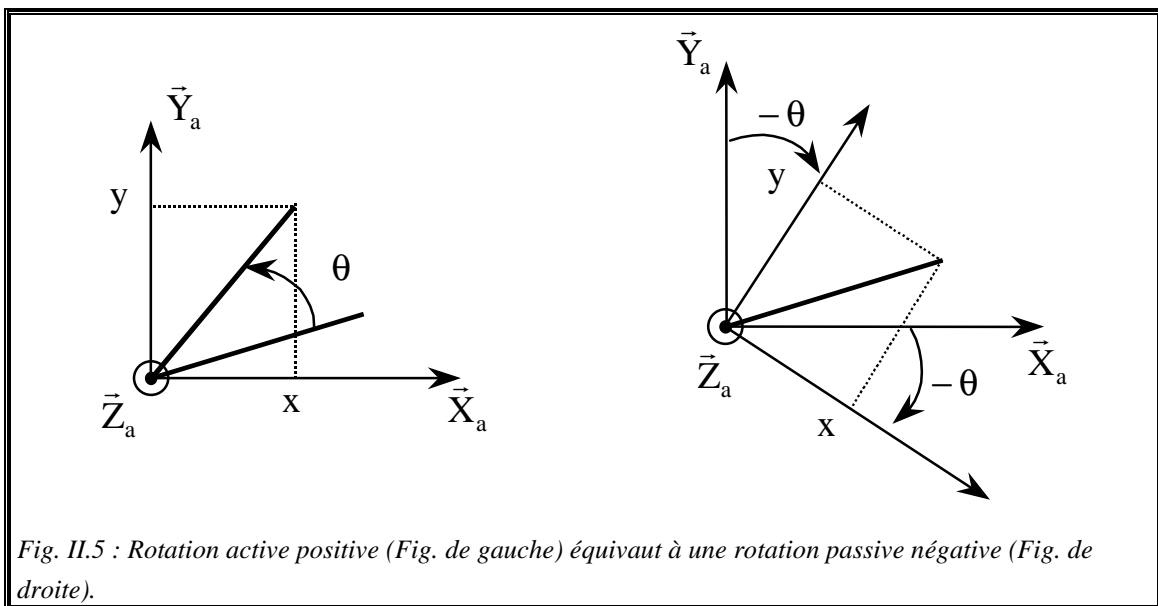
$$\begin{aligned} x + iy &= e^{i\theta}(x_1 + iy_1) \\ &= (\cos \theta + i \sin \theta)(x_1 + iy_1) \\ &= x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta + i(x_1 \sin \theta + y_1 \cos \theta) \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Soit sous forme matricielle :

$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{II.5})$



Il est à noter qu'une rotation active positive d'un angle θ est identique à une rotation passive négative d'un angle $-\theta$ autour de \vec{z}_a (Fig. II.5). En effet dans les deux cas on obtient la même matrice de passage déterminée précédemment ainsi que les mêmes coordonnées pour l'objet (II.5).



II.1.4.b. Rotation passive positive

Pour la rotation passive positive, on étudiera le cas d'un objet quelconque de coordonnées $(x, y)_a$ dans le référentiel (Σ^a). Pour la rotation passive positive, c'est le référentiel qui tourne d'un angle θ , alors que l'objet reste fixe (Fig. II.6). Après rotation du référentiel (Σ^a), les coordonnées de l'objet dans le nouveau référentiel (Σ^b) sont

II.1. Choix des conventions utilisées

$(x', y')_b$. Pour obtenir ces dernières à partir de $(x, y)_a$, on utilise les propriétés de l'angle θ , indiquées sur la figure II.7 (Munowitz p254-255 [6]),

$$x' = \overline{OC'_1} = \overline{OA} + \overline{AC'_1} \quad , \quad (\text{II.6})$$

$$y' = \overline{OC'_2} = \overline{OE} - \overline{C'_2E} \quad , \quad (\text{II.7})$$

avec,

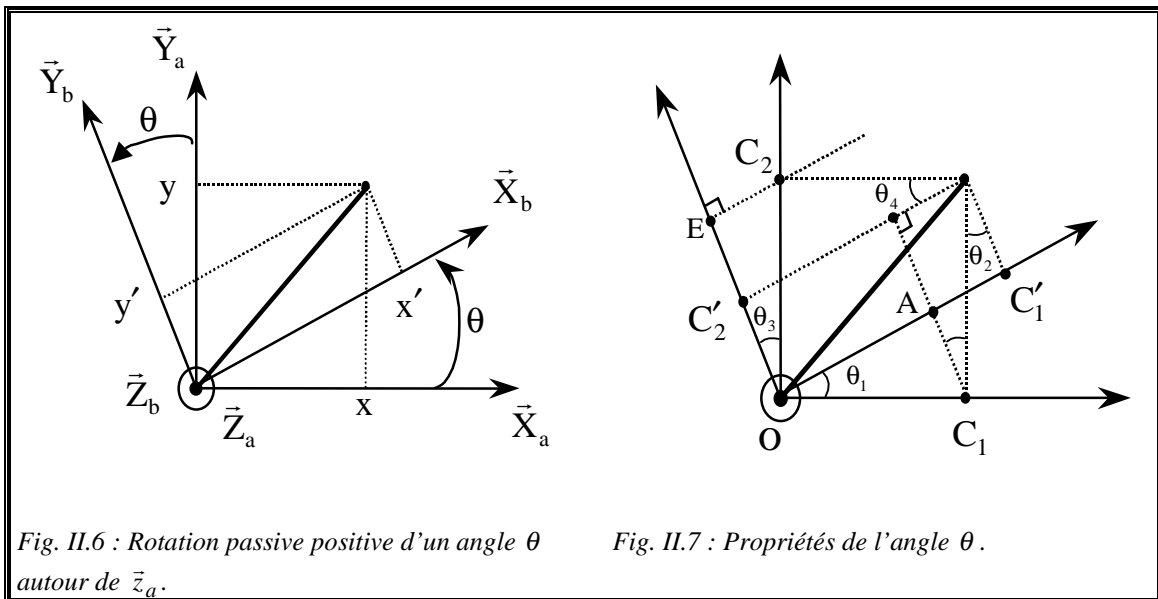
$$\overline{OA} = \overline{OC_1} \cos \theta_1 = x \cos \theta_1 \quad , \quad (\text{II.8})$$

$$\overline{AC'_1} = \overline{OC_2} \sin \theta_2 = y \sin \theta_2 \quad , \quad (\text{II.9})$$

$$\overline{OE} = \overline{OC_2} \cos \theta_3 = y \cos \theta_3 \quad , \quad (\text{II.10})$$

$$\overline{C'_2E} = \overline{OC_1} \sin \theta_4 = x \sin \theta_4 \quad , \quad (\text{II.11})$$

$$\theta = \theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 \quad . \quad (\text{II.12})$$



Soit,

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \theta + y \sin \theta \\ y' &= y \cos \theta - x \sin \theta \end{aligned} \quad , \quad (\text{II.13})$$

ou sous forme matricielle,

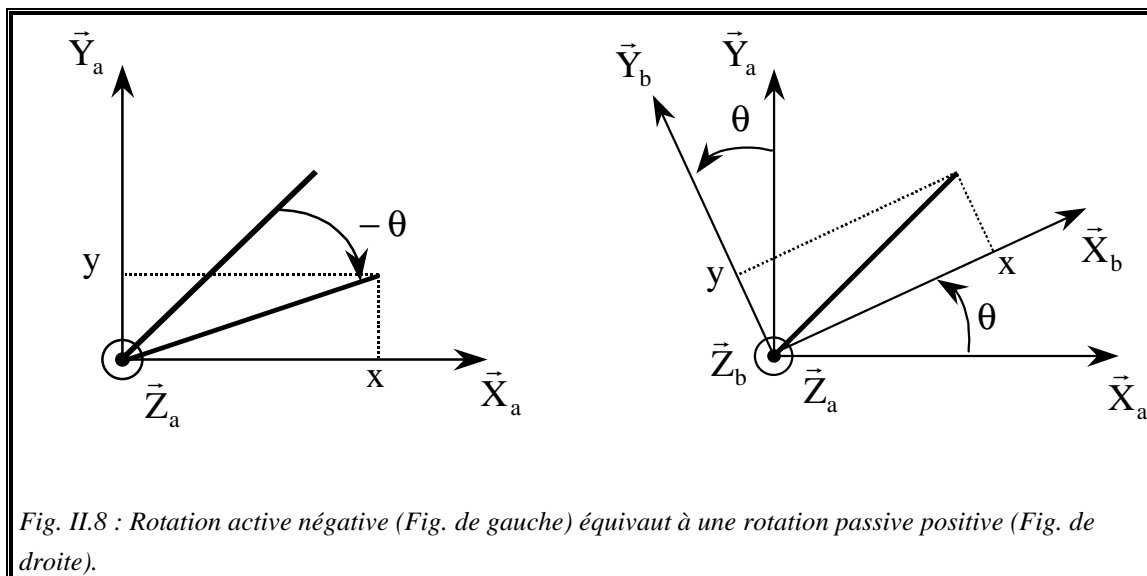
$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{II.14})$$

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

On constate que si la rotation est active positive ou passive positive la matrice de passage n'est pas identique, l'une (II.5) est la transposée de l'autre (II.14).

De même que précédemment, **il est à noter qu'une rotation passive positive est identique à une rotation active négative** (la matrice de passage est identique ainsi que les coordonnées de l'objet) (Fig. II.8).

Pour conclure ce paragraphe, nous pouvons dire qu'il est important, avant tout changement de référentiel, de bien définir les conventions utilisées. En effet, suivant les conventions choisies les matrices de passages changent, ainsi que les coordonnées de l'objet dans le nouveau référentiel. Nous verrons par la suite (§. III.4.2) qu'il en est de même pour les matrices rotations de Wigner, l'une sera la transposée du complexe conjugué de l'autre. Les exemples étudiés précédemment étaient simples, mais dans le cas des angles d'Euler cela se complique puisqu'il y a trois angles de rotation.



II.2. Rotation positive des vecteurs de base

On désigne le référentiel fixe comme étant le référentiel lié au système d'axes principaux (Σ^{PAS}) de vecteurs orthonormés ($\vec{X}_{\text{PAS}}, \vec{Y}_{\text{PAS}}, \vec{Z}_{\text{PAS}}$) dans lequel on connaît le système physique étudié. Le référentiel mobile étant le référentiel tournant (Σ^{OBS}) de vecteurs orthonormés ($\vec{x}_{\text{OBS}}, \vec{y}_{\text{OBS}}, \vec{z}_{\text{OBS}}$) où on cherche à connaître le système physique étudié. Ce choix sera utile lorsque l'on étudiera l'interaction quadrupolaire (chapitre I du tome I). Pour les vecteurs de base, il est inutile de préciser si c'est une rotation passive ou active. En effet pour une rotation active on peut se placer dans le référentiel lié à l'objet ce qui revient à une rotation active pour les vecteurs de bases.

II.2.1. Rotation positive des vecteurs de base sous forme de vecteurs-colonnes

On commence par utiliser des matrices-colonnes pour les vecteurs de base. D'après **Bouten** [7], on peut schématiser cette opération par une matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ associée aux angles d'Euler qui sont définis sur les figures II.9, II.10 et II.11 :

$$\begin{pmatrix} \vec{x}_{\text{OBS}} \\ \vec{y}_{\text{OBS}} \\ \vec{z}_{\text{OBS}} \end{pmatrix} = P(\gamma, \beta, \alpha) \begin{pmatrix} \vec{X}_{\text{PAS}} \\ \vec{Y}_{\text{PAS}} \\ \vec{Z}_{\text{PAS}} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.15})$$

D'abord, on débute par une rotation positive d'angle α autour de \vec{Z}_{PAS} , qui transforme ($\vec{X}_{\text{PAS}}, \vec{Y}_{\text{PAS}}, \vec{Z}_{\text{PAS}}$) en ($\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{\text{PAS}}$) (Fig. II.9). Soit sous forme matricielle^(cc) :

$$\begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{\text{PAS}} \end{pmatrix} = P_{\vec{Z}_{\text{PAS}}}(\alpha) \begin{pmatrix} \vec{X}_{\text{PAS}} \\ \vec{Y}_{\text{PAS}} \\ \vec{Z}_{\text{PAS}} \end{pmatrix}$$

^(cc) Nous utilisons cette notation matricielle (vecteurs sous forme de matrice) pour faciliter la compréhension de notre démonstration (**Graybeal p60-61** [8] et **Elbaz p110** [9]). Normalement, il n'est pas correct de multiplier des matrices de vecteurs par des matrices de nombre.

$$\begin{aligned}
 &= \begin{pmatrix} \vec{X} \cdot \vec{X}_{PAS} & \vec{X} \cdot \vec{Y}_{PAS} & \vec{X} \cdot \vec{Z}_{PAS} \\ \vec{Y} \cdot \vec{X}_{PAS} & \vec{Y} \cdot \vec{Y}_{PAS} & \vec{Y} \cdot \vec{Z}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{X}_{PAS} & \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{Y}_{PAS} & \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} \\ \vec{Y}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} \\ \vec{Y}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix}. \tag{II.16}
 \end{aligned}$$

On note que les colonnes de la matrice $P_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha)$ expriment respectivement les coordonnées de \vec{X}_{PAS} , \vec{Y}_{PAS} et \vec{Z}_{PAS} dans le référentiel de vecteurs de base $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$. La matrice $P_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha)$ est la matrice de passage de la base $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$ vers la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$, bien qu'on effectue une rotation qui transforme $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ en $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$. Cette anomalie est due au fait qu'on a écrit les vecteurs de base sous forme de matrices-colonnes.

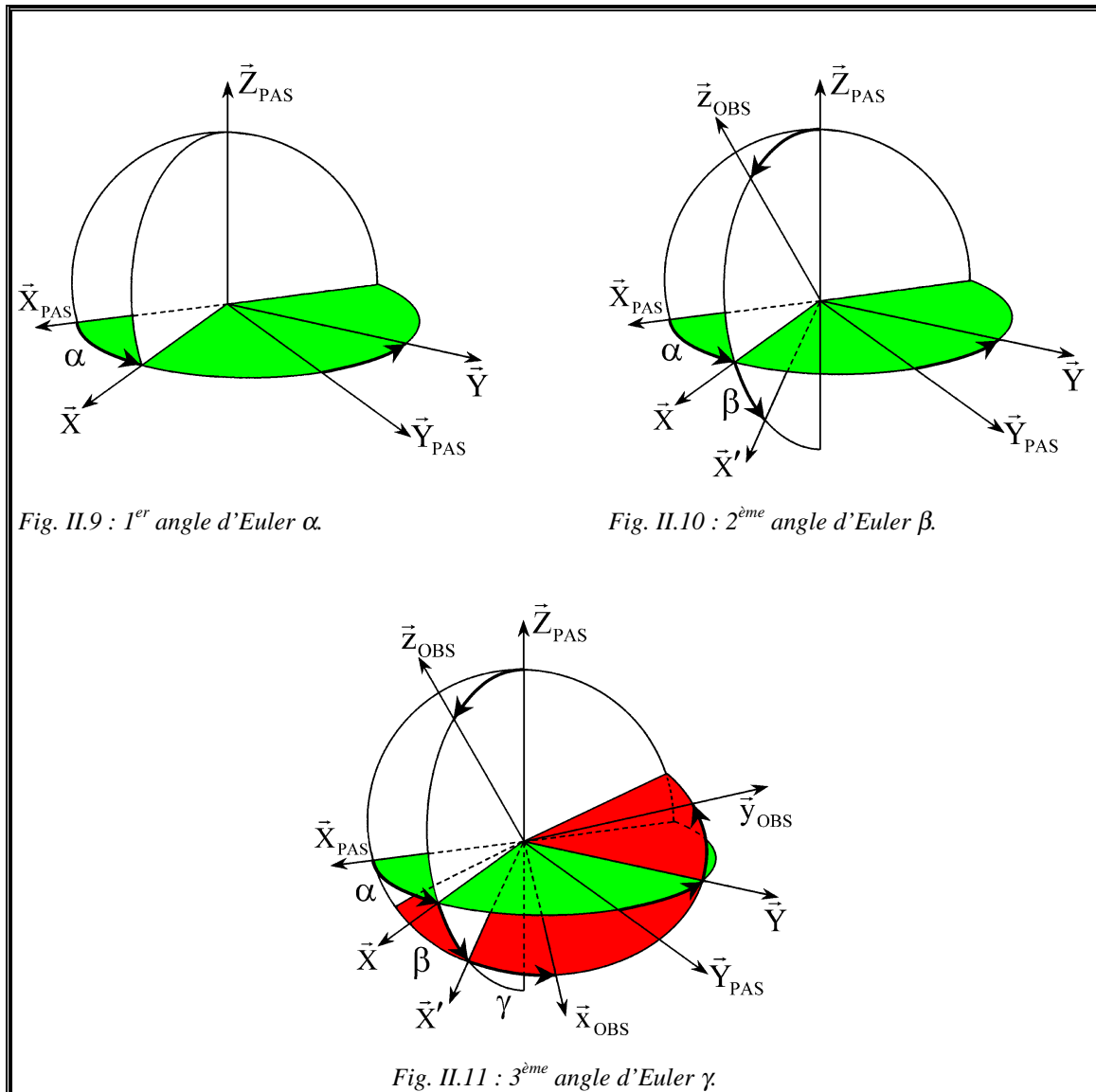
Puis on effectue une rotation positive d'angle β autour de \vec{Y} , qui transforme $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$ en $(\vec{X}', \vec{Y}, \vec{Z}_{OBS})$ (Fig. II.10), c'est-à-dire :

$$\begin{pmatrix} \vec{X}' \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{OBS} \end{pmatrix} = P_{\vec{Y}}(\beta) \begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix}. \tag{II.17}$$

Finalement on effectue une rotation positive d'angle γ autour de \vec{Z}_{OBS} , qui transforme $(\vec{X}', \vec{Y}, \vec{Z}_{OBS})$ en $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ (Fig. II.11), soit,

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \vec{x}_{OBS} \\ \vec{y}_{OBS} \\ \vec{z}_{OBS} \end{pmatrix} &= P_{\vec{Z}_{OBS}}(\gamma) \begin{pmatrix} \vec{X}' \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{OBS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}' \\ \vec{Y} \\ \vec{Z}_{OBS} \end{pmatrix} \\
 &= P_{\vec{Z}_{OBS}}(\gamma) P_{\vec{Y}}(\beta) P_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha) \begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} \\ \vec{Y}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix}. \tag{II.18}
 \end{aligned}$$

II.2. Rotation positive des vecteurs de base



Par conséquent, la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ est obtenue simplement par le produit de trois matrices^(dd) :

^(dd) Pour effectuer une rotation positive d'un angle θ autour d'un axe x qui transforme la matrice-colonne

$\begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y}_a \\ \bar{z}_a \end{pmatrix}$ en la matrice-colonne $\begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y}_b \\ \bar{z}_b \end{pmatrix}$, la matrice à utiliser est,

$$P_{\bar{x}}(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

$$P(\gamma, \beta, \alpha) = P_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma)P_{\vec{y}}(\beta)P_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha) \quad . \quad (II.19)$$

Soit sous forme de matrice,

$$P(\gamma, \beta, \alpha) =$$

$$\begin{matrix} & \vec{X}_{PAS} & \vec{Y}_{PAS} & \vec{Z}_{PAS} \\ \vec{x}_{OBS} & \left(\begin{array}{ccc} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{array} \right) & & \end{matrix} \quad . \quad (II.20)$$

Les colonnes de la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ donnent respectivement les coordonnées des vecteurs de base \vec{X}_{PAS} , \vec{Y}_{PAS} et \vec{Z}_{PAS} dans le référentiel de vecteurs de base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$. Par définition, la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ est la matrice de passage de la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ vers la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$, bien qu'on effectue des rotations successives qui transforment la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ en la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$. Comme nous l'avons déjà signalé, cette contradiction est due au fait que les vecteurs de base sont exprimés sous forme de matrices-colonnes.

Bien que le produit des trois matrices $P_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma)$, $P_{\vec{y}}(\beta)$ et $P_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha)$ place les angles d'Euler dans l'ordre (γ, β, α) (d'où la notation $P(\gamma, \beta, \alpha)^{(ee)}$), les rotations s'effectuent bien dans l'ordre α, β puis γ . On remarque que le premier angle d'Euler α se trouve à droite dans $P(\gamma, \beta, \alpha)$.

^(ee) D'après, **Goldstein (p146-147 [10])**, nous avons utilisé la convention appelée Y-convention car la rotation d'angle β s'effectue autour de l'axe Y. Mais il utilise la convention appelée X-convention car la rotation d'angle β s'effectue autour de l'axe X (**Landau et Lifshitz p201 [11]**, **Graybeal p58-59 [8]**, **Feynman qui inverse α et β chapitre 6 p18 [12]**). Le choix des conventions utilisées pour les angles d'Euler est souvent lié aux sujets traités (mécanique classique, mécanique quantique...).

II.2.2. Rotation positive des vecteurs de base sous forme de vecteurs-lignes

On utilise maintenant des vecteurs-lignes pour les vecteurs de base (c'est l'approche classique pour définir la matrice de passage de la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ vers la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ en mathématique). On peut schématiser cette opération par une matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$, que l'on va déterminer et dont les angles d'Euler sont toujours ceux définis sur les figures II.9, II.10 et II.11 :

$$(\vec{x}_{OBS} \ \vec{y}_{OBS} \ \vec{z}_{OBS}) = (\vec{X}_{PAS} \ \vec{Y}_{PAS} \ \vec{Z}_{PAS}) A(\alpha, \beta, \gamma) \quad . \quad (II.21)$$

D'abord, on commence par une rotation positive d'angle α autour de \vec{Z}_{PAS} , qui transforme $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ en $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$ (Fig. II.9), soit sous forme matricielle :

$$\begin{aligned} (\vec{X} \ \vec{Y} \ \vec{Z}_{PAS}) &= (\vec{X}_{PAS} \ \vec{Y}_{PAS} \ \vec{Z}_{PAS}) A_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha) \\ &= (\vec{X}_{PAS} \ \vec{Y}_{PAS} \ \vec{Z}_{PAS}) \begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} \cdot \vec{X} & \vec{X}_{PAS} \cdot \vec{Y} & \vec{X}_{PAS} \cdot \vec{Z}_{PAS} \\ \vec{Y}_{PAS} \cdot \vec{X} & \vec{Y}_{PAS} \cdot \vec{Y} & \vec{Y}_{PAS} \cdot \vec{Z}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{X} & \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{Y} & \vec{Z}_{PAS} \cdot \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} \\ &= (\vec{X}_{PAS} \ \vec{Y}_{PAS} \ \vec{Z}_{PAS}) \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= (\vec{X}_{PAS} \ \vec{Y}_{PAS} \ \vec{Z}_{PAS}) P_{\vec{Z}_{PAS}}(-\alpha) \quad . \quad (II.22) \end{aligned}$$

Les colonnes de la matrice $A_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha)$ donnent respectivement les coordonnées de \vec{X} , \vec{Y} et \vec{Z}_{PAS} dans le référentiel de vecteurs de base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$.

Puis on effectue une rotation positive d'angle β autour de \vec{Y} , qui transforme $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}_{PAS})$ en $(\vec{X}', \vec{Y}, \vec{z}_{OBS})$ (Fig. II.10), c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} (\vec{X}' \ \vec{Y} \ \vec{z}_{OBS}) &= (\vec{X} \ \vec{Y} \ \vec{Z}_{PAS}) A_{\vec{Y}}(\beta) \\ &= (\vec{X} \ \vec{Y} \ \vec{Z}_{PAS}) \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

$$= (\vec{X} \quad \vec{Y} \quad \vec{Z}_{PAS}) \mathbf{P}_{\vec{Y}}(-\beta) \quad . \quad (\text{II.23})$$

Finalement on effectue une rotation positive d'angle γ autour de \vec{z}_{OBS} , qui transforme $(\vec{X}', \vec{Y}, \vec{z}_{OBS})$ en $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ (Fig. II.11), soit,

$$\begin{aligned} (\vec{x}_{OBS} \quad \vec{y}_{OBS} \quad \vec{z}_{OBS}) &= (\vec{X}' \quad \vec{Y} \quad \vec{z}_{OBS}) \mathbf{A}_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma) \\ &= (\vec{X}' \quad \vec{Y} \quad \vec{z}_{OBS}) \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= (\vec{X}' \quad \vec{Y} \quad \vec{z}_{OBS}) \mathbf{P}_{\vec{z}_{OBS}}(-\gamma) \\ &= (\vec{X}_{PAS} \quad \vec{Y}_{PAS} \quad \vec{Z}_{PAS}) \mathbf{A}_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha) \mathbf{A}_{\vec{Y}}(\beta) \mathbf{A}_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma) \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Par conséquent, la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est obtenue simplement par le produit de trois matrices (**Bouten** [7], **Messiah** (p918 [13]))^(ff) :

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{A}_{\vec{Z}_{PAS}}(\alpha) \mathbf{A}_{\vec{Y}}(\beta) \mathbf{A}_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma) \quad . \quad (\text{II.25})$$

Soit sous forme de matrice,

$$A(\alpha, \beta, \gamma) =$$

$$\begin{array}{ccc} & \vec{x}_{OBS} & \vec{y}_{OBS} & \vec{z}_{OBS} \\ \begin{array}{l} \vec{X}_{PAS} \\ \vec{Y}_{PAS} \\ \vec{Z}_{PAS} \end{array} & \left(\begin{array}{ccc} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \gamma \sin \beta & \cos \beta \end{array} \right) & . \end{array} \quad (\text{II.26})$$

Les colonnes de la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ sont respectivement les coordonnées de

\vec{x}_{OBS} , \vec{y}_{OBS} et \vec{z}_{OBS} dans le référentiel de vecteurs de base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$. Ceci est

^(ff) Pour une rotation positive d'un angle θ autour d'un axe x qui transforme la matrice-ligne $(\vec{x}, \vec{y}_a, \vec{z}_a)$ en la matrice-ligne $(\vec{x}, \vec{y}_b, \vec{z}_b)$, la matrice de passage sera,

$$\mathbf{A}_{\vec{x}}(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad .$$

II.2. Rotation positive des vecteurs de base

en accord avec la relation (II.21). Par définition, la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de passage de la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ à la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$. L'anomalie signalée dans le paragraphe II.2.1 n'existe pas ici, grâce au fait que les vecteurs de base sont exprimés sous forme de matrices-lignes. On remarque cette fois que le produit des trois matrices $A_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha)$, $A_{\vec{y}}(\beta)$ et $A_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma)$ place les angles d'Euler dans le même ordre que les rotations (α, β, γ) (d'où la notation $A(\alpha, \beta, \gamma)$). Il est à noter que le premier angle d'Euler se trouve à gauche dans $A(\alpha, \beta, \gamma)$.

De plus, on a les relations suivantes^(gg) :

$$\begin{cases} A_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha) = \left(\mathbf{P}_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha)\right)^t = \left(\mathbf{P}_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha)\right)^{-1} = \mathbf{P}_{\vec{z}_{PAS}}(-\alpha) \\ A_{\vec{y}}(\beta) = \left(\mathbf{P}_{\vec{y}}(\beta)\right)^t = \left(\mathbf{P}_{\vec{y}}(\beta)\right)^{-1} = \mathbf{P}_{\vec{y}}(-\beta) \\ A_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma) = \left(\mathbf{P}_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma)\right)^t = \left(\mathbf{P}_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma)\right)^{-1} = \mathbf{P}_{\vec{z}_{OBS}}(-\gamma) \end{cases}, \quad (\text{II.27})$$

de plus par construction,

$$\begin{aligned} A(\alpha, \beta, \gamma) &= A_{\vec{z}_{PAS}}(\alpha)A_{\vec{y}}(\beta)A_{\vec{z}_{OBS}}(\gamma) \\ &= \mathbf{P}_{\vec{z}_{PAS}}(-\alpha)\mathbf{P}_{\vec{y}}(-\beta)\mathbf{P}_{\vec{z}_{OBS}}(-\gamma) \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

On remarque alors que,

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)\right)^t = \left(\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)\right)^{-1} = \mathbf{P}(-\alpha, -\beta, -\gamma) \quad . \quad (\text{II.29})$$

En inversant l'ordre des angles et le sens de rotation, on obtient $A(\alpha, \beta, \gamma)$ à partir de $\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)$. De même pour \mathbf{P} ,

$$\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha) = \left(A(\alpha, \beta, \gamma)\right)^t = \left(A(\alpha, \beta, \gamma)\right)^{-1} = \mathbf{P}(-\gamma, -\beta, -\alpha) \quad . \quad (\text{II.30})$$

Ces deux relations (II.29) et (II.30) ont l'inconvénient de ne pas faire apparaître les axes de rotation concernés, ce qui peut créer des confusions sur les axes de rotation.

^(gg) On notera que la matrice de passage \mathbf{P} d'une base orthonormale à une autre base orthonormale est une matrice orthogonale qui possède la propriété suivante, $\mathbf{P}^{-1} = \mathbf{P}^t$ (où \mathbf{P}^t est la matrice transposée et \mathbf{P}^{-1} la matrice inverse). De plus ici les matrices $\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)$ et $A(\alpha, \beta, \gamma)$ sont des matrices réelles.

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

Comme on l'a indiqué, il est inutile de préciser si la rotation est active ou passive pour les vecteurs de bases (car on peut toujours, lors d'une rotation active, lier ces vecteurs de base à l'objet). On montrera au paragraphe II.3 que la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ correspond à une matrice rotation passive (multiplication à droite par une matrice-colonne contenant les coordonnées de l'objet) et la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ correspond à une matrice rotation active (multiplication à droite par une matrice-colonne contenant les coordonnées de l'objet). On verra plus loin (§. II.3) l'importance de ce choix.

II.3. Changement de coordonnées d'un objet

Dans ce paragraphe nous allons déterminer le rôle des matrices $P(\gamma, \beta, \alpha)$ et $A(\alpha, \beta, \gamma)$. Pour cela nous allons observer les modifications des coordonnées d'un vecteur lorsque nous effectuons soit une rotation active du vecteur soit une rotation passive du référentiel fixe (Σ^{PAS}) vers le référentiel mobile (Σ^{OBS}).

II.3.1. Rotation passive positive

Nous choisissons, pour commencer, la rotation passive positive (i.e. que l'objet ne bouge pas), ainsi que la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ pour le changement des vecteurs de base (ces vecteurs de base sont représentés par des matrices-lignes et ceci afin d'obtenir des coordonnées sous forme d'une matrice-colonne (II.34), c'est l'approche classique en mathématiques)

$$(\bar{x}_{\text{OBS}} \quad \bar{y}_{\text{OBS}} \quad \bar{z}_{\text{OBS}}) = (\bar{x}_{\text{PAS}} \quad \bar{y}_{\text{PAS}} \quad \bar{z}_{\text{PAS}}) A(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (\text{II.31})$$

où $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de passage du référentiel fixe (Σ^{PAS}) au référentiel mobile (Σ^{OBS}), définie dans le paragraphe précédent (II.26).

Nous pouvons exprimer les coordonnées $(x_{\text{PAS}}, y_{\text{PAS}}, z_{\text{PAS}})$ d'un vecteur \vec{X} dans le référentiel (Σ^{PAS}) comme suit (Fig. II.12) :

$$\vec{X} = x_{\text{PAS}} \vec{X}_{\text{PAS}} + y_{\text{PAS}} \vec{Y}_{\text{PAS}} + z_{\text{PAS}} \vec{Z}_{\text{PAS}} \quad . \quad (\text{II.32})$$

Nous pouvons aussi exprimer les coordonnées $(x_{\text{OBS}}, y_{\text{OBS}}, z_{\text{OBS}})$ de ce même vecteur dans le référentiel (Σ^{OBS}) comme suit (Fig. II.13) :

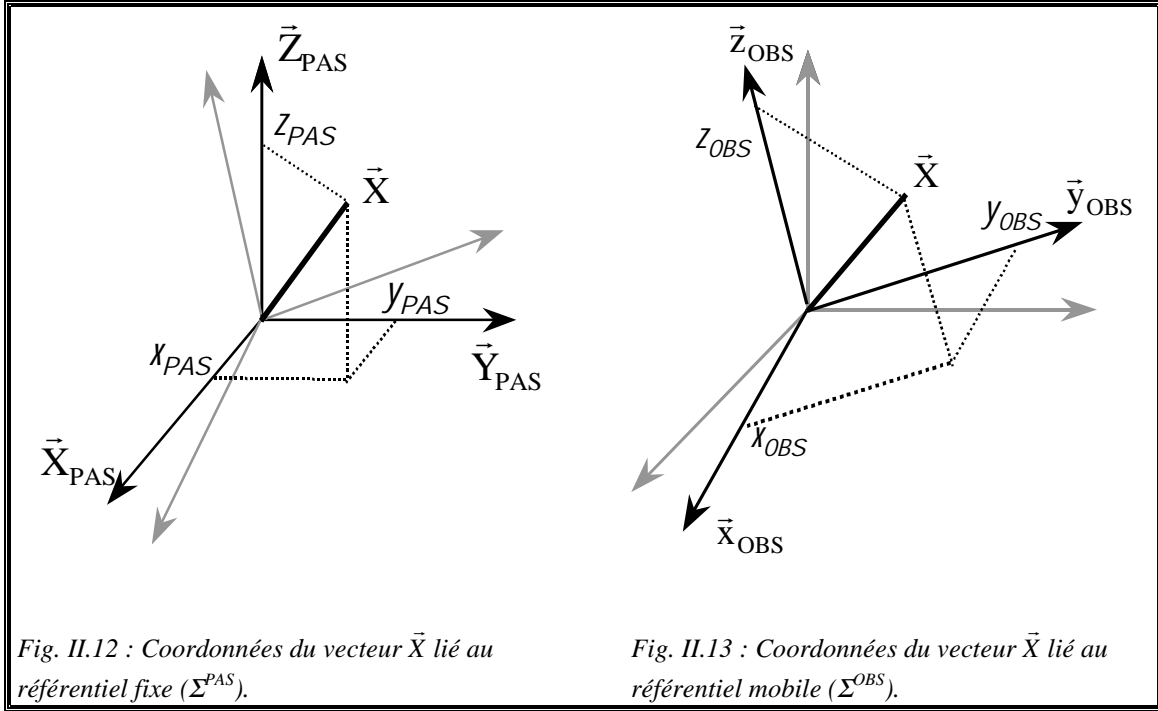
$$\vec{X} = x_{\text{OBS}} \vec{x}_{\text{OBS}} + y_{\text{OBS}} \vec{y}_{\text{OBS}} + z_{\text{OBS}} \vec{z}_{\text{OBS}} \quad . \quad (\text{II.33})$$

Sous forme matricielle, l'égalité de (II.32) = (II.33) s'écrit^(hh),

$$(\bar{x}_{\text{PAS}} \quad \bar{y}_{\text{PAS}} \quad \bar{z}_{\text{PAS}}) \begin{pmatrix} x_{\text{PAS}} \\ y_{\text{PAS}} \\ z_{\text{PAS}} \end{pmatrix} = (\bar{x}_{\text{OBS}} \quad \bar{y}_{\text{OBS}} \quad \bar{z}_{\text{OBS}}) \begin{pmatrix} x_{\text{OBS}} \\ y_{\text{OBS}} \\ z_{\text{OBS}} \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{II.34})$$

^(hh) Nous rappelons que cette notation matricielle est utilisée pour faciliter la compréhension de notre démonstration (Graybeal p60-61 [8] et Elbaz p110 [9]).

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations



En utilisant la relation (II.31), nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} & \vec{Y}_{PAS} & \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{PAS} \\ y_{PAS} \\ z_{PAS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{X}_{PAS} & \vec{Y}_{PAS} & \vec{Z}_{PAS} \end{pmatrix} A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} x_{OBS} \\ y_{OBS} \\ z_{OBS} \end{pmatrix}. \quad (II.35)$$

Soit⁽ⁱⁱ⁾,

$$\begin{pmatrix} x_{PAS} \\ y_{PAS} \\ z_{PAS} \end{pmatrix} = A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} x_{OBS} \\ y_{OBS} \\ z_{OBS} \end{pmatrix}, \quad (II.36)$$

$$\left(A(\alpha, \beta, \gamma) \right)^{-1} \begin{pmatrix} x_{PAS} \\ y_{PAS} \\ z_{PAS} \end{pmatrix} = \left(A(\alpha, \beta, \gamma) \right)^{-1} A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} x_{OBS} \\ y_{OBS} \\ z_{OBS} \end{pmatrix}. \quad (II.37)$$

D'où,

⁽ⁱⁱ⁾ La relation (II.36) complète la définition de la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ comme la matrice de passage du référentiel (Σ^{PAS}) possédant les vecteurs de base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ vers le référentiel (Σ^{OBS}) possédant les vecteurs de base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z})$. Cette matrice permet d'exprimer les coordonnées d'un vecteur dans (Σ^{PAS}) en fonction des coordonnées du même vecteur dans (Σ^{OBS}).

II.3. Changement de coordonnées d'un objet

$$(\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma))^{-1} \begin{pmatrix} x_{PAS} \\ y_{PAS} \\ z_{PAS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{OBS} \\ y_{OBS} \\ z_{OBS} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.38})$$

soit d'après (II.30),

$$\begin{pmatrix} x_{OBS} \\ y_{OBS} \\ z_{OBS} \end{pmatrix} = \mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha) \begin{pmatrix} x_{PAS} \\ y_{PAS} \\ z_{PAS} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.39})$$

Ou encore,

$$(\vec{\mathbf{X}})_{\Sigma_{OBS}} = \mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)(\vec{\mathbf{X}})_{\Sigma_{PAS}}. \quad (\text{II.40})$$

Plus généralement, pour une **rotation passive positive**, nous noterons (**Bouten** [7]),

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (\text{II.41})$$

Les coordonnées fixes sont x, y et z ; les coordonnées mobiles sont x', y' et z' .

Remarquons que bien qu'étant partis d'une matrice $\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma)$ (i.e. multiplication de matrices-lignes (II.31), nous retrouvons au bout du compte la matrice $\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)$ (i.e. multiplication de matrices-colonnes (II.39)). Nous pouvons donc considérer que la matrice $\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)$ est associée à une rotation passive positive d'un objet dont les coordonnées sont exprimées sous forme de matrice-colonne.

Il est à noter, toujours pour une rotation passive, que si nous avons utilisé la relation (II.15) contenant la matrice $\mathbf{P}(\gamma, \beta, \alpha)$ à la place de la relation (II.31) contenant la matrice $\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma)$, nous aurions obtenu la matrice $\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma)$ dans (II.39) et (II.41). Mais les coordonnées seraient exprimées par une matrice-ligne, or par convention nous utilisons une matrice-colonne pour les coordonnées.

II.3.2. Rotation active positive

Nous choisissons ensuite la rotation active positive (i.e. que nous tournons l'objet), ainsi que la matrice $\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma)$ pour le changement des vecteurs de base (dans

CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

ce cas ces vecteurs sont représentés par des matrices-lignes et ceci afin d'obtenir des coordonnées sous forme de matrice-colonne (II.46)),

$$(\bar{x}_{OBS} \quad \bar{y}_{OBS} \quad \bar{z}_{OBS}) = (\bar{x}_{PAS} \quad \bar{y}_{PAS} \quad \bar{z}_{PAS}) A(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (II.42)$$

où $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de passage du référentiel fixe (Σ^{PAS}) au référentiel mobile (Σ^{OBS}), définie par (II.26).

Nous pouvons exprimer les coordonnées (x_1, y_1, z_1) d'un vecteur \vec{X}^{PAS} dans le référentiel (Σ^{PAS}) comme suit (Fig. II.14) :

$$\vec{X}^{PAS} = x_1 \vec{X}_{PAS} + y_1 \vec{Y}_{PAS} + z_1 \vec{Z}_{PAS} \quad . \quad (II.43)$$

Nous pouvons aussi exprimer les coordonnées (x, y, z) de ce même vecteur dans le référentiel (Σ^{OBS}) lié à l'objet (Fig. II.15) comme suit :

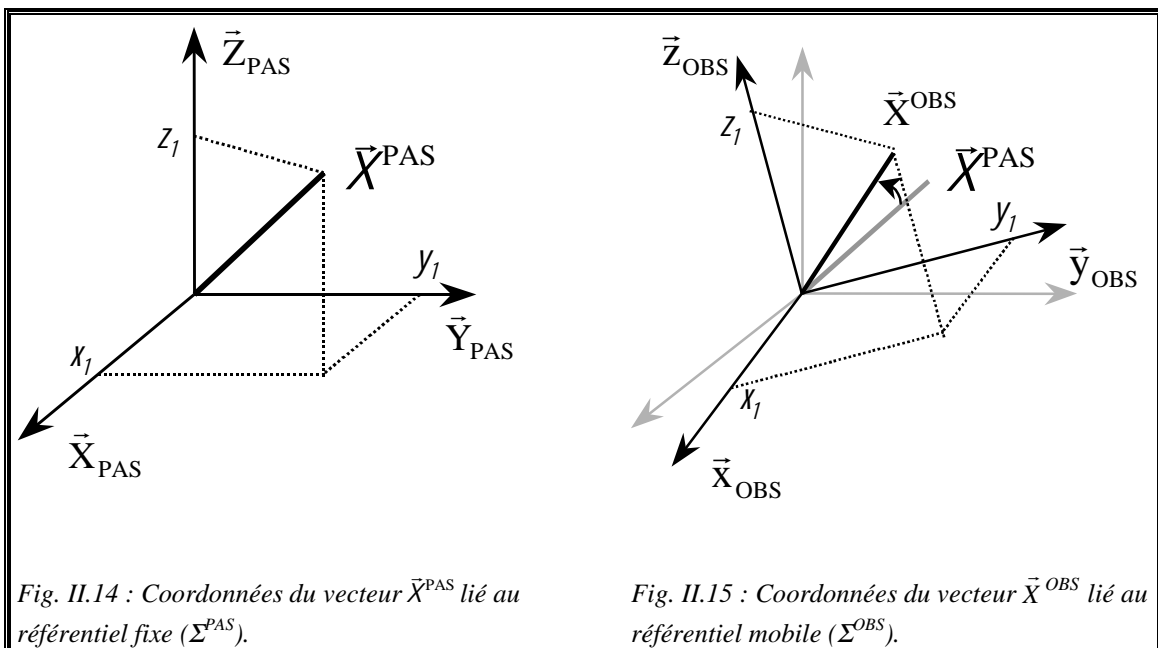
$$\vec{X}^{OBS} = x \vec{X}_{OBS} + y \vec{Y}_{OBS} + z \vec{Z}_{OBS} \quad . \quad (II.44)$$

Déterminons les coordonnées (x, y, z) de \vec{X}^{OBS} dans le référentiel (Σ^{PAS}),

$$\vec{X}^{OBS} = x \vec{X}_{PAS} + y \vec{Y}_{PAS} + z \vec{Z}_{PAS} \quad . \quad (II.45)$$

C'est le même vecteur \vec{X}^{OBS} , donc de l'égalité (II.44) = (II.45) nous obtenons :

$$(\bar{x}_{PAS} \quad \bar{y}_{PAS} \quad \bar{z}_{PAS}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (\bar{x}_{OBS} \quad \bar{y}_{OBS} \quad \bar{z}_{OBS}) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad . \quad (II.46)$$



II.3. Changement de coordonnées d'un objet

En utilisant la relation (II.42), nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} \bar{X}_{\text{PAS}} & \bar{Y}_{\text{PAS}} & \bar{Z}_{\text{PAS}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{X}_{\text{PAS}} & \bar{Y}_{\text{PAS}} & \bar{Z}_{\text{PAS}} \end{pmatrix} A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.47})$$

soit,

$$(\bar{X}^{\text{OBS}})_{\Sigma^{\text{PAS}}} = A(\alpha, \beta, \gamma) (\bar{X}^{\text{PAS}})_{\Sigma^{\text{PAS}}}. \quad (\text{II.48})$$

Plus généralement, pour une **rotation active positive**, nous noterons (**Bouten** [7]),

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.49})$$

Les coordonnées fixes sont x_1 , y_1 et z_1 , les coordonnées mobiles sont x , y et z . Remarquons qu'en partant d'une matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ (i.e. multiplication de matrices-lignes (II.42)), nous retrouvons de nouveau la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ (II.49). Nous pouvons donc considérer que la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est associée à une rotation active positive.

Il est à noter, toujours pour une rotation active, que si nous avons utilisé la relation (II.15) contenant la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ à la place de la relation (II.42) contenant la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$, nous aurions obtenu la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ à l'équation (II.49). Mais les coordonnées seraient exprimées par une matrice-ligne, or par convention nous utilisons une matrice-colonne pour les coordonnées.

Par souci de simplification, nous n'avons pas représenté les angles d'Euler (Fig. II.12-15), mais ils sont présents dans les matrices rotations $P(\gamma, \beta, \alpha)$ et $A(\alpha, \beta, \gamma)$.

En conclusion, nous pouvons dire que ces deux derniers paragraphes confirment bien le choix d'associer la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ (II.26) à **une rotation active positive** et d'associer la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ (II.20) à **une rotation passive positive**. En effet, pour des coordonnées exprimées par des matrices-colonne, la rotation passive positive fait intervenir la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ (II.41), alors que la rotation active positive fait intervenir la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ (II.49).

De plus des relations (II.29), (II.30) et de ce dernier paragraphe nous pouvons conclure que pour les **coordonnées**, **une rotation passive positive** $\alpha \mapsto \beta \mapsto \gamma$ **correspond à une rotation active négative** $-\gamma \mapsto -\beta \mapsto -\alpha$, **de même une rotation active positive** $\alpha \mapsto \beta \mapsto \gamma$ **correspond à une rotation passive négative** $-\gamma \mapsto -\beta \mapsto -\alpha$. C'est une généralisation des cas traités au paragraphe II.1.4.

Nous donnons, en annexe A.2, la définition mathématique de la matrice de passage, que nous comparons aux matrices $A(\alpha, \beta, \gamma)$ et $P(\gamma, \beta, \alpha)$.

II.4. Exemple d'une impulsion +X

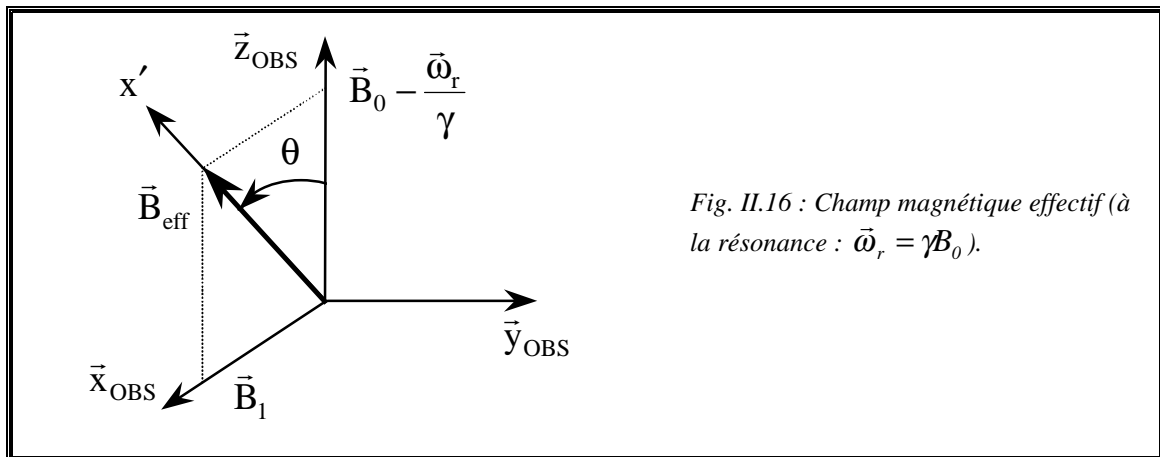
A partir des matrices rotations que nous venons d'étudier, nous allons traiter le cas d'un spin 1/2, hors résonance, soumis à une impulsion +X. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, nous allons nous placer dans le référentiel tournant, il existe donc un champ magnétique effectif lié au référentiel incliné (dans ce référentiel le champ effectif se trouve le long de l'axe x') (Fig. II.16).

Afin de déterminer l'aimantation nucléaire après une impulsion +X, nous devons nous placer dans ce référentiel incliné. D'après la figure II.16, le passage du référentiel tournant au référentiel incliné correspond à une **rotation passive négative** d'un angle $-(\pi/2 - \theta)$ autour de l'axe y_{OBS} , donc de (II.23) nous avons,

$$\begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{2} - \theta) & 0 & \sin(\frac{\pi}{2} - \theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\frac{\pi}{2} - \theta) & 0 & \cos(\frac{\pi}{2} - \theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{II.50})$$

Le spin étant hors résonance, l'impulsion +X impose une **rotation active négative** d'un angle $-\omega_e t_p$ de l'aimantation nucléaire autour du champ magnétique effectif se trouvant le long de l'axe x' (note de bas de page (ff)),

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \omega_e t_p & \sin \omega_e t_p \\ 0 & -\sin \omega_e t_p & \cos \omega_e t_p \end{pmatrix}. \quad (\text{II.51})$$



CHAPITRE II : Traitements classiques des rotations

Enfin le retour du référentiel incliné au référentiel tournant correspond à une **rotation passive positive** d'un angle $(\pi/2 - \theta)$ autour de l'axe y_{OBS} ,

$$\begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & -\cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix}, \quad (II.52)$$

qui est la matrice transposée de (II.50). Considérons qu'à $t_p = 0$, l'aimantation nucléaire \vec{M} se trouve le long de l'axe z_{OBS} , alors $\vec{M} = \vec{M}_0$. Les composantes de l'aimantation après une impulsion $+X$ sont données par,

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & -\cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \omega_e t_p & \sin \omega_e t_p \\ 0 & -\sin \omega_e t_p & \cos \omega_e t_p \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\cos \theta & 0 & \sin \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} S^2\theta + C^2\theta C\omega_e t_p & C\theta S\omega_e t_p & S\theta C\theta(1 - C\omega_e t_p) \\ -S\omega_e t_p C\theta & C\omega_e t_p & S\omega_e t_p S\theta \\ C\theta S\theta(1 - C\omega_e t_p) & -S\theta S\omega_e t_p & C^2\theta + S^2\theta C\omega_e t_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (II.53)$$

où $C = \cos$ et $S = \sin$. Nous obtenons alors,

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = M_0 \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \theta(1 - \cos \omega_e t_p) \\ \sin \theta \sin \omega_e t_p \\ \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega_e t_p \end{pmatrix}. \quad (II.54)$$

Nous retrouvons bien les mêmes équations que (I.204), (I.202) et (I.206). Il est à noter que ces résultats correspondent à ceux obtenus par **Ernst et collaborateurs (p119-124 [14])** où le champ \vec{B}_1 est placé le long de l'axe $-y$. Remarquons de plus que cette approche est plus simple que celle proposée en §. I.6.4.e, mais cette démonstration n'est valable que pour un vecteur alors que celle du §. I.6.4.e est valable pour tous les spins.

II.5. Exemple de transformation d'un tenseur cartésien d'ordre 2

II.5. Exemple de transformation d'un tenseur cartésien d'ordre 2

Pour étudier les effets d'une rotation passive sur les lois de transformations d'un tenseur cartésien d'ordre 2 et montrer le rôle des matrices rotations $A(\alpha, \beta, \gamma)$ et $P(\gamma, \beta, \alpha)$, on peut prendre le cas du déplacement chimique étudié par **Gerstein et Dybowski (p109 [1])**.

L'anisotropie moléculaire impose au noyau un effet d'écran. Le résultat de cet effet produit le terme suivant dans l'hamiltonien total,

$$H = \gamma \mathbf{I} \sigma \mathbf{B}^{(0)} \quad , \quad (\text{II.55})$$

où σ est un tenseur d'ordre 2 et $\mathbf{B}^{(0)}$ le champ magnétique statique. σ est le tenseur d'écran ou encore le tenseur du déplacement chimique.

On connaît le tenseur du déplacement chimique dans (Σ^{PAS}) et on veut le connaître dans (Σ^{OBS}) . On exprime l'hamiltonien (II.55) dans deux systèmes de coordonnées : (Σ^{PAS}) et (Σ^{OBS}) . Les grandeurs \mathbf{I}_{PAS} , σ_{PAS} et $\mathbf{B}_{\text{PAS}}^{(0)}$ sont exprimées dans le référentiel (Σ^{PAS}) , alors que les grandeurs \mathbf{I}_{OBS} , σ_{OBS} et $\mathbf{B}_{\text{OBS}}^{(0)}$ sont exprimées dans le référentiel (Σ^{OBS}) . Quel que soit le système de coordonnées utilisé, le système physique reste le même,

$$H_{\text{PAS}} = H_{\text{OBS}} \quad , \quad (\text{II.56})$$

c'est-à-dire,

$$\gamma \mathbf{I}_{\text{OBS}} \sigma_{\text{OBS}} \mathbf{B}_{\text{OBS}}^{(0)} = \gamma \mathbf{I}_{\text{PAS}} \sigma_{\text{PAS}} \mathbf{B}_{\text{PAS}}^{(0)} \quad . \quad (\text{II.57})$$

On notera que $\mathbf{B}^{(0)}$ et \mathbf{I} sont des vecteurs ($\mathbf{B}^{(0)}$ étant ici une matrice-colonne et \mathbf{I} une matrice-ligne) donc les relations de passage de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) se traduisent par :

$$\mathbf{B}_{\text{OBS}}^{(0)} = P(\gamma, \beta, \alpha) \mathbf{B}_{\text{PAS}}^{(0)} \quad \text{et} \quad \mathbf{I}_{\text{OBS}} = \mathbf{I}_{\text{PAS}} A(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{I}_{\text{PAS}} [P(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \quad , \quad (\text{II.58})$$

où $A(\alpha, \beta, \gamma)$ (II.26) et $P(\gamma, \beta, \alpha)$ (II.20) sont respectivement la matrice de passage de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) et sa matrice inverse. On obtient,

$$\mathbf{I}_{\text{PAS}} [P(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \sigma_{\text{OBS}} P(\gamma, \beta, \alpha) \mathbf{B}_{\text{PAS}}^{(0)} = \mathbf{I}_{\text{PAS}} \sigma_{\text{PAS}} \mathbf{B}_{\text{PAS}}^{(0)} \quad , \quad (\text{II.59})$$

$$[P(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \sigma_{\text{OBS}} P(\gamma, \beta, \alpha) = \sigma_{\text{PAS}} \quad , \quad (\text{II.60})$$

ou encore⁽ⁱⁱ⁾,

$$\sigma_{\text{OBS}} = P(\gamma, \beta, \alpha) \sigma_{\text{PAS}} [P(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} . \quad (\text{II.61})$$

On trouve le même type de loi de transformation donnée par l'équation (III.60) (i.e. que σ_{PAS} et $H(\vec{r})$ sont encadrés par une matrice rotation passive et sa matrice inverse ou par un opérateur rotation passive et par son inverse). On notera qu'à chaque changement de référentiel il faut multiplier σ_{PAS} par deux matrices. Cette procédure peut être assez longue lors de plusieurs changements de référentiels. On verra que l'utilisation de la matrice rotation de Wigner peut la simplifier (chapitre III). On rappelle de plus que les angles α , β et γ sont les angles d'Euler qui repèrent (Σ^{OBS}) par rapport à (Σ^{PAS}) .

⁽ⁱⁱ⁾ En terme mathématique, si σ_{PAS} et σ_{OBS} sont des matrices décrivant respectivement le tenseur du déplacement chimique dans (Σ^{PAS}) et (Σ^{OBS}) et si la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de passage de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}) , alors on a le schéma suivant :

$$(\Sigma^{\text{PAS}}) \xrightarrow{A(\alpha, \beta, \gamma)} (\Sigma^{\text{OBS}})$$

$$\vec{X}_{\text{PAS}} = A(\alpha, \beta, \gamma) \vec{X}_{\text{OBS}} \quad (\text{voir la relation (II.36)})$$

$$\sigma_{\text{PAS}} = A(\alpha, \beta, \gamma) \sigma_{\text{OBS}} [A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} .$$

D'après l'équation A2.5 la relation (II.61) doit s'écrire (**Bonhomme et Livage** [15], ainsi que **Grant p1303-1304** [16]),

$$\sigma_{\text{OBS}} = [A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} \sigma_{\text{PAS}} A(\alpha, \beta, \gamma) .$$

II.6. Analogie entre matrice de passage et matrice des vecteurs propres

II.6. Analogie entre matrice de passage et matrice des vecteurs propres

II.6.1. Diagonalisation d'une matrice

Soit M une matrice carrée (3×3), on veut déterminer ses valeurs propres et ses vecteurs propres et déduire la matrice des valeurs propres N et la matrice des vecteurs propres U (§. I.1.4). Pour diagonaliser une matrice il suffit de résoudre l'équation suivante :

$$\det(M - \lambda I) = 0 \quad , \quad (\text{II.62})$$

où I est ici la matrice identité. On obtient alors dans un cas simple les trois valeurs propres λ_1 , λ_2 et $\lambda_3^{(kk)}$, qui constituent la matrice des valeurs propres N . Puis on injecte, une par une, les valeurs λ_k dans le système déduit de M :

$$\begin{cases} (M_{11} - \lambda_k)x + M_{12}y + M_{13}z = 0 \\ M_{21}x + (M_{22} - \lambda_k)y + M_{23}z = 0 \\ M_{31}x + M_{32}y + (M_{33} - \lambda_k)z = 0 \end{cases} \quad . \quad (\text{II.63})$$

On obtient alors trois solutions (V_{11}, V_{12}, V_{13}) , (V_{21}, V_{22}, V_{23}) et (V_{31}, V_{32}, V_{33}) qui constituent les vecteurs propres. Du système précédent, on déduit le nouveau système :

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{11} \\ V_{12} \\ V_{13} \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} V_{11} \\ V_{12} \\ V_{13} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{21} \\ V_{22} \\ V_{23} \end{pmatrix} = \lambda_2 \begin{pmatrix} V_{21} \\ V_{22} \\ V_{23} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{31} \\ V_{32} \\ V_{33} \end{pmatrix} = \lambda_3 \begin{pmatrix} V_{31} \\ V_{32} \\ V_{33} \end{pmatrix} \end{cases} \quad . \quad (\text{II.64})$$

Si on regroupe ces trois équations en une seule, on obtient,

^(kk) Notons que dans certains cas il n'y a qu'une ou deux valeurs propres.

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{11} & V_{21} & V_{31} \\ V_{12} & V_{22} & V_{32} \\ V_{13} & V_{23} & V_{33} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{21} & V_{31} \\ V_{12} & V_{22} & V_{32} \\ V_{13} & V_{23} & V_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} . \quad (\text{II.65})$$

On obtient une relation entre M et N :

$MU = UN \quad ,$	(II.66)
-------------------	---------

soit,

$$M = UNU^{-1} . \quad (\text{II.67})$$

On remarque que la matrice des valeurs propres N est diagonale.

II.6.2. Diagonalisation et changement de référentiel : cas de la matrice densité

Si l'on compare les équations (II.67) et (II.61), on peut dire que mathématiquement la relation reliant une matrice M à sa matrice des valeurs propres N est analogue à un changement de référentiel. On peut par exemple considérer que M est liée au référentiel (Σ^{OBS}) et que N est liée au référentiel (Σ^{PAS}). Si l'on passe de (Σ^{PAS}) à (Σ^{OBS}), alors dans ce cas la matrice des vecteurs propres U est l'équivalent de la matrice de passage P(γ , β , α) de (Σ^{OBS}) à (Σ^{PAS}). On écrira :

$$M_{\text{OBS}} = UM_{\text{PAS}}U^{-1} . \quad (\text{II.68})$$

Une différence entre la diagonalisation d'une matrice et le changement de référentiel vient du fait que pour la diagonalisation d'une matrice, on connaît la matrice M_{OBS} et on cherche sa matrice des valeurs propres M_{PAS} , alors que pour le changement de référentiel on connaît la matrice associée à (Σ^{PAS}) et on cherche celle associée à (Σ^{OBS}).

En RMN on utilise souvent la diagonalisation d'une matrice et le changement de référentiel afin d'évaluer la matrice densité (§.I.6.4).

II.6. Analogie entre matrice de passage et matrice des vecteurs propres

On a vu dans le paragraphe I.6.2 que l'opérateur densité vérifie l'équation suivante,

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = \exp(-iH_{\text{OBS}}t)\rho_{\text{OBS}}(0)\exp(iH_{\text{OBS}}t) \quad , \quad (\text{II.69})$$

or on connaît le système dans le référentiel (Σ^{PAS}) , il est donc nécessaire de modifier cette équation afin de pouvoir l'évaluer. Soit M_{OBS} la matrice associée à H_{OBS} . D'après ce que l'on vient de voir, M_{OBS} et M_{PAS} sont reliées par la relation (II.68). En annexe (A.3), on démontre que l'on a la relation suivante,

$$\exp(-iM_{\text{OBS}}t) = \exp(-iUM_{\text{PAS}}U^{-1}t) = U\exp(-iM_{\text{PAS}}t)U^{-1} \quad . \quad (\text{II.70})$$

Donc si l'on l'introduit dans l'opérateur densité (II.69),

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = U\exp(-iM_{\text{PAS}}t)U^{-1}\rho_{\text{OBS}}(0)U\exp(iM_{\text{PAS}}t)U^{-1} \quad . \quad (\text{II.71})$$

En fait, la mise en œuvre de l'équation (II.69) pour retrouver l'équation (II.71) implique deux changements de référentiel : $(\Sigma^{\text{OBS}}) \Rightarrow (\Sigma^{\text{PAS}})$,

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = U\exp(-iM_{\text{PAS}}t)\underbrace{U^{-1}\rho_{\text{OBS}}(0)U}_{\Sigma^{\text{OBS}} \Rightarrow \Sigma^{\text{PAS}}}\exp(iM_{\text{PAS}}t)U^{-1} \quad , \quad (\text{II.72})$$

puis $(\Sigma^{\text{PAS}}) \Rightarrow (\Sigma^{\text{OBS}})$,

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = \underbrace{U\exp(-iM_{\text{PAS}}t)U^{-1}\rho_{\text{OBS}}(0)U}_{\Sigma^{\text{PAS}} \Rightarrow \Sigma^{\text{OBS}}}\exp(iM_{\text{PAS}}t)U^{-1} \quad . \quad (\text{II.73})$$

Notons que l'équation (II.71) sera utilisée dans les trois chapitres du tome I.

II.6.3. Matrice densité dans le cas d'une impulsion +X

Nous allons appliquer cette démonstration dans le cas simple d'un spin 1/2 excité par une impulsion +X dans le référentiel tournant et utiliser les conventions définies dans le paragraphe I.5.2. A la résonance nous avons,

$$M_{\text{OBS}} = -\omega_{\text{rf}}I_x = -\omega_{\text{rf}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{II.74})$$

Le calcul de,

$$\det(M_{\text{OBS}} - \lambda 1) = 0 \quad , \quad (\text{II.75})$$

donne deux racines,

$$\lambda = \pm \frac{\omega_{rf}}{2} \quad , \quad (\text{II.76})$$

donc,

$$\mathbf{M}_{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} \frac{\omega_{rf}}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\omega_{rf}}{2} \end{pmatrix} . \quad (\text{II.77})$$

En injectant chacune des racines dans (II.75), le système d'équations,

$$\begin{cases} (0 - \lambda)x - \frac{\omega_{rf}}{2}y = 0 \\ -\frac{\omega_{rf}}{2}x + (0 - \lambda)y = 0 \end{cases} , \quad (\text{II.78})$$

donne deux solutions,

$$x = -y \quad \text{et} \quad x = y \quad . \quad (\text{II.79})$$

Nous prenons alors deux couples de valeurs vérifiant ces deux solutions,

$$\begin{pmatrix} V_{11} \\ V_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} V_{21} \\ V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{II.80})$$

Après normalisation nous obtenons,

$$\begin{pmatrix} V_{11} \\ V_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} V_{21} \\ V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} . \quad (\text{II.81})$$

De (II.66), nous obtenons,

$$\begin{pmatrix} 0 & -\frac{\omega_{rf}}{2} \\ -\frac{\omega_{rf}}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\omega_{rf}}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\omega_{rf}}{2} \end{pmatrix} , \quad (\text{II.82})$$

et^(II) de (II.68),

^(II) La relation qui permet d'obtenir la matrice inverse d'une matrice (2X2) est la suivante,

$$\begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{ad - bc} \begin{pmatrix} d & -c \\ -b & a \end{pmatrix} .$$

II.6. Analogie entre matrice de passage et matrice des vecteurs propres

$$\begin{pmatrix} 0 & -\frac{\omega_{rf}}{2} \\ -\frac{\omega_{rf}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\omega_{rf}}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\omega_{rf}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.83})$$

Déterminons la matrice densité donnée par (II.71) à partir de (II.83). Du paragraphe I.6.1 nous savons que la matrice densité, dans l'approximation des hautes températures, est de la forme,

$$\rho_{\text{OBS}} = \begin{pmatrix} a & b - ic \\ b + ic & -a \end{pmatrix}, \quad (\text{II.84})$$

où a , b et c sont des nombres réels. Pour obtenir ces différentes valeurs nous allons déterminer la trace de la matrice densité associée à I_x , I_y et I_z ,

$$\langle I_x \rangle = \text{tr}\{\rho_{\text{OBS}} I_x\} = \text{tr} \left\{ \begin{pmatrix} a & b - ic \\ b + ic & -a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \right\} = b, \quad (\text{II.85})$$

$$\langle I_y \rangle = \text{tr}\{\rho_{\text{OBS}} I_y\} = \text{tr} \left\{ \begin{pmatrix} a & b - ic \\ b + ic & -a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \right\} = c, \quad (\text{II.86})$$

$$\langle I_z \rangle = \text{tr}\{\rho_{\text{OBS}} I_z\} = \text{tr} \left\{ \begin{pmatrix} a & b - ic \\ b + ic & -a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\} = a, \quad (\text{II.87})$$

donc,

$$\rho_{\text{OBS}} = \begin{pmatrix} \langle I_z \rangle & \langle I_x \rangle - i\langle I_y \rangle \\ \langle I_x \rangle + i\langle I_y \rangle & -\langle I_z \rangle \end{pmatrix}. \quad (\text{II.88})$$

Calculons la matrice densité donnée par l'équation (II.71) à partir de (II.83) et (II.88), dans le cas où $\rho_{\text{OBS}}(0) = I_z$,

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\omega_{rf}}{2}t) & 0 \\ 0 & \exp(i\frac{\omega_{rf}}{2}t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(i\frac{\omega_{rf}}{2}t) & 0 \\ 0 & \exp(-i\frac{\omega_{rf}}{2}t) \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} . \tag{II.89}
 \end{aligned}$$

Soit,

$$\rho_{\text{OBS}}(t) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_{rf}t}{2} & i \sin \frac{\omega_{rf}t}{2} \\ i \sin \frac{\omega_{rf}t}{2} & \cos \frac{\omega_{rf}t}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_{rf}t}{2} & -i \sin \frac{\omega_{rf}t}{2} \\ -i \sin \frac{\omega_{rf}t}{2} & \cos \frac{\omega_{rf}t}{2} \end{pmatrix} . \tag{II.90}$$

Si nous utilisons certaines propriétés mathématiques^(mm), nous obtenons alors,

$$\begin{pmatrix} \langle I_z \rangle & \langle I_x \rangle - i \langle I_y \rangle \\ \langle I_x \rangle + i \langle I_y \rangle & -\langle I_z \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \cos \omega_{rf}t & -\frac{i}{2} \sin \omega_{rf}t \\ \frac{i}{2} \sin \omega_{rf}t & -\frac{1}{2} \cos \omega_{rf}t \end{pmatrix} . \tag{II.91}$$

Nous retrouvons bien les relations (I.212) obtenues au premier chapitre.

^(mm) On rappelle pour mémoire que,

$$\begin{aligned}
 \cos a &= \frac{\exp(ia) + \exp(-ia)}{2} ; & \sin a \cos b + \cos a \sin b &= \sin(a+b) , \\
 \sin a &= \frac{\exp(ia) - \exp(-ia)}{2i} ; & \cos 2a &= \cos^2 a - \sin^2 a .
 \end{aligned}$$

Références du chapitre II :

- (1) GERSTEIN B. C. and DYBOWSKI C. R., *Transient Techniques in NMR of Solids "An Introduction to Theory and Practice"*, Academic Press, Orlando (1985).
- (2) GÜNTHER H., *La spectroscopie de RMN : Principes de Base, Concepts et Applications de la Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et du Carbon 13 en Chimie*, Masson, Paris (1994).
- (3) SCHMIDT-ROHR K. and SPIESS H. W., *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1994).
- (4) HAEBERLEN U., *High Resolution NMR in Solids "Selective Averaging"*, in *Adv. Magn. Reson.*, Suppl. 1, Academic Press, New York (1976).
- (5) GOLDMAN M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- (6) MUNOWITZ M. and PINES A., *Principles and Applications of Multiple-Quantum NMR*, in *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. 66, J. Wiley and Sons, New York (1987).
- (7) BOUTEN M., *"On the Rotation Operators in Quantum Mechanics"*, *Physica*, **42**, 572-580 (1969).
- (8) GRAYBEAL J. D., *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1988).
- (9) ELBAZ E., *Quantique*, Ellipses, Paris (1995).
- (10) GOLDSTEIN H., *Classical Mechanics*, 2nd edn., Addison-Wesley, Reading (1980).
- (11) LANDAU L. D. and LIFSHITZ E. M., *Quantum Mechanics "Non-Relativistic Theory"*, in *Course of Theoretical physics*, Vol. 3, Pergamon, London (1959).
- (12) FEYNMAN R. P., *Mécanique Quantique Tome III*, Addison-Wesley, London (1970).
- (13) MESSIAH A., *Mécanique Quantique I et II*, Dunod, Paris (1964).
- (14) ERNST R. R., BODENHAUSEN G. and WOKAUN A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1992).

- (15) BONHOMME C. and LIVAGE J., "*Pictorial Representation of Anisotropy and Macroscopic Reorientations of Samples in Solid-State NMR: First-Order Interactions*", J. Phys. Chem. A, **102**, 375-385 (1998).
- (16) GRANT D. M., *Chemical Shift Tensors*, in Vol. 2, D. M. Grant and R. K. Harris, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, J. Wiley and Sons, Chichester (1996) 1298-1321.

CHAPITRE III :

Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

La théorie liée à l'interaction quadrupolaire peut être traitée en utilisant des tenseurs sphériques irréductibles pour les hamiltoniens.

Nous sommes habitués à utiliser certaines grandeurs physiques comme la masse ou l'énergie qui ne sont pas reliées à l'orientation de nos systèmes de coordonnées ou qui n'ont pas de direction privilégiée. Ces grandeurs sont des scalaires ou des tenseurs d'ordre 0 (ils ne possèdent qu'une composante).

D'autres grandeurs, comme la position d'un objet dans l'espace, sont associées à leur direction aussi bien qu'à leur ampleur. Ces grandeurs sont des vecteurs ou des tenseurs d'ordre 1. Nous avons vu leurs propriétés de transformations par rotations au chapitre II.

Considérons à présent le moment d'inertie M en mécanique classique. Pour un système de particules, les éléments de M sont donnés par :

$$M_{kj} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha k} r_{\alpha j} \quad \text{avec } k, j = 1, 2, 3 \quad , \quad (\text{III.1})$$

où $r_{\alpha k}$ est le vecteur position de la particule α et m_{α} sa masse. Le moment d'inertie est alors un tenseur formé de 6 composantes indépendantes ($M_{kj} = M_{jk}$) et représente un tenseur symétrique d'ordre 2. Nous verrons dans le paragraphe III.1 les lois de transformations par rotation d'un tenseur associé à une fonction ou à un opérateur.

Nous utilisons des tenseurs sphériques irréductibles afin de faciliter les calculs liés au changement de référentiel. En effet ces tenseurs nous permettent d'introduire la matrice rotation de Wigner. Après avoir traité de façon classique les rotations (**chapitre II**) nous allons nous intéresser aux traitements quantiques de la rotation des tenseurs et ainsi obtenir cette matrice rotation de Wigner.

En mécanique classique, on associe aux mouvements de rotation le moment cinétique. De même en mécanique quantique, on introduit un moment cinétique ou angulaire. Avant de discuter des opérateurs rotations, nous allons rappeler la définition des moments angulaires en mécanique quantique, ainsi que quelques-unes de leurs propriétés (relations de commutations, fonctions propres...) (§. III.1.1). En mécanique

quantique nous verrons que les rotations des fonctions d'espace ou des fonctions de spin s'effectuent à l'aide d'opérateurs rotations (opérateur lié à l'opérateur exponentiel vu au **chapitre I**). Comme pour les rotations classiques, il est nécessaire pour les traitements quantiques des rotations de préciser les conventions utilisées (§. **II.1**). Nous déterminerons, pour un angle φ ou α , l'opérateur rotation active positive (§. **III.1.2**) ainsi que l'opérateur rotation passive positive (§. **III.1.3**). Nous observerons leurs actions sur une fonction d'espace et sur un opérateur d'espace. Nous généraliserons ces opérateurs rotations dans le cas d'une rotation aux angles d'Euler. Nous verrons alors qu'il y a deux façons de considérer l'opérateur rotation passive positive : selon Wolf et selon Fano (§. **III.1.3.c**).

Jusqu'ici les rotations aux angles d'Euler s'effectuaient autour des axes du référentiel mobile, mais les relations de commutations des opérateurs moment angulaire dans ce référentiel ne sont pas identiques à celles obtenues dans le référentiel fixe (§. **III.2.1**). Ainsi, à partir des opérateurs rotations par rapport au référentiel mobile, nous déterminerons les opérateurs rotations par rapport au référentiel fixe (§. **III.2.2 et III.2.3**).

Nous ferons ensuite le lien entre les opérateurs rotations passives et les opérateurs rotations actives (nous partirons d'une rotation passive positive (§. **III.3.1**) puis d'une rotation active positive (§. **III.3.2**)). Nous récapitulerons, dans les figures **III.9 et III.10**, les différentes façons de décrire une rotation aux angles d'Euler en mécanique quantique. Afin de justifier ces différentes relations nous traiterons deux exemples de rotation d'une fonction (§. **III.3.3 et III.3.4**).

Après avoir défini les tenseurs irréductibles (§. **III.4**), nous traiterons des exemples de rotations de tenseurs d'espace et nous montrerons les différentes possibilités d'étudier ces rotations de tenseurs sphériques irréductibles (§. **III.4.1**). Nous en déduisons, suivant les conventions prises, les matrices rotations de Wigner pour la rotation active positive et pour la rotation passive positive (§. **III.4.2.a et III.4.2.b**). Nous donnerons alors les définitions et les propriétés de ces différentes matrices (§. **III.4.2.c**). Nous insisterons ensuite, par des exemples de la littérature, sur l'importance de choisir et de déclarer les conventions (§. **III.4.2.d**).

Les impulsions radiofréquence en RMN agissant sur les spins, nous étudierons pour commencer des exemples de rotation de tenseur d'opérateurs de spin (§. **III.4.3.a-c**). Puis nous généraliserons les lois de transformations par rotation des tenseurs d'opérateurs de spin (§. **III.4.3.d**). Enfin pour finir nous traiterons, comme dans les chapitres I et II, le cas d'une impulsion +X (§. **III.4.3.e**). Notons qu'en général, les rotations des tenseurs d'espace sont actives ou passives mais que les rotations des tenseurs d'opérateurs de spin sont actives.

III.1. Opérateur rotation

L'outil mathématique utilisé en mécanique quantique pour rendre compte d'une rotation est l'opérateur rotation. On va déterminer dans ce paragraphe les opérateurs rotations et montrer les différentes façons de considérer les rotations en mécanique quantique.

Avant de s'intéresser à l'opérateur rotation, on va étudier le moment angulaire⁽ⁿⁿ⁾ en mécanique quantique.

III.1.1. Moment angulaire

D'après **Weissbluth (p1-4 [1])**, on définit le moment angulaire d'une particule de quantité de mouvement^(oo) $\vec{p} = m \vec{v}$ placée à une distance \vec{r} de l'origine d'un système d'axes cartésiens (x, y, z) par le produit vectoriel :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad , \quad (\text{III.2})$$

dont les composantes sont :

$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases} \quad . \quad (\text{III.3})$$

En mécanique quantique, on associe au quantité de mouvement \vec{p} un opérateur égal à $-i\hbar\nabla$ ^(pp). D'après **Goldman (p47-48 [3])** les opérateurs x, y et z ne commutent pas avec les opérateurs p_x , p_y et p_z . En effet, si on les applique sur une fonction arbitraire continue et différentiable $f(x, y, z)$, on obtient,

$$xp_x f = -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} \quad , \quad (\text{III.4})$$

⁽ⁿⁿ⁾ On dit aussi moment cinétique.

^(oo) Nous utilisons quantité de mouvement au lieu d'impulsion pour différencier p de l'impulsion radiofréquence en RMN.

^(pp) 4^{ème} postulat de la mécanique quantique qui permet de déterminer, à partir d'une expression classique d'une quantité A, l'expression de l'opérateur associé \hat{A} et cela par des règles de quantification (**Ngô p117 [2]**).

et,

$$p_x x f = -i\hbar \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right) , \quad (\text{III.5})$$

soit,

$$(x p_x - p_x x) f = i\hbar f . \quad (\text{III.6})$$

Donc,

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar . \quad (\text{III.7})$$

En procédant de la même façon que pour obtenir l'équation (III.7), on obtient alors les relations connues sous le nom de « relations de commutations canoniques » (**Cohen-Tannoudji et collaborateurs p150-151** ^[4], **Elbaz p190** ^[5]),

$$\begin{cases} [k, j] = 0 \\ [p_k, p_j] = 0 \\ [k, p_j] = i\hbar \delta_{kj} \end{cases} \text{ avec } k, j = x, y, z . \quad (\text{III.8})$$

On définit aussi pour \vec{L} un opérateur moment angulaire \vec{L} :

$$\vec{L} = \hbar \vec{L} , \quad (\text{III.9})$$

dont les composantes sont^(qq),

$$\begin{cases} L_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases} . \quad (\text{III.10})$$

Trois opérateurs jouent un rôle important en mécanique quantique,

$$\begin{cases} L_+ = L_x + iL_y \\ L_- = L_x - iL_y \\ L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \end{cases} . \quad (\text{III.11})$$

^(qq) Cette notation est compatible avec les hamiltoniens définis en unités de vitesse angulaire.

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

On nomme L_+ , opérateur de montée, et L_- , opérateur de descente. Il est utile de considérer les composantes sphériques de ces opérateurs^(tr),

$$\begin{cases} L_x = i \left(\sin \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \hat{\theta}} + \cot g \hat{\theta} \cos \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \hat{\varphi}} \right) \\ L_y = i \left(-\cos \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \hat{\theta}} + \cot g \hat{\theta} \sin \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \hat{\varphi}} \right) , \\ L_z = -i \frac{\partial}{\partial \hat{\varphi}} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

où $\hat{\theta}$ et $\hat{\varphi}$ sont respectivement l'angle polaire et l'angle azimutal de \vec{L} . Entre les coordonnées cartésiennes et sphériques on a les relations suivantes,

$$\begin{cases} x = r \sin \hat{\theta} \cos \hat{\varphi} \\ y = r \sin \hat{\theta} \sin \hat{\varphi} \\ z = r \cos \hat{\theta} \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

En utilisant ces coordonnées sphériques, on définit trois autres opérateurs,

$$\begin{cases} L_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(L_x + iL_y) = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\hat{\varphi}} \left(\frac{\partial}{\partial \hat{\theta}} + i \cot g \hat{\theta} \frac{\partial}{\partial \hat{\varphi}} \right) \\ L_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_x - iL_y) = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\hat{\varphi}} \left(\frac{\partial}{\partial \hat{\theta}} - i \cot g \hat{\theta} \frac{\partial}{\partial \hat{\varphi}} \right) . \\ L_0 = L_z \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Pour obtenir les relations de commutations liées aux opérateurs moments angulaires, il suffit de développer les opérateurs à l'aide de (III.3) et de se servir des relations (III.8). D'après **Cohen-Tannoudji et collaborateurs (p649 [6])**, on a alors les relations de commutations suivantes,

$$[L_m, L_j] = L_m L_j - L_j L_m = i \epsilon_{mjk} L_k \quad , \quad (\text{III.15})$$

où m, j et k correspondent à (x, y, z) et ϵ_{mjk} est le coefficient de Levi-Civita, par exemple :

$$[L_x, L_z] = -iL_y \quad . \quad (\text{III.16})$$

^(tr) Nous utilisons les angles $(\hat{\theta}, \hat{\varphi})$ pour les harmoniques sphériques car par la suite nous utiliserons les angles d'Euler (φ, θ, ξ) pour la rotation active.

De plus, on a :

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm L_{\pm} \quad ; \quad [L_0, L_{\pm 1}] = \pm L_{\pm 1} \quad ; \quad [L_{-1}, L_{+1}] = L_0 \quad . \quad (\text{III.17})$$

Et enfin,

$$[L^2, L_{\mu}] = 0 \quad , \quad (\text{III.18})$$

où L_{μ} représente les opérateurs cartésiens (L_x, L_y, L_z) et sphériques (L_{+1}, L_{-1}, L_0).

Ces relations sont vraies quel que soit le moment angulaire étudié. De façon générale,

en mécanique quantique on notera un moment angulaire J.

Le fait que deux opérateurs commutent implique qu'il existe un ensemble commun d'états propres pour ces deux opérateurs. De la relation (III.18) on choisit conventionnellement un ensemble d'états propres $|j, m\rangle$ pour les opérateurs J^2 et J_z où les valeurs propres sont spécifiées par,

$$J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad ; \quad J^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad , \quad (\text{III.19})$$

et aussi,

$$J_{\pm 1} |j, m\rangle = \mp \sqrt{\frac{1}{2}(j(j+1) - m(m \pm 1))} |j, m \pm 1\rangle \quad , \quad (\text{III.20})$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad . \quad (\text{III.21})$$

Le nombre quantique j peut prendre différentes valeurs qui traduisent des moments angulaires particuliers. Si j peut prendre des valeurs entières et demi-entières, alors le moment angulaire correspond à un moment angulaire intrinsèque, appelé **spin**. On notera les opérateurs de spin pour les noyaux, I . Mais si j ne peut prendre que des valeurs entières, alors il s'agit d'un moment angulaire de type **orbital**, c'est-à-dire l'équivalent d'un mouvement classique de rotation autour d'un axe (comme un électron autour d'un noyau). On le notera L .

Comme L^2 et L_z commutent (III.18), il existe simultanément une fonction propre de ces deux opérateurs. Les harmoniques sphériques peuvent être ces fonctions propres, ils satisfont à,

$$\begin{cases} L^2 Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) = \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \\ L_z Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) = m Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \end{cases} \quad . \quad (\text{III.22})$$

L'expression générale des harmoniques sphériques normalisées est,

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\varphi}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \hat{\theta}) e^{im\hat{\varphi}}, \quad (\text{III.23})$$

où $P_{\ell}^{|m|}(\cos \hat{\theta})$ est le polynôme de Legendre associé, avec $\ell = 0, 1, 2, \dots$ et $m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell$. Les premières expressions de ces harmoniques sphériques^(ss) sont données dans le tableau III.1. Pour $\ell > 2$, voir **Weissbluth p4** [1].

Tab. III.1 : Harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$ jusqu'à l'ordre $\ell = 2$ exprimés en coordonnées cartésiennes et sphériques (ces fonctions se retrouvent souvent en RMN).

ℓ	m	$r^{\ell} Y_{\ell m}(x, y, z)$	$Y_{\ell m}(\hat{\theta}, \hat{\varphi})$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \hat{\theta}$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x \pm iy)$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \hat{\theta} e^{\pm i\hat{\varphi}}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3z^2 - r^2)$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3\cos^2 \hat{\theta} - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} z(x \pm iy)$	$\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \hat{\theta} \sin \hat{\theta} e^{\pm i\hat{\varphi}}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} (x \pm iy)^2$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \hat{\theta} e^{\pm 2i\hat{\varphi}}$

^(ss) On note parfois les harmoniques sphériques Y_{ℓ}^m . Nous utilisons la notation $Y_{\ell m}$ car par la suite nous rajouterons d'autres exposants (§. III.4).

III.1.2. Opérateur rotation active positive

En RMN, comme on étudie les noyaux, on utilise le moment angulaire de spin. Dans la suite du texte nous écrirons alors les moments angulaires par la lettre I au lieu de J, sauf aux paragraphes III.4.1 et III.4.2 traitant les matrices rotations de Wigner où J sera employé de nouveau. Suivant la suggestion de **Chaichian et Hagedon (p53 [7])**, nous affectons l'indice « A » ou « P » aux fonctions et aux opérateurs pour distinguer une rotation active d'une rotation passive^(tt).

La rotation active d'une fonction d'espace peut être décrite de deux façons :

(ra1) La première façon utilise **un seul référentiel et un point particulier de l'espace comme argument** pour décrire la rotation active d'une fonction. **La fonction et son argument** changent d'expression analytique après une rotation. Les arguments successifs sont celui du point particulier subissant les rotations.

(ra2) La seconde façon utilise **deux référentiels** pour décrire la rotation active d'une fonction. Initialement, ces deux référentiels sont confondus. L'un est le **référentiel initial qui est fixe par convention^(uu)**. L'autre est le référentiel qui suit la rotation active de la fonction. C'est un référentiel mobile par définition^(vv). Les expressions analytiques de la **fonction** exprimées toujours dans le même référentiel fixe sont donc différentes mais elles ont le même **argument**, celui défini dans le référentiel fixe. Le référentiel mobile sert à indiquer les axes de rotation et à définir les angles d'Euler^(ww).

^(tt) Pour les tenseurs et les matrices rotations de Wigner, nous mettons explicitement en exposant "passif" ou "actif".

^(uu) Cette convention est implicite dans la littérature.

^(vv) On dit aussi référentiel propre de la fonction.

^(ww) **Weissbluth (p53-55 [1]) et Wigner (p357-358 [8])** définissent les angles d'Euler avec les axes fixes du référentiel initial, voir figure III.5.

III.1.2.a. Rotation d'une fonction

D'après **Goldman (p51-54 [3])** et **Messiah (Tome II p453 [9])** on va déterminer l'opérateur rotation active positive et observer son action sur une fonction d'espace (par exemple la masse d'un corps inhomogène ou encore une fonction d'onde qui représente la probabilité de présence d'un électron) $\Psi(\vec{r}_1)$ à une distance \vec{r}_1 de l'origine d'un référentiel (x, y, z) . On étudie le cas d'une rotation active positive d'un angle φ autour de \vec{z} (Fig. III.1), on obtient alors une nouvelle fonction d'espace $\Psi'_A(\vec{r})$ dans le même référentiel (x, y, z) tel que :

$$\Psi'_A(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) \quad . \quad (\text{III.24})$$

On vient d'appliquer la première façon de décrire une rotation active (**ra1**).

Il existe une relation entre \vec{r}_1 et \vec{r} (§. II.3.2)^(xx),

$$\vec{r} = A_{\vec{z}}(\varphi)\vec{r}_1 \quad , \quad (\text{III.25})$$

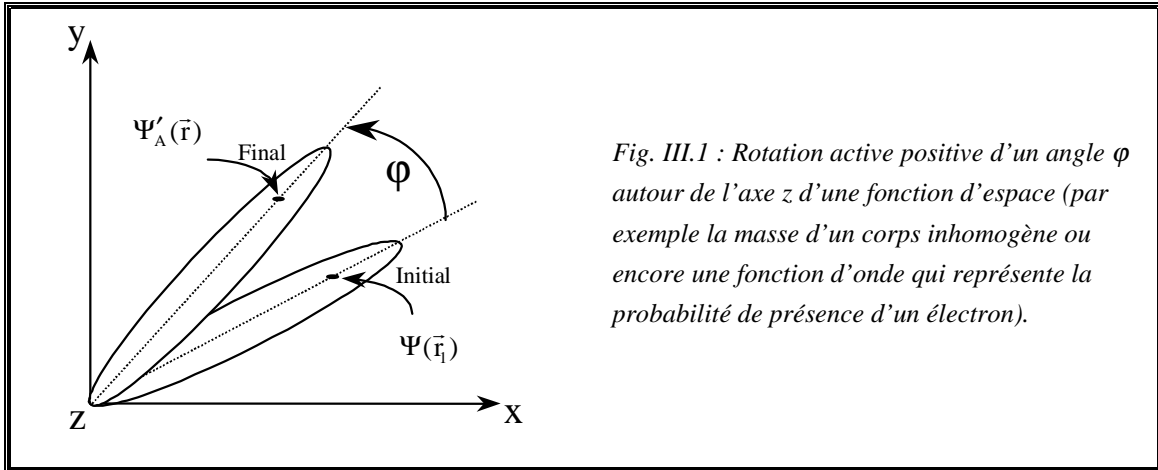
soit encore (II.16),

$$\vec{r}_1 = (A_{\vec{z}}(\varphi))^{-1}\vec{r} = P_{\vec{z}}(\varphi)\vec{r} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r} \quad . \quad (\text{III.26})$$

De la relation (III.24), on obtient,

$$\Psi'_A(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) = \Psi(P_{\vec{z}}(\varphi)\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.27})$$

^(xx) Comme on écrit les coordonnées sous forme de matrice-colonne (§. II.1.2), on appelle désormais les matrices actives A et les matrices passives P, respectivement, matrice rotation active positive et matrice rotation passive positive.



D'après (III.26), il est facile d'exprimer les coordonnées de \vec{r}_1 (x_1, y_1, z_1) en fonction de celles de \vec{r} (x, y, z) :

$$\begin{cases} x_1 = x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y_1 = -x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z_1 = z \end{cases} \quad (III.28)$$

Si l'angle φ est très petit, alors $\begin{cases} \sin \varphi = \varepsilon \\ \cos \varphi = 1 \end{cases}$ et (III.28) devient :

$$\begin{cases} x_1 = x + \varepsilon y \\ y_1 = y - \varepsilon x \\ z_1 = z \end{cases} \quad (III.29)$$

Soit en reportant dans (III.27) :

$$\Psi'_A(x, y, z) = \Psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z) \quad (III.30)$$

qui devient, si Ψ est différentiable :

$$\begin{aligned} \Psi'_A(x, y, z) &= \Psi(x, y, z) + \varepsilon \left(-x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, y, z) \\ &= \left\{ 1 + \varepsilon \left(-x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right\} \Psi(x, y, z) \quad (III.31) \end{aligned}$$

En utilisant les moments angulaires de spin (III.10), on obtient :

$$\Psi'_A(x, y, z) = (1 - i\varepsilon I_z) \Psi(x, y, z) \quad (III.32)$$

Une rotation d'un angle fini φ autour de l'axe z peut être décrit par une succession de

N rotations d'angle $\varepsilon = \frac{\varphi}{N}$. Si on prend la limite quand $N \rightarrow \infty$ ou $\varepsilon \rightarrow 0$ pour φ

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

constant, on obtient alors l'opérateur rotation active positive d'angle φ autour de l'axe z :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - iI_z \frac{\varphi}{N} \right)^N = \exp(-i\varphi I_z) \quad . \quad (\text{III.33})$$

Par la suite, cet opérateur sera aussi noté par,

$$R_A(\varphi, z) = \exp(-i\varphi I_z) \quad , \quad (\text{III.34})$$

c'est une exponentielle complexe ayant un signe moins dans son argument ;

l'opérateur de spin est I_z . La rotation active d'une fonction est,

$$\Psi'_A(x, y, z) = R_A(\varphi, z)\Psi(x, y, z) \quad . \quad (\text{III.35})$$

Si on se réfère à l'équation (III.27), on obtient de plus, (Messiah Tome II p450 [9])

$$\Psi'_A(\vec{r}) = R_A(\varphi, z)\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) = \Psi(P_z(\varphi)\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.36})$$

Cette relation est très importante, en effet l'opérateur $R_A(\varphi, z)$ traduit deux types de rotation : les deux premiers termes (égalité 1) indiquent une rotation active positive de la fonction (l'argument \vec{r} reste identique), alors que les trois derniers termes (égalités 2 et 3) indiquent une rotation de l'argument avec la matrice passive $P_z(\varphi)$ (la fonction Ψ reste identique).

III.1.2.b. Rotations aux angles d'Euler d'une fonction

D'après Brink et Satchler (p20 [10]), on généralise le résultat (III.36) aux trois angles d'Euler^(yy) (φ, θ, ξ) (Fig. III.2), afin de déterminer l'opérateur rotation active positive autour des axes appartenant aux référentiels mobiles successifs vus du

^(yy) Notons qu'en général les angles d'Euler s'écrivent (α, β, γ) mais pour différencier la rotation passive de la rotation active, nous écrivons les angles d'Euler pour la rotation active sous la forme (φ, θ, ξ) sauf dans les paragraphes III.4.1 et III.4.2 concernant la matrice rotation de Wigner où, pour être en accord avec la littérature, nous utiliserons de nouveau (α, β, γ) pour la rotation active.

référentiel initial (x, y, z) qui est un référentiel fixe par convention. Par la suite nous écrirons simplement « autour des axes mobiles ». On applique la seconde façon de décrire la rotation active d'une fonction (**ra2**).

La première rotation d'angle φ autour de l'axe z transforme le référentiel (x, y, z) en un nouveau référentiel (x', y', z') ; l'opérateur $\exp(-i\varphi I_z)$ transforme la fonction $\Psi(\vec{r})$ en $\Psi'_A(\vec{r})$:

$$\Psi'_A(\vec{r}) = \exp(-i\varphi I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.37})$$

Le nouveau référentiel (x', y', z') qui est un référentiel mobile suit la rotation de la fonction. Les fonctions Ψ'_A et Ψ sont exprimées dans le référentiel initial (x, y, z) ; elles ont donc le même argument \vec{r} . L'axe de rotation z appartient au référentiel avant la rotation de la fonction.

La deuxième rotation d'angle θ autour de l'axe y' avec l'opérateur, $\exp(-i\theta I_{y'})$, transforme la fonction $\Psi'_A(\vec{r})$ en une nouvelle fonction $\Psi''_A(\vec{r})$ ainsi que le référentiel (x', y', z') en un nouveau référentiel (x'', y'', z'') :

$$\Psi''_A(\vec{r}) = \exp(-i\theta I_{y'}) \Psi'_A(\vec{r}) = \exp(-i\theta I_{y'}) \exp(-i\varphi I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.38})$$

Les fonctions Ψ''_A , Ψ'_A et Ψ sont exprimées toujours dans le même référentiel (x, y, z) ; elles ont toujours le même argument \vec{r} . L'axe de rotation y' appartient au référentiel juste avant la 2^e rotation de la fonction.

La troisième rotation d'angle ξ autour de l'axe z'' avec l'opérateur, $\exp(-i\xi I_{z''})$, transforme la fonction $\Psi''_A(\vec{r})$ en une nouvelle fonction $\Psi'''_A(\vec{r})$ ainsi que le référentiel (x'', y'', z'') en un nouveau référentiel (x''', y''', z''') :

$$\begin{aligned} \Psi'''_A(\vec{r}) &= \exp(-i\xi I_{z''}) \Psi''_A(\vec{r}) \\ &= \exp(-i\xi I_{z''}) \exp(-i\theta I_{y'}) \exp(-i\varphi I_z) \Psi(\vec{r}) \\ &= R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi) \Psi(\vec{r}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

Les fonctions Ψ'''_A , Ψ''_A et Ψ sont exprimées toujours dans le même référentiel (x, y, z) ; elles ont toujours le même argument \vec{r} . Ces remarques sont en accord avec la définition de rotation active d'une fonction, la rotation ayant lieu dans le référentiel fixe. L'axe de rotation z'' appartient au référentiel juste avant la 3^e rotation de la

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

fonction. On obtient ainsi l'opérateur rotation active positive autour des axes mobiles (z, y', z'') ^(zz) (Goldman p79 [3], Stancu p216 [11]) :

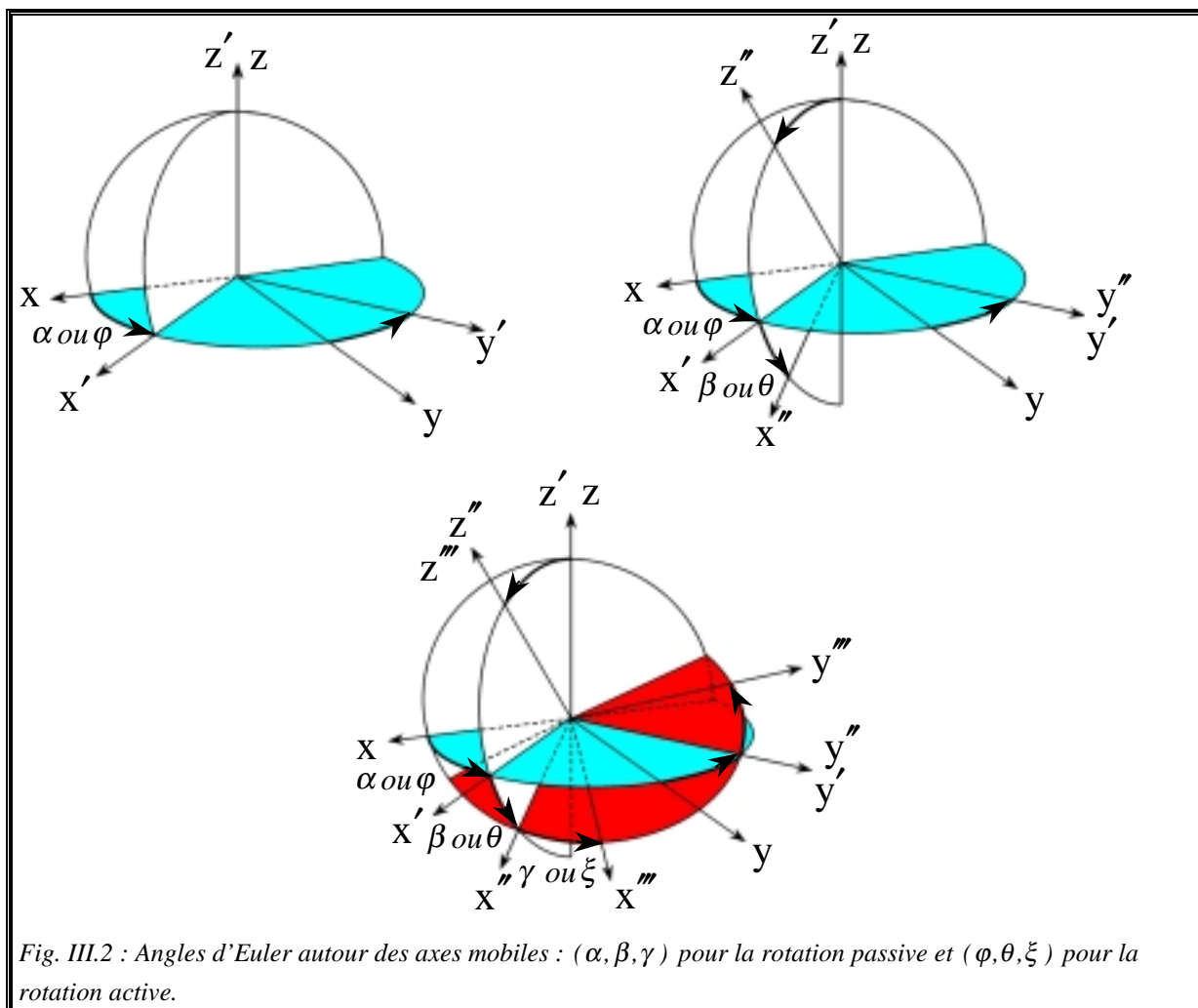
$$\begin{aligned} R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi) &\stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \exp(-i\xi I_{z''}) \exp(-i\theta I_{y'}) \exp(-i\varphi I_z) \\ &= R_A^{\text{mob}}(\xi, z'') R_A^{\text{mob}}(\theta, y') R_A^{\text{mob}}(\varphi, z) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

Dans les arguments de $R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi)$ le troisième angle d'Euler ξ est à gauche et le premier angle d'Euler φ est à droite. Si nous appliquons cet opérateur rotation active positive, alors nous obtenons la généralisation de l'équation (III.36),

$$\Psi_A'''(\vec{r}) \stackrel{1}{=} R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi) \Psi(\vec{r}) \stackrel{2}{=} \Psi(\vec{r}_1) \stackrel{3}{=} \Psi(P(\xi, \theta, \varphi)\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.41})$$

Cette relation indique toujours l'effet d'une rotation active positive aux angles d'Euler sur une fonction et une rotation passive positive de l'argument avec la matrice $P(\xi, \theta, \varphi)$. Les fonctions Ψ_A''' et Ψ sont exprimées dans le référentiel initial (fixe) (x, y, z) ; elles ont le même argument \vec{r} . Par contre les axes de rotations (z, y', z'') des fonctions sont mobiles ; d'où la notation de l'opérateur rotation R_A^{mob} . Si nous considérons un point particulier \vec{r} de la fonction Ψ_A''' , le point correspondant avant la rotation est donné par $\vec{r}_1 = P(\xi, \theta, \varphi)\vec{r}$. La matrice passive $P(\xi, \theta, \varphi)$ est définie par (II.20). Elle décrit des rotations aux angles d'Euler autour des axes mobiles.

^(zz) Voici notre convention sur l'ordre des angles d'Euler dans les équations : Cet ordre, pour les arguments d'une fonction ou d'un tenseur se trouvant à gauche du signe d'égalité du type $\stackrel{\text{d\u00e9f}}{=}$, est le même que celui dans les expressions analytiques se trouvant à droite du signe d'égalité ; "d\u00e9f" signifie d\u00e9finition.



III.1.3. Opérateur rotation passive positive**III.1.3.a. Rotation d'une fonction**

Dans ce paragraphe, en s'appuyant sur **Wolf** [12] et **Weissbluth** (p48-50 [1]), on va déterminer l'opérateur rotation passive positive et observer son action sur une fonction d'espace $\Psi(\vec{r})$ définie dans le référentiel fixe d'axes (x, y, z) . On étudie le cas d'une rotation passive positive d'un angle α autour de l'axe z (Fig. III.3). On obtient alors une nouvelle fonction $\Psi'_p(\vec{r}')$ définie dans le référentiel mobile d'axes (x', y', z') tel que :

$$\Psi'_p(\vec{r}') = \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.42})$$

Les vecteurs \vec{r} et \vec{r}' décrivent le même point de l'espace mais dans deux référentiels.

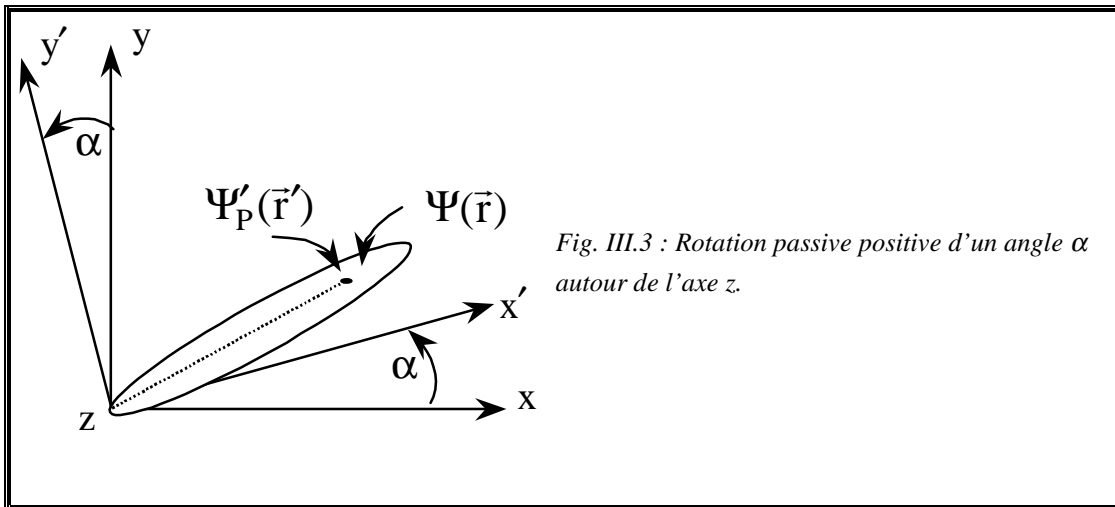


Fig. III.3 : Rotation passive positive d'un angle α autour de l'axe z .

Il existe une relation entre \vec{r} et \vec{r}' (§. II.3.1),

$$\vec{r}' = P_z(\alpha)\vec{r} \quad , \quad (\text{III.43})$$

soit d'après (II.22),

$$\vec{r} = (P_z(\alpha))^{-1}\vec{r}' = A_z(\alpha)\vec{r}' = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r}' \quad . \quad (\text{III.44})$$

De la relation (III.42), on obtient,

$$\Psi'_p(\vec{r}') = \Psi(\vec{r}) = \Psi(A_z(\alpha)\vec{r}') \quad . \quad (\text{III.45})$$

D'après (III.44), il est facile d'exprimer les composantes de $\vec{r}(x, y, z)$ en fonction de celles de $\vec{r}'(x', y', z')$:

$$\begin{cases} x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha \\ z = z' \end{cases} \quad \text{(III.46)}$$

Si l'angle α est très petit, alors $\begin{cases} \sin \alpha = \varepsilon \\ \cos \alpha = 1 \end{cases}$ et (III.46) devient :

$$\begin{cases} x = x' - \varepsilon y' \\ y = y' + \varepsilon x' \\ z = z' \end{cases} \quad \text{(III.47)}$$

Soit en reportant dans (III.45),

$$\Psi'_p(x', y', z') = \Psi(x' - \varepsilon y', y' + \varepsilon x', z') \quad , \quad \text{(III.48)}$$

qui devient, si Ψ est différentiable,

$$\begin{aligned} \Psi'_p(x', y', z') &= \Psi(x', y', z') + \varepsilon \left(x' \frac{\partial}{\partial y'} - y' \frac{\partial}{\partial x'} \right) \Psi(x', y', z') \\ &= \left\{ 1 + \varepsilon \left(x' \frac{\partial}{\partial y'} - y' \frac{\partial}{\partial x'} \right) \right\} \Psi(x', y', z') \quad . \end{aligned} \quad \text{(III.49)}$$

En utilisant les moments angulaires de spin (III.10), on obtient :

$$\Psi'_p(x', y', z') = (1 + i\varepsilon I_{z'}) \Psi(x', y', z') \quad . \quad \text{(III.50)}$$

Une rotation d'un angle fini α autour de l'axe z' peut être décrite par une succession de

N rotations d'angle $\varepsilon = \frac{\alpha}{N}$. Si on prend la limite quand $N \rightarrow \infty$ ou $\varepsilon \rightarrow 0$ pour α

constant, on obtient alors **l'opérateur rotation passive positive** :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + i I_{z'} \frac{\alpha}{N} \right)^N = \exp(i\alpha I_{z'}) \quad . \quad \text{(III.51)}$$

Par la suite cet opérateur sera écrit sous la forme^(aaa),

$$\boxed{R_p(\alpha, z') = \exp(i\alpha I_{z'}) \quad .} \quad \text{(III.52)}$$

^(aaa) **Rose (48-51 [13])** traite le cas de la rotation passive mais utilise l'opérateur rotation active (III.34).

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

Cet opérateur diffère de l'opérateur rotation active par deux points : **le signe de l'argument et l'opérateur de spin^(bbb)**. On peut donc exprimer une rotation passive positive d'une fonction par,

$$\Psi'_p(x', y', z') = R_p(\alpha, z')\Psi(x', y', z') \quad . \quad (\text{III.53})$$

Si on se réfère à l'équation (III.45), on obtient de plus (**Davydov p152 [14]**),

$$\Psi'_p(\vec{r}') \stackrel{1}{=} R_p(\alpha, z')\Psi(\vec{r}') \stackrel{2}{=} \Psi(\vec{r}') \stackrel{3}{=} \Psi(A_z(\alpha)\vec{r}') \quad . \quad (\text{III.54})$$

Cette relation est très importante, en effet l'opérateur rotation passive positive $R_p(\alpha, z')$ traduit deux types de rotations : les deux premiers termes (égalité 1) indiquent une rotation passive positive de la fonction (l'argument \vec{r}' reste identique), alors que les trois derniers termes (égalités 2 et 3) indiquent une rotation de l'argument de la fonction avec la matrice active $A_z(\alpha)$ (la fonction Ψ reste identique).

III.1.3.b. Rotation d'un opérateur

Après avoir observé l'effet d'une rotation sur une fonction d'espace, on va étudier le cas d'une rotation d'un opérateur de l'espace des coordonnées. D'après **Weissbluth (p50-51 [1])**, on est souvent amené à traiter des équations du type,

$$\Psi(\vec{r}) = H(\vec{r})\chi(\vec{r}) \quad , \quad (\text{III.55})$$

où $H(\vec{r})$ est un opérateur d'espace des coordonnées qui transforme la fonction $\chi(\vec{r})$ en $\Psi(\vec{r})$.

Si l'on étudie à nouveau le cas d'une rotation passive positive d'un angle α autour de z' , on obtient alors deux nouvelles fonctions $\Psi'_p(\vec{r}')$ et $\chi'_p(\vec{r}')$ dans le référentiel (x', y', z') . En partant de l'égalité, $\Psi(\vec{r}') = H(\vec{r}')\chi(\vec{r}')$, où l'on multiplie à gauche les deux membres par $\exp(i\alpha I_{z'})$, on a :

$$\exp(i\alpha I_{z'})\Psi(\vec{r}') = \exp(i\alpha I_{z'})H(\vec{r}')\chi(\vec{r}') \quad . \quad (\text{III.56})$$

^(bbb) Cet opérateur dépend des conventions choisies. Nous utilisons pour la rotation active le couple (r, r_1) et pour la rotation passive le couple (r', r) .

On y insère l'identité $\exp(-i\alpha I_{z'}) \exp(i\alpha I_{z'}) = 1$, ce qui donne :

$$\exp(i\alpha I_{z'}) \Psi(\vec{r}') = \exp(i\alpha I_{z'}) H(\vec{r}') \exp(-i\alpha I_{z'}) \exp(i\alpha I_{z'}) \chi(\vec{r}') \quad . \quad (\text{III.57})$$

Comme $\exp(i\alpha I_{z'}) \chi(\vec{r}') = \chi(\vec{r})$, (III.57) se transforme en

$$\exp(i\alpha I_{z'}) \Psi(\vec{r}') = \exp(i\alpha I_{z'}) H(\vec{r}') \exp(-i\alpha I_{z'}) \chi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.58})$$

D'autre part $\exp(i\alpha I_{z'}) \Psi(\vec{r}') = \Psi(\vec{r}) = H(\vec{r}) \chi(\vec{r})$. En identifiant cette dernière relation avec (III.58) on peut écrire

$$\exp(i\alpha I_{z'}) H(\vec{r}') \exp(-i\alpha I_{z'}) = H(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.59})$$

Plus généralement, on en déduit que

$$H'_P(\vec{r}') \stackrel{1}{=} \exp(i\alpha I_{z'}) H(\vec{r}') \exp(-i\alpha I_{z'}) \stackrel{2}{=} H(\vec{r}) \stackrel{3}{=} H(\mathbf{A}_{\vec{z}}(\alpha) \vec{r}') \quad . \quad (\text{III.60})$$

Cette relation correspond à une rotation passive positive d'un opérateur d'espace des coordonnées et à une rotation active positive de son argument avec la matrice $\mathbf{A}_{\vec{z}}(\alpha)$. On remarque que l'opérateur $H(\vec{r}')$ est pris en sandwich entre $\exp(i\alpha I_{z'})$ à gauche et $\exp(-i\alpha I_{z'})$ à droite. Les équations (III.54) et (III.60) sont les équations de transformation d'une fonction et d'un opérateur par une rotation passive positive d'un angle α autour de \vec{z} .

Remarque : notons que pour une **rotation active positive** nous obtenons la relation suivante,

$$H'_A(\vec{r}) \stackrel{1}{=} \exp(-i\varphi I_z) H(\vec{r}) \exp(i\varphi I_z) \stackrel{2}{=} H(\vec{r}_1) \stackrel{3}{=} H(\mathbf{P}_{\vec{z}}(\varphi) \vec{r}) \quad . \quad (\text{III.61})$$

Cette relation correspond à une rotation active positive d'un opérateur d'espace des coordonnées et à une rotation passive positive de son argument avec la matrice $\mathbf{P}_{\vec{z}}(\varphi)$. Si nous réexaminons le tableau I.2, l'équation (III.61) confirme l'emploi de ce tableau : c'est une rotation active positive des opérateurs de l'espace des spins.

III.1.3.c. Rotations aux angles d'Euler d'une fonction

On va étudier la rotation passive aux angles d'Euler d'une fonction (Fig. III.2).

En effet on peut considérer cette rotation de deux points de vue :

- (1) Selon Wolf, les rotations s'effectuent autour des axes appartenant aux référentiels mobiles successifs et les opérateurs rotations sont décrits dans ces référentiels mobiles successifs. Par la suite nous écrirons simplement **rotation passive autour des axes mobiles selon Wolf**.
- (2) Selon Fano, les rotations s'effectuent autour des axes appartenant aux référentiels mobiles successifs mais les opérateurs rotations sont décrits dans le référentiel qui précède une rotation. Par la suite nous écrirons simplement **rotation passive autour des axes mobiles selon Fano**.

La conséquence est que l'on obtient deux opérateurs rotations passives différents.

(1) Dans un premier temps, on considère la rotation passive positive autour des axes mobiles **selon Wolf** [12]. On applique le résultat (III.54) aux trois angles d'Euler (Fig. III.2), afin de déterminer cet opérateur.

La première rotation d'angle α autour de l'axe z transforme le référentiel (x, y, z) en un nouveau référentiel (x', y', z') . L'axe de rotation z' appartient au référentiel après la 1^{ère} rotation, bien que les axes z et z' soient confondus. On a,

$$\Psi_p'(\vec{r}') = \exp(i\alpha I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (III.62)$$

L'argument des deux fonctions $\Psi(\vec{r})$ et $\Psi_p'(\vec{r}')$ est \vec{r}' .

La deuxième rotation d'angle β autour de l'axe y' transforme le référentiel (x', y', z') en un nouveau référentiel (x'', y'', z'') . De cette rotation et en utilisant l'équation précédente, on a,

$$\Psi_p''(\vec{r}'') = \exp(i\beta I_{y'}) \Psi_p'(\vec{r}') = \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (III.63)$$

L'axe de rotation y'' appartient au référentiel après la 2^e rotation, bien que les axes y' et y'' soient confondus. De plus les opérateurs de spin sont liés aux axes y'' et z'' . En effet comme on se place dans le référentiel mobile, les nouveaux axes sont bien maintenant les axes x'' , y'' et z'' .

La troisième rotation d'angle γ autour de l'axe z'' transforme le référentiel (x'', y'', z'') en un nouveau référentiel (x''', y''', z''') . De cette rotation et en utilisant l'équation précédente, on a **l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf**,

$$\Psi_P'''(\vec{r}''') = \exp(i\gamma I_{z''}) \Psi_P''(\vec{r}'') = \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y''}) \exp(i\alpha I_{z'}) \Psi(\vec{r}') \quad . \quad (\text{III.64})$$

L'axe de rotation z''' appartient au référentiel après la 3^e rotation, bien que les axes z'' et z''' soient confondus. Dans le référentiel mobile, les nouveaux axes sont à présent x''' , y''' et z''' .

Dans cette dernière expression, il est clair que la caractéristique de l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf est d'être exprimé par des opérateurs de spin liés aux axes finals (x''', y''', z''') . **A chaque rotation les opérateurs de spin changent.**

(2) On va traiter à présent la rotation passive positive autour des axes mobiles **selon Fano**. En utilisant la démonstration de **Fano et Racah (p45 [15])**, on applique le résultat (III.54) aux trois angles d'Euler (Fig. III.2), afin de déterminer cet opérateur.

La première rotation d'angle α autour de l'axe z transforme le référentiel (x, y, z) en un nouveau référentiel (x', y', z') . On a,

$$\Psi_P'(\vec{r}') = \exp(i\alpha I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.65})$$

L'équation (III.65), qui utilise l'opérateur de spin I_z , est en désaccord avec celle de (III.52), qui utilise l'opérateur de spin I_z . Cette remarque nous permettra par la suite de justifier l'abandon de la matrice rotation passive de Wigner selon Fano (§. III.4.2).

La deuxième rotation d'angle β autour de l'axe y' transforme le référentiel (x', y', z') en un nouveau référentiel (x'', y'', z'') . De cette rotation et en utilisant l'équation précédente, on a,

$$\Psi_P''(\vec{r}'') = \exp(i\beta I_{y'}) \Psi_P'(\vec{r}') = \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.66})$$

La troisième rotation d'angle γ autour de l'axe z'' transforme le référentiel (x'', y'', z'') en un nouveau référentiel (x''', y''', z''') . De cette rotation et en utilisant

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

l'équation précédente, on a l'**opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano**,

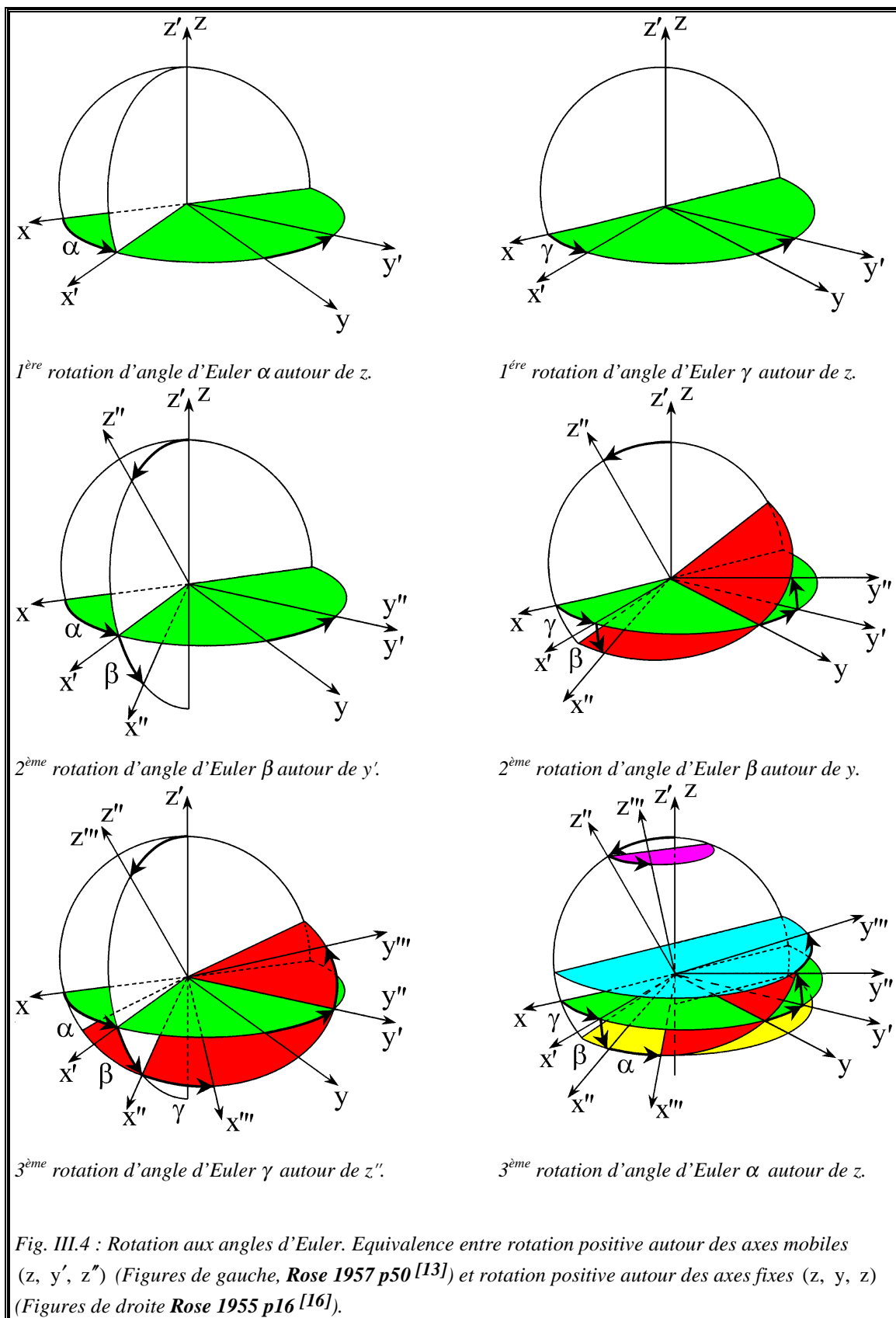
$$\Psi_p'''(\vec{r}''') = \exp(i\gamma I_{z''}) \Psi_p''(\vec{r}''') = \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.67})$$

Comme on se place du point de vue de Fano, les opérateurs de spin sont liés aux axes z , y' et z'' .

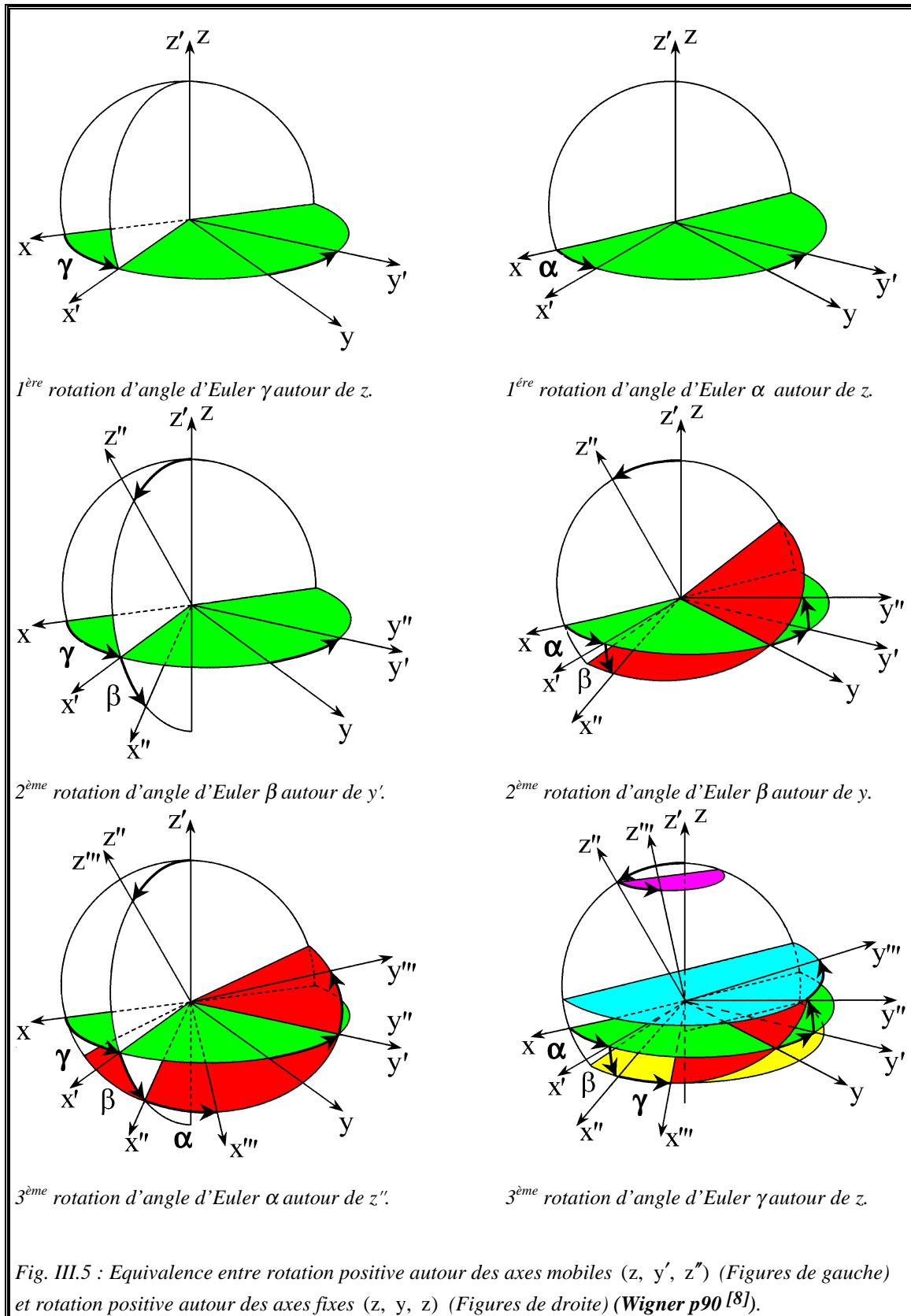
Remarque : A part l'absence des signes "-" dans les fonctions exponentiels de (III.67), l'approche de Fano et Racah pour introduire l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles est identique au cas de la rotation active positive autour des axes mobiles (§. III.1.2.b).

Il existe donc deux façons de noter l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles (III.64) et (III.67).

III.1. Opérateur rotation



CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



III.1. Opérateur rotation

Nous noterons l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon **Wolf** [12] :

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) & \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y''}) \exp(i\alpha I_{z''}) \\ & = R_P^{\text{mob}}(\gamma, z''') R_P^{\text{mob}}(\beta, y''') R_P^{\text{mob}}(\alpha, z''') \quad . \quad (\text{III.68}) \end{aligned}$$

Nous noterons l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon **Fano (Fano et Racah** [15]) :

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,F}}(\gamma, \beta, \alpha) & \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) \\ & = R_P^{\text{mob}}(\gamma, z''') R_P^{\text{mob}}(\beta, y') R_P^{\text{mob}}(\alpha, z) \quad . \quad (\text{III.69}) \end{aligned}$$

Les opérateurs rotations passives $R_P^{\text{mob,F}}(\gamma, \beta, \alpha)$ et $R_P^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha)$ ont les mêmes angles d'Euler ; ils ne diffèrent que par les opérateurs de spin. Si nous appliquons ces opérateurs rotations passives positives à l'équation (III.54),

$$\Psi_P''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,F ou W}}(\gamma, \beta, \alpha) \Psi(\vec{r}''') \stackrel{2}{=} \Psi(\vec{r}) \stackrel{3}{=} \Psi(A(\alpha, \beta, \gamma)\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.70})$$

Cette relation indique toujours l'effet d'une rotation passive positive aux angles d'Euler sur une fonction et une rotation active aux angles d'Euler de l'argument avec la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$. Les fonctions Ψ_P'' et Ψ sont exprimées dans le référentiel mobile final (x''', y''', z''') ; elles ont le même argument \vec{r}''' . Par contre les axes de rotations des fonctions sont mobiles ; d'où la notation de l'opérateur rotation $R_P^{\text{mob,F ou W}}$. Si nous considérons un point particulier \vec{r}''' de la fonction Ψ_P'' dans le référentiel mobile final, le point correspondant dans le référentiel initial (x, y, z) avant la 1^{ère} rotation est donné par $\vec{r} = A(\alpha, \beta, \gamma)\vec{r}'''$. La matrice active $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est définie par la relation (II.26). Les angles d'Euler des rotations passives de la fonction sont définis autour des axes mobiles.

III.2. Axes fixes et axes mobiles**III.2.1. Intérêts de la rotation autour des axes fixes**

A présent nous pouvons nous intéresser aux différences entre une rotation s'effectuant autour des axes mobiles (ce que l'on a fait jusqu'à présent) et une rotation s'effectuant autour des axes fixes (c'est-à-dire les axes du référentiel initial (fixe)).

D'après Weissbluth (p54-55 [1]) et d'après la figure III.4 nous constatons que le choix des axes de rotation a une influence sur la définition des angles d'Euler. Pour une rotation aux angles d'Euler autour des axes mobiles (Rose 1957 p50 [13]) le premier angle est α et le dernier est γ , alors que pour une rotation aux angles d'Euler autour des axes fixes (Rose 1955 p16 [16]) le premier angle est γ et le dernier est α . Par la suite nous utiliserons les angles d'Euler autour des axes mobiles (sauf avis contraire)^(ccc). Nous allons étudier les opérateurs associés à ces deux types de rotations. La raison de différencier axes fixes et axes mobiles est que les opérateurs de moment angulaire ne commutent pas de la même façon.

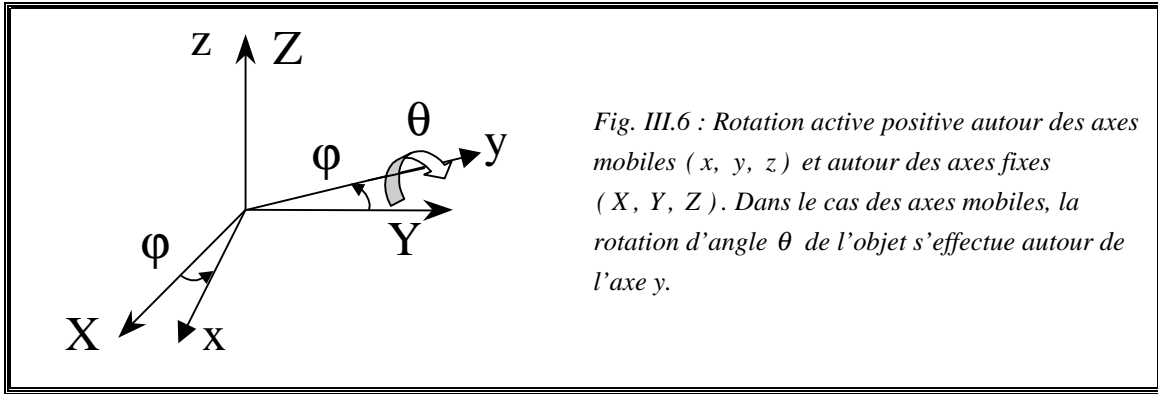
En effet, considérons la **rotation active positive discutée dans le paragraphe III.1.2** (Fig. III.6). Soit une rotation active positive d'angle φ autour de l'axe Z ou z. Nous pouvons nous placer soit dans le référentiel mobile d'axes (x, y, z) (partie gauche de l'égalité (III.71)) soit dans le référentiel fixe d'axes (X, Y, Z) (partie droite de l'égalité (III.71)),

$$e^{-i\varphi I_z} = e^{-i\varphi I_z} \quad . \quad (III.71)$$

Si nous effectuons à présent une rotation active positive d'angle θ autour de l'axe y dans le référentiel des axes mobiles (puisque nous pouvons nous placer dans le référentiel mobile lié à l'objet), l'égalité précédente devient,

^(ccc) Nous privilégions la définition des angles d'Euler avec des axes mobiles vus dans le référentiel fixe, le 1^{er} angle d'Euler est α ou φ (dessins de gauche dans Fig. III.4), par contre le 1^{er} angle d'Euler est γ ou ξ pour les rotations autour des axes fixes (dessins de droite dans Fig. III.4). Au contraire, **Weissbluth (p53-55 [1])** ainsi que **Wigner (p357-358 [8])** privilégient la définition des angles d'Euler avec les axes fixes vus dans le référentiel fixe (dessins de droite dans Fig. III.5), le 1^{er} angle d'Euler est α ou φ , par contre le 1^{er} angle d'Euler est γ ou ξ pour les rotations autour des axes mobiles (dessins de gauche dans Fig. III.5).

III.2. Axes fixes et axes mobiles



$$e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} = e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} . \quad (\text{III.72})$$

Transformons, à partir de la relation A3.1 (Annexe), la partie droite de l'égalité (III.72) pour obtenir une rotation active positive autour des axes fixes,

$$e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} = \left(e^{-i\phi I_z} e^{-i\theta I_y} e^{i\phi I_z} \right) e^{-i\phi I_z} = e^{-i\phi I_z} e^{-i\theta I_y} . \quad (\text{III.73})$$

Si nous recommençons ce raisonnement mais que nous débutons par la rotation d'angle θ et que nous poursuivons par la rotation d'angle ϕ , nous obtenons l'égalité suivante,

$$e^{-i\phi I_z} e^{-i\theta I_y} = e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} . \quad (\text{III.74})$$

Soustrayons membre à membre les égalités (III.73) et (III.74), nous obtenons la nouvelle égalité,

$$e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} - e^{-i\phi I_z} e^{-i\theta I_y} = e^{-i\phi I_z} e^{-i\theta I_y} - e^{-i\theta I_y} e^{-i\phi I_z} . \quad (\text{III.75})$$

Considérons que les angles ϕ et θ sont petits, de (III.33) nous pouvons réécrire l'égalité (III.75) sous la forme,

$$\begin{aligned} (1 - i\theta I_y)(1 - i\phi I_z) - (1 - i\phi I_z)(1 - i\theta I_y) \\ = (1 - i\phi I_z)(1 - i\theta I_y) - (1 - i\theta I_y)(1 - i\phi I_z) . \end{aligned} \quad (\text{III.76})$$

Après développement et simplification, nous obtenons,

$$I_z I_y - I_y I_z = I_y I_z - I_z I_y , \quad (\text{III.77})$$

qui peut se mettre sous forme de commutateur,

$$[I_z, I_y] = [I_y, I_z] . \quad (\text{III.78})$$

Alors nous voyons que les opérateurs de moment angulaire ne commutent pas de la même façon dans le référentiel fixe (X, Y, Z) et dans le référentiel mobile (x, y, z) (Zare p83 [17]). D'après P. Tougne, notons que dans le cas qui nous intéresse, cette démonstration n'est pas rigoureuse.

Considérons à présent la **rotation passive positive**. La différence entre l'opérateur rotation passive positive (III.52) et l'opérateur rotation active positive (III.34) est le signe « - » devant le i de l'exponentiel. Remarquons que le nombre i n'intervient pas dans la relation (III.78), nous retrouvons donc le même type de relation pour la rotation passive positive autour des axes fixes et mobiles. **Ainsi les opérateurs de moment angulaire ne commutent pas de la même façon dans le référentiel fixe et dans le référentiel mobile.** Il est donc préférable de travailler dans un référentiel fixe pour conserver les relations de commutation des opérateurs de moment angulaire.

Nous allons chercher maintenant les opérateurs liés à la rotation active et à la rotation passive autour des axes fixes.

III.2.2. Rotation active autour des axes fixes

D'après **Brink et Satchler (p20 [10])**, **Elbaz (p295-296 [5])**, **Goldman (p78-79 [3])**, **Stancu p216 [11])** on va exprimer, à partir de l'opérateur rotation active positive autour des axes mobiles, l'opérateur rotation active positive autour des axes appartenant au référentiel initial donc fixe. Par la suite nous écrirons simplement « autour des axes fixes ». En utilisant la formule mathématique démontrée en annexe A.3 et la figure III.7, on a :

$$\begin{cases} I_y = \exp(-i\varphi I_z) I_y \exp(i\varphi I_z) \\ \exp(-i\theta I_y) = \exp(-i\varphi I_z) \exp(-i\theta I_y) \exp(i\varphi I_z) \end{cases}, \quad (\text{III.79})$$

et,

$$\begin{cases} I_{z''} = \exp(-i\theta I_y) I_z \exp(i\theta I_y) \\ \exp(-i\xi I_{z''}) = \exp(-i\theta I_y) \exp(-i\xi I_z) \exp(i\theta I_y) \end{cases}, \quad (\text{III.80})$$

d'où,

$$\exp(-i\xi I_{z''}) = \exp(-i\varphi I_z) \exp(-i\theta I_y) \exp(i\varphi I_z) \exp(-i\xi I_z) \exp(-i\theta I_y). \quad (\text{III.81})$$

En remplaçant les opérateurs $\exp(-i\theta I_y)$ et $\exp(-i\xi I_{z''})$ dans l'expression de $R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi)$, définie par (III.40), par ceux définis ci-dessus et en permutant les opérateurs rotations lorsque cela est possible, on obtient :

$$\begin{aligned}
 R_A^{\text{fixe}}(\varphi, \theta, \xi) &\stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \exp(-i\varphi I_z) \exp(-i\theta I_y) \exp(-i\xi I_z) \\
 &= R_A^{\text{fixe}}(\varphi, z) R_A^{\text{fixe}}(\theta, y) R_A^{\text{fixe}}(\xi, z) \\
 &= R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi) .
 \end{aligned}
 \tag{III.82}$$

Il est \u00e0 noter qu'il y a \u00e9galit\u00e9 entre les op\u00e9rateurs $R_A^{\text{fixe}}(\varphi, \theta, \xi)$ et $R_A^{\text{mob}}(\xi, \theta, \varphi)$. Pour l'op\u00e9rateur **rotation active positive autour des axes mobiles**, l'ordre des angles d'Euler est (ξ, θ, φ) . Par contre pour l'op\u00e9rateur **rotation active positive autour des axes fixes** l'ordre des angles d'Euler est (φ, θ, ξ) . Il y a **une inversion de l'ordre des angles d'Euler en passant d'une rotation active autour des axes fixes \u00e0 une rotation active autour des axes mobiles et inversement**. L'\u00e9quivalent de (III.41) est

$$\Psi_A'''(\vec{r}) = R_A^{\text{fixe}}(\varphi, \theta, \xi) \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) = \Psi(P(\xi, \theta, \varphi)\vec{r}) .
 \tag{III.83}$$

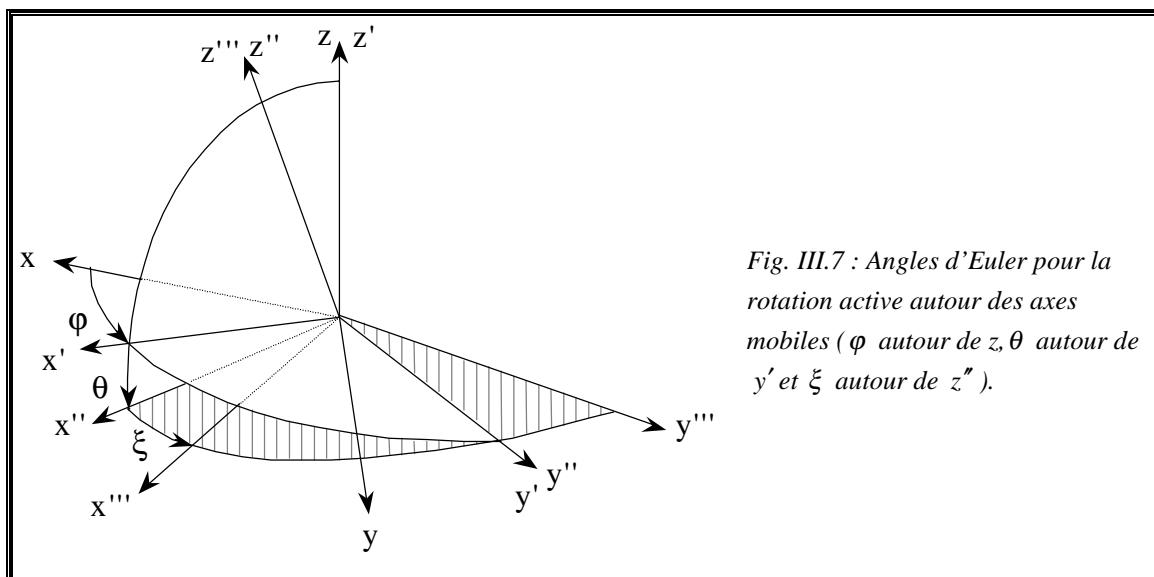


Fig. III.7 : Angles d'Euler pour la rotation active autour des axes mobiles (φ autour de z , θ autour de y' et ξ autour de z'').

III.2.3. Rotation passive autour des axes fixes

On vient de voir dans le paragraphe III.1.3.c qu'il y a deux points de vue pour la rotation passive positive autour des axes mobiles, celui de Fano et celui de Wolf. Dans ce paragraphe on va déterminer les deux points de vue pour la rotation passive positive autour des axes fixes à partir des deux précédents.

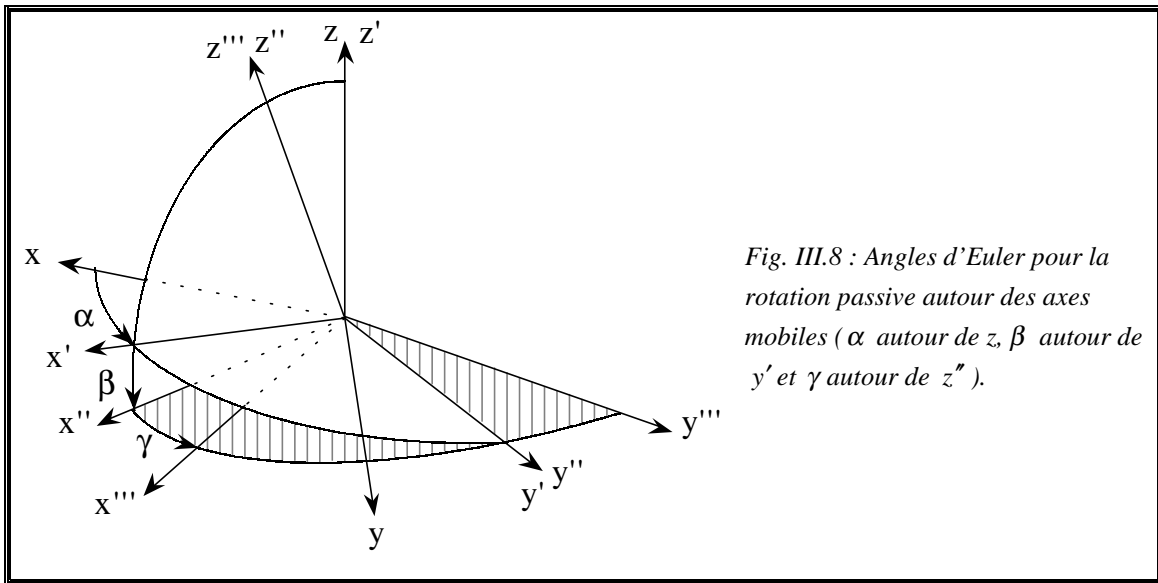


Fig. III.8 : Angles d'Euler pour la rotation passive autour des axes mobiles (α autour de z , β autour de y' et γ autour de z'').

(1) On commence par déduire l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano (**Fano et Racah p57** [15]). On part de l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano. D'après la figure III.8, certains axes sont équivalents :

$$\begin{cases} z = z' \\ z'' = z''' \\ y' = y'' \end{cases} . \quad (\text{III.84})$$

De plus en utilisant la formule mathématique démontrée en annexe A.3 ainsi que l'équation (III.84), on a,

$$\begin{cases} I_{y'} = \exp(i\alpha I_z) I_y \exp(-i\alpha I_z) \\ \exp(i\beta I_{y'}) = \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_y) \exp(-i\alpha I_z) \end{cases} , \quad (\text{III.85})$$

et,

$$\begin{cases} I_{z''} = \exp(i\beta I_{y'}) I_z \exp(-i\beta I_{y'}) \\ \exp(i\gamma I_{z''}) = \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\gamma I_z) \exp(-i\beta I_{y'}) \\ \exp(i\gamma I_{z''}) = \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(-i\alpha I_z) \exp(i\gamma I_z) \exp(-i\beta I_{y'}) \end{cases} . \quad (III.86)$$

En introduisant l'expression (III.86) dans l'équation (III.69), on obtient,

$$\begin{aligned} R_p^{\text{mob},F}(\gamma, \beta, \alpha) &= \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(-i\alpha I_z) \exp(i\gamma I_z) \\ &\quad \times \exp(-i\beta I_{y'}) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) . \end{aligned} \quad (III.87)$$

Comme I_z commute avec lui-même,

$$R_p^{\text{mob},F}(\gamma, \beta, \alpha) = \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(-i\alpha I_z) \exp(i\alpha I_z) \exp(i\gamma I_z) , \quad (III.88)$$

on obtient l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes (x, y, z) selon **Fano**,

$$\begin{aligned} R_p^{\text{fixe},F}(\alpha, \beta, \gamma) &\stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\gamma I_z) \\ &= R_p^{\text{fixe}}(\alpha, z) R_p^{\text{fixe}}(\beta, y) R_p^{\text{fixe}}(\gamma, z) \\ &= R_p^{\text{mob},F}(\gamma, \beta, \alpha) . \end{aligned} \quad (III.89)$$

Il est à noter qu'il y a égalité entre les opérateurs $R_p^{\text{fixe},F}(\alpha, \beta, \gamma)$ et $R_p^{\text{mob},F}(\gamma, \beta, \alpha)$.

L'ordre des angles d'Euler de l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano est l'inverse de celui des angles d'Euler de l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles. On a déjà rencontré un inversement de l'ordre des angles d'Euler dans la rotation active (III.82). L'équivalent de (III.70) est

$$\Psi_p^{\text{mob}}(\vec{r}'') = R_p^{\text{fixe},F}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_p^{\text{fixe}}(\vec{r}') = \Psi_p^{\text{fixe}}(\vec{r}') = \Psi_p(\mathbf{A}(\alpha, \beta, \gamma) \vec{r}') . \quad (III.90)$$

(2) On prend maintenant le cas étudié par **Wolf** [12] (III.68). On exprime, à partir de l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf, l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Wolf. En utilisant la formule mathématique démontrée en annexe A.3 ainsi que les équations (III.84), on a,

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$\begin{cases} I_{y'''} = \exp(-i\gamma I_{z''}) I_{y'} \exp(i\gamma I_{z''}) \\ \exp(i\beta I_{y''}) = \exp(-i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\gamma I_{z''}) \end{cases} \quad (III.91)$$

et,

$$\begin{cases} I_{z''} = \exp(-i\beta I_{y'}) I_z \exp(i\beta I_{y'}) \\ \exp(i\gamma I_{z''}) = \exp(-i\beta I_{y'}) \exp(i\gamma I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \\ \exp(i\alpha I_{z''}) = \exp(-i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \end{cases} \quad (III.92)$$

ainsi que,

$$\begin{cases} I_{y'} = \exp(-i\alpha I_z) I_y \exp(i\alpha I_z) \\ \exp(i\beta I_{y'}) = \exp(-i\alpha I_z) \exp(i\beta I_y) \exp(i\alpha I_z) \end{cases} \quad (III.93)$$

On utilise l'équation (III.68),

$$R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) = \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\beta I_{y''}) \exp(i\alpha I_{z''}) \quad (III.94)$$

En remplaçant $\exp(i\beta I_{y''})$ par la deuxième équation du système (III.91), on obtient,

$$R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) = \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\gamma I_{z''}) \exp(i\alpha I_{z''}) \quad (III.95)$$

En remplaçant $\exp(i\gamma I_{z''})$ par la deuxième équation du système (III.92), on obtient,

$$R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) = \exp(i\gamma I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \exp(i\alpha I_{z''}) \quad (III.96)$$

En remplaçant $\exp(i\alpha I_{z''})$ par la troisième équation du système (III.92), on obtient,

$$R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) = \exp(i\gamma I_z) \exp(i\alpha I_z) \exp(i\beta I_{y'}) \quad (III.97)$$

En remplaçant $\exp(i\beta I_{y'})$ par la deuxième équation du système (III.93), on obtient

l'opérateur rotation lié au référentiel fixe (x, y, z) selon **Wolf**, que l'on notera

simplement $R^{\text{fixe,W}}(\gamma, \beta, \alpha)$ (**Blum p311** ^[18] **ainsi que Edmonds** ^[19,20] **qui en 1957**

commence avec la convention de Fano et Racah (p8 ^{[15])} **et qui poursuit en 1974**

avec celle de Wolf (p55 ^{[12])}),

$$\begin{aligned} R^{\text{fixe,W}}(\gamma, \beta, \alpha) &= \exp(i\gamma I_z) \exp(i\beta I_y) \exp(i\alpha I_z) \\ &= R^{\text{fixe}}(\gamma, z) R^{\text{fixe}}(\beta, y) R^{\text{fixe}}(\alpha, z) \\ &= R_p^{\text{mob,W}}(\gamma, \beta, \alpha) \quad (III.98) \end{aligned}$$

Contrairement aux opérateurs rotations actives et aux opérateurs rotations passives selon Fano où l'ordre des angles d'Euler est inversé en passant d'une rotation autour des axes mobiles à une rotation autour des axes fixes, **l'ordre des angles d'Euler des deux opérateurs $R^{\text{fixe},W}(\gamma, \beta, \alpha)$ et $R_P^{\text{mob},W}(\gamma, \beta, \alpha)$ est le même.** Nous n'avons pas mis d'indice A ou P à $R^{\text{fixe},W}(\gamma, \beta, \alpha)$ car son expression, $\exp(i\gamma I_z)\exp(i\beta I_y)\exp(i\alpha I_x)$, suggère deux interprétations possibles. L'opérateur rotation $R^{\text{fixe},W}(\gamma, \beta, \alpha)$ sera, selon le cas étudié, **l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes ou l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes :**

- (a) **active négative** autour des axes fixes pour les rotations (§. III.3, III.4.1.c et III.4.1.d). Pour être en accord avec nos conventions sur les angles d'Euler, nous remplaçons dans (III.98) (γ, β, α) par (ξ, θ, φ) :

$$\begin{aligned} R_A^{\text{fixe},W}(\xi, \theta, \varphi) &\stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\xi I_z)\exp(i\theta I_y)\exp(i\varphi I_x) \\ &= R_A^{\text{fixe}}(-\xi, z)R_A^{\text{fixe}}(-\theta, y)R_A^{\text{fixe}}(-\varphi, z) \\ &= R_A^{\text{fixe}}(-\xi, -\theta, -\varphi) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.99})$$

Les deux opérateurs $R_A^{\text{fixe},W}(\xi, \theta, \varphi)$ et $R_A^{\text{fixe}}(-\xi, -\theta, -\varphi)$ ont des **angles d'Euler de signes opposés**. On en déduit des relations (III.98) et (III.99) que l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf, $R_P^{\text{mob},W}(\gamma, \beta, \alpha)$, est égale à l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes selon Wolf $R_A^{\text{fixe},W}(\xi, \theta, \varphi)$. Nous verrons au paragraphe III.3 que l'opérateur $R_A^{\text{fixe},W}(\xi, \theta, \varphi)$ nous permettra de lier rotation active et rotation passive. L'équivalent de (III.41) est

$$\Psi_A''(\vec{r}) = R_A^{\text{fixe},W}(\xi, \theta, \varphi)\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) = \Psi(P(\xi, \theta, \varphi)\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.100})$$

- (b) **passive positive** autour des axes fixes pour définir la matrice rotation de Wigner selon Wolf (§. III.4.2.b).

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_P^{\text{fixe},W}(\gamma, \beta, \alpha) &\stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\gamma J_z)\exp(i\beta J_y)\exp(i\alpha J_x) \\ &= R_P^{\text{mob},W}(\gamma, \beta, \alpha) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.101})$$

Pour la matrice de Wigner nous notons l'opérateur moment angulaire J au lieu de I.

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

Dans ce paragraphe III.3 nous allons établir les liens entre les opérateurs rotations actives et les opérateurs rotations passives. Dans un premier temps nous commencerons par une rotation passive positive et nous déterminerons les opérateurs rotations actives et passives correspondants (Fig. III.9). Dans un deuxième temps nous partirons d'une rotation active positive (Fig. III.10). **Notons que dans ce paragraphe, nous effectuons des rotation sur des fonctions et non pas sur des vecteurs. Nous prendrons une fonction d'onde $\Psi = p_x$ dont la représentation graphique simplifiée est une flèche (Fig. III.12, III.13, III.15 et III.16).**

III.3.1. Passage d'une rotation passive à une rotation active

Pour permettre de suivre plus facilement notre argumentation sur les rotations, nous indiquons, dans la figure III.9, les différentes façons de considérer la rotation en partant d'une rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano. De plus nous illustrerons cette argumentation par un exemple au §. III.3.3. Comme nous partons d'une rotation passive, les angles d'Euler sont $\alpha = \alpha_0$ ^(ddd), $\beta = \beta_0$ et $\gamma = \gamma_0$. Il faut adapter les angles d'Euler φ , θ et ξ pour la rotation active à ceux de la rotation passive. Pour simplifier la présentation, nous allons distinguer les six cas possibles en utilisant les deux lettres « pa » qui signifient passive → active.

(pa1) Partons de l'opérateur **rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano**. Dans ce cas l'angle α_0 est le premier et l'angle γ_0 est le dernier, l'opérateur est donné par (III.69),

$$\begin{aligned}\Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,F}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0)\Psi(\vec{r}''') \\ &= R_P^{\text{mob}}(\gamma_0, z'')R_P^{\text{mob}}(\beta_0, y')R_P^{\text{mob}}(\alpha_0, z)\Psi(\vec{r}''')\end{aligned}$$

^(ddd) En informatique, on appelle α une variable et α_0 une constante.

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

$$= \exp(i\gamma_0 I_z) \exp(i\beta_0 I_y) \exp(i\alpha_0 I_z) \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.102})$$

(pa2) L'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano {(III.69) ou (III.102)} est équivalent à l'opérateur **rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano** (III.89), mais en inversant l'ordre des angles d'Euler. L'angle γ_0 est le premier et l'angle α_0 est le dernier,

$$\begin{aligned} \Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{fixe,F}}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) \Psi(\vec{r}''') \\ &= R_P^{\text{fixe}}(\alpha_0, z) R_P^{\text{fixe}}(\beta_0, y) R_P^{\text{fixe}}(\gamma_0, z) \Psi(\vec{r}''') \\ &= \exp(i\alpha_0 I_z) \exp(i\beta_0 I_y) \exp(i\gamma_0 I_z) \Psi(\vec{r}''') \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.103})$$

(pa3) Afin d'établir le lien entre rotation passive et rotation active, nous utilisons les deux opérateurs rotations selon **Wolf**. L'opérateur **rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf** (III.68) est équivalent à celui de Fano présenté dans (pa1). **Ils ont les mêmes angles d'Euler**. Dans ce cas l'angle α_0 est le premier et l'angle γ_0 est le dernier,

$$\begin{aligned} \Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,W}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) \Psi(\vec{r}''') \\ &= R_P^{\text{mob}}(\gamma_0, z''') R_P^{\text{mob}}(\beta_0, y''') R_P^{\text{mob}}(\alpha_0, z''') \Psi(\vec{r}''') \\ &= \exp(i\gamma_0 I_{z'''}) \exp(i\beta_0 I_{y'''}) \exp(i\alpha_0 I_{z'''}) \Psi(\vec{r}''') \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.104})$$

(pa4) A l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf (pa3) correspond l'**opérateur rotation active négative autour des axes fixes selon Wolf** (III.98) et (III.99) où l'angle α_0 est le premier et l'angle γ_0 est le dernier,

$$\begin{aligned} \Psi_A'''(\vec{r}) &= R_A^{\text{fixe,W}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) \Psi(\vec{r}) \\ &= R_A^{\text{fixe}}(-\gamma_0, z) R_A^{\text{fixe}}(-\beta_0, y) R_A^{\text{fixe}}(-\alpha_0, z) \Psi(\vec{r}) \\ &= \exp(i\gamma_0 I_z) \exp(i\beta_0 I_y) \exp(i\alpha_0 I_z) \Psi(\vec{r}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.105})$$

Notons que si nous considérons (III.105) comme une rotation passive positive, nous sommes alors en conflit avec Fano (III.103).

Les deux opérateurs rotations selon Wolf (III.98) et (III.99) ont permis de passer de la rotation passive à la rotation active. Nous avons adapté les angles

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

d'Euler pour la rotation active (φ, θ, ξ) dans (III.99) à ceux de la rotation passive $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$.

(pa5) En fait, l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes selon Wolf est l'opérateur rotation **active négative autour des axes fixes** (III.82) où l'angle $-\alpha_0$ est le premier et l'angle $-\gamma_0$ est le dernier, (voir la 2^e égalité de (III.105)).

$$\begin{aligned}\Psi_A'''(\vec{r}) &= R_A^{\text{fixe}}(-\gamma_0, -\beta_0, -\alpha_0)\Psi(\vec{r}) \\ &= \exp(i\gamma_0 I_z) \exp(i\beta_0 I_y) \exp(i\alpha_0 I_x)\Psi(\vec{r}) \quad .\end{aligned}\quad (\text{III.106})$$

(pa6) Une rotation active négative autour des axes fixes est liée à **une rotation active négative autour des axes mobiles** (III.40), et cela en inversant l'ordre des angles, l'angle $-\gamma_0$ est le premier et l'angle $-\alpha_0$ est le dernier,

$$\begin{aligned}\Psi_A'''(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}}(-\alpha_0, -\beta_0, -\gamma_0)\Psi(\vec{r}) \\ &= \exp(i\alpha_0 I_x) \exp(i\beta_0 I_y) \exp(i\gamma_0 I_z)\Psi(\vec{r}) \quad .\end{aligned}\quad (\text{III.107})$$

(pa7) Enfin une rotation passive positive d'une fonction autour des axes mobiles correspond à **une rotation active des arguments de la fonction avec la matrice $A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ autour des axes mobiles** (III.70),

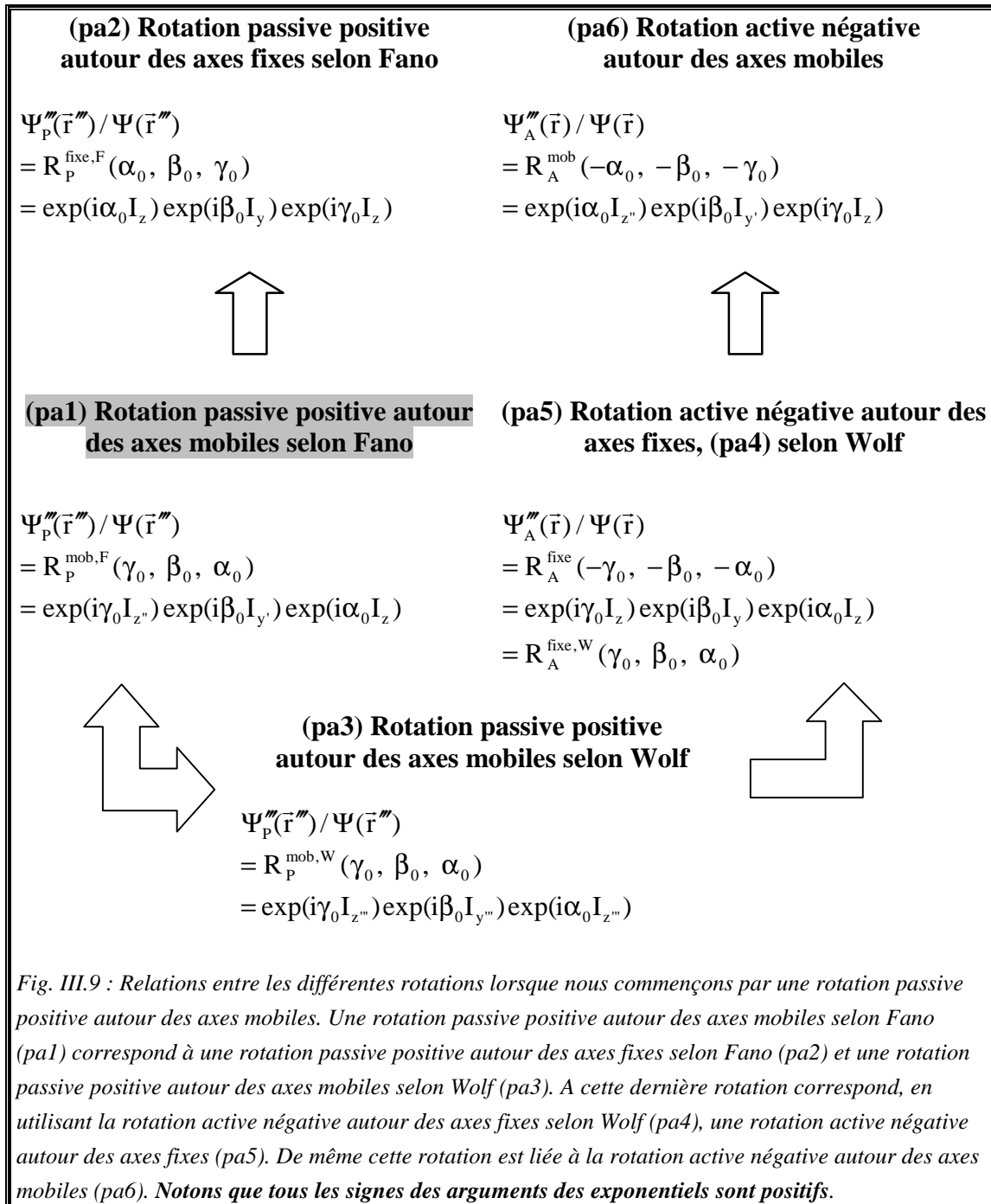
$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob, Fou W}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0)\Psi(\vec{r}''') = \Psi(A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\vec{r}''') \quad .\quad (\text{III.108})$$

D'après les relations (III.102), (III.103) et (III.104), l'équation (III.108) peut prendre trois formes,

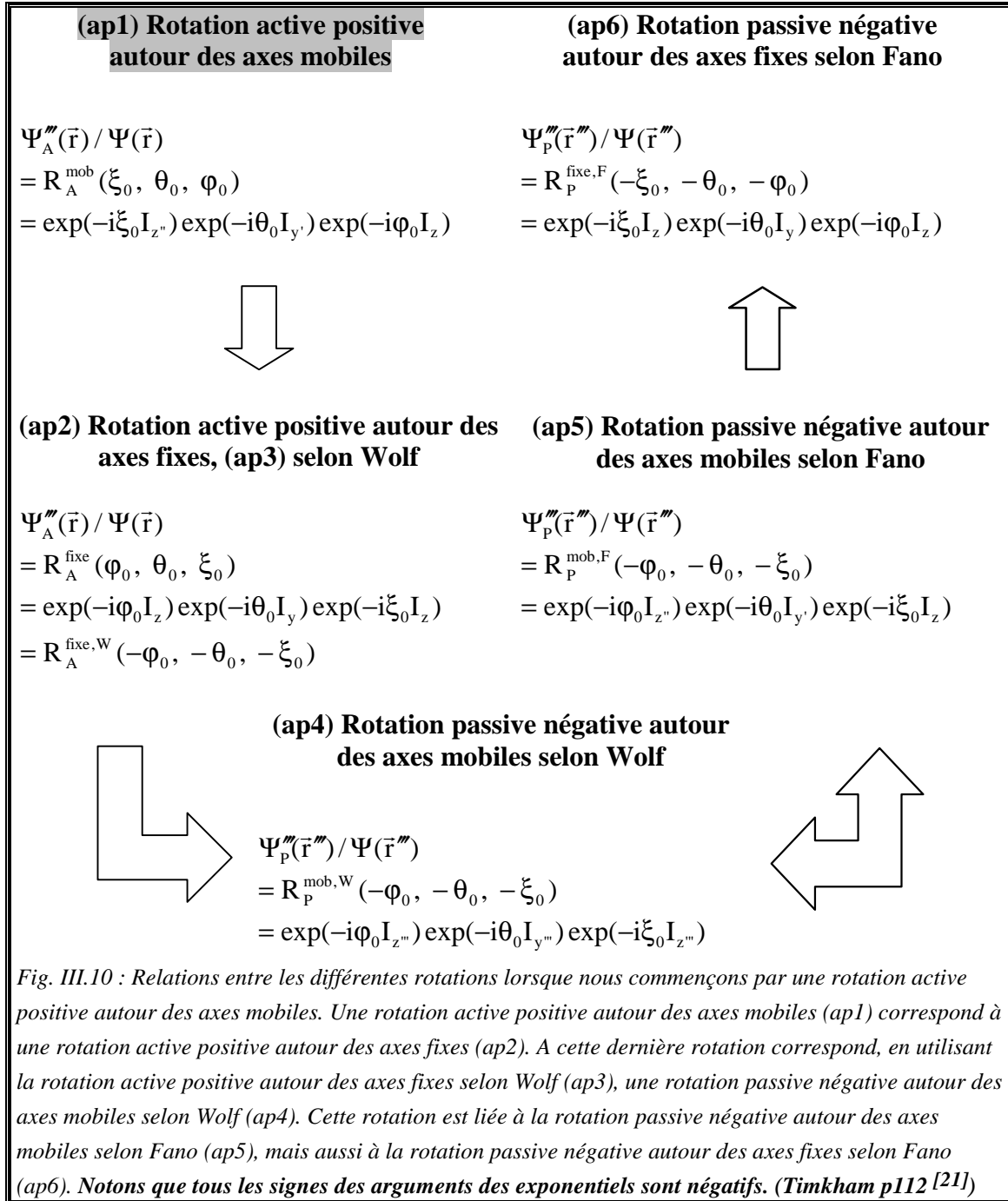
$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} \left\{ \begin{array}{l} R_P^{\text{mob, F}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0)\Psi(\vec{r}''') \\ R_P^{\text{mob, W}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0)\Psi(\vec{r}''') \\ R_P^{\text{fixe, F}}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\Psi(\vec{r}''') \end{array} \right\} = \Psi(A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\vec{r}''') \quad .\quad (\text{III.109})$$

Dans ce cas il suffit d'appliquer la matrice active $A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ sur les arguments de la fonction. Nous illustrerons cette propriété par un exemple au paragraphe III.4.1.c.

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative



CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

III.3.2. Passage d'une rotation active à une rotation passive

Afin de résumer ce que nous avons observé à propos des rotations, nous indiquerons dans la figure III.10 les différentes façons de considérer la rotation en partant d'une rotation active positive. Au paragraphe III.3.4 nous appliquerons cette démonstration à un exemple. Comme nous partons d'une rotation active, les angles d'Euler sont $\varphi = \varphi_0$, $\theta = \theta_0$ et $\xi = \xi_0$. Il faut adapter les angles d'Euler α , β et γ pour la rotation passive avec ceux de la rotation active. Pour simplifier la présentation, nous avons distingué les six cas possibles en utilisant les deux lettres « ap » qui signifient active \rightarrow passive.

(ap1) Partons d'une **rotation active positive autour des axes mobiles**. Dans ce cas l'angle φ_0 est le premier et l'angle ξ_0 est le dernier, l'opérateur est (III.40),

$$\begin{aligned}\Psi_A'''(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\Psi(\vec{r}) \\ &= \exp(-i\xi_0 I_z) \exp(-i\theta_0 I_y) \exp(-i\varphi_0 I_z)\Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.110})\end{aligned}$$

(ap2) A une rotation active positive autour des axes mobiles (III.40) ou (III.110) est associée **une rotation active positive autour des axes fixes** (III.82), l'angle ξ_0 est le premier et l'angle φ_0 est le dernier,

$$\begin{aligned}\Psi_A'''(\vec{r}) &= R_A^{\text{fixe}}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)\Psi(\vec{r}) \\ &= \exp(-i\varphi_0 I_z) \exp(-i\theta_0 I_y) \exp(-i\xi_0 I_z)\Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.111})\end{aligned}$$

(ap3) L'opérateur rotation active positive autour des axes fixes (III.82) ou (III.111) et l'opérateur rotation active positive autour des axes fixes selon Wolf sont équivalents (III.98) ou (III.99),

$$\begin{aligned}\Psi_A'''(\vec{r}) &= \exp(-i\varphi_0 I_z) \exp(-i\theta_0 I_y) \exp(-i\xi_0 I_z)\Psi(\vec{r}) \\ &= R_A^{\text{fixe,W}}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0)\Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.112})\end{aligned}$$

L'opérateur rotation active positive autour des axes fixes selon Wolf,

$R_A^{\text{fixe,W}}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0)$, correspond bien à une **rotation active positive** (puisque'il y a

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

des signes « – » dans les arguments des exponentielles) où l'angle ξ_0 est le premier et l'angle φ_0 est le dernier. Sinon il y aura un conflit avec Fano (ap6) ci-dessous.

(ap4) L'opérateur rotation active positive autour des axes fixes selon Wolf correspond à **l'opérateur rotation passive négative autour des axes mobiles selon Wolf** (III.68), l'angle $-\xi_0$ est le premier et l'angle $-\varphi_0$ est le dernier,

$$\begin{aligned}\Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,W}}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0)\Psi(\vec{r}''') \\ &= \exp(-i\varphi_0 I_z''') \exp(-i\theta_0 I_y''') \exp(-i\xi_0 I_z''') \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.113})\end{aligned}$$

Comme dans le paragraphe III.3.1, **les deux opérateurs rotations selon Wolf ont permis de relier la rotation active à la rotation passive**. Nous avons adapté les angles d'Euler (α, β, γ) pour rotation passive à ceux de la rotation active ($\varphi_0, \theta_0, \xi_0$).

(ap5) Une rotation passive négative autour des axes mobile selon Wolf (III.113) est liée à **une rotation passive négative autour des axes mobiles selon Fano** (III.69), et cela en gardant l'ordre des angles, l'angle $-\xi_0$ est le premier et l'angle $-\varphi_0$ est le dernier,

$$\begin{aligned}\Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,F}}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0)\Psi(\vec{r}''') \\ &= \exp(-i\varphi_0 I_z''') \exp(-i\theta_0 I_y''') \exp(-i\xi_0 I_z''') \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.114})\end{aligned}$$

(ap6) A une rotation passive négative autour des axes mobiles selon Fano (III.69) ou (III.114) nous associons **une rotation passive négative autour des axes fixes selon Fano** (III.89) en inversant l'ordre des angles : l'angle $-\varphi_0$ est le premier et l'angle $-\xi_0$ est le dernier,

$$\begin{aligned}\Psi_P'''(\vec{r}''') &= R_P^{\text{fixe,F}}(-\xi_0, -\theta_0, -\varphi_0)\Psi(\vec{r}''') \\ &= \exp(-i\xi_0 I_z''') \exp(-i\theta_0 I_y''') \exp(-i\varphi_0 I_z''') \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.115})\end{aligned}$$

(ap7) Enfin une rotation active positive autour des axes mobiles d'une fonction correspond à **une rotation passive des arguments de la fonction avec la matrice $P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)$ autour des axes mobiles** (III.36) ou (III.41),

$$\Psi_A'''(\vec{r}''') = R_A^{\text{mob}}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\Psi(\vec{r}''') = \Psi(P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.116})$$

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

D'après les relations (III.110), (III.111) et (III.112), l'équation (III.116) peut se mettre sous trois formes :

$$\Psi_A'''(\vec{r}) = \left. \begin{array}{l} \mathbf{R}_A^{\text{mob}}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\Psi(\vec{r}) \\ \mathbf{R}_A^{\text{fixe}}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)\Psi(\vec{r}) \\ \mathbf{R}_A^{\text{fixe,W}}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0)\Psi(\vec{r}) \end{array} \right\} = \Psi(\mathbf{P}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.117})$$

Dans ce cas il suffit d'appliquer la matrice passive $\mathbf{P}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)$ sur les arguments de la fonction. Nous illustrerons cette propriété par un exemple au §. III.4.1.d.

Ces deux derniers paragraphes (III.3.1 et III.3.2) montrent que l'opérateur rotation autour des axes fixes selon Wolf représente bien une rotation active (positive ou négative). De plus notons qu'il y a en fait que quatre cas de figures bien qu'il y aie six opérateurs rotations. En effet certains opérateurs sont équivalents. Dans le paragraphe III.3.1, il y a équivalence entre (pa1) et (pa3) ainsi que (pa4) et (pa5). Dans le paragraphe III.3.2, il y a équivalence entre (ap2) et (ap3) ainsi que (ap4) et (ap5).

III.3.3. Exemple de passage d'une rotation passive à une rotation active

Afin de faciliter la compréhension des différentes figures de rotations, nous allons appliquer une **rotation passive positive aux angles d'Euler autour des axes mobiles à la fonction d'espace**, $\Psi(x, y, z) = p_x$ (ce n'est pas un vecteur, c'est bien une fonction dont la représentation sur les figures III.12 et III.13 est une simple flèche), dans le cas où,

$$\alpha = \alpha_0 = \pi \quad ; \quad \beta = \beta_0 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \gamma = \gamma_0 = \frac{\pi}{4} \quad . \quad (\text{III. 118})$$

Pour cela nous allons adapter les relations obtenues au paragraphe III.3.1 (Fig. III.11).

(pa1) Commençons par l'**opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles selon Fano** (Fig. III.12 gauche) qui est donné par (III.69) ou (III.102),

$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,F}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.119})$$

L'objet se trouve le long de l'axe $-z'''$.

(pa2) Considérons à présent cette même rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano (Fig. III.12 droite) (III.89) ou (III.103). Il faut inverser l'ordre des angles :

$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{fixe,F}} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.120})$$

L'objet est le long de l'axe $-z'''$.

(pa3) Prenons maintenant la **rotation passive positive autour des axes mobiles selon Wolf** (III.68) ou (III.104), (Fig. III.12 gauche) :

$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\vec{r}''') \quad . \quad (\text{III.121})$$

De même que pour Fano **(pa1)** l'objet se trouve le long de l'axe $-z'''$.

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

(pa4) Afin d'établir le lien entre rotation passive et rotation active, nous utilisons l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes selon **Wolf** (III.98) ou (III.105). L'ordre des angles dans (III.121) est conservé :

$$\Psi_A'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_A^{\text{fixe,W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.122})$$

L'objet se trouve en $-z$.

(pa5) L'opérateur rotation active négative autour des axes fixes selon **Wolf** (III.122) et l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes (III.82) (Fig. III.13 gauche) sont équivalents,

$$\Psi_A'''(\vec{r}) \stackrel{1}{=} R_A^{\text{fixe}} \left(-\frac{\pi}{4}, -\frac{\pi}{2}, -\pi \right) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.123})$$

L'objet se trouve en $-z$.

(pa6) Une rotation active négative autour des axes fixes (III.123) est identique à **une rotation active négative autour des axes mobiles** (III.40), et cela en inversant l'ordre des angles dans (III.123) (Fig. III.13 droite),

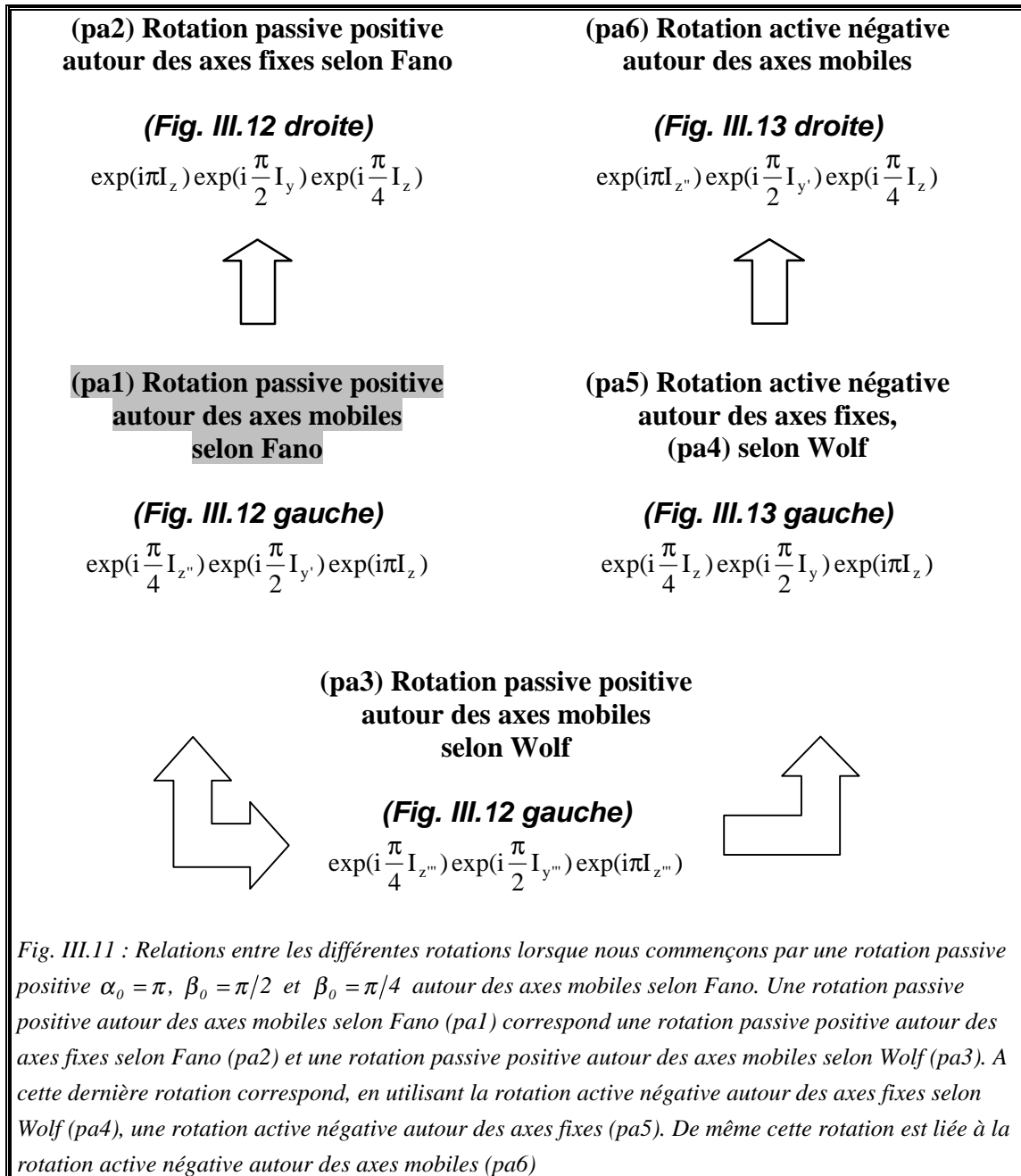
$$\Psi_A'''(\vec{r}) \stackrel{1}{=} R_A^{\text{mob}} \left(-\pi, -\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{4} \right) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.124})$$

L'objet se trouve en $-z$.

(pa7) Enfin une rotation passive positive d'une fonction autour des axes mobiles correspond à **une rotation active des arguments de la fonction par la matrice $A(\pi, \pi/2, \pi/4)$** (III.70) ou (III.108)

$$\Psi_P'''(\vec{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,FouW}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\vec{r}''') \stackrel{2}{=} \Psi(\vec{r}) \stackrel{3}{=} \Psi \left\{ A \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) \vec{r}'''' \right\} \quad . \quad (\text{III.125})$$

D'après l'égalité 3, la fonction Ψ peut avoir deux types d'arguments : \vec{r} ou \vec{r}''' . Dans ce cas il suffit d'appliquer la matrice active $A(\pi, \pi/2, \pi/4)$ sur les arguments de la fonction :



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -z''' \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y''') \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''') \end{pmatrix} . \quad (\text{III.126})$$

Nous remplacerons respectivement les coordonnées (x, y, z) de $\Psi(x, y, z)$ par

$$\begin{pmatrix} -z''' & -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y''') & \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''') \end{pmatrix}. \text{ Soit,}$$

$$\begin{aligned} \Psi_p'''(\vec{r}''') & \stackrel{1}{=} \mathbf{R}_p^{\text{mob,FouW}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \Psi(x''', y''', z''') \stackrel{2}{=} \Psi(\vec{r}) \\ & \stackrel{3}{=} \Psi\left(-z''', -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y'''), \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''')\right) . \end{aligned} \quad (\text{III.127})$$

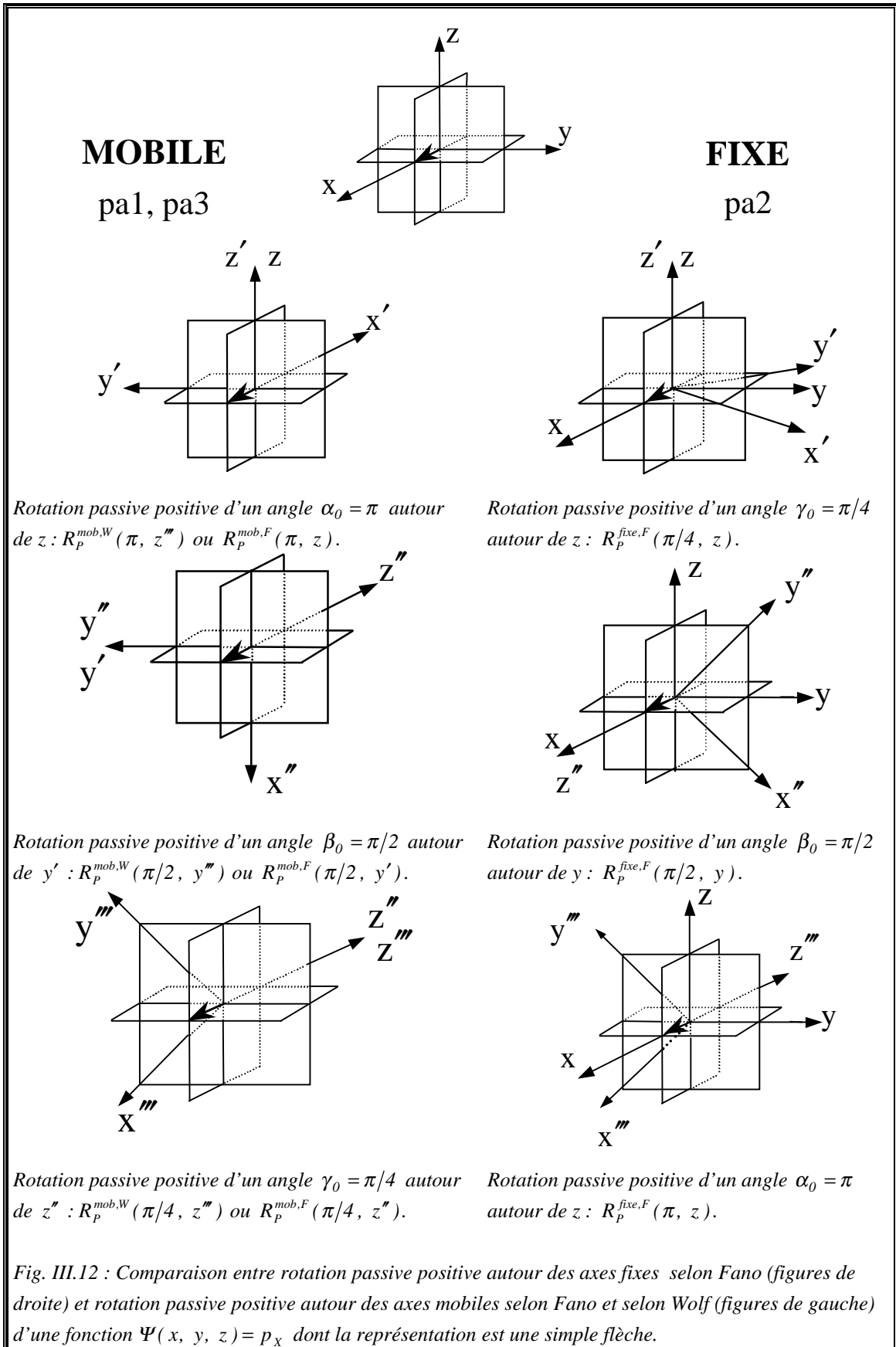
Calculons indirectement les effets de $\mathbf{R}_p^{\text{mob,FouW}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right)$ sur $\Psi(x, y, z) = x$ en utilisant (III.127),

$$\mathbf{R}_p^{\text{mob,FouW}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \Psi(x''', y''', z''') = \mathbf{R}_p^{\text{mob,FouW}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) x''' = -z''' . \quad (\text{III.128})$$

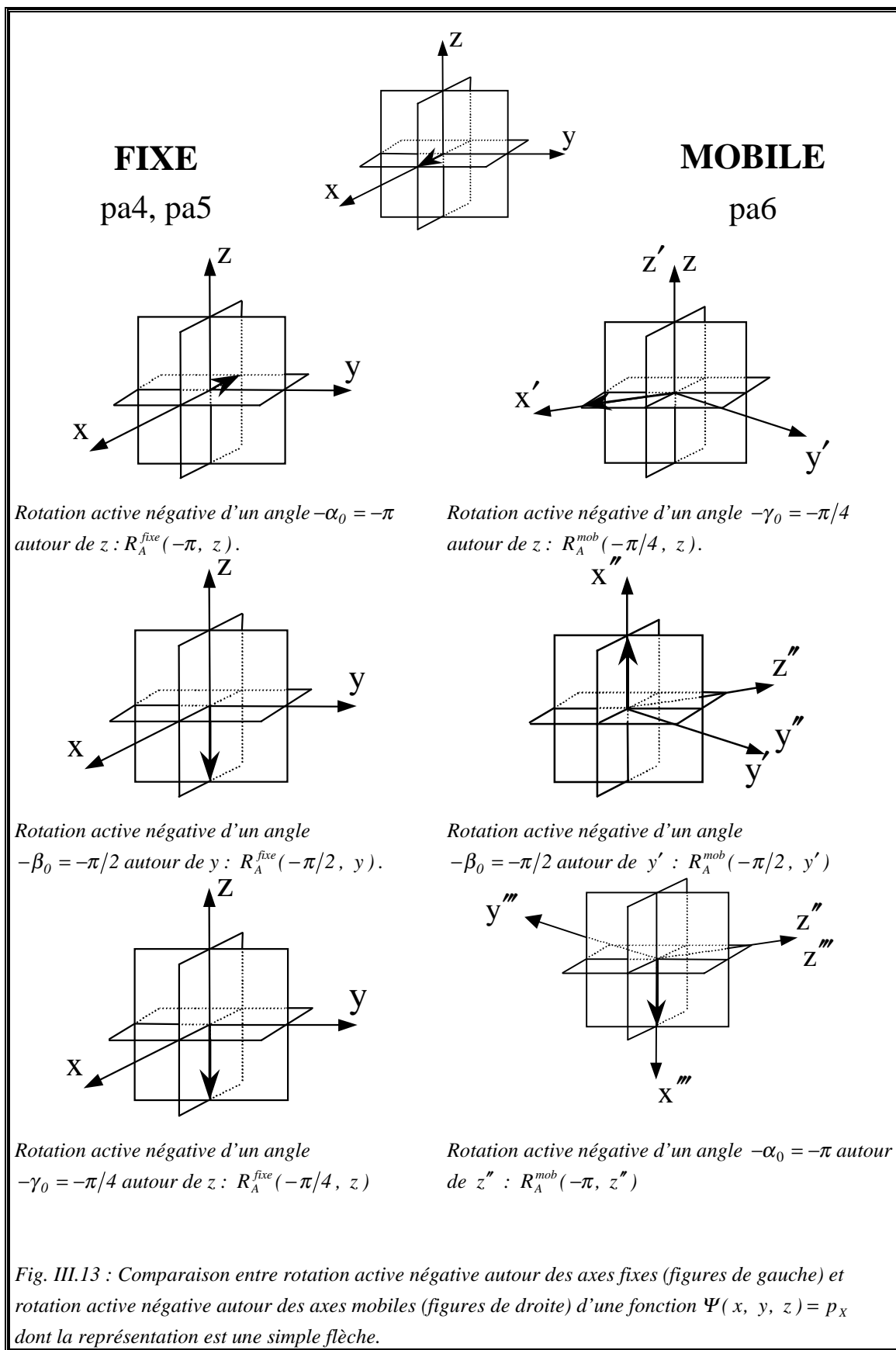
Sur les figures III.12 et III.13, l'objet ou la fonction se trouve toujours le long de l'axe $-z$ pour les rotations actives ou l'axe $-z'''$ pour les rotations passives de la fonction et la rotation active des arguments avec la matrice A, ce qui confirme bien les liens existant entre les différentes façons d'effectuer une rotation.

En résumé, nous disposons de deux méthodes pour trouver $\Psi_p'''(\vec{r}''')$ à partir de $\Psi(\vec{r})$: appliquer un opérateur rotation à la fonction ou appliquer la rotation active aux arguments de la fonction avec la matrice A. Nous avons pu illustrer avec un exemple simple l'utilité des deux approches. Dans la pratique où l'expression analytique de la fonction d'espace est plus compliquée, il est plus judicieux d'appliquer la matrice active $A(\alpha, \beta, \gamma)$ sur les arguments de $\Psi_p'''(\vec{r}''')$ pour trouver l'expression analytique de $\Psi_p'''(\vec{r}''')$.

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative



III.3.4. Exemple de passage d'une rotation active à une rotation passive

Nous allons appliquer l'opérateur **rotation active positive aux angles d'Euler autour des axes mobiles à une fonction d'espace**, $\Psi(x, y, z) = p_x$ (ce n'est pas un vecteur, c'est bien une fonction dont la représentation sur les figures III.12 et III.13 est une simple flèche), dans le cas où,

$$\varphi = \varphi_0 = \pi \quad ; \quad \theta = \theta_0 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \xi = \xi_0 = \frac{\pi}{4} \quad . \quad (\text{III.129})$$

Pour cela nous allons adapter les relations obtenues au paragraphe III.3.2 (Fig. III.14).

(ap1) Commençons par **la rotation active positive autour des axes mobiles** (Fig. III.15 droite). L'opérateur est donné par (III.40) ou (III.110),

$$\Psi_A'''(\vec{r}) = R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.130})$$

L'objet se trouve en $-(y+z)/\sqrt{2}$.

(ap2) Considérons à présent cette même rotation active positive autour des axes fixes (Fig. III.15 gauche) (III.82) ou (III.111). Il suffit d'inverser l'ordre des angles d'Euler :

$$\Psi_A'''(\vec{r}) = R_A^{\text{fixe}} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) \Psi(\vec{r}) \quad . \quad (\text{III.131})$$

L'objet se trouve en $-(y+z)/\sqrt{2}$.

(ap3) Afin d'établir le lien entre rotation active et rotation passive, nous utilisons l'opérateur rotation active positive autour des axes fixes selon **Wolf** (III.99) ou (III.112),

$$\Psi_A'''(\vec{r}) = R_A^{\text{fixe,W}} \left(-\pi, -\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{4} \right) \Psi(\vec{r}) \quad , \quad (\text{III.132})$$

qui correspond à une **rotation active positive autour des axes fixes (ap2)** (Fig. III.15 gauche). L'objet se trouve en $-(y+z)/\sqrt{2}$.

(ap4) Au cas ci-dessus (ap3) est associée **la rotation passive négative autour des axes mobiles selon Wolf** (Fig. III.16 gauche) (III.68) ou (III.113),

III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

$$\Psi_P'''(\bar{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,W}} \left(-\pi, -\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{4} \right) \Psi(\bar{r}''') \quad , \quad (\text{III.133})$$

L'objet se trouve en $-(y''' + z''')/\sqrt{2}$.

(ap5) Une rotation passive négative autour des axes mobile selon Wolf (ap4) est liée à **une rotation passive négative autour des axes mobiles selon Fano (III.69) ou (III.114)** (Fig. III.16 gauche),

$$\Psi_P'''(\bar{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{mob,F}} \left(-\pi, -\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{4} \right) \Psi(\bar{r}''') \quad . \quad (\text{III.134})$$

L'objet se trouve en $-(y''' + z''')/\sqrt{2}$.

(ap6) Nous pouvons à présent considérer cette même rotation autour des axes fixes toujours selon **Fano** (III.89) ou (III.115) (Fig. III.16 droite),

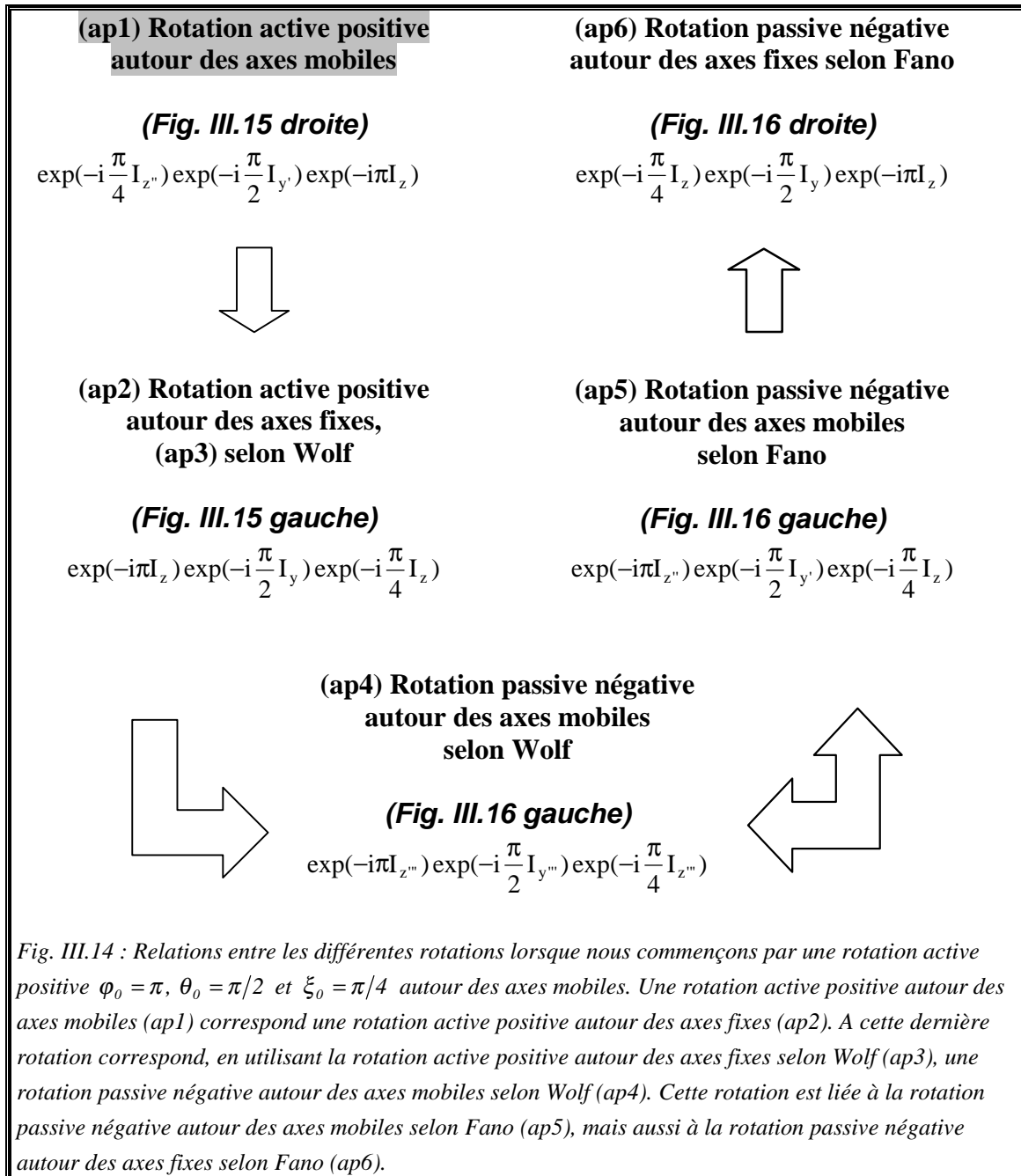
$$\Psi_P'''(\bar{r}''') \stackrel{1}{=} R_P^{\text{fixe,F}} \left(-\frac{\pi}{4}, -\frac{\pi}{2}, -\pi \right) \Psi(\bar{r}''') \quad . \quad (\text{III.135})$$

L'objet se trouve en $-(y''' + z''')/\sqrt{2}$.

(ap7) Enfin une rotation active positive d'une fonction autour des axes mobiles correspond à **une rotation passive des arguments avec la matrice $P(\pi/4, \pi/2, \pi)$** (III.41),

$$\Psi_A'''(\bar{r}) \stackrel{1}{=} R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \Psi(\bar{r}) \stackrel{2}{=} \Psi(\bar{r}_1) \stackrel{3}{=} \Psi \left\{ P \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \bar{r} \right\} \quad . \quad (\text{III.136})$$

D'après l'égalité 3, la fonction Ψ peut avoir deux types d'arguments : \bar{r}_1 et \bar{r} . Dans ce cas il suffit d'appliquer la matrice passive $P(\pi/4, \pi/2, \pi)$ sur les arguments de la fonction :



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = P\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y) \\ -x \end{pmatrix}. \quad (\text{III.137})$$

Les coordonnées $(x_1 \ y_1 \ z_1)$ de la fonction $\Psi(x_1, y_1, z_1)$ sont remplacées respectivement par $\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z) \ \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y) \ -x\right)$. Soit,

$$\begin{aligned} \Psi_A'''(x, y, z) &= R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \Psi(x, y, z) = \Psi(x_1, y_1, z_1) \\ &= \Psi\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z) \ \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y) \ -x\right). \end{aligned} \quad (\text{III.138})$$

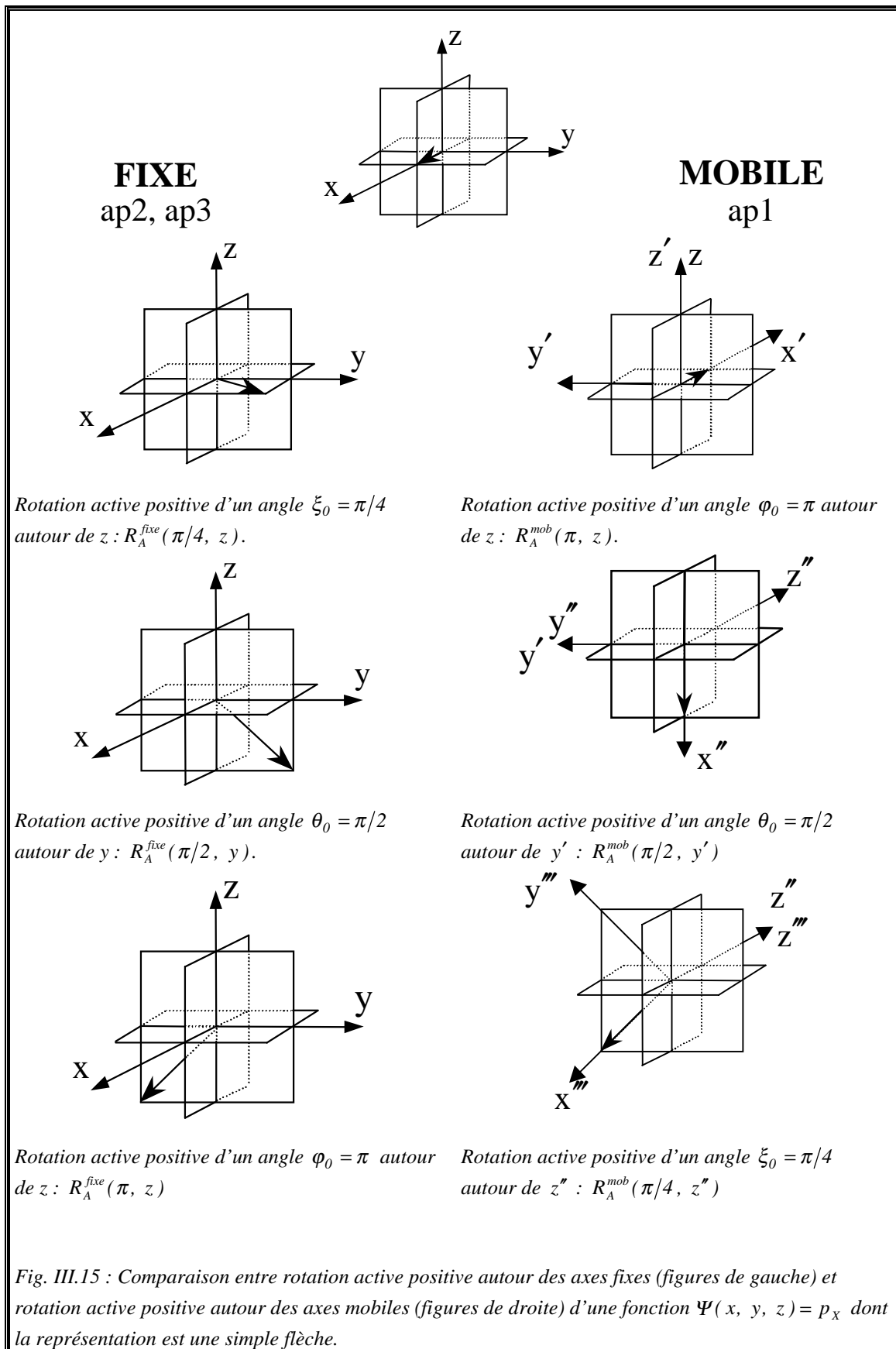
Calculons indirectement les effets de $R_A^{\text{mob}}(\pi/4, \pi/2, \pi)$ sur $\Psi(x, y, z) = x$, en utilisant (III.138),

$$R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \Psi(x, y, z) = R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z). \quad (\text{III.139})$$

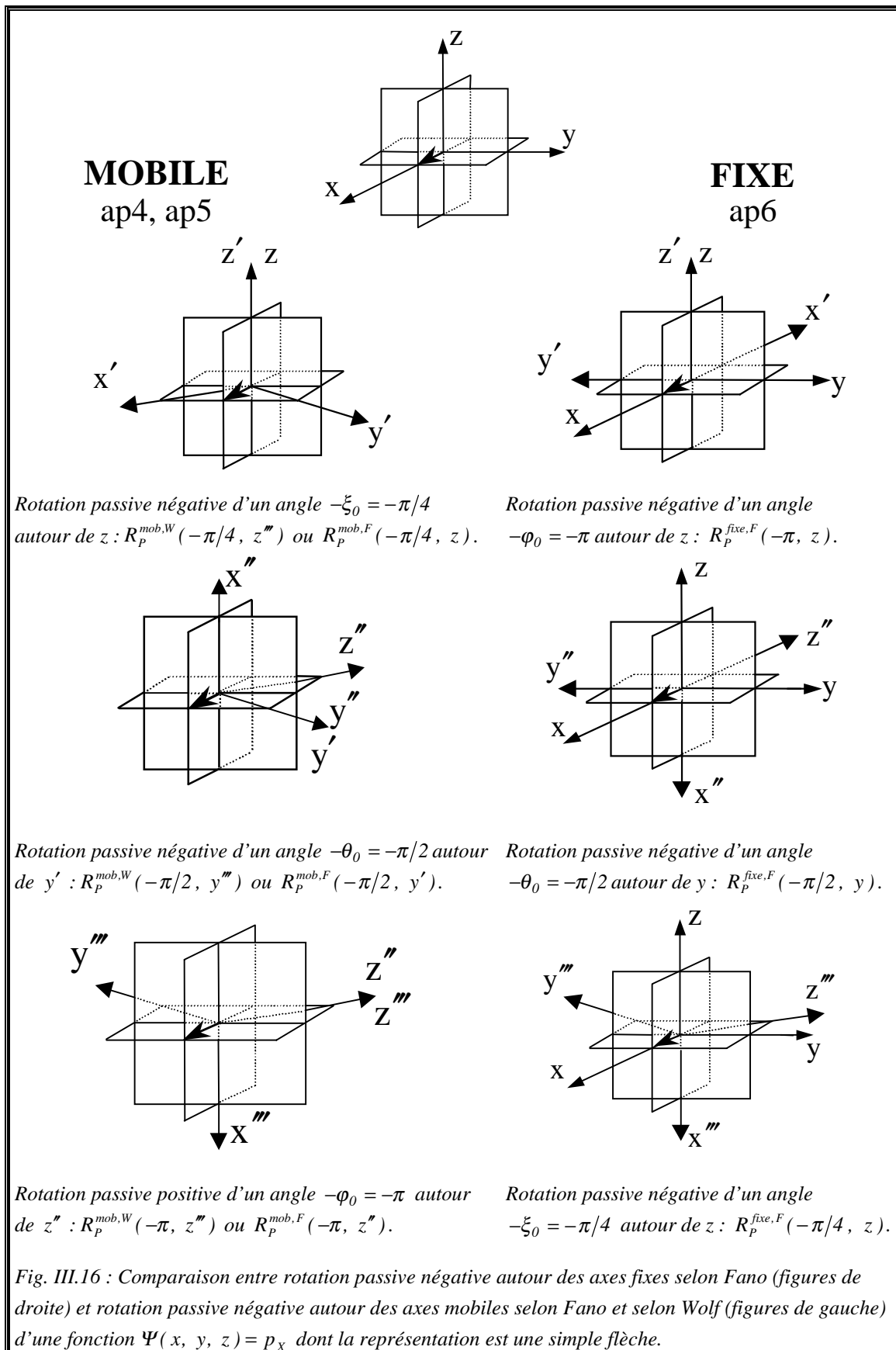
Sur les figures III.15 et III.16, l'objet ou la fonction se trouve toujours le long de l'axe en $-(y+z)/\sqrt{2}$ pour les rotations actives et les rotations passives des arguments, ou de l'axe en $-(y''' + z''')/\sqrt{2}$ pour les rotations passives. Ce qui confirme bien les liens existant entre les différentes façons d'effectuer la rotation.

En résumé, nous disposons de deux méthodes pour trouver $\Psi_A'''(\vec{r})$ à partir de $\Psi(\vec{r})$: appliquer un opérateur rotation à la fonction ou appliquer la rotation passive aux arguments de la fonction avec la matrice P. Nous avons pu illustrer avec un exemple simple l'utilité des deux approches. Dans la pratique où l'expression analytique de la fonction d'espace est plus compliquée, il est plus judicieux d'appliquer la matrice passive $P(\xi, \theta, \varphi)$ sur les arguments de $\Psi_A'''(\vec{r})$ pour trouver l'expression analytique de $\Psi_A'''(\vec{r})$.

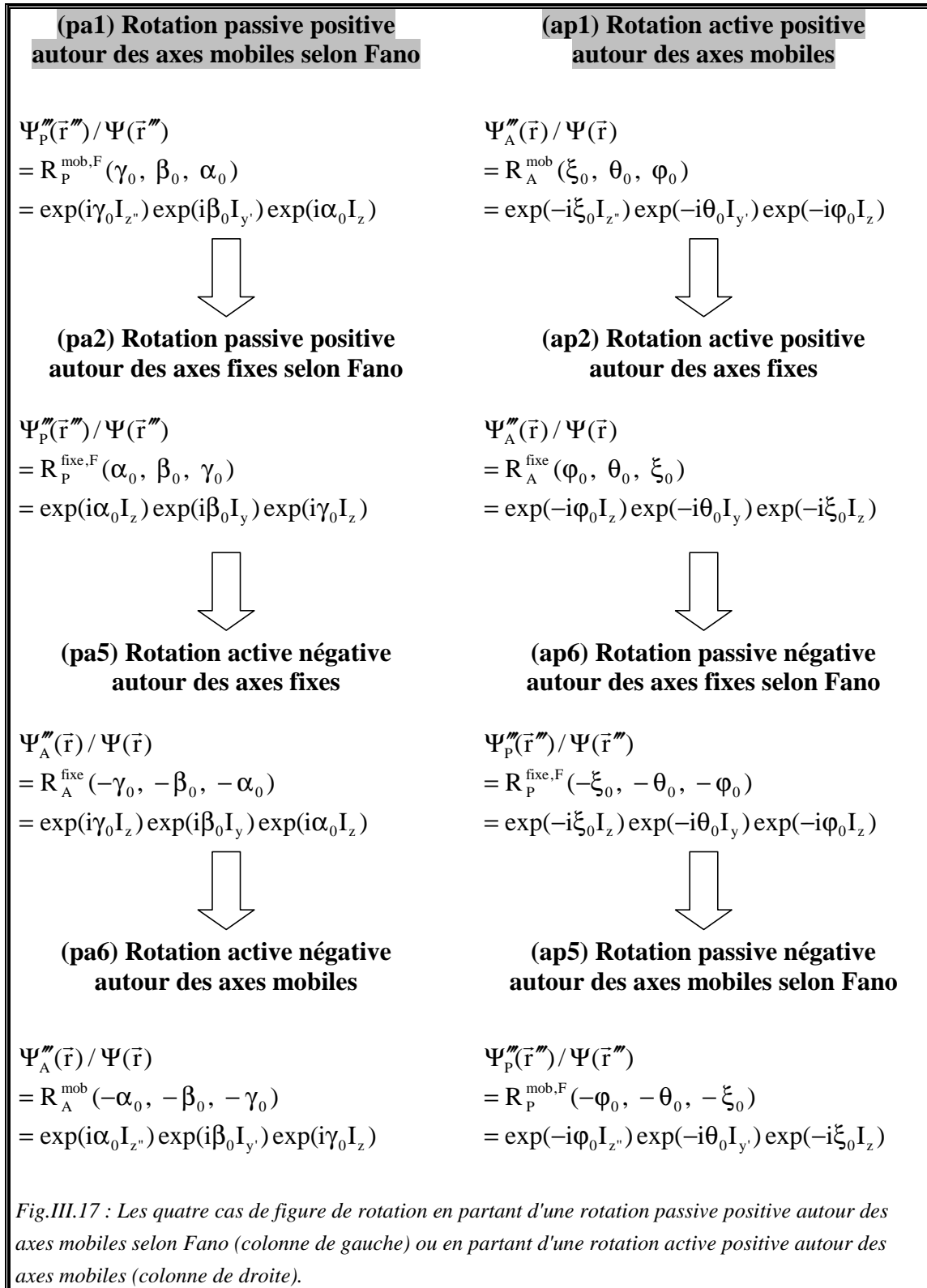
CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative



CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



III.3. Liens entre rotation passive positive et rotation active négative

III.3.5. Pouvons-nous supprimer les opérateurs rotations selon Wolf ?

Grâce aux deux opérateurs rotations selon Wolf nous avons pu relier les deux opérateurs rotations actives aux deux opérateurs rotations passives selon Fano. Nous venons de voir qu'il y a quatre cas de figures bien qu'il y aie six opérateurs rotations pour les **fonctions d'espace**. La question que nous nous posons est : « Pouvons-nous supprimer deux des six opérateurs rotations ? ».

Nous ne pouvons pas supprimer les deux opérateurs rotations selon Fano et garder les deux opérateurs rotations selon Wolf, car l'ordre des angles d'Euler de ces deux derniers est le même. Il faut absolument que cet ordre soit inversé quand nous passons d'un opérateur rotation autour des axes mobiles à un opérateur rotation autour des axes fixes et vice versa. Nous avons rassemblé dans la figure III.17 les diverses possibilités, ayant supprimé les deux opérateurs rotations selon Wolf.

III.4. Tenseur irréductible

Les tenseurs cartésiens ne sont pas toujours souhaitables car ils apparaissent régulièrement sous leur forme réductible. Ainsi on peut mettre les composantes d'un tenseur cartésien sous forme de combinaisons linéaires qui se transforment différemment. Par exemple, d'après **Rose (p76-77 [13])**, à partir d'un tenseur cartésien d'ordre 2, T_{kj} , on peut former un scalaire qui est la trace du tenseur,

$$t = \sum_k T_{kk} \quad , \quad (\text{III.140})$$

un tenseur antisymétrique de trois composantes,

$$A_g = \frac{1}{2}(T_{kj} - T_{jk}) \quad (\text{avec } j, k \text{ et } g \text{ par permutation circulaire}) \quad , \quad (\text{III.141})$$

et un tenseur symétrique d'ordre deux et de trace nulle, possédant cinq composantes indépendantes,

$$S_{kj} = \frac{1}{2} \left(T_{kj} + T_{jk} - \frac{2}{3} t \delta_{kj} \right) \quad , \quad (\text{III.142})$$

soit,

$$T_{kj} = \frac{1}{3} t \delta_{kj} + A_g + S_{kj} \quad . \quad (\text{III.143})$$

Les tenseurs t , A_g et S_{kj} sont des tenseurs irréductibles, en effet la rotation d'un de ces tenseurs ne modifie pas les autres, alors que la rotation du tenseurs réductible T_{kj} change toutes les composantes de ce tenseurs. Dans ce paragraphes nous allons voir quatre types de tenseur irréductible : tenseurs d'espace associés à une rotation active et passive et des tenseurs d'opérateur de spin associés à une rotation active et passive. La démonstration de cette équation est donnée en annexe **A.4**.

D'après **Mehring (p214 [22])** et **Weissbluth (p13 [1])**, les relations qui existent entre un tenseur cartésien d'ordre 1 (A_{1k} , $k = x, y, z$) et un tenseur sphérique irréductible d'ordre 1 (A_{1j} , $j = 1, 0, -1$) sont données par,

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

Tab. III.3 : Tenseurs sphériques d'ordre 2, 1 et 0, résultant du couplage de deux tenseurs sphériques A et

B d'ordre 1 : $T_{Jm} = \sum_{m_1 m_2} \langle J_1 m_1 J_2 m_2 | Jm \rangle A_{J_1 m_1} B_{J_2 m_2}$.

$T_{22} = A_{11} B_{11}$ $T_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{11} B_{10} + A_{10} B_{11})$ $T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} (A_{11} B_{1-1} + A_{1-1} B_{11}) + \sqrt{\frac{2}{3}} A_{10} B_{10}$ $T_{2-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{10} B_{1-1} + A_{1-1} B_{10})$ $T_{2-2} = A_{1-1} B_{1-1}$	$T_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{11} B_{10} - A_{10} B_{11})$ $T_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{11} B_{1-1} - A_{1-1} B_{11})$ $T_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{10} B_{1-1} - A_{1-1} B_{10})$ $T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} (A_{11} B_{1-1} - A_{10} B_{10} + A_{1-1} B_{11})$
--	--

Afin d'obtenir les relations entre un tenseur cartésien et un tenseur sphérique irréductible, on remplace dans les systèmes du tableau III.3, les tenseurs sphériques d'ordre 1 par des tenseurs cartésiens d'ordre 1. Par exemple les composantes du tenseur d'ordre 2 sont (**Mehring p214 [22]**),

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{2\pm 2} = \frac{1}{2} [A_{1x} B_{1x} - A_{1y} B_{1y} \pm i(A_{1x} B_{1y} + A_{1y} B_{1x})] \\ T_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2} [A_{1z} B_{1x} + A_{1x} B_{1z} \pm i(A_{1y} B_{1z} + A_{1z} B_{1y})] \\ T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} [3A_{1z} B_{1z} - (A_{1x} B_{1x} + A_{1y} B_{1y} + A_{1z} B_{1z})] \end{array} \right. \quad \text{(III.145)}$$

On utilisera ces relations dans le chapitre I du tome I consacré au couplage quadrupolaire.

III.4.1 Tenseur d'espace

Dans ce paragraphe III.4.1, nous utilisons souvent les trois matrices rotations **autour des axes fixes** de Wigner qui ne seront définies que dans le paragraphe suivant (§. III.4.2). Nous donnons ici simplement l'origine de ces trois matrices :

$D^{(\ell, \text{actif})}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A)$, $D^{(\ell, \text{passif}, F)}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F)$ et $D^{(\ell, \text{passif}, W)}(\gamma_W, \beta_W, \alpha_W)^{(\text{eee})}$. Ces

trois matrices sont déduites directement des trois opérateurs rotations **autour des axes fixes** : $R_A^{\text{fixe}}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A)$ défini par (III.82) pour une rotation active positive,

$R_P^{\text{fixe}, F}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F)$ défini par (III.89) pour une rotation passive positive selon Fano et

$\mathfrak{R}_P^{\text{fixe}, W}(\gamma_W, \beta_W, \alpha_W)$ défini par (III.101) pour une rotation passive positive selon

Wolf. Il n'y a pas d'exposant « fixe » dans les matrices rotations de Wigner parce qu'elles sont toujours associées à des rotations autour des axes fixes. Par la suite, nous écrirons simplement matrice rotation (active ou passive) de Wigner sans préciser autour des axes fixes. Contrairement aux deux matrices rotations $A(\alpha, \beta, \gamma)$ et $P(\gamma, \beta, \alpha)$ qui sont de dimensions 3×3 , les matrices rotations de Wigner sont de dimensions $(2j+1)^2$ où j est l'ordre du tenseur étudié. L'ordre des angles d'Euler dans les matrices rotations de Wigner est le même que celui dans l'opérateur rotation associé. Nous allons exhiber la matrice rotation de Wigner avec quelques exemples.

III.4.1.a. Rotation passive positive pour un seul angle

Dans un premier temps pour simplifier la compréhension nous nous intéresserons d'abord à une rotation à un seul angle. Pour observer l'effet de la rotation d'un tenseur d'espace, nous allons utiliser les harmoniques sphériques d'ordre 1 (Fig. III.18) qui sont des tenseurs sphériques irréductibles d'espace. Plaçons-nous dans le cas où,

$$\alpha = \gamma = 0 \quad \text{et} \quad \beta = \beta_0 = \frac{\pi}{2} . \quad (\text{III.146})$$

^(eee) L'exposant et l'indice W ne renvoient pas à Wigner mais à Wolf.

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

Les harmoniques sphériques d'ordre 1 (Tab. III.1) sont représentées par trois fonctions d'espace (**Zare p98 [17]**),

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_{11}(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+iy}{r} \\ Y_{10}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \\ Y_{1-1}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x-iy}{r} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{\sqrt{2}r} = \frac{1}{2}(Y_{1-1}(\vec{r}) - Y_{11}(\vec{r})) \\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = Y_{10}(\vec{r}) \\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{\sqrt{2}r} = \frac{i}{2}(Y_{1-1}(\vec{r}) + Y_{11}(\vec{r})) \end{array} \right. \quad (III.147)$$

Notons que pour simplifier la figure III.18, nous n'avons représenté que des harmoniques sphériques simplifiées,

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{11}(\vec{r}) = -(x+iy) \\ F_{10}(\vec{r}) = \sqrt{2}z \\ F_{1-1}(\vec{r}) = x-iy \end{array} \right. , \quad (III.148)$$

telles que (Fig. III.18.a),

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} F_{1k}(\vec{r}) = Y_{1k}(\vec{r}) \quad (III.149)$$

Nous disposons de deux méthodes pour effectuer cette rotation : appliquer une rotation passive positive sur les harmoniques sphériques ou appliquer la matrice active A aux arguments des harmoniques sphériques.

(1) Nous allons observer les effets d'une rotation passive positive sur les harmoniques sphériques. Comme nous l'avons vu précédemment il est possible de décrire une rotation de différentes façons. Comme la rotation d'angle $\beta = \beta_0 = \pi/2$ s'effectue autour de l'axe y , il n'est pas possible de différencier l'opérateur rotation passive positive autour des axes mobiles de celui autour des axes fixes. Mais pour rester cohérent avec les notations, nous supposerons que les rotations, dont deux sont nulles, s'effectuent autour des axes mobiles^(fff). Toujours en raison de cette rotation particulière, nous n'avons pas besoin de préciser si l'opérateur rotation est selon Wolf ou selon Fano.

^(fff) Il n'y a pas d'incompatibilité entre l'opérateur rotation passive autour des axes mobiles et la matrice rotation passive autour des axes fixes de Wigner, puisque que nous pouvons toujours substituer un opérateur rotation autour des axes mobiles par un opérateur rotation autour des axes fixes équivalent.

D'après le paragraphe II.1.4, **une rotation active négative** (l'objet tourne dans le sens négatif, Fig. III.18.a et Fig. III. 18.c) **correspond à une rotation passive positive** (les axes du référentiel tournent dans le sens positif, Fig. III.18.a et Fig. III.18.b).

Remarquons que le passage de la figure III.18.b à la figure III.18.c correspond à une rotation globale négative d'un angle $-\pi/2$ autour de l'axe y''' .

D'après la figure III.18, nous obtenons,

$$\mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) \mathbf{F}_{11}(\vec{r}''') = -(z''' + iy''') \quad , \quad (\text{III.150})$$

$$\mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) \mathbf{F}_{10}(\vec{r}''') = -\sqrt{2}x''' \quad , \quad (\text{III.151})$$

$$\mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) \mathbf{F}_{1-1}(\vec{r}''') = z''' - iy''' \quad . \quad (\text{III.152})$$

(2) De plus il est possible de considérer les arguments des harmoniques sphériques qui sont des fonctions d'espace. Nous avons vu au paragraphe III.1.3.a qu'une **rotation passive positive d'une fonction correspond à l'application de la matrice active A sur les arguments de la fonction (III.70)**. D'après le paragraphe II.2, la matrice active dans le cas où,

$$\alpha = \gamma = 0 \quad \text{et} \quad \beta = \beta_0 = \frac{\pi}{2} \quad , \quad (\text{III.153})$$

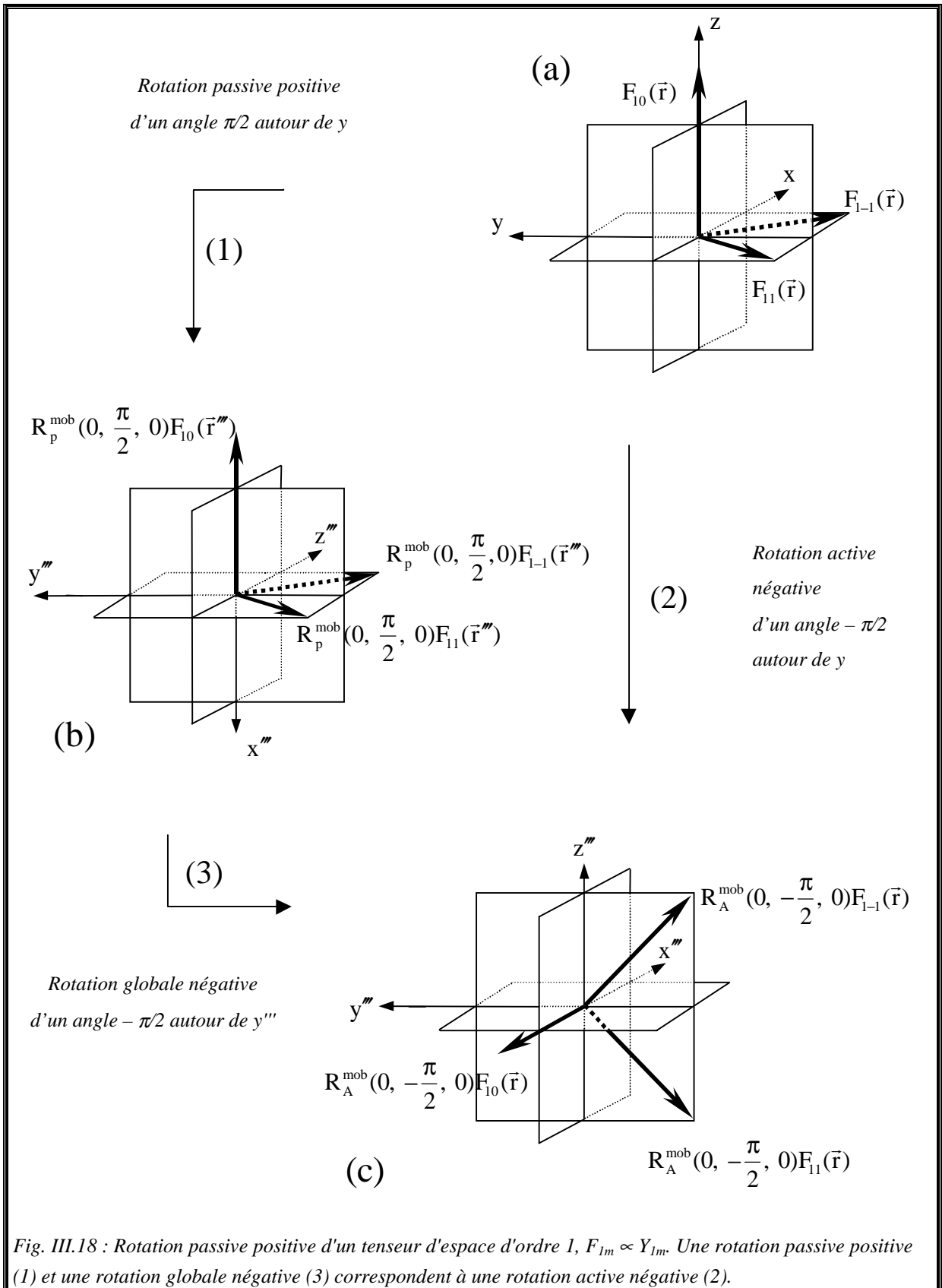
est donnée par,

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{A} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z''' \\ y''' \\ -x''' \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{III.154})$$

les coordonnées $(x \ y \ z)$ des harmoniques sphériques $Y_{1,m}^{\text{passif}}(x, y, z)$ sont remplacées respectivement par $(z''' \ y''' \ -x''')$. Soit,

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) Y_{1,m}^{\text{passif}}(x''', y''', z''') &= Y_{1,m}^{\text{passif}}(x, y, z) \\ &= Y_{1,m}^{\text{passif}}(z''', y''', -x''') \quad . \quad (\text{III.155}) \end{aligned}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



Les effets indirects de $R_P^{\text{mob}}(0, \pi/2, 0)$ sur les harmoniques Y_{lm} sont calculés de la façon suivante :

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) \left[-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x''' + iy'''}{r} \right] \\ &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{z''' + iy'''}{r} , \end{aligned} \quad (\text{III.156})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z'''}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x'''}{r} , \end{aligned} \quad (\text{III.157})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x''' - iy'''}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{z''' - iy'''}{r} . \end{aligned} \quad (\text{III.158})$$

En introduisant les harmoniques sphériques, les trois équations ci-dessus peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \\ = \frac{1}{2} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') + \frac{1}{2} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') , \end{aligned} \quad (\text{III.159})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') , \end{aligned} \quad (\text{III.160})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \\ = \frac{1}{2} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') + \frac{1}{2} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') . \end{aligned} \quad (\text{III.161})$$

La rotation des harmoniques est exprimée en fonction des mêmes harmoniques.

C'est une propriété des harmoniques sphériques, la combinaison linéaire de la partie droite des équations (III.159), (III.160) et (III.161) ne peut contenir que des

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

harmoniques sphériques du type $Y_{l,m}$ (**Weissbluth p57-58** [1]). Or ces relations peuvent être écrites de manière plus compacte sous la forme,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) & \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) \\
 & = \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
 & = \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) D^{(1,\text{passif})} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right),
 \end{aligned} \tag{III.162}$$

où $D^{(1,\text{passif})}(0, \pi/2, 0)$ est la matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre 1 (**Edmonds 1974 p129** [20]). **Les tenseurs sont écrits en matrices-lignes.** Nous n'avons pas précisé si cette matrice rotation de Wigner est selon Wolf ou selon Fano, puisque les angles α et γ sont nuls. Pour une composante du tenseur, nous avons :

$$\mathbf{R}_P^{\text{mob}} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right) Y_{lm}^{\text{passif}}(\vec{r}''') = \sum_{m'} Y_{lm'}^{\text{passif}}(\vec{r}''') D_{m'm}^{(1,\text{passif})} \left(0, \frac{\pi}{2}, 0 \right). \tag{III.163}$$

III.4.1.b. Rotation active positive pour un seul angle

Nous reprenons le raisonnement précédent et nous l'appliquons à une **rotation active positive aux angles d'Euler d'un tenseur d'espace** dans le cas où,

$$\varphi = \xi = 0 \quad \text{et} \quad \theta = \theta_0 = \frac{\pi}{2}. \tag{III.164}$$

De la même façon que pour la rotation passive positive, il existe deux façons d'observer une rotation active positive. **En effet une rotation active positive** (on tourne l'objet dans le sens positif, Fig. III.19.a et Fig. III.19.c) **correspond aussi à une rotation passive négative** (§. II.1.4.a) (on tourne les axes du référentiel dans le sens négatif, Fig. III.19.a et Fig. III.19.b). On note que dans la figure III.19.a l'argument du tenseur est \vec{r} pour la rotation passive négative et \vec{r}_1 n'est pas représenté pour la rotation active

positive. On remarque que le passage de la figure III.19.b à la figure III.19.c correspond à une rotation globale positive d'un angle $\pi/2$ autour de l'axe y''' .

Enfin, une rotation active positive revient aussi à appliquer la matrice passive sur les arguments de la fonction,

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = P\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -z \\ y \\ x \end{pmatrix}, \quad (\text{III.165})$$

les coordonnées $(x_1 \ y_1 \ z_1)$ des harmoniques sphériques $Y_{1,m}^{\text{actif}}(x_1, y_1, z_1)$ sont remplacées respectivement par $(-z \ y \ x)$. Soit,

$$R_A^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{1m}^{\text{actif}}(x, y, z) = Y_{1m}^{\text{actif}}{}^2(x_1, y_1, z_1) = Y_{1m}^{\text{actif}}{}^3(-z, y, x) \quad . \quad (\text{III.166})$$

De la même façon que pour la rotation passive positive (III.4.1.a), nous appliquons

$R_A^{\text{mob}}(0, \pi/2, 0)$ sur les harmoniques Y_{1m} (Tab. III.1), que nous réécrivons de manière plus compacte sous la forme,

$$R_A^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{1m}^{\text{actif}}(\vec{r}) = \sum_{m'} Y_{1m'}^{\text{actif}}(\vec{r}) D_{m'm}^{(1,\text{actif})}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right), \quad (\text{III.167})$$

avec $D^{(1,\text{actif})}(0, \pi/2, 0)$ la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1,

$$\begin{aligned} R_A^{\text{mob}}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) & \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} D^{(1,\text{actif})}\left(0, \frac{\pi}{2}, 0\right) \\ & = \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{III.168})$$

Nous remarquons que la matrice $D^{(1,\text{actif})}(0, \pi/2, 0)$ est la matrice transposée de la matrice $D^{(1,\text{passif})}(0, \pi/2, 0)$. Il est à noter qu'il n'existe pas de différence entre Y^{actif} et Y^{passif} , l'exposant n'est là que pour rappeler la rotation étudiée.

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

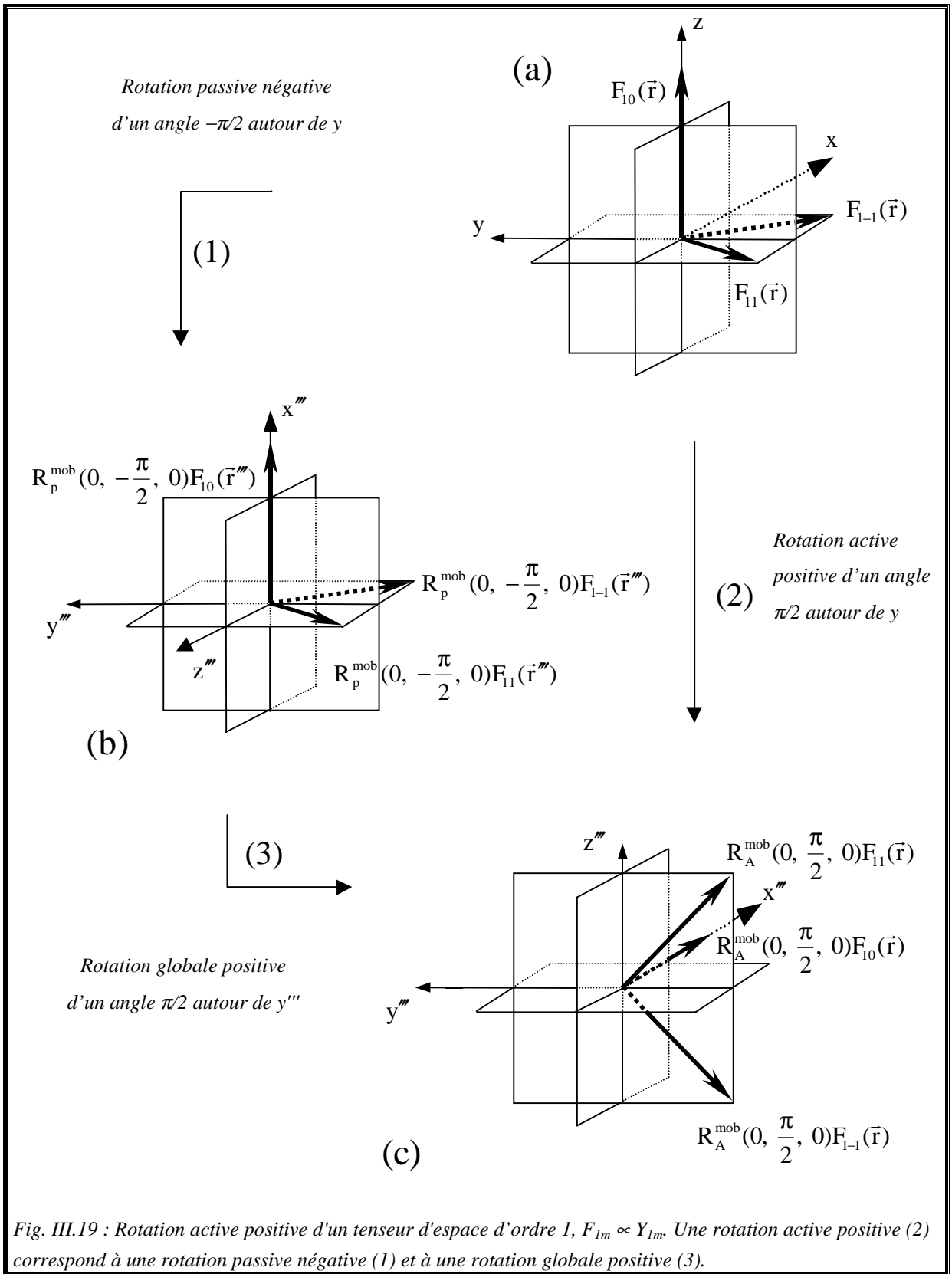


Fig. III.19 : Rotation active positive d'un tenseur d'espace d'ordre 1, $F_{1m} \propto Y_{1m}$. Une rotation active positive (2) correspond à une rotation passive négative (1) et à une rotation globale positive (3).

Nous venons de voir trois méthodes (§. III.4.1.a et III.4.1.b) qui permettent de déterminer les effets des rotations sur des tenseurs d'espace :

- (1) appliquer directement l'opérateur rotation sur les tenseurs. Dans notre exemple (Fig. III.18 et III.19) cette méthode semble simple parce que le résultat est visualisé sur une figure. Il est difficile de calculer directement l'action de l'opérateur sur les tenseurs ;
- (2) appliquer la matrice active ou passive sur les arguments des tenseurs selon le cas. Cette méthode permet de calculer de façon simple les tenseurs après rotation. Mais elle nécessite de déterminer séparément chaque tenseur ;
- (3) appliquer la matrice rotation de Wigner. En effet nous avons mis en évidence l'association d'un tenseur avec la matrice de Wigner. Cette méthode semble aussi simple que la méthode (2) pour obtenir les nouveaux tenseurs. Mais ici les tenseurs sont déterminés dans le même calcul.

Notons qu'ici il n'y pas de problème entre Fano et Wolf puisque $\alpha = \gamma = 0$.

Nous allons voir dans les paragraphes suivants que l'application de la matrice rotation de Wigner est la méthode la plus simple lorsque les angles d'Euler ne sont pas nuls pour les tenseurs d'espace (§. III.4.1.c et III.4.1.d) et pour les tenseurs d'opérateurs de spin (§. III.4.3.a-c).

III.4.1.c. Rotation passive positive aux angles d'Euler

Jusqu'à maintenant, nous n'avons traité qu'un seul angle de rotation d'un tenseur d'espace. Nous allons à présent nous intéresser au cas des rotations aux angles d'Euler non nuls. Nous ne représenterons pas les fonctions au cours des rotations car cette représentation graphique est compliquée.

Pour obtenir la matrice rotation passive de Wigner associée aux angles d'Euler, appliquons la matrice active aux arguments des harmoniques sphériques d'ordre 1 (**pa7**, §. III.3.1 et III.3.3). Plaçons-nous dans le cas d'une **rotation passive positive aux angles d'Euler autour des axes mobiles** où,

$$\alpha = \alpha_0 = \pi \quad ; \quad \beta = \beta_0 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \gamma = \gamma_0 = \frac{\pi}{4} \quad . \quad (\text{III.169})$$

Comme les deux opérateurs rotations passives autour des axes mobiles selon Fano et selon Wolf sont équivalents, nous écrivons simplement $R_p^{\text{mob,Fou W}}$ pour représenter les deux possibilités. Dans ce cas il suffit d'appliquer la matrice active $A(\pi, \pi/2, \pi/4)$ sur les arguments des harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -z''' \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y''') \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''') \end{pmatrix} , \quad (\text{III.170}) \end{aligned}$$

les coordonnées $(x \ y \ z)$ des harmoniques sphériques $Y_{1m}^{\text{passif}}(x, y, z)$ sont remplacées respectivement par :

$$\left(-z''' \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y''') \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''') \right). \text{ Soit,}$$

$$R_p^{\text{mob,Fou W}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{1m}^{\text{passif}}(x''', y''', z''')^2 = Y_{1m}^{\text{passif}}(x, y, z)$$

$$= Y_{1m}^{\text{passif}} \left(-z''', -\frac{1}{\sqrt{2}}(x''' + y'''), \frac{1}{\sqrt{2}}(-x''' + y''') \right) . \quad (\text{III.171})$$

Calculons indirectement les effets de $R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right)$ sur les harmoniques sphériques Y_{1m} (Tab. III.1) en utilisant (III.171),

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \left[-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x''' + iy'''}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} \left(z''' + \frac{i}{\sqrt{2}}(x''' + y''') \right) , \end{aligned} \quad (\text{III.172})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z'''}{r} \right] \\ &= -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} (-x''' + y''') , \end{aligned} \quad (\text{III.173})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x''' - iy'''}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} \left(-z''' + \frac{i}{\sqrt{2}}(x''' + y''') \right) . \end{aligned} \quad (\text{III.174})$$

En utilisant les harmoniques sphériques, les équations ci-dessus peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1-i}{2\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') , \\ & \end{aligned} \quad (\text{III.175})$$

$$R_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''')$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$= \frac{1+i}{2} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1-i}{2} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad , \quad (\text{III.176})$$

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,F ou W}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \\ = -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') - \frac{1-i}{2\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.177})$$

Nous pouvons réécrire les équations (III.175) à (III.177) de manière plus compacte sous la forme,

$$\begin{aligned} R_P^{\text{mob,F ou W}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} & \frac{1+i}{2} & -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1-i}{2\sqrt{2}} & -\frac{1-i}{2} & -\frac{1-i}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') & Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \end{pmatrix} D^{(1,\text{passif},W)}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.178})$$

où $D^{(1,\text{passif},W)}(\pi/4, \pi/2, \pi)$ est la matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre 1 selon Wolf (III.222). Cette matrice est associée à l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Wolf. Chaque harmonique sphérique étant une fonction d'espace nous obtenons simplement :

$$\begin{aligned} (Y''')_{lm}^{\text{passif}}(\vec{r}''') &= R_P^{\text{mob,F ou W}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{lm}^{\text{passif}}(\vec{r}''') = Y_{lm}^{\text{passif}}(\vec{r}) \\ &= Y_{lm}^{\text{passif}}\left(A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)\vec{r}'''\right) = \sum_{m'} Y_{lm'}^{\text{passif}}(\vec{r}''') D_{m'm}^{(1,\text{passif},W)}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.179})$$

Nous disposons d'une méthode supplémentaire (égalité 4) par rapport à l'équation (III.70) pour calculer $(Y''')_{lm}^{\text{passif}}(\vec{r}''')$ en utilisant la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf. Nous noterons ici que par rapport au cas simple de la rotation pour un seul

angle, nous n'avons que deux méthodes. L'effet directe de l'opérateur rotation sur les tenseurs est difficile à visualiser à l'aide d'une figure.

En fait nous avons aussi,

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{R}_P^{\text{mob,Fou W}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \\ \mathbf{R}_P^{\text{fixe,F}} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) \end{array} \right\} \left(\mathbf{Y}_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad \mathbf{Y}_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad \mathbf{Y}_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right)$$

$$= \left(\mathbf{Y}_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad \mathbf{Y}_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad \mathbf{Y}_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) \mathbf{D}^{(1,\text{passif},\text{W})} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) . \quad (\text{III.180})$$

Comme dans le cas des rotations actives des fonctions d'espaces (III.109), nous avons une seule matrice rotation passive de Wigner selon Wolf pour trois opérateurs rotations passives.

Remarques : Il y a deux anomalies dans la déduction de l'équation (III.180)

Bien que l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano $\mathbf{R}_P^{\text{fixe,F}}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F)$ soit présent, c'est la matrice rotation passive positive de Wigner selon Wolf qui est mise en évidence. **C'est la première anomalie.** Comme nous l'avons rappelé au début du paragraphe III.4.1, l'ordre des angles d'Euler dans un opérateur rotation et dans la matrice rotation de Wigner associée doit rester le même. Si la matrice rotation passive positive de Wigner selon Fano est impliquée, elle doit être de la forme $\mathbf{D}^{(1,\text{passif},\text{F})}(\pi, \pi/2, \pi/4)$. Mais cette dernière est différente de $\mathbf{D}^{(1,\text{passif},\text{W})}(\pi/4, \pi/2, \pi)$.

La seconde anomalie est la suivante : nous exploitons les deux interprétations de l'opérateur rotation autour des axes fixes selon Wolf (III.98). Cet opérateur est impliqué dans la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf en temps qu'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes. Il est aussi impliqué comme l'opérateur rotation active négative autour des axes fixes (§. III.4.1.d).

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

III.4.1.d. Rotation active positive aux angles d'Euler

Nous allons à présent illustrer le cas (**ap7**) des paragraphes III.3.2 et III.3.4 où,

$$\varphi = \varphi_0 = \pi \quad ; \quad \theta = \theta_0 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \xi = \xi_0 = \frac{\pi}{4} \quad . \quad (\text{III.181})$$

Appliquons la matrice passive $P(\pi/4, \pi/2, \pi)$ sur les arguments des harmoniques sphériques d'ordre 1 :

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = P\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y) \\ -x \end{pmatrix} , \quad (\text{III.182})$$

les coordonnées $(x_1 \ y_1 \ z_1)$ des harmoniques sphériques $Y_{1m}^{\text{actif}}(x_1, y_1, z_1)$ sont

remplacées respectivement par $\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z) \ \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y) \ -x\right)$. Soit,

$$\begin{aligned} R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{1m}^{\text{actif}}(x, y, z) \\ &= Y_{1m}^{\text{actif}}(x_1, y_1, z_1) \\ &= Y_{1m}^{\text{actif}}\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(y+z), \frac{1}{\sqrt{2}}(z-y), -x\right) . \end{aligned} \quad (\text{III.183})$$

Calculons indirectement les effets de $R_A^{\text{mob}}(\pi/4, \pi/2, \pi)$ sur les harmoniques sphériques Y_{1m} (Tab. III.1) en utilisant (III.183),

$$\begin{aligned} R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \left[-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+iy}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} \left(\frac{y}{\sqrt{2}}(1+i) + \frac{z}{\sqrt{2}}(1-i) \right) , \end{aligned} \quad (\text{III.184})$$

$$\begin{aligned} R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} (-x) , \end{aligned} \quad (\text{III.185})$$

$$\begin{aligned}
R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x-iy}{r} \right] \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}r} \left(\frac{y}{\sqrt{2}}(i-1) - \frac{z}{\sqrt{2}}(1+i) \right).
\end{aligned} \tag{III.186}$$

Les équations ci-dessus peuvent se mettre sous la forme :

$$R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) = \frac{-1+i}{2\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) + \frac{1-i}{2} Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) + \frac{-1+i}{2\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}), \tag{III.187}$$

$$R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) - \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}), \tag{III.188}$$

$$R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) = -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) - \frac{1+i}{2} Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) - \frac{1+i}{2\sqrt{2}} Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}). \tag{III.189}$$

Nous pouvons réécrire les équations (III.187), (III.188) et (III.189) de manière plus compacte sous la forme,

$$\begin{aligned}
R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) &\begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{-1+i}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1-i}{2} & 0 & -\frac{1+i}{2} \\ \frac{-1+i}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1+i}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) & Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \end{pmatrix} D^{(1,\text{actif})} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right),
\end{aligned} \tag{III.190}$$

où $D^{(1,\text{actif})}(\pi, \pi/2, \pi/4)$ est la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1.

Chaque harmonique sphérique étant une fonction d'espace, elle s'obtient comme suit :

$$\begin{aligned}
(Y_{lm}^{\text{actif}})^1(\vec{r}) &= R_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) Y_{lm}^{\text{actif}}(\vec{r}) = Y_{lm}^{\text{actif}}(\vec{r}_1) = Y_{lm}^{\text{actif}} \left(P \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \vec{r} \right) \\
&= \sum_{m'}^4 Y_{lm'}^{\text{actif}}(\vec{r}) D_{m'm}^{(1,\text{actif})} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right).
\end{aligned} \tag{III.191}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

Remarquons que la matrice rotation active positive de Wigner dans (III.190) est la matrice transposée du complexe conjugué de la matrice rotation passive positive de Wigner selon Wolf dans (III.178).

En fait nous avons,

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{R}_A^{\text{mob}} \left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi \right) \\ \mathbf{R}_A^{\text{fixe}} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) \\ \mathbf{R}_A^{\text{fixe,W}} \left(-\pi, -\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{4} \right) \end{array} \right\} \left(\mathbf{Y}_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad \mathbf{Y}_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad \mathbf{Y}_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \right)$$

$$= \left(\mathbf{Y}_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad \mathbf{Y}_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad \mathbf{Y}_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \right) \mathbf{D}^{(1,\text{actif})} \left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4} \right) . \quad (\text{III.192})$$

Comme dans le cas des opérateurs rotations passives (III.117), nous disposons d'une matrice rotation active de Wigner pour trois opérateurs rotations actives.

L'ordre des angles d'Euler dans l'opérateur $\mathbf{R}_A^{\text{fixe}}(\pi, \pi/2, \pi/4)$ est bien le même que celui dans la matrice $\mathbf{D}^{(1,\text{actif})}(\pi, \pi/2, \pi/4)$. **La première anomalie** rencontrée dans le cas étudié ci-dessus (§. III.4.1.c) n'existe pas. Par contre **la seconde anomalie** concernant les deux interprétations de l'opérateur rotation de Wolf demeure ; ici c'est l'interprétation « opérateur rotation active positive autour des axes fixes » qui est considérée (III.99).

III.4.1.e. Pouvons-nous encore supprimer les deux opérateurs rotations selon Wolf ?

En résumé, dans le cas des tenseurs comme dans le cas des fonctions d'espace, nous disposons de deux matrices rotations de Wigner pour six opérateurs rotations. Dans le cas d'une fonction d'espace, ses coordonnées sont écrites sous forme de matrice-colonne. Par contre pour les tenseurs d'espace, les composantes sont disposées en matrice-ligne.

Dans le paragraphe III.4.2, nous verrons que les matrices rotations de Wigner sont définies pour des rotations autour des axes fixes. Par contre pour les matrices active

A et passive P, les rotations ont lieu autour des axes mobiles. Nous disposons des relations suivantes :

$$\begin{aligned}
& \left((Y_{11}^{passif})^{(r''')} \quad (Y_{10}^{passif})^{(r''')} \quad (Y_{1-1}^{passif})^{(r''')} \right) \\
& \stackrel{1}{=} \left[\begin{array}{c} R_P^{mob,FouW}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) \\ R_P^{fixe,F}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) \end{array} \right] \left(Y_{11}^{passif}(r''') \quad Y_{10}^{passif}(r''') \quad Y_{1-1}^{passif}(r''') \right) \\
& \stackrel{2}{=} \left(Y_{11}^{passif}(r) \quad Y_{10}^{passif}(r) \quad Y_{1-1}^{passif}(r) \right) \\
& \stackrel{3}{=} \left(Y_{11}^{passif} \{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)r'''\} \quad Y_{10}^{passif} \{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)r'''\} \quad Y_{1-1}^{passif} \{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)r'''\} \right) \\
& \stackrel{4}{=} \left(Y_{11}^{passif}(r''') \quad Y_{10}^{passif}(r''') \quad Y_{1-1}^{passif}(r''') \right) D^{(1,passif,W)}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) . \quad (III.193)
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
& \left((Y_{11}^{actif})^{(r)} \quad (Y_{10}^{actif})^{(r)} \quad (Y_{1-1}^{actif})^{(r)} \right) \\
& \stackrel{1}{=} \left[\begin{array}{c} R_A^{mob}(\xi_0, \theta_0, \varphi_0) \\ R_A^{fixe}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0) \\ R_A^{fixe,W}(-\varphi_0, -\theta_0, -\xi_0) \end{array} \right] \left(Y_{11}^{actif}(r) \quad Y_{10}^{actif}(r) \quad Y_{1-1}^{actif}(r) \right) \\
& \stackrel{2}{=} \left(Y_{11}^{actif}(r_1) \quad Y_{10}^{actif}(r_1) \quad Y_{1-1}^{actif}(r_1) \right) \\
& \stackrel{3}{=} \left(Y_{11}^{actif} \{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)r\} \quad Y_{10}^{actif} \{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)r\} \quad Y_{1-1}^{actif} \{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)r\} \right) \\
& \stackrel{4}{=} \left(Y_{11}^{actif}(r) \quad Y_{10}^{actif}(r) \quad Y_{1-1}^{actif}(r) \right) D^{(1,actif)}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0) . \quad (III.194)
\end{aligned}$$

Nous aurions pu comme dans le cas d'une fonction d'espace supprimer les deux opérateurs selon Wolf pour ne conserver que quatre opérateurs rotations. L'anomalie est que nous gardons la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf pour l'associer à l'opérateur rotation de Fano autour des axes fixes (III.180). Cette anomalie n'apparaît pas pour les rotations actives (III.192). La matrice rotation active de Wigner

$D^{(1,actif)}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)$ est bien associée à $R_A^{fixe}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)$. **Donc pour les tenseurs on ne peut pas supprimer les deux opérateurs rotations selon Wolf.**

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

III.4.1.f. Faut-il abandonner les opérateurs rotations autour des axes mobiles ?

Nous n'avons pas pu exhiber la matrice rotation passive de Wigner selon Fano dans les exemples ci-dessus.

Pour la rotation passive, au lieu d'utiliser le couple $R_P^{\text{fixe},F}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ et $D^{(1,\text{passif},W)}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0)$ provenant de deux auteurs, il faut introduire l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes de Wolf (III.101) ou,

$$\exp(i\gamma J_z) \exp(i\beta J_y) \exp(i\alpha J_z) \equiv \mathfrak{R}_P^{\text{fixe},W}(\gamma, \beta, \alpha) \quad , \quad (\text{III.195})$$

pour ne conserver que Wolf.

La rotation active ne pose pas de problème. Les angles d'Euler dans $R_A^{\text{fixe}}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)$ et dans $D^{(1,\text{actif})}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0)$ sont identiques.

$$\begin{aligned} & \left((Y_{11}^{\text{passif}})^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad (Y_{10}^{\text{passif}})^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad (Y_{1-1}^{\text{passif}})^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) \\ & \stackrel{1}{=} \mathfrak{R}_P^{\text{fixe},W}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) \\ & \stackrel{2}{=} \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}) \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}) \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}) \right) \\ & \stackrel{3}{=} \left(Y_{11}^{\text{passif}}\{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\vec{r}'''\} \quad Y_{10}^{\text{passif}}\{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\vec{r}'''\} \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}\{A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)\vec{r}'''\} \right) \\ & \stackrel{4}{=} \left(Y_{11}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{10}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \quad Y_{1-1}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \right) D^{(1,\text{passif},W)}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) \quad . \quad (\text{III.196}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} & \left((Y_{11}^{\text{actif}})^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad (Y_{10}^{\text{actif}})^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad (Y_{1-1}^{\text{actif}})^{\text{actif}}(\vec{r}) \right) \\ & \stackrel{1}{=} R_A^{\text{fixe}}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0) \left(Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \right) \\ & \stackrel{2}{=} \left(Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}_1) \quad Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}_1) \quad Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}_1) \right) \\ & \stackrel{3}{=} \left(Y_{11}^{\text{actif}}\{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\vec{r}\} \quad Y_{10}^{\text{actif}}\{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\vec{r}\} \quad Y_{1-1}^{\text{actif}}\{P(\xi_0, \theta_0, \varphi_0)\vec{r}\} \right) \\ & \stackrel{4}{=} \left(Y_{11}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad Y_{10}^{\text{actif}}(\vec{r}) \quad Y_{1-1}^{\text{actif}}(\vec{r}) \right) D^{(1,\text{actif})}(\varphi_0, \theta_0, \xi_0) \quad . \quad (\text{III.197}) \end{aligned}$$

Plus généralement, à l'opérateur rotation active positive autour des axes fixes correspond la matrice rotation active positive de Wigner. A l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Wolf correspond la matrice rotation passive positive de Wigner selon Wolf. Cette concordance est due au fait que les composantes des tenseurs sont écrites en matrice-ligne.

Une question se soulève : Quand rencontre-t-on la matrice rotation passive de Wigner selon Fano (hormis bien sûr pour Fano lui même (**Fano et Rau p76-77** [24]) ? La réponse est : Quand Wigner, Weissbluth ou tout autre auteur privilégient la définition des angles d'Euler autour des axes fixes du référentiel initial. Dans ce cas, on se restreint aux rotations passives.

III.4.2. Matrice rotation de Wigner

La matrice rotation autour des axes fixes de Wigner intervient dans de nombreux domaines de la physique. Nous garderons donc le symbole J pour le moment angulaire. De plus les opérateurs rotation que nous utiliserons par la suite seront exprimés dans **le référentiel initial qui est fixe (par convention)** pour conserver les règles de commutation des opérateurs de spin (sauf avis contraire). L'exposant « fixe » ne sera plus précisé. Comme précédemment les angles d'Euler sont définis avec des axes mobiles du référentiel initial (Fig. III.2). **Enfin pour avoir les mêmes notations que celles utilisées dans la littérature, nous noterons avec les mêmes symboles α , β et γ les angles d'Euler pour la rotation active et pour la rotation passive.**

Jusqu'à présent, l'opérateur de spin dans l'argument d'un opérateur rotation ne sert qu'à indiquer l'axe de rotation. Cet opérateur de spin va jouer son rôle dans les matrices rotations active ou passive autour des axes fixes de Wigner dont la définition fait intervenir les états propres $|j, m\rangle$.

L'utilisation des matrices rotations autour des axes fixes de Wigner implique implicitement l'abandon des opérateurs rotations passives et actives autour des axes mobiles. Cet abandon va nous permettre de réexaminer les liens établis au paragraphe III.3 entre les six opérateurs de rotation (Fig. III.9 et III.10) où en fait quatre d'entre eux (Fig. III.17) sont nécessaires pour la rotation des fonctions d'espace. Pour la rotation des tenseurs on a déjà suggéré au paragraphe III.4.1 que deux des trois opérateurs rotations autour des axes fixes seront nécessaires. L'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon Fano peut être abandonné. **A priori, les angles d'Euler pour la rotation active n'ont plus de lien avec ceux de la rotation passive.**

Dans ce paragraphe III.4.2, on introduit les trois matrices rotations de Wigner où « autour des axes fixe » n'est plus nécessaire de préciser, puisque les rotation s'effectuent toujours autour des axes fixes.

III.4.2.a. Rotation active positive

La rotation active positive est le cas le plus étudié en physique. De **Davydov** (p153-154 [14]) on détermine la matrice rotation active positive de Wigner. On a montré que l'opérateur rotation active positive autour des axes fixes (III.82) est,

$$R_A(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(-i\alpha J_z) \exp(-i\beta J_y) \exp(-i\gamma J_z) \quad . \quad (\text{III.198})$$

Cet opérateur commute avec J^2 (III.18). De la relation de fermeture (I.21), on a,

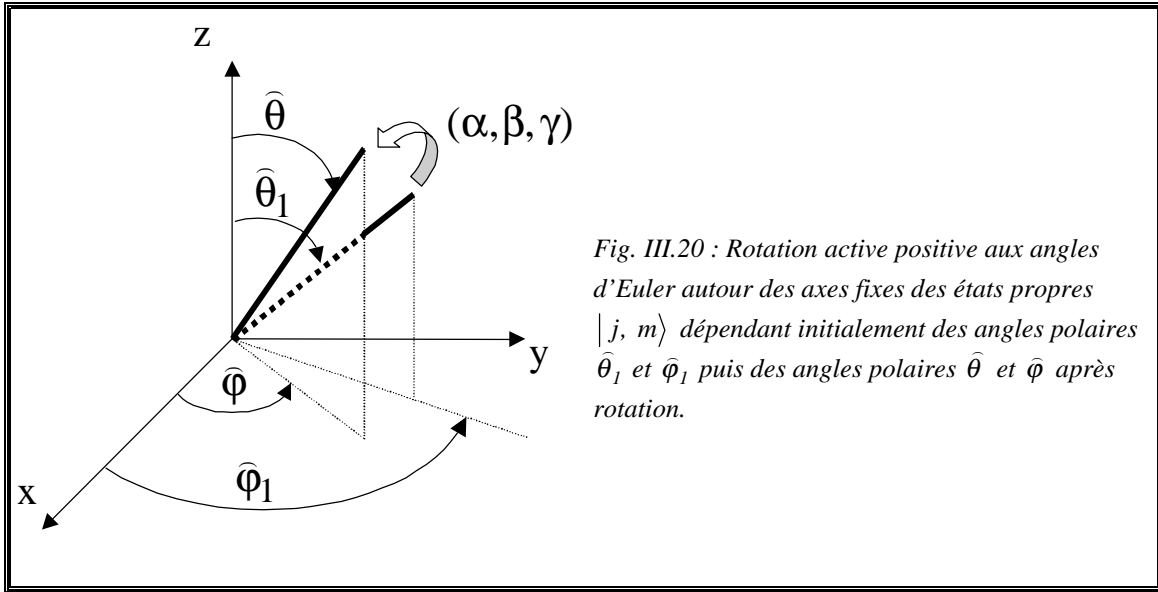
$$R_A(\alpha, \beta, \gamma)|j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m'| R_A(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle \quad . \quad (\text{III.199})$$

De plus cet opérateur est un opérateur linéaire (**Cohen-Tannoudji et collaborateurs p701 [6]**). Lorsqu'il agit sur un état propre $|j, m\rangle$, qui est aussi état propre de J^2 , il le transforme en une combinaison linéaire d'états propres $|j, m'\rangle$, avec la même valeur de j mais une valeur différente de m . Les coefficients de cette transformation, $\langle j, m'| R_A(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle$, sont les éléments de la matrice rotation dans la représentation j . Ces éléments de matrice sont fonctions des angles d'Euler. Cette matrice est appelée **matrice rotation active positive de Wigner d'ordre j** , (nous avons précisé active positive)

$$D_{m'm}^{(j, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j, m'| R_A(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle \quad . \quad (\text{III.200})$$

On a vu qu'une rotation passive (III.109) ou active (III.117) (et cela autour des axes fixes ou mobiles) d'une fonction équivaut respectivement à l'application de la matrice active $A(\alpha, \beta, \gamma)$ ou passive $P(\gamma, \beta, \alpha)$ aux arguments de la fonction. Après une rotation active, les coordonnées d'un point fixe particulier $(r_1, \hat{\theta}_1, \hat{\varphi}_1)$ (où $r_1, \hat{\theta}_1$ et $\hat{\varphi}_1$ sont les coordonnées sphériques de ce point) sont transformées en coordonnées $(r, \hat{\theta}, \hat{\varphi})$. Les états propres $|j, m\rangle$ dépendent de ces angles exprimés dans le système d'axes mobiles. On les notera $\langle \hat{\theta}_1, \hat{\varphi}_1 |j, m\rangle$ avant rotation et $\langle \hat{\theta}, \hat{\varphi} |j, m\rangle$ après rotation. Des équations (III.41) et (III.117) valables pour une rotation active positive, on obtient alors (Fig. III.20),

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs



$$R_A(\alpha, \beta, \gamma) \langle \hat{\theta} \hat{\varphi} | j, m \rangle = \langle \hat{\theta}_1 \hat{\varphi}_1 | j, m \rangle \quad (III.201)$$

De cette dernière relation et des équations (III.199) et (III.200), on obtient,

$$\langle \hat{\theta}_1 \hat{\varphi}_1 | j, m \rangle = \sum_{m'} \langle \hat{\theta} \hat{\varphi} | j, m' \rangle D_{m'm}^{(j, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (III.202)$$

Pour reprendre les notations du paragraphe III.1.1, on peut considérer ces fonctions comme des **harmoniques sphériques** $Y_{j,m}$ où j est un entier. En effet $|j, m\rangle$ est un état propre de J^2 et J_z , la projection de $|j, m\rangle$ sur $(\hat{\theta}_1, \hat{\varphi}_1)$ est $Y_{j,m}$ (III.22) (Ngô p211 [2]),

$$\langle \hat{\theta}_1 \hat{\varphi}_1 | j, m \rangle = Y_{jm}(\hat{\theta}_1, \hat{\varphi}_1) \equiv Y_{jm}^{\text{actif}}(\text{coord. fixes}) \quad (III.203)$$

De façon générale une **rotation active positive** se traduira par les égalités suivantes (Thankappan p168 [25]),

$$\begin{aligned} R_A(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) Y_{jm}^{\text{actif}}(\text{coord. mob.}) \\ &= Y_{jm}^{\text{actif}}(\text{coord. fixes}) \\ &= Y_{jm}^{\text{actif}}(P(\gamma_A, \beta_A, \alpha_A) \text{coord. mob.}) \\ &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{actif}}(\text{coord. mob.}) D_{m'm}^{(j, \text{actif})}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) \quad , \end{aligned} \quad (III.204)$$

ou,

$$\begin{aligned}
 & R_A(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) Y_{jm}^{\text{actif}}(\vec{r}) \\
 &= Y_{jm}^{\text{actif}}(\vec{r}_1) \\
 &= Y_{jm}^{\text{actif}}(P(\gamma_A, \beta_A, \alpha_A)\vec{r}) \\
 &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{actif}}(\vec{r}) D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) \quad . \quad (III.205)
 \end{aligned}$$

où « coord.mob. » correspond aux coordonnées mobiles et « coord.fixes » correspond aux coordonnées fixes.

Le caractère irréductible se manifeste ici par le fait que l'ordre « j » du tenseur est conservé lors de la transformation. De l'équation (III.200), on déduit l'expression d'un élément de la matrice rotation active positive de Wigner (**Elbaz p298** [5], **Dong p258** [26], **Hafner et Spiess p203** [27], **Mehring p220** [22], **Messiah p456** [9], **Zare p89** [17]) :

$$\begin{aligned}
 D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle j, m' | \exp(-i\alpha J_z) \exp(-i\beta J_y) \exp(-i\gamma J_z) | j, m \rangle \\
 &= \exp(-i\alpha m') \langle j, m' | \exp(-i\beta J_y) | j, m \rangle \exp(-i\gamma m) \\
 &= \exp(-i\alpha m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta) \exp(-i\gamma m) \quad . \quad (III.206)
 \end{aligned}$$

D'après **Brink et Satchler (p22** [10]), **Messiah (p922** [9]), **Stancu (p216** [11]) ainsi que **Thompson (p219** [28]), la dépendance par rapport à β de la matrice rotation active positive de Wigner est donnée par la matrice réelle $d^{(j,\text{actif})}(\beta)$ dont un élément est exprimé par :

$$\begin{aligned}
 d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta) &= \sum_w (-1)^w \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')]^{\frac{1}{2}}}{(j+m'-w)!(j-m-w)!w!(w+m-m')!} \\
 &\quad \times \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2j-m+m'-2w} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2w-m'+m} \quad . \quad (III.207)
 \end{aligned}$$

D'après **Rose (p52** [13])^(ggg) et **Zare (p86** [17]), une autre expression est donnée par,

^(ggg) Rose traite la rotation passive mais utilise l'opérateur rotation active. Il utilise donc la matrice rotation active positive de Wigner, ce qui a créé beaucoup de confusion dans la littérature (Fig. III.3 et III.4).

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta) = \sum_w (-1)^w \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')]^{\frac{1}{2}}}{(j-m'-w)!(j+m-w)!w!(w-m+m')!} \\ \times \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2j+m-m'-2w} \left(-\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2w+m'-m}, \quad (\text{III.208})$$

où la somme se fait sur toutes les valeurs de w qui aboutissent à un factoriel supérieur ou égal à zéro.

On montrera en annexe (A.5) une méthode permettant d'obtenir l'expression de la matrice réelle $d^{(1/2,\text{actif})}(\beta)$. Mais à partir de ces deux dernières expressions (III.206) et (III.207), on peut obtenir la matrice $D^{(1,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)^{(\text{hhh})}$. Comme par la suite nous traiterons des tenseurs d'ordre 1, nous donnons ici la matrice rotation active de Wigner d'ordre 1 :

$$D^{(1,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{matrix} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{-i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\alpha} & \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{-i(\alpha-\gamma)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\gamma} \\ \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{i(\alpha-\gamma)} & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\alpha} & \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{i(\alpha+\gamma)} \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (\text{III.209})$$

(Brink et Satchler p24 [10], Chaichian et Hagedorn p177 [7], Dong p258 [26], Messiah p922 [9], Spiess p203 [29], Thompson p223 [28], Tinkham p111 [21], Zare p89 [17]).

^(hhh) D'une part **Wigner (p362 [8])** écrit les matrices rotations de Wigner sous la forme suivante :

$$\begin{matrix} \langle -1| \\ \langle 0| \\ \langle 1| \end{matrix} \begin{pmatrix} | -1\rangle & | 0\rangle & | 1\rangle \\ \left(\begin{matrix} & & \\ & & \\ & & \end{matrix} \right) \end{pmatrix},$$

et d'autre part il privilégie les angles d'Euler définis autour des axes fixes (**p357**). La combinaison de ces deux particularités fait que la forme matricielle de la matrice rotation passive de Wigner d'ordre 1 selon Wolf est identique à (III.209).

Rose (p67 [13]) traite de la rotation passive mais utilise l'opérateur rotation active (**équation 2.2 p16**), par conséquent, la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf devient identique à (III.209).

III.4.2.b. Rotation passive positive

Pour la rotation passive positive, il faut considérer deux opérateurs rotations différents, selon Fano et selon Wolf (§. III.1.3.c et III.2.3).

(1) Si on ne s'occupe que des rotations passives positives sans établir de lien direct avec la rotation active positive, on choisira l'opérateur rotation passive positive autour des axes fixes selon **Fano** (III.89),

$$R_P^F(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\alpha J_z) \exp(i\beta J_y) \exp(i\gamma J_z) \quad . \quad (\text{III.210})$$

Formellement, l'égalité $R_P^F(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) = R_A(-\alpha_F, -\beta_F, -\gamma_F)$ est vraie. Ces deux opérateurs ne diffèrent que par le signe des angles d'Euler. Donc les égalités dans (III.204) et (III.205), en particulier l'égalité 3, sont valables pour $R_P^F(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F)$.

En reprenant exactement le même raisonnement que pour la rotation active positive, on obtient **la matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre j selon Fano**, (où nous avons précisé passive positive et selon Fano),

$$D_{m'm}^{(j, \text{passif}, F)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j, m' | R_P^F(\alpha, \beta, \gamma) | j, m \rangle \quad , \quad (\text{III.211})$$

on obtient alors l'expression générale suivante,

$$\begin{aligned} R_P^F(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.}) \\ &= Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes}) \\ &= Y_{jm}^{\text{passif}}(P(-\gamma_F, -\beta_F, -\alpha_F) \text{coord. mob.}) \\ &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.}) D_{m'm}^{(j, \text{passif}, F)}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.212})$$

ou,

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$\begin{aligned}
 & R_P^F(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) Y_{jm}^{\text{passif}}(\vec{r}''') \\
 &= Y_{jm}^{\text{passif}}(\vec{r}) \\
 &= Y_{jm}^{\text{passif}}(P(-\gamma_F, -\beta_F, -\alpha_F)\vec{r}''') \\
 &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}}(\vec{r}''') D_{m'm}^{(j,\text{passif},F)}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) \quad . \quad (\text{III.213})
 \end{aligned}$$

De l'équation (III.211), on déduit l'expression d'un élément de la matrice rotation passive positive de Wigner selon Fano (**Edmonds (1957) p55 [19], Fano et Rau p76 [24], Rose p52 [13], Wigner p167 [8]**),

$$\begin{aligned}
 D_{m'm}^{(j,\text{passif},F)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle j, m' | \exp(i\alpha J_z) \exp(i\beta J_y) \exp(i\gamma J_z) | j, m \rangle \\
 &= \exp(i\alpha m') \langle j, m' | \exp(i\beta J_y) | j, m \rangle \exp(i\gamma m) \\
 &= \exp(i\alpha m') d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta) \exp(i\gamma m) \quad . \quad (\text{III.214})
 \end{aligned}$$

La dépendance par rapport à β de la matrice rotation passive positive de Wigner selon Fano est donnée par $d^{(j,\text{passif})}(\beta)$ qui est une matrice réelle dont un élément est exprimé par (**Fano et Rau p76 [24], Wigner p167 [8]**),

$$\begin{aligned}
 d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta) &= \sum_w (-1)^w \frac{[(j+m')!(j-m')!(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}{(j+m-w)!(j-m'-w)!w!(w+m'-m)!} \\
 &\quad \times \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2j-m'+m-2w} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2w-m+m'} \quad , \quad (\text{III.215})
 \end{aligned}$$

où la somme se fait sur toutes les valeurs de w qui aboutissent à un factoriel supérieur ou égal à zéro. La matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre 1 selon Fano (III.214) peut donc s'écrire (**Fano et Rau p77 [24], Freude et Haase p7 [30]**),

$$D^{(1, \text{passif}, F)}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{array}{ccc} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \langle 1| & \left(\frac{1}{2}(1 + \cos\beta)e^{i(\alpha+\gamma)} & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\alpha} & \frac{1}{2}(1 - \cos\beta)e^{i(\alpha-\gamma)} \right) \\ \langle 0| & \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\gamma} & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\gamma} \right) \\ \langle -1| & \left(\frac{1}{2}(1 - \cos\beta)e^{-i(\alpha-\gamma)} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\alpha} & \frac{1}{2}(1 + \cos\beta)e^{-i(\alpha+\gamma)} \right) \end{array} . \quad (\text{III.216})$$

(2) Si à présent on veut faire le lien entre rotation passive et rotation active, il faut utiliser l'opérateur rotation selon **Wolf**, on utilise l'interprétation rotation passive positive (III.101) (**Blum p311** [18], **Bouten** [31], **Edmonds (1974) p55** [20], **Engelhardt et Michel p29** [32]),

$$\exp(i\gamma J_z) \exp(i\beta J_y) \exp(i\alpha J_z) \stackrel{\text{déf}}{=} \mathfrak{R}_P^W(\gamma, \beta, \alpha) . \quad (\text{III.217})$$

En reprenant exactement le même raisonnement que pour la rotation active positive, on obtient pour **la matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre j selon Wolf**, (où nous avons précisé passive positive et selon Wolf),

$$D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) = \langle j, m' | \mathfrak{R}_P^W(\gamma, \beta, \alpha) | j, m \rangle , \quad (\text{III.218})$$

ainsi que l'expression générale suivante (**Blum p95-96** [18]),

$$\begin{aligned} & \mathfrak{R}_P^W(\gamma_w, \beta_w, \alpha_w) Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.}) \\ & = Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes}) \\ & = Y_{jm}^{\text{passif}}(A(\alpha_w, \beta_w, \gamma_w) \text{coord. mob.}) \\ & = \sum_m Y_{jm'}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.}) D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)}(\gamma_w, \beta_w, \alpha_w) , \end{aligned} \quad (\text{III.219})$$

axes fixes (Fig. III.5). Formellement, la matrice rotation de Wigner que présente Weissbluth correspond à (III.216).

De (III.208) et (III.215) on a aussi les relations suivantes,

$$\begin{cases} \{d^{(j,\text{actif})}(\beta)\}^t = d^{(j,\text{actif})}(-\beta) = d^{(j,\text{passif})}(\beta) \\ \{d^{(j,\text{passif})}(\beta)\}^t = d^{(j,\text{passif})}(-\beta) = d^{(j,\text{actif})}(\beta) \end{cases} \quad (III.223)$$

III.4.2.c. Propriétés des matrices rotations de Wigner

Suivant les conventions choisies, on peut utiliser une rotation active positive ou une rotation passive positive pour un tenseur. Dans ce cas les matrices rotations de Wigner ne seront pas les mêmes. Mais comme on l'a déjà entrevu dans le paragraphe III.4.1, il existe des relations entre les matrices qui représentent ces types de rotations (III.206), (III.221) et (III.214). On a,

$$D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(-i\alpha m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta) \exp(-i\gamma m) \quad , \quad (III.224)$$

$$D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha) \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\gamma m') d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta) \exp(i\alpha m) \quad , \quad (III.225)$$

$$D_{m'm}^{(j,\text{passif},F)}(\alpha, \beta, \gamma) \stackrel{\text{déf}}{=} \exp(i\alpha m') d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta) \exp(i\gamma m) \quad . \quad (III.226)$$

Si l'on prend le complexe conjugué de la matrice rotation active de Wigner et que l'on utilise (III.223), on a,

$$\begin{aligned} \{D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A)\}^* &= \exp(i\alpha_A m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta_A) \exp(i\gamma_A m) \\ &= \exp(i\gamma_A m) d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta_A) \exp(i\alpha_A m') \\ &= D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma_A, \beta_A, \alpha_A) \quad . \end{aligned} \quad (III.227)$$

De même si l'on inverse les angles de la matrice rotation active de Wigner, que l'on change leurs signes et que l'on utilise (III.223),

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(-\gamma_A, -\beta_A, -\alpha_A) &= \exp(i\gamma_A m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(-\beta_A) \exp(i\alpha_A m) \\ &= \exp(i\gamma_A m') d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta_A) \exp(i\alpha_A m) \\ &= D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma_A, \beta_A, \alpha_A) \quad . \end{aligned} \quad (III.228)$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

On a de plus, si l'on change les signes des angles d'Euler de la matrice rotation active de Wigner, on obtient :

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(-\alpha_A, -\beta_A, -\gamma_A) &= \exp(i\alpha_A m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(-\beta_A) \exp(i\gamma_A m) \\ &= \exp(i\alpha_A m') d_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\beta_A) \exp(i\gamma_A m) \\ &= D_{m'm}^{(j,\text{passif},F)}(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.229})$$

La matrice rotation passive de Wigner selon Wolf est le complexe conjugué et transposée de la matrice rotation active de Wigner. Par contre ce n'est pas le cas pour la matrice rotation passive de Wigner selon Fano qui ne différencie avec la matrice rotation active de Wigner que par les signes des angles d'Euler⁽ⁱⁱⁱ⁾.

On obtient bien sûr les relations réciproques,

$$\left\{ D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma_W, \beta_W, \alpha_W) \right\}^* = D_{mm'}^{(j,\text{actif})}(\alpha_W, \beta_W, \gamma_W) \quad , \quad (\text{III.230})$$

$$D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(-\gamma_W, -\beta_W, -\alpha_W) = D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\gamma_W, \beta_W, \alpha_W) \quad , \quad (\text{III.231})$$

$$D_{m'm}^{(j,\text{passif},F)}(-\alpha_F, -\beta_F, -\gamma_F) = D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha_F, \beta_F, \gamma_F) \quad . \quad (\text{III.232})$$

De plus les matrices rotations de Wigner possèdent la propriété suivante,

$$\begin{aligned} \langle j, m | j, m' \rangle &= \langle j, m | R R^\dagger | j, m' \rangle \\ &= \sum_{m''} \langle j, m | R | j, m'' \rangle \langle j, m'' | R^\dagger | j, m' \rangle \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.233})$$

où R est un opérateur rotation. On a aussi les relations suivantes,

$$\begin{cases} \langle j, m | j, m' \rangle = \delta_{mm'} \\ \langle j, m'' | R^\dagger | j, m' \rangle = \langle j, m' | R | j, m'' \rangle^* \end{cases} \quad , \quad (\text{III.234})$$

où $\delta_{mm'}$ est le symbole de Kronecker. D'après (III.234), en remplaçant les termes dans (III.233) par des matrices rotations de Wigner on obtient,

$$\sum_{m''} D_{mm''} \{ D_{m''m'} \}^* = \delta_{mm'} \quad . \quad (\text{III.235})$$

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Notons qu'il existe une relation entre la matrice rotation passive de Wigner selon Fano et la matrice rotation active de Wigner, par exemple,

$$D^{(1,\text{passif},F)}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} D^{(1,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Pour conclure, si l'on n'effectue que des rotations passives, on peut utiliser l'opérateur rotation passive selon Fano. Par contre, si l'on doit effectuer aussi bien des rotations passives que des rotations actives, il faut utiliser pour la rotation passive l'opérateur rotation passive selon Wolf. En effet, la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf est bien l'inverse de la matrice rotation active de Wigner (III.227). De plus, l'opérateur rotation passive positive selon Fano est équivalent à l'opérateur rotation active négative. Par la suite nous utiliserons l'opérateur rotation passive selon Wolf.

Une propriété évidente qui permet de faire le lien entre rotation active et rotation passive autour des axes fixes pour un tenseur est la suivante : Une rotation active positive autour des axes fixes suivie par une rotation passive positive autour des axes fixes est équivalent à l'opérateur identité et inversement (**Chaichian et Hagedorn p53 [7]**). On a,

$$\begin{aligned} R_A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) \mathfrak{R}_P^W(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) &= 1 \\ \mathfrak{R}_P^W(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) R_A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) &= 1 \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.236})$$

tandis que⁽ⁱⁱⁱ⁾,

$$\begin{aligned} R_A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) R_P^F(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) &\neq 1 \\ R_P^F(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) R_A(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) &\neq 1 \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.237})$$

Bien qu'il y ait trois matrices rotations de Wigner, deux d'entre elles sont compatibles. Ce sont $D^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)$ et $D^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)$. Nous abandonnerons donc pour la suite $D^{(j,\text{passif},F)}(\alpha, \beta, \gamma)$.

III.4.2.d. Application de la matrice rotation de Wigner en RMN

La difficulté d'emploi des matrices rotations de Wigner vient du fait que dans la littérature, il n'est pas toujours aisé de faire la différence entre les matrices. En effet la

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Pour la rotation d'une fonction d'espace, comme nous voulons conserver les liens entre opérateurs rotations actives et passives autour des axes mobiles et fixes, nous avons d'après les figures III.9, III.10 et III.17 :

$$R_A^{\text{fixe}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) R_P^{\text{fixe},F}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = 1 \quad \text{et} \quad R_A^{\text{mob}}(\gamma_0, \beta_0, \alpha_0) R_P^{\text{mob},F}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = 1 \quad .$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

matrice rotation de Wigner $D^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ est très souvent notée de la même façon pour une rotation active ou passive :

(1) **Brink et Satchler (p20-22 [10]) et Davydov (p154 [14])** écrivent un élément de la matrice rotation active positive de Wigner sous la forme,

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m'm}^{(j)}(\beta) e^{-im\gamma} \quad . \quad (\text{III.238})$$

(2) Par contre **Edmonds (p55 1974 [20])** écrit un élément de la matrice rotation passive positive de Wigner sous la forme,

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im'\gamma} d_{m'm}^{(j)}(\beta) e^{im\alpha} \quad . \quad (\text{III.239})$$

De plus on a vu que le choix du référentiel fixe et du référentiel mobile est important pour définir les équations (III.204), (III.205), (III.212), (III.213), (III.219) et (III.220). En général, pour un **tenseur d'espace**, on effectue une rotation passive positive, car on veut exprimer Y_{jm}^{passif} dans le référentiel (Σ^{OBS}) en fonction du tenseur exprimé dans (Σ^{PAS}). On a,

$$Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes}) = \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.}) D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad . \quad (\text{III.240})$$

Pour **Haeberlen (p10-11 [34])** (Fig. III.21), le référentiel mobile est (Σ^{PAS}) et le référentiel fixe est (Σ^{OBS})^(kkk),

$$Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes} := \text{OBS}) = \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.} := \text{PAS}) \times D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad . \quad (\text{III.241})$$

Mais pour **Man [35] et Mehring (p213 [22])** (Fig. III.22), le référentiel fixe est (Σ^{PAS}) et le référentiel mobile est (Σ^{OBS}),

$$Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes} := \text{PAS}) = \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.} := \text{OBS}) \times D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad . \quad (\text{III.242})$$

A partir de l'équation (III.242) nous allons montrer comment exprimer $Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. mob.} := \text{OBS})$ en fonction de $Y_{jm}^{\text{passif}}(\text{coord. fixes} := \text{PAS})$ dans la

^(kkk) Nous utilisons le symbole « := » pour préciser la nature (OBS ou PAS) des coordonnées fixes ou mobiles.

convention choisie par Man. Multiplions (III.242) par $[D_{m''m}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)]^*$ puis nous sommions sur l'indice m :

$$\begin{aligned}
& \sum_m Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes} := \text{PAS}) [D_{m''m}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)]^* \\
&= \sum_{m'm} Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{OBS}) \\
&\quad \times D_{m'm}^{(j,\text{passif})}(\gamma, \beta, \alpha) [D_{m''m}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)]^* \\
&= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{OBS}) \delta_{m'm''} \quad , \quad (III.243)
\end{aligned}$$

où nous avons appliqué (III.235). Si $m' = m''$, alors

$$\begin{aligned}
& \sum_m Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes} := \text{PAS}) [D_{m''m}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)]^* \\
&= Y_{jm''}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{OBS}) \quad . \quad (III.244)
\end{aligned}$$

Or d'après (III.230), nous obtenons,

$$\begin{aligned}
& \sum_m Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes} := \text{PAS}) D_{mm''}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&= Y_{jm''}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{OBS}) \quad . \quad (III.245)
\end{aligned}$$

Donc pour **Haerberlen (p12 [34])**,

$$\begin{aligned}
Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes} := \text{OBS}) &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{PAS}) \\
&\quad \times D_{m'm}^{(j,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad , \quad (III.246)
\end{aligned}$$

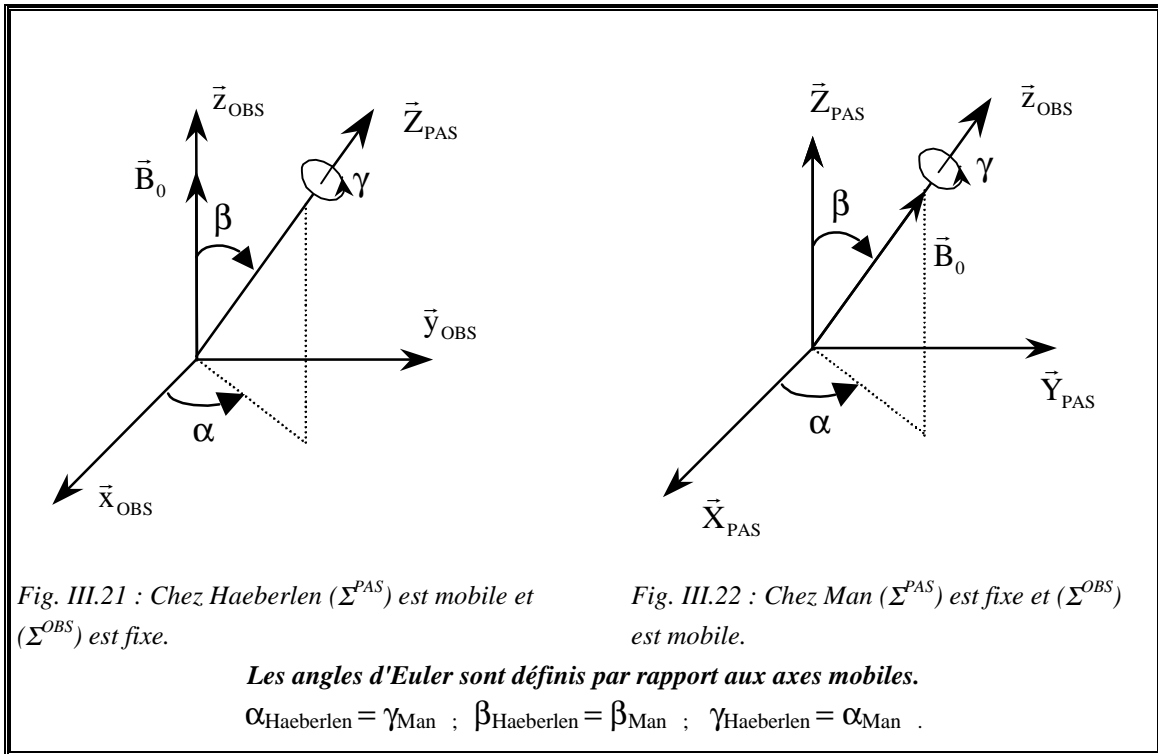
pour retrouver **Man [35] et Mehring (p221 [22])**, (**Davis [36]**, **Thankappan p170 [25]**),

$$\begin{aligned}
Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. mob.} := \text{OBS}) &= \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes} := \text{PAS}) \\
&\quad \times D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad . \quad (III.247)
\end{aligned}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

En fin de compte, Haerberlen utilise la matrice rotation passive positive de Wigner selon Wolf (Tab. III.4) et Man utilise la matrice rotation active positive de Wigner (Tab. III.5) bien qu'ils expriment, tous les deux, la rotation passive d'un tenseur^(III).

On remarquera que l'on utilise les tenseurs sphériques irréductibles parce que les tenseurs se trouvent sous forme de matrices-lignes, ((III.204), (III.205), (III.212), (III.213), (III.219) et (III.220)). Dans le cas d'un tenseur cartésien, le changement de référentiel consiste à multiplier trois matrices carrées, procédure assez longue et qui le devient bien plus lorsque l'on change deux fois de référentiel. Dans le cas des tenseurs sphériques, le changement de référentiel est plus simple, il faut cette fois multiplier une matrice-ligne par une matrice carrée (matrice rotation de Wigner).



^(III) Nous verons au paragraphe III.4.3 que grâce à la relation (III.247) qui nous permet de manipuler un tenseur d'un référentiel mobile en l'exprimant en fonction du même tenseur dans un référentiel fixe, nous ne soucions plus des problèmes de commutateurs de spins évoqués dans le paragraphe III.2 (Zare p179-180 [17]).

Les deux matrices rotations passive (Tab. III.4) et active (Tab. III.5) de Wigner d'ordre 2 sont souvent utilisées en RMN. Les angles d'Euler dans la matrice rotation passive de Wigner d'ordre 2 présentée par **Weissbluth (p106 [1])** sont définis par rapport aux axes fixes. La matrice rotation active de Wigner d'ordre 4 (**Man [37]**) est utilisée en RMN DAS, DOR et MQMAS.

III.4.2.e. Application de la matrice rotation de Wigner à la « diagonalisation » des tenseurs

Parfois, on connaît l'expression d'un tenseur sphérique dans le référentiel (Σ^{OBS}) qui est considéré comme fixe (Fig. III.21), Y_j^{passif} (coord. fixes := OBS). On cherche l'expression de ce tenseur dans son référentiel (Σ^{PAS}) qui est considéré comme mobile, Y_j^{passif} (coord. mob. := PAS) (**Dong p255-256 [26]**).

L'expression (III.241) donne la solution inverse :

$$Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes := OBS}) = \sum_{m'} Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob. := PAS}) \times D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)} (\gamma, \beta, \alpha) \quad . \quad (\text{III.248})$$

Il suffit d'inverser cette équation :

$$Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob. := PAS}) = \sum_m \left\{ D_{m'm}^{(j, \text{passif}, W)} (\gamma, \beta, \alpha) \right\}^* \times Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes := OBS}) \quad . \quad (\text{III.249})$$

La relation (III.242) permet de réécrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$Y_{jm'}^{\text{passif}} (\text{coord. mob. := PAS}) = \sum_m Y_{jm}^{\text{passif}} (\text{coord. fixes := OBS}) \times D_{mn'}^{(j, \text{actif})} (\alpha, \beta, \gamma) \quad . \quad (\text{III.250})$$

La relation (III.242) permet aussi de "diagonaliser" un tenseur sphérique dans le cas où le référentiel (Σ^{OBS}) est mobile et son référentiel (Σ^{PAS}) est fixe.

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

Tab. III.4 : Matrice rotation passive positive de Wigner d'ordre 2 selon Wolf : $D^{(2, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha)$
(Chandrakumar p378 [38], Haeberlen p12 [34]).

$$\begin{array}{l}
 \langle 2 | \\
 \langle 1 | \\
 \langle 0 | \\
 \langle -1 | \\
 \langle -2 |
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cc}
 |2\rangle & |1\rangle \\
 \frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha+\gamma)} & \frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha+2\gamma)} \\
 -\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha+\gamma)} & (\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}) e^{i(\alpha+\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\alpha} & -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\alpha} \\
 -\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha-\gamma)} & (\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta) e^{i(\alpha-\gamma)} \\
 \frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha-\gamma)} & -\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha-2\gamma)}
 \end{array} \right)$$

$$\begin{array}{ccc}
 |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\gamma} & \frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha-2\gamma)} & \frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{-2i(\alpha-\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\gamma} & (\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta) e^{-i(\alpha-\gamma)} & \frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\alpha-\gamma)} \\
 \times \frac{3\cos^2\beta-1}{2} & \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\alpha} & \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\alpha} \\
 -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\gamma} & (\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}) e^{-i(\alpha+\gamma)} & \frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\alpha+\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\gamma} & -\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha+2\gamma)} & \frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{-2i(\alpha+\gamma)}
 \end{array}
 \right)$$

III.4. Tenseur irréductible

Tab. III.5 : Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2 : $D^{(2,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)$ (Dong p258 [26], Hafner et Spiess [27], Man [35], Mehring p221 [22], Spiess p204 [29]).

$$\begin{array}{c}
 \langle 2 | \\
 \langle 1 | \\
 \langle 0 | \\
 \langle -1 | \\
 \langle -2 |
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cc}
 |2\rangle & |1\rangle \\
 \frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{-2i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\alpha+\gamma)} \\
 \frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha+2\gamma)} & (\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}) e^{-i(\alpha+\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\gamma} & \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\gamma} \\
 \frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha-2\gamma)} & (\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta) e^{i(\alpha-\gamma)} \\
 \frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha-\gamma)} & \frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha-\gamma)}
 \end{array} \right)$$

$$\begin{array}{ccc}
 |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\alpha} & -\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(-2\alpha+\gamma)} & \frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{-2i(\alpha-\gamma)} \\
 -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\alpha} & (\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta) e^{i(-\alpha+\gamma)} & -\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha-2\gamma)} \\
 \times \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\gamma} & \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\gamma} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\alpha} & (\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}) e^{i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha+2\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\alpha} & \frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha+\gamma)} & \frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha+\gamma)}
 \end{array}
 \right)$$

III.4.3. Rotation de tenseurs d'opérateurs de spin

En RMN impulsionnelle (une impulsion ou écho de spin), on utilise l'opérateur rotation active autour des axes fixes du référentiel tournant (Σ^{OBS}) pour suivre l'évolution d'un tenseur d'opérateurs de spin dans le temps (Tab. I.2). Par contre, pour exprimer les composantes d'un tenseur dans deux référentiels, on utilise l'opérateur rotation passive autour des axes fixes selon Wolf.

Nous allons étudier l'effet d'une rotation active aux angles d'Euler (α, β, γ) sur un tenseur d'opérateurs de spin d'ordre 1. Pour cela prenons les composantes sphériques du moment angulaire de spin (III.144), nous utilisons de nouveau le symbole I , avec

$$I_{\vec{r}} \equiv (I_x, I_y, I_z) \text{ et } I_{\vec{r}_1} \equiv (I_{x_1}, I_{y_1}, I_{z_1}) :$$

$$T_{11}(I_x, I_y, I_z) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(I_x + iI_y) \quad , \quad (\text{III.251})$$

$$T_{10}(I_x, I_y, I_z) = I_z \quad , \quad (\text{III.252})$$

$$T_{1-1}(I_x, I_y, I_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_x - iI_y) \quad . \quad (\text{III.253})$$

Plaçons-nous dans le cas où,

$$\alpha = \alpha_0 = \pi \quad ; \quad \beta = \beta_0 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \gamma = \gamma_0 = \frac{\pi}{4} \quad ; \quad (\text{III.254})$$

donc (III.82) ou (III.198) devient,

$$R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) = \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_y\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{4} I_z\right) \quad . \quad (\text{III.255})$$

Il existe trois façons de considérer les effets d'une rotation active sur un tenseur d'opérateurs de spin :

- (1) comme l'application de l'opérateur rotation active aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin ;
- (2) comme l'application de la matrice passive P aux arguments des composantes du tenseur d'opérateurs de spin ;
- (3) comme l'application de la matrice rotation active de Wigner aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin.

Dans les cas (1) et (3), les rotations s'effectuent autour des **axes fixes** pour conserver les relations des commutateurs, (III.15)–(III.18).

III.4.3.a. Application de l'opérateur rotation active aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin

Nous n'avons plus besoin de dessiner les composantes du tenseur d'opérateurs de spin aux différentes étapes de rotation, puisque nous pouvons les calculer. En général, ce n'est pas le cas pour une fonction ou un tenseur d'espace (§. III.4.1.a– III.4.1.d).

Commençons par $T_{11}(I_{\bar{r}})$ en utilisant la partie supérieur du tableau I.2 où les opérateurs de spin se trouvent sous forme de matrices-lignes. Comme nous traitons un tenseur d'opérateurs de spin, cette composante $T_{11}(I_{\bar{r}})$ et les autres sont prises en « sandwich » entre $R_A(\alpha, \beta, \gamma)$ à gauche et $[R_A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1}$ à droite. Ceci n'est pas le cas pour une fonction ou pour un tenseur d'espace où seul $R_A(\alpha, \beta, \gamma)$ intervient.

$$\begin{aligned}
& R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \Gamma_{11}(I_{\bar{r}}) \left[R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \right]^{-1} \\
&= \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_y\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{4} I_z\right) \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}(I_x + iI_y) \right] \\
&\quad \times \exp\left(i\frac{\pi}{4} I_z\right) \exp\left(i\frac{\pi}{2} I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
&= \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_y\right) \left[-\frac{1}{2} I_x(1-i) - \frac{1}{2} I_y(1+i) \right] \\
&\quad \times \exp\left(i\frac{\pi}{2} I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
&= \exp(-i\pi I_z) \left[\frac{1}{2} I_x(1-i) - \frac{1}{2} I_y(1+i) \right] \exp(i\pi I_z) \\
&= \frac{1}{2} I_x(1-i) + \frac{1}{2} I_y(1+i) \quad . \quad (III.256)
\end{aligned}$$

De même pour $T_{1-1}(I_{\bar{r}})$,

$$\begin{aligned}
& R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \Gamma_{1-1}(I_{\bar{r}}) \left[R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \right]^{-1} \\
&= \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2} I_y\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{4} I_z\right) \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(I_x - iI_y) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \exp\left(i\frac{\pi}{4}I_z\right) \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
& = \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) \left[\frac{1}{2}I_x(1+i) + \frac{1}{2}I_y(1-i) \right] \\
& \quad \times \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
& = \exp(-i\pi I_z) \left[-\frac{1}{2}I_z(1+i) + \frac{1}{2}I_y(1-i) \right] \exp(-i\pi I_z) \\
& = -\frac{1}{2}I_z(1+i) - \frac{1}{2}I_y(1-i) \quad . \quad (III.257)
\end{aligned}$$

Enfin pour $T_{10}(I_{\vec{r}})$,

$$\begin{aligned}
& R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \Gamma_{10}(I_{\vec{r}}) \left[R_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \right]^{-1} \\
& = \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{4}I_z\right) I_z \\
& \quad \times \exp\left(i\frac{\pi}{4}I_z\right) \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
& = \exp(-i\pi I_z) \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) I_z \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right) \exp(i\pi I_z) \\
& = \exp(-i\pi I_z) I_x \exp(i\pi I_z) \\
& = -I_x \quad . \quad (III.258)
\end{aligned}$$

III.4.3.b. Application de la matrice passive P aux arguments des composantes du tenseur d'opérateurs de spin

Comme la rotation active d'une fonction revient à appliquer la matrice passive P aux arguments de la fonction {(III.41) et (III.117)}, dans notre cas, l'effet de la matrice passive P (II.20) sur les arguments I_x , I_y et I_z des composantes du tenseur d'opérateurs de spin est,

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \mathbf{I}_{x_1} \\ \mathbf{I}_{y_1} \\ \mathbf{I}_{z_1} \end{pmatrix} &= \mathbf{P}\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x \\ \mathbf{I}_y \\ \mathbf{I}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x \\ \mathbf{I}_y \\ \mathbf{I}_z \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_y + \mathbf{I}_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_y) \\ -\mathbf{I}_x \end{pmatrix}. \tag{III.259}
\end{aligned}$$

Les arguments des composantes $\mathbf{T}_{1m}(\mathbf{I}_{x_1}, \mathbf{I}_{y_1}, \mathbf{I}_{z_1})$ du tenseur sont remplacés

respectivement par $\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_y + \mathbf{I}_z), \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_y), -\mathbf{I}_x\right)$. Soit,

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \mathbf{T}_{1m}(\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z) \left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)\right]^{-1} \\
= \mathbf{T}_{1m}\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_y + \mathbf{I}_z), \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_y), -\mathbf{I}_x\right). \tag{III.260}
\end{aligned}$$

Les effets indirects de $\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)$ et de $\left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)\right]^{-1}$ sur les $\mathbf{T}_{1m}(\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z)$ se calculent en utilisant (III.259). Nous retrouvons alors les mêmes résultats que ci-dessus :

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \mathbf{T}_{11}(\mathbf{I}_{\bar{r}}) \left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)\right]^{-1} \\
= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_y + \mathbf{I}_z) + \frac{i}{\sqrt{2}}(\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_y)\right) \\
= \frac{1}{2}\mathbf{I}_z(1-i) + \frac{1}{2}\mathbf{I}_y(1+i) ; \tag{III.261}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \mathbf{T}_{1-1}(\mathbf{I}_{\bar{r}}) \left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right)\right]^{-1} \\
= -\frac{1}{2}\mathbf{I}_z(1+i) - \frac{1}{2}\mathbf{I}_y(1-i) ; \tag{III.262}
\end{aligned}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

$$\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \Gamma_{10}(\mathbf{I}_{\bar{x}}) \left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \right]^{-1} = -\mathbf{I}_x \quad . \quad (\text{III.263})$$

Dans le cas de tenseurs d'opérateur de spin d'ordre 1 ces calculs sont plus simples.

III.4.3.c. Application de la matrice rotation active de Wigner aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin

Appliquons directement la matrice rotation active de Wigner d'ordre 1 (III.190) ou (III.209) aux composantes du tenseur d'opérateurs de spin qui sont écrites en matrice-ligne.

$$\begin{aligned} & \mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} T_{11} & T_{10} & T_{1-1} \end{pmatrix} \left[\mathbf{R}_A\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \right]^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} T_{11} & T_{10} & T_{1-1} \end{pmatrix} D^{(1, \text{actif})}\left(\pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \begin{pmatrix} T_{11} & T_{10} & T_{1-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{i-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i+1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1-i}{2} & 0 & -\frac{1+i}{2} \\ \frac{i-1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i+1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ &= \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}(i-1)T_{11} + \frac{1}{2}(1-i)T_{10} + \frac{1}{2\sqrt{2}}(i-1)T_{1-1} \right. \\ & \quad \left. \frac{1}{\sqrt{2}}T_{11} - \frac{1}{\sqrt{2}}T_{1-1} \right. \\ & \quad \left. -\frac{1}{2\sqrt{2}}(i+1)T_{11} - \frac{1}{2}(1+i)T_{10} - \frac{1}{2\sqrt{2}}(i+1)T_{1-1} \right) \\ &= \left(\frac{1}{2}I_z(1-i) + \frac{1}{2}I_y(1+i) \quad -I_x \quad -\frac{1}{2}I_z(1+i) - \frac{1}{2}I_y(1-i) \right) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.264})$$

Les trois méthodes donnent les mêmes résultats. Comparons ces trois méthodes :

- (1) l'application de l'opérateur rotation aux tenseurs d'opérateur de spin (§. III.4.3.a) est assez longue. En effet chaque composante du tenseur d'opérateur de spin doit être

traité séparément. De plus le calcul d'une composante du tenseur nécessite un calcul pour chaque angle d'Euler ;

- (2) l'application de la matrice passive P aux arguments des composantes du tenseur d'opérateurs de spin (§. III.4.3.b) est plus rapide. Nous devons toujours traiter séparément les composantes du tenseur. Mais le calcul de chaque composante du tenseur ne nécessite qu'un calcul puisque les trois angles d'Euler sont intégrés dans la matrice passive ;
- (3) l'application de la matrice rotation active de Wigner au tenseur d'opérateur de spin (§. III.4.3.c) est la méthode la plus simple. Il suffit d'appliquer directement le matrice de Wigner sur l'ensemble des composantes du tenseurs.

Ces trois remarques se justifient d'autant plus si nous considérons deux changements de référentiels à la suite. La première méthode doit tenir compte des six angles d'Euler et des différentes composantes du tenseur. La deuxième méthodes doit tenir compte des deux changements de référentiel (calcul de deux matrices passives) et des différentes composantes du tenseur. La troisième méthode doit tenir compte des deux changements de référentiel par l'intermédiaire de deux matrices rotations de Wigner.

III.4.3.d. Généralisation

En utilisant le même raisonnement que pour la rotation de tenseurs d'espace (§. III.4.2.a et III.4.2.b), on définit un tenseur sphérique irréductible d'opérateurs de spin T_I^{actif} d'ordre I dont les composantes T_{lk}^{actif} (écrites **sous forme de matrice-ligne**) sont transformées par la **matrice rotation active de Wigner** aux angles d'Euler (α, β, γ) selon les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 (T^{\prime\prime})_{lk}^{\text{actif}} (\text{comp. mob.}) &= R_A(\alpha, \beta, \gamma) T_{lk}^{\text{actif}} (\text{comp. mob.}) [R_A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} \\
 &= T_{lk}^{\text{actif}} (\text{comp. fixes}) \\
 &= T_{lk}^{\text{actif}} (P(\gamma, \beta, \alpha) \text{arg. mob.}) \\
 &= \sum_{k'} T_{lk'}^{\text{actif}} (\text{comp. mob.}) D_{k'k}^{(I, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (\text{III.265})
 \end{aligned}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

ou,

$$\begin{aligned}
 (T_{Ik}^{\prime\prime\prime})^{\text{actif}}(\text{comp.finale}) & \stackrel{1}{=} R_A(\alpha, \beta, \gamma) T_{Ik}^{\text{actif}}(\text{comp.finale}) [R_A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} \\
 & \stackrel{2}{=} T_{Ik}^{\text{actif}}(\text{comp.initiale}) \\
 & \stackrel{3}{=} T_{Ik}^{\text{actif}}(P(\gamma, \beta, \alpha) \text{arg.final}) \\
 & \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{actif}}(\text{comp.finale}) D_{k'k}^{(I, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (\text{III.266})
 \end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned}
 (T_{Ik}^{\prime\prime\prime})^{\text{actif}}(I_{\bar{r}}) & \stackrel{1}{=} R_A(\alpha, \beta, \gamma) T_{Ik}^{\text{actif}}(I_{\bar{r}}) [R_A(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} \\
 & \stackrel{2}{=} T_{Ik}^{\text{actif}}(I_{\bar{r}}) \\
 & \stackrel{3}{=} T_{Ik}^{\text{actif}}(P(\gamma, \beta, \alpha) I_{\bar{r}}) \\
 & \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{actif}}(I_{\bar{r}}) D_{k'k}^{(I, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (\text{III.267})
 \end{aligned}$$

où $D^{(I, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre I, « arg » et « comp » signifient respectivement argument et composante. On notera qu'en général ce sont les composantes fixes que l'on connaît et ce sont les composantes mobiles que nous cherchons. D'où,

$$\begin{aligned}
 T_{Ik}^{\text{actif}}(\text{comp.mob.}) & = \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{actif}}(\text{comp.fixes}) [D^{(I, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)]_{k'k}^{-1} \\
 & = \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{actif}}(\text{comp.fixes}) D_{k'k}^{(I, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad . \quad (\text{III.268})
 \end{aligned}$$

Dans le cas de l'opérateur **rotation passive** selon Wolf, on a pour les composantes T_{Ik}^{passif} d'un tenseur sphérique irréductible d'opérateur de spin T_I^{passif} d'ordre I (sous forme de matrice-ligne) les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
(T''')_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) & \stackrel{1}{=} \mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha) T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) [\mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \\
& \stackrel{2}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.fixes}) \\
& \stackrel{3}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(A(\alpha, \beta, \gamma) \text{arg.mob.}) \\
& \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{\text{Ik}'}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) D_{k'k}^{(I, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad , \quad (\text{III.269})
\end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned}
(T''')_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.finale}) & \stackrel{1}{=} \mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha) T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.finale}) [\mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \\
& \stackrel{2}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(\text{comp.initiale}) \\
& \stackrel{3}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(A(\alpha, \beta, \gamma) \text{arg.final}) \\
& \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{\text{Ik}'}^{\text{passif}}(\text{comp.finale}) D_{k'k}^{(I, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad , \quad (\text{III.270})
\end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned}
(T''')_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(I_{\bar{r}''}) & \stackrel{1}{=} \mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha) T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(I_{\bar{r}''}) [\mathfrak{R}_p^W(\gamma, \beta, \alpha)]^{-1} \\
& \stackrel{2}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(I_{\bar{r}}) \\
& \stackrel{3}{=} T_{\text{Ik}}^{\text{passif}}(A(\alpha, \beta, \gamma) I_{\bar{r}''}) \\
& \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{\text{Ik}'}^{\text{passif}}(I_{\bar{r}''}) D_{k'k}^{(I, \text{passif}, W)}(\gamma, \beta, \alpha) \quad , \quad (\text{III.271})
\end{aligned}$$

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

où $D^{(I,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)$ est la matrice rotation passive de Wigner d'ordre I selon Wolf^(mmm). Enfin si on cherche les composantes mobiles dans le cas d'une rotation passive selon Wolf, on a (**Messiah p923** [9]),

$$\begin{aligned} T_{lk}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) &= \sum_{k'} T_{lk'}^{\text{passif}}(\text{comp.fixes.}) [D^{(I,\text{passif},W)}(\gamma, \beta, \alpha)]_{k'k}^{-1} \\ &= \sum_{k'} T_{lk'}^{\text{passif}}(\text{comp.fixes.}) D_{k'k}^{(I,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.272})$$

III.4.3.e. Application des matrices rotations de Wigner au cas d'une impulsion +X

A l'aide des relations(III.265)-(III.267) et (III.269)-(III.271) entre les composantes fixes et mobiles des tenseurs d'opérateurs de spin, nous allons traiter le cas d'un spin 1/2, hors résonance, excité par une impulsion +X pendant une durée t_p .

Comme nous l'avons vu au premier et au second chapitres, en RMN il faut se place dans le référentiel tournant (Σ^{OBS}). Dans cet exemple le système de spins n'étant pas à la résonance, il existe donc un champ magnétique effectif constituant l'axe x''' du référentiel incliné d'axes ($x''', y_{\text{OBS}}, z'''$) (Fig. III.23).

^(mmm) Si on s'intéresse au cas de la **rotation passive** selon Fano. L'opérateur rotation passive positive de Fano correspond à l'opérateur rotation active négative (il suffit de changer le signe de l'argument de l'exponentiel). Donc la rotation passive selon fano d'une fonction revient à appliquer la matrice active A aux arguments de la fonction. Mais dans ce cas il faut rajouter un signe « - » aux angles d'Euler. Nous avons pour les composantes T_{lk}^{passif} d'un tenseur sphérique irréductible de spin T_l^{passif} d'ordre I (**sous forme de matrice-ligne**) des relations du type :

$$\begin{aligned} (T''')_{lk}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) &\stackrel{1}{=} R_P^F(\alpha, \beta, \gamma) T_{lk}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) [R_P^F(\alpha, \beta, \gamma)]^{-1} = T_{lk}^{\text{passif}}(\text{comp.fixes}) \\ &\stackrel{3}{=} T_{lk}^{\text{passif}}(A(-\gamma, -\beta, -\alpha) \text{ arg.mob.}) \stackrel{4}{=} \sum_{k'} T_{lk'}^{\text{passif}}(\text{comp.mob.}) D_{k'k}^{(I,\text{passif},F)}(\alpha, \beta, \gamma) \dots \end{aligned}$$

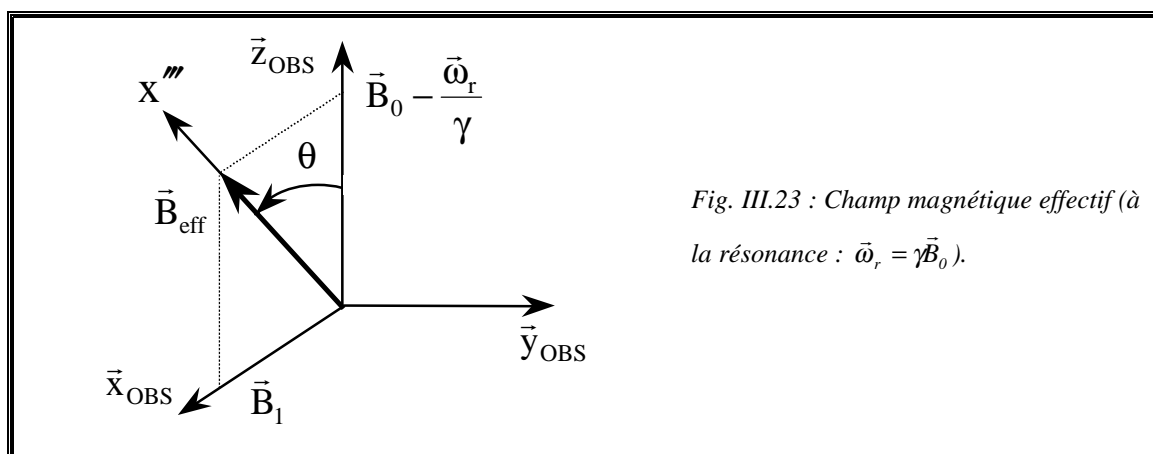


Fig. III.23 : Champ magnétique effectif (à la résonance : $\bar{\omega}_r = \gamma \bar{B}_0$).

La résolution de ce problème passe par plusieurs étapes :

L'axe de rotation x''' autour duquel s'effectue la nutation du vecteur aimantation nucléaire n'étant pas un axe fixe, pour déterminer l'aimantation nucléaire après une impulsion $+X$, nous devons exprimer le vecteur aimantation nucléaire initial sous forme de tenseur dans ce référentiel incliné en utilisant la matrice rotation passive de Wigner selon Wolf. Ainsi nous évitons les problèmes des commutateurs d'opérateurs de spin signalés dans le paragraphe III.2.1 (**Zare p179-180** [17]). Comme le vecteur aimantation nucléaire peut être représenté par un tenseur d'opérateurs de spin d'ordre 1, nous exploiterons les propriétés des matrices rotations de Wigner d'ordre 1.

(1) Etat initial :

A l'instant initial, l'aimantation nucléaire se trouve le long de l'axe z_{OBS} du référentiel tournant, donc le tenseur sphérique d'opérateurs de spin T_{1k} (comp. initiale / réf. tournant)^(nmn) est simplement $I_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$, le coefficient I_0 étant défini au paragraphe I.6.4.c.

^(nmn) La notation T_{1k} (a / b) permet d'indiquer précisément le tenseur sphérique d'opérateur de spin. « a » précise si l'on considère les composantes du tenseur avant transformation (comp. initiale) ou les composantes du tenseur après transformation (comp. finale). Les transformations correspondent au cas (1), (2), (3) et (5). « b » précise où l'on se situe (dans le référentiel tournant ou incliné ou avant ou après rotation).

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

(2) Passage du référentiel tournant au référentiel incliné :

D'après la figure III.23, le passage du référentiel tournant au référentiel incliné est une rotation passive négative d'un angle $\beta = -(\pi/2 - \theta)$ autour de l'axe y_{OBS} :

$$\begin{aligned} & T_{Ik}^{\text{passif}} \text{ (comp. initiale / réf. tournant)} \\ &= \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{passif}} \text{ (comp. finale / réf. incliné)} D_{k'k}^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) . \end{aligned} \quad (\text{III.273})$$

Les composantes initiales ou fixes, T_{Ik}^{passif} (comp. initiale / réf. tournant), sont associées au référentiel tournant (Σ^{OBS}) alors que les composantes finales ou mobiles,

$T_{Ik'}^{\text{passif}}$ (comp. finale / réf. incliné), sont associées au référentiel incliné. Nous cherchons à obtenir les composantes finales en fonction des composantes initiales que nous connaissons :

$$\begin{aligned} & T_{Ik}^{\text{passif}} \text{ (comp. finale / réf. incliné)} \\ &= \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{passif}} \text{ (comp. initiale / réf. tournant)} \left[D_{k'k}^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) \right]_{k'k}^{-1} . \end{aligned} \quad (\text{III.274})$$

(3) Nutation du vecteur aimantation nucléaire autour du champ magnétique effectif :

Dans le référentiel incliné, la nutation du vecteur aimantation nucléaire autour du champ magnétique effectif (l'axe x''') est une rotation active négative. Les opérateurs rotations actives ou passives aux angles d'Euler autour des fixes ou mobiles que nous avons utilisés ne nous permettent pas d'effectuer une rotation autour d'un axe x . Il faut la créer. En utilisant les axes (x''' , y_{OBS} , z''') du référentiel incliné, l'action du champ magnétique effectif (ou la rotation autour de l'axe x''') peut être décrite par une rotation active d'un angle $\gamma = \pi/2$ autour de z''' , puis d'un angle $\beta = -\omega_e t_p$ autour de y_{OBS} et enfin d'un angle $\alpha = -\pi/2$ autour de z''' . **(Dans notre cas, Fig. III.24, les spins sont hors résonance, mais nous avons aussi représenté le cas des spins à la résonance sur la Fig. III.25).** Les composantes initiales ou fixes avant l'application de l'impulsion,

T_{1m}^{actif} (comp. initiale / avant impulsion), sont reliées aux composantes finales ou mobiles après l'application de l'impulsion, $T_{1m'}^{\text{actif}}$ (comp. finale / après impulsion), par :

$$\begin{aligned} & T_{1m}^{\text{actif}} \text{ (comp. initiale / avant impulsion)} \\ &= \sum_{m'} T_{1m'}^{\text{actif}} \text{ (comp. finale / après impulsion)} D_{m'm}^{(1,\text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right), \end{aligned} \quad (\text{III.275})$$

où T_{1m}^{actif} (comp. initiale / avant impulsion) est égale à T_{1k}^{passif} (comp. finale / réf. incliné) de (III.274). Inversement

$$\begin{aligned} & T_{1m}^{\text{actif}} \text{ (comp. finale / après impulsion)} \\ &= \sum_{m'} T_{1m'}^{\text{actif}} \text{ (comp. initiale / avant impulsion)} \left[D_{m'm}^{(1,\text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]_{m'm}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.276})$$

(4) Retour du référentiel incliné au référentiel tournant :

L'observation du signal se fait dans le référentiel tournant. Le passage du référentiel incliné au référentiel tournant est une rotation passive positive d'un angle $\beta = \pi/2 - \theta$ autour de l'axe y_{OBS} :

$$\begin{aligned} & T_{1n}^{\text{passif}} \text{ (comp. finale / réf. tournant)} \\ &= \sum_{n'} T_{1n'}^{\text{passif}} \text{ (comp. initiale / réf. incliné)} \left[D_{n'n}^{(1,\text{passif},W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]_{n'n}^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{III.277})$$

où $T_{1n'}^{\text{passif}}$ (comp. initiale / réf. incliné) est égale à T_{1m}^{actif} (comp. finale / après impulsion) de (III.276). Nous cherchons les composantes T_{1n}^{passif} (comp. finale / réf. tournant) dans (III.277) qui seront notées sous la forme $(T_{11}, T_{10}, T_{1-1})$.

En introduisant les relations (III.274) et (III.276) dans (III.277), nous obtenons successivement les deux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} & T_{1n}^{\text{passif}} \text{ (comp. finale / réf. tournant)} \\ &= \sum_{n'} \sum_{m'} T_{1m'}^{\text{actif}} \text{ (comp. initiale / avant impulsion)} \left[D_{m'm}^{(1,\text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]_{m'n'}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]_{n'n}^{-1} \\
& = \sum_{n'} \sum_{m'} \sum_{k'} T_{Ik'}^{\text{passif}} \text{ (comp. initiale / réf. tournant)} \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) \right]_{k'm'}^{-1} \\
& \times \left[D^{(1, \text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]_{m'n'}^{-1} \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]_{n'n}^{-1} .
\end{aligned} \tag{III.278}$$

(5) Solution du problème :

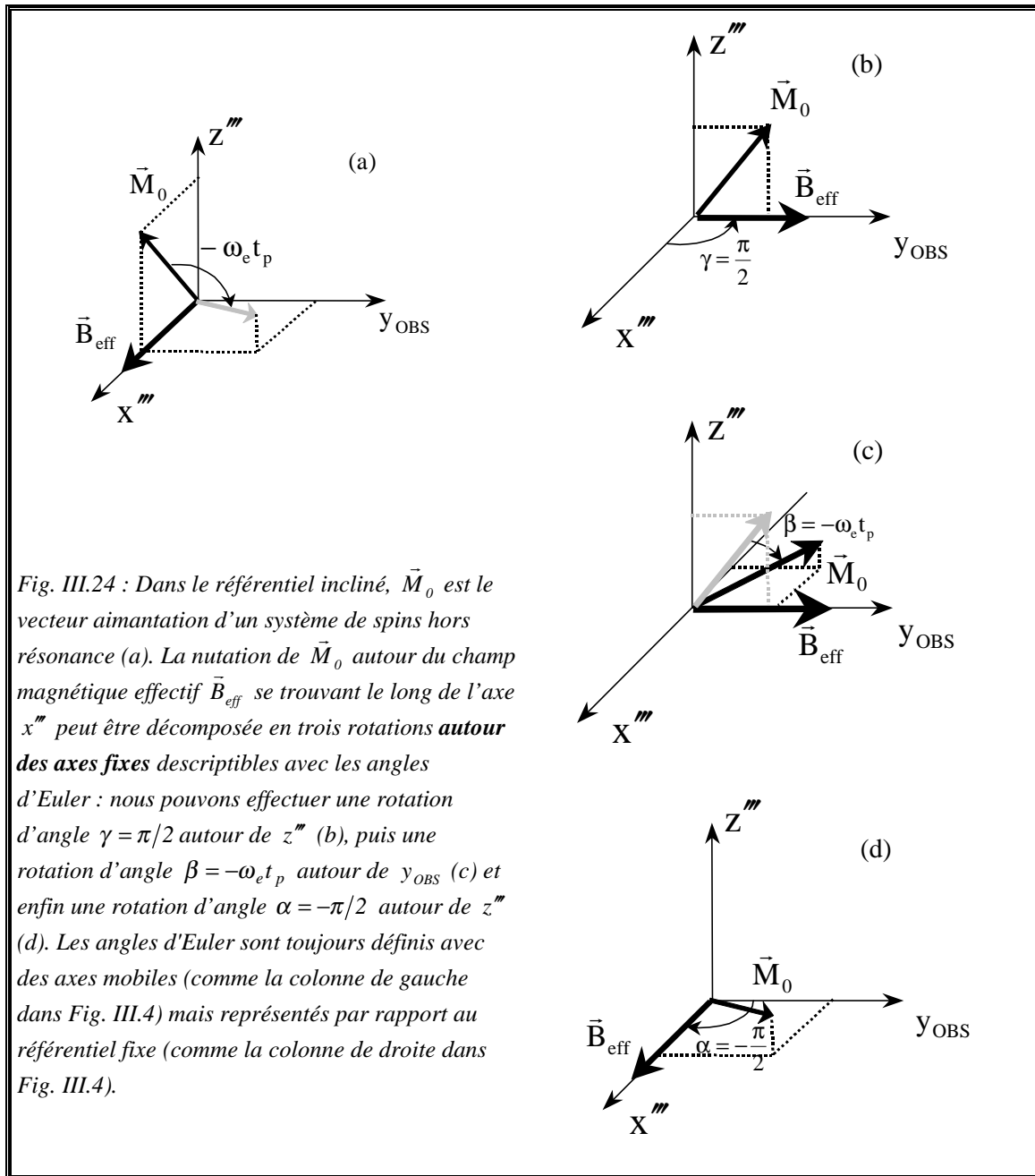
D'après les matrices rotations de Wigner (III.209) et (III.222) nous avons,

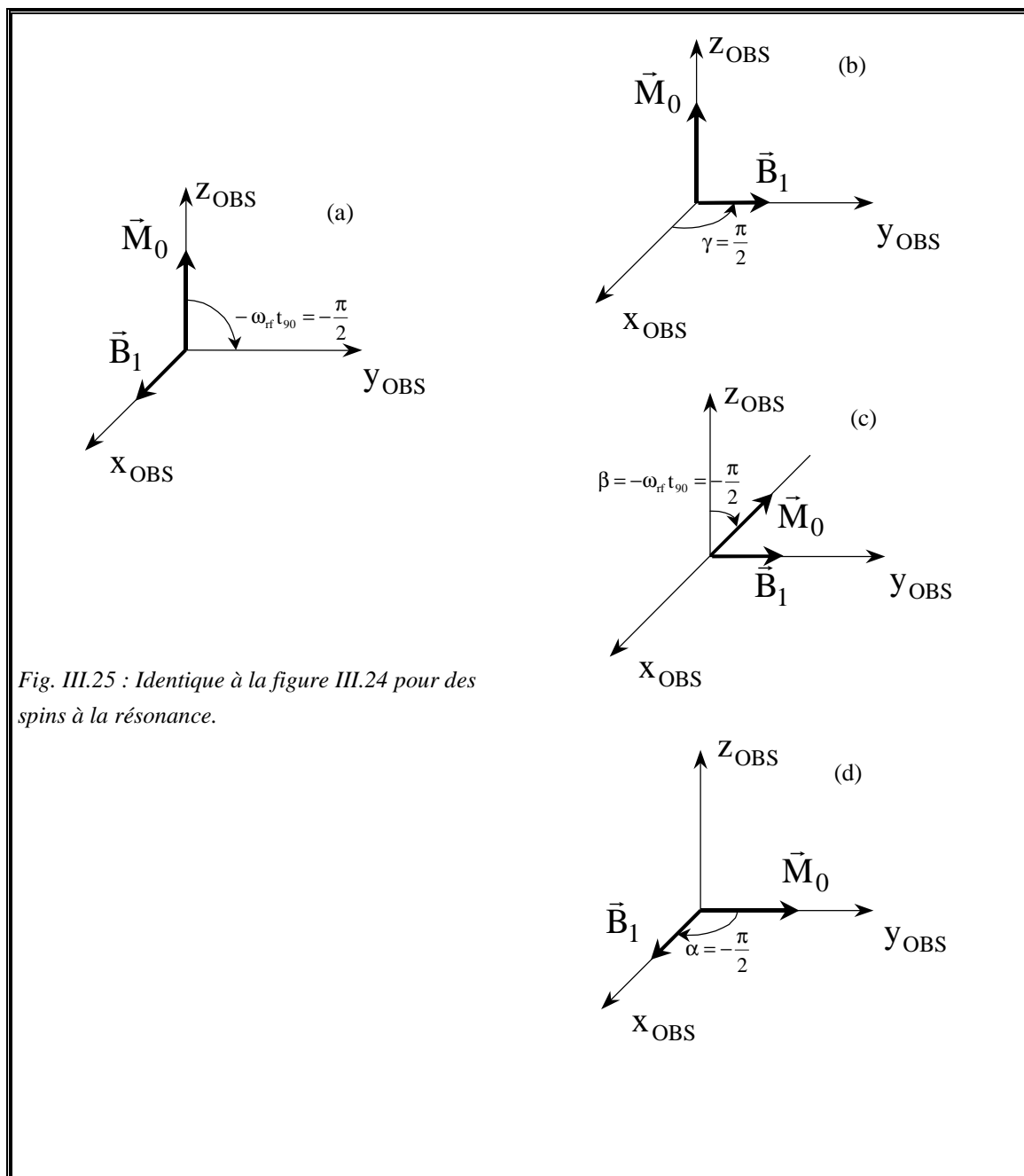
$$\begin{aligned}
\left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) \right]^{-1} & = D^{(1, \text{actif})} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) \\
& = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+S\theta) & \frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & \frac{1}{2}(1-S\theta) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & S\theta & \frac{1}{\sqrt{2}}C\theta \\ \frac{1}{2}(1-S\theta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & \frac{1}{2}(1+S\theta) \end{pmatrix}, \tag{III.279}
\end{aligned}$$

où C = cos et S = sin ;

$$\begin{aligned}
\left[D^{(1, \text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]^{-1} & = D^{(1, \text{passif}, W)} \left(\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, -\frac{\pi}{2} \right) \\
& = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+C\omega_e t_p) & -\frac{1}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p e^{i\frac{\pi}{2}} & \frac{1}{2}(1-C\omega_e t_p) e^{i\pi} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p e^{-i\frac{\pi}{2}} & C\omega_e t_p & -\frac{1}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p e^{i\frac{\pi}{2}} \\ \frac{1}{2}(1-C\omega_e t_p) e^{-i\pi} & \frac{1}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p e^{-i\frac{\pi}{2}} & \frac{1}{2}(1+C\omega_e t_p) \end{pmatrix} \\
& = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+C\omega_e t_p) & -\frac{i}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p & -\frac{1}{2}(1-C\omega_e t_p) \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p & C\omega_e t_p & -\frac{i}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p \\ -\frac{1}{2}(1-C\omega_e t_p) & -\frac{i}{\sqrt{2}}S\omega_e t_p & \frac{1}{2}(1+C\omega_e t_p) \end{pmatrix}; \tag{III.280}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left[D^{(1,\text{passif},W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]^{-1} &= D^{(1,\text{actif})} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+S\theta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & \frac{1}{2}(1-S\theta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & S\theta & -\frac{1}{\sqrt{2}}C\theta \\ \frac{1}{2}(1-S\theta) & \frac{1}{\sqrt{2}}C\theta & \frac{1}{2}(1+S\theta) \end{pmatrix}. \quad (\text{III.281})
 \end{aligned}$$





CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

La représentation matricielle de la relation (III.278) est trois multiplications de quatre matrices :

$$\begin{aligned}
 (T_{11} \quad T_{10} \quad T_{1-1}) &= I_0 (0 \quad 1 \quad 0) \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, -\left\{ \frac{\pi}{2} - \theta \right\}, 0 \right) \right]^{-1} \\
 &\quad \times \left[D^{(1, \text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]^{-1} \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]^{-1} \\
 &= I_0 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} C\theta \quad S\theta \quad \frac{1}{\sqrt{2}} C\theta \right) \left[D^{(1, \text{actif})} \left(-\frac{\pi}{2}, -\omega_e t_p, \frac{\pi}{2} \right) \right]^{-1} \\
 &\quad \times \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]^{-1} \\
 &= I_0 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} C\theta - \frac{i}{\sqrt{2}} S\theta S\omega_e t_p \quad S\theta C\omega_e t_p \quad \frac{1}{\sqrt{2}} C\theta - \frac{i}{\sqrt{2}} S\theta S\omega_e t_p \right) \\
 &\quad \times \left[D^{(1, \text{passif}, W)} \left(0, \frac{\pi}{2} - \theta, 0 \right) \right]^{-1} \\
 &= I_0 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} C\theta S\theta (C\omega_e t_p - 1) - \frac{i}{\sqrt{2}} S\theta S\omega_e t_p \quad C^2\theta + S^2\theta C\omega_e t_p \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} C\theta S\theta (C\omega_e t_p - 1) - \frac{i}{\sqrt{2}} S\theta S\omega_e t_p \right) . \tag{III.282}
 \end{aligned}$$

Nous obtenons l'expression des composantes sphériques du moment angulaire de spin $(T_{11} \quad T_{10} \quad T_{1-1})$. Pour obtenir les composantes cartésiennes du moment angulaire de spin nous utilisons les relations (III.251), (III.252) et (III.253) qui donnent,

$$\begin{cases} I_x = \frac{T_{1-1} - T_{11}}{\sqrt{2}} = I_0 \cos \theta \sin \theta (1 - \cos \omega_e t_p) \\ I_y = -\frac{T_{1-1} + T_{11}}{i\sqrt{2}} = I_0 \sin \theta \sin \omega_e t_p \\ I_z = T_{10} = I_0 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega_e t_p) \end{cases} . \tag{III.283}$$

Nous retrouvons les mêmes expressions qu'en (I.204), (I.202), (I.206) et (II.54).

A travers ces trois chapitres nous avons vu trois méthodes pour déterminer l'aimantation nucléaire après une impulsion :

- (1) en utilisant l'opérateur densité (§. I.6.4.e) ;
- (2) en utilisant les matrices active A et passive P (§. II.4) ;
- (3) enfin en utilisant les matrices rotations de Wigner (§. III.4.3.e).

La méthode (2) est simple mais elle n'est valable que pour un vecteur ayant trois composantes. Elle n'est utilisable que dans des cas où le système de spins peut se ramener à un vecteur. Les méthodes (1) et (3) sont valables pour tous les spins. La méthode (1) nécessite la connaissance des matrices des tableaux I.2 et A1.1 et la manipulation, pas toujours facile, des opérateurs exponentiels. La méthode (3) semble plus simple puisqu'elle consiste à multiplier plusieurs matrices entre elles. Comme nous l'avons vu la difficulté vient du choix judicieux de ces matrices suivant le cas étudié. La méthode (1) est plutôt utilisée pour le calcul de l'évolution d'un système de spins après excitation, alors que la méthode (3) est plutôt utilisée dans les changements de référentiel. Mais ces deux méthodes peuvent être utilisées dans les deux cas.

Références du chapitre III :

- (1) WEISSBLUTH M., *Atoms and Molecules (Student Edition)*, Academic Press, New York (1978).
- (2) NGÔ C. and NGÔ H., *Physique Quantique*, 2nd edn., Masson, Paris (1995).
- (3) GOLDMAN M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- (4) ERNST R. R., BODENHAUSEN G. and WOKAUN A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- (5) ELBAZ E., *Quantique*, Ellipses, Paris (1995).
- (6) COHEN-TANNOUDJI C., DIU B. and LALOE F., *Mécanique Quantique I et II*, in Enseignement des Sciences, Vol. 16, Hermann, Paris (1977).
- (7) CHAICHIAN M. and HAGEDORN R., *Symmetries in Quantum Mechanics: From Angular Momentum to Supersymmetry*, Institute of Physics Publishing, Bristol (1998).
- (8) WIGNER E. P., *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, in Pure and Applied Physics, H. S. W. Massey and K. A. Brueckner, Vol. 5, Academic Press, New York (1959).
- (9) MESSIAH A., *Mécanique Quantique I et II*, Dunod, Paris (1964).
- (10) BRINK D. M. and SATCHLER G. R., *Angular Momentum*, 2nd edn., Clarendon Press, Oxford (1968).
- (11) STANCU F., *Group Theory in Subnuclear Physics*, in Oxford Studies in Nuclear Physics, Vol. 19, Clarendon Press, Oxford (1996).
- (12) WOLF A. A., "Rotation Operators", *Am. J. Phys.*, **37**, 531-536 (1969).
- (13) ROSE M. E., *Elementary Theory of Angular Momentum*, J. Wiley and Sons, New York (1957).
- (14) DAVYDOV A. S., *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- (15) FANO U. and RACAH G., *Irreducible Tensorial Sets*, in Pure and Applied Physics, H. S. W. Massey, Vol. 4, Academic Press, New York (1959).
- (16) ROSE M. E., *Multipole Fields*, J. Wiley and Sons, New York (1955).

- (17) ZARE R. N., *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, J. Wiley and Sons, New York (1988).
- (18) BLUM K., *Density Matrix: Theory and Applications*, 2nd edn., Plenum Press, New York (1996).
- (19) EDMONDS A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton (1957).
- (20) EDMONDS A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, 2nd edn., Princeton University Press, Princeton (1974).
- (21) TINKHAM M., *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).
- (22) MEHRING M., *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Vol. 11, Springer-Verlag, Berlin (1976).
- (23) HEINE V., *Group Theory in Quantum Mechanics "An Introduction to its Present Usage"*, Dover, New York (1993).
- (24) FANO U. and RAU A. R. P., *Symmetries in Quantum Physics*, Academic Press, San Diego (1996).
- (25) THANKAPPAN V. K., *Quantum Mechanics*, 2nd edn., J. Wiley and Sons, New Delhi (1993).
- (26) DONG R. Y., *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, in Partially Ordered Systems, J. Charvolin and L. Lam, Springer-Verlag, New York (1994).
- (27) HAFNER S. and SPIESS H. W., "Advanced Solid-State NMR Spectroscopy of Strongly Dipolar Coupled Spins under Fast Magic Angle Spinning", *Concepts Magn. Reson.*, **10**, 99-128 (1998).
- (28) THOMPSON W. J., *Angular Momentum: an Illustrated Guide to Rotational Symmetries for Physical Systems*, J. Wiley and Sons, New York (1994).
- (29) SPIESS H. W., *Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Vol. 15, Springer-Verlag, Berlin (1978).
- (30) FREUDE D. and HAASE J., *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld and J. Seelig, Vol. 29, Springer-Verlag, Berlin (1993).

CHAPITRE III : Traitements quantiques de la rotation des tenseurs

- (31) BOUTEN M., *"On the Rotation Operators in Quantum Mechanics"*, Physica, **42**, 572-580 (1969).
- (32) ENGELHARDT G. and MICHEL D., *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, J. Wiley and Sons, Chichester (1987).
- (33) BERESTETSKII V. B., LIFSHITZ E. M. and PITAEVSKII L. P., *Relativistic Quantum Theory: Part 1*, in Course of Theoretical Physics, L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford (1971).
- (34) HAEBERLEN U., *High Resolution NMR in Solids "Selective Averaging"*, in Adv. Magn. Reson., Suppl. 1, Academic Press, New York (1976).
- (35) MAN P. P., *Quadrupolar Interactions*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, D. M. Grant and R. K. Harris, Vol. 6, J. Wiley and Sons, Chichester (1996) 3838-3848.
- (36) DAVIS J. H., *Deuterium Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation in Partially Ordered Systems*, in Adv. Magn. Reson., W. S. Warren, Vol. 13, Academic Press, San Diego (1989) 195-223.
- (37) MAN P. P., *"Second-Order Quadrupole Effects on Hahn Echoes in Fast-Rotating Solids at the Magic Angle"*, Phys. Rev. B, **55**, 8406-8424 (1997).
- (38) CHANDRAKUMAR N. and SUBRAMANIAN S., *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*, Springer-Verlag, New York (1987).

Annexe

A.1. Action de l'opérateur rotation sur les opérateurs de spin

ANNEXE

A.1. Action de l'opérateur rotation sur les opérateurs de spins

Nous avons, au paragraphe I.4, déterminé l'opérateur exponentiel, ainsi que les effets de ce dernier sur les opérateurs de spins. Pour cela nous avons utilisé les équations différentielles du 2ème ordre sans second membre. Mais il existe plusieurs méthodes mathématiques pour obtenir le même résultat.

Utilisons le développement en série de l'exponentiel. Prenons le cas général,

$$f(I) = \exp(-i\phi I_j) I_k \exp(i\phi I_j) \quad , \quad (A1.1)$$

où k et j peuvent être x, y ou z. Si nous développons l'exponentiel nous obtenons :

$$f(I) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\phi I_j)^n}{n!} \right) I_k \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(i\phi I_j)^m}{m!} \right) \quad , \quad (A1.2)$$

soit,

$$f(I) = I_k - i\phi I_j I_k + \frac{(-i)^2 \phi^2}{2!} I_j^2 I_k + i\phi I_k I_j + \frac{i^2 \phi^2}{2!} I_k I_j^2 + \phi^2 I_j I_k I_j \quad , \quad (A1.3)$$

cette équation peut être réécrite sous forme de commutateurs :

$$f(I) = I_k - i\phi [I_j, I_k] + \frac{i^2 \phi^2}{2!} [I_j, [I_j, I_k]] - \dots \quad . \quad (A1.4)$$

Considérons à présent le cas où $I_k = I_x$ et $I_j = I_z$,

$$\begin{aligned} & \exp(-i\phi I_z) I_x \exp(i\phi I_z) \\ &= I_x - i\phi [I_z, I_x] + i^2 \frac{\phi^2}{2!} [I_z, [I_z, I_x]] - i^3 \frac{\phi^3}{3!} [I_z, [I_z, [I_z, I_x]]] + \dots \\ &= I_x + \phi I_y + i^2 \frac{\phi^2}{2!} [I_z, iI_y] - i^3 \frac{\phi^3}{3!} [I_z, [I_z, iI_y]] + \dots \\ &= I_x + \phi I_y + i^3 \frac{\phi^2}{2!} (-iI_x) - i^4 \frac{\phi^3}{3!} [I_z, -iI_x] + \dots \\ &= I_x + \phi I_y - \frac{\phi^2}{2!} I_x - \frac{\phi^3}{3!} I_y + \dots \end{aligned} \quad (A1.5)$$

On retrouve alors les développements en série du cosinus et du sinus, donc,

$$\exp(-i\phi I_z) I_x \exp(i\phi I_z) = I_x \cos \phi + I_y \sin \phi \quad . \quad (A1.6)$$

En procédant de la même façon pour I_x, I_y et I_z nous obtenons alors le tableau I.2 qui correspond à une rotation active positive ou passive négative.

Si l'on veut exprimer une rotation passive positive ou active négative il suffit de partir de,

$$\exp(i\phi I_g) I_k \exp(-i\phi I_g) \quad \text{avec } g, k = x, y, z \quad , \quad (A1.7)$$

on obtient alors le tableau A.1.1,

Tab. A.1.1 : Action de l'opérateur rotation passive positive sur les opérateurs de spins. On notera que le regroupement d'opérateurs de spin sous forme de matrice-ligne vient de l'utilisation des matrices rotations de Wigner pour la rotation des tenseurs (§. III. 4.2)

$$\begin{aligned} \exp(i\phi I_z) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(-i\phi I_z) &= \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \exp(i\phi I_y) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(-i\phi I_y) &= \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \\ \exp(i\phi I_x) \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \exp(-i\phi I_x) &= \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nous retrouvons les matrices transposées du tableau I.2, puisque nous passons de la rotation active positive à la rotation passive positive (§. II.1.4). Notons que les opérateurs de spin sont sous forme de matrice-ligne. Si nous utilisons des opérateurs de spin sous forme de matrice-colonne (Tab. I.2), il suffit de prendre les matrices transposées du tableau A.1.1 pour la rotation passive positive (**Chandrakumar appendice II [1]**).

A.2. Définition d'une matrice de passage en mathématique

Le problème est le suivant : on connaît les coordonnées d'un vecteur dans un référentiel, et on veut connaître les coordonnées du même vecteur dans un autre référentiel. Ces coordonnées sont écrites sous forme de matrices colonnes. On définit mathématiquement une matrice de passage comme suit (**Pécastaings p14-15 [2]**).

Soit F un espace vectoriel de dimension n , $\{\mathbf{e}\} = (\bar{\mathbf{e}}_1, \dots, \bar{\mathbf{e}}_n)$ et $\{\mathbf{e}'\} = (\bar{\mathbf{e}}'_1, \dots, \bar{\mathbf{e}}'_n)$ deux bases de F définies par⁽⁰⁰⁰⁾,

$$(\bar{\mathbf{e}}'_1 \quad \bar{\mathbf{e}}'_2 \quad \dots \quad \bar{\mathbf{e}}'_{n-1} \quad \bar{\mathbf{e}}'_n) = (\bar{\mathbf{e}}_1 \quad \bar{\mathbf{e}}_2 \quad \dots \quad \bar{\mathbf{e}}_{n-1} \quad \bar{\mathbf{e}}_n) \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{e}}_1 \cdot \bar{\mathbf{e}}'_1 & \dots & \bar{\mathbf{e}}_1 \cdot \bar{\mathbf{e}}'_n \\ \vdots & & \vdots \\ \bar{\mathbf{e}}_n \cdot \bar{\mathbf{e}}'_1 & \dots & \bar{\mathbf{e}}_n \cdot \bar{\mathbf{e}}'_n \end{pmatrix} . \quad (\text{A2.1})$$

On appelle **matrice de passage de l'ancienne base $\{\mathbf{e}\}$ à la nouvelle base $\{\mathbf{e}'\}$** la matrice carrée R ,

$$R = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{e}}_1 \cdot \bar{\mathbf{e}}'_1 & \dots & \bar{\mathbf{e}}_1 \cdot \bar{\mathbf{e}}'_n \\ \vdots & & \vdots \\ \bar{\mathbf{e}}_n \cdot \bar{\mathbf{e}}'_1 & \dots & \bar{\mathbf{e}}_n \cdot \bar{\mathbf{e}}'_n \end{pmatrix} \begin{matrix} \bar{\mathbf{e}}_1 \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{e}}_n \end{matrix} . \quad (\text{A2.2})$$

Les colonnes de R sont les coordonnées des vecteurs de base de $\{\mathbf{e}'\}$ en fonction des vecteurs de base de $\{\mathbf{e}\}$.

Soit $\bar{\mathbf{u}}$ un vecteur de F de coordonnées, écrites sous forme de matrices-colonnes,

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = X \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} = X' , \quad (\text{A2.3})$$

⁽⁰⁰⁰⁾ Cette définition est utilisée par **Ernst (p117 [3])** lors du passage du référentiel laboratoire au référentiel tournant. On retrouve l'équation (II.21) si l'on exprime les vecteurs de la nouvelle base en fonction des vecteurs de l'ancienne base.

respectivement dans les bases $\{e\}$ et $\{e'\}$. Il en résulte la formule de **changement de base pour un vecteur**,

$$X = RX' \quad . \quad (A2.4)$$

Lorsque l'on connaît une loi mathématique qui dépend de X dans l'ancien référentiel, pour obtenir cette même loi mathématique qui dépend de X' dans le nouveau référentiel il suffit de remplacer dans la loi mathématique X par RX' .

On obtient une relation différente pour un endomorphisme^(PPP). Soit G la matrice associée à l'endomorphisme U dans la base $\{e\}$. La matrice G' associée à U dans la base $\{e'\}$ est donnée par la formule de changement de base pour un endomorphisme,

$$G' = R^{-1}GR \quad , \quad (A2.5)$$

ou encore,

$$G = RG'R^{-1} \quad . \quad (A2.6)$$

On voit qu'en mathématique il n'existe qu'une seule matrice de passage R . Lors d'un changement de base, les vecteurs de base sont écrits sous forme de matrice-ligne, par contre, les coordonnées d'un vecteur sont écrites sous forme de matrice-colonne. De plus, on remarque que les relations (A2.1) et (A2.4) ne sont pas similaires. Dans (A2.1), les vecteurs de base de la nouvelle base $\{e'\}$ sont donnés par le produit des vecteurs de base de l'ancienne base $\{e\}$ avec R . Par contre dans (A2.4) ce sont les anciennes coordonnées X de \bar{u} qui sont données par le produit de R avec les nouvelles coordonnées X' de \bar{u} . De ces définitions nous allons réexaminer certaines relations obtenues dans les paragraphes II.2 et II.3.

Supposons que $(\bar{X}_{PAS}, \bar{Y}_{PAS}, \bar{Z}_{PAS})$ de notre référentiel fixe (Σ^{PAS}) soit l'ancienne base et que $(\bar{x}_{OBS}, \bar{y}_{OBS}, \bar{z}_{OBS})$ de notre référentiel mobile (Σ^{OBS}) soit la nouvelle base. Lors d'un changement de vecteur de base ((II.21) et (II.26)) comme lors d'un changement de coordonnées d'un vecteur ((II.36) et (II.49)) la matrice $A(\alpha, \beta, \gamma)$

^(PPP) Un endomorphisme est une application linéaire U d'un espace vectoriel F vers lui-même (Pécastaings p196 [4]).

A.2. Définition d'une matrice de passage en mathématique

est en fait la matrice de passage de la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ du référentiel (Σ^{PAS}) à la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ du référentiel (Σ^{OBS}) . $A(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice R .

Inversement, la matrice $P(\gamma, \beta, \alpha)$ ((II.20) et (II.29)) est la matrice de passage de la base $(\vec{x}_{OBS}, \vec{y}_{OBS}, \vec{z}_{OBS})$ du référentiel (Σ^{OBS}) à la base $(\vec{X}_{PAS}, \vec{Y}_{PAS}, \vec{Z}_{PAS})$ du référentiel (Σ^{PAS}) . $P(\gamma, \beta, \alpha)$ est la matrice R^{-1} .

En mathématique la matrice de passage R est associée au passage d'une base à une autre, le formalisme utilisé convient bien à la description d'une rotation passive ; on ne s'intéresse pas à la rotation active. Par contre, nous nous intéressons aussi bien à la matrice de passage qu'à sa matrice inverse, elles sont impliquées dans les problèmes liés aux rotations active ou passive.

A.3. Propriété des fonctions d'opérateur

Dans les paragraphes III.2.2 et III.2.3, afin de pouvoir expliciter l'opérateur rotation dans le référentiel fixe, nous avons utilisé une propriété mathématique des fonctions. Nous allons démontrer ici cette formule mathématique. En utilisant un développement en série sur l'exponentiel nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 e^A e^B e^{-A} &= e^A \left(\sum_0^{\infty} \frac{B^k}{k!} \right) e^{-A} \\
 &= \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} e^A B^k e^{-A} \\
 &= \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} \underbrace{e^A B e^{-A} e^A B e^{-A} \dots}_{k \text{ fois}} \\
 &= \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} (e^A B e^{-A})^k \\
 &= e^{(e^A B e^{-A})} \quad . \quad (A3.1)
 \end{aligned}$$

A et B étant des opérateurs.

Prenons un cadre plus général (**Goldman p77 [5]**), considérons une fonction $f(A)$ de l'opérateur A, qui peut s'exprimer de la façon suivante,

$$f(A) = \sum c_n A^n \quad , \quad (A3.2)$$

si U est un opérateur unitaire,

$$Uf(A)U^\dagger = \sum c_n U A^n U^\dagger \quad , \quad (A3.3)$$

et puisque $UU^\dagger = 1$, nous pouvons écrire,

$$U A^n U^\dagger = U A U^\dagger U A U^\dagger \dots U A U^\dagger = (U A U^\dagger)^n \quad . \quad (A3.4)$$

nous obtenons,

$$Uf(A)U^\dagger = \sum c_n (U A U^\dagger)^n \quad , \quad (A3.5)$$

donc,

$$Uf(A)U^\dagger = f(U A U^\dagger) \quad . \quad (A3.6)$$

A.4. Tenseur irréductible

Nous avons vu dans le paragraphe III.4 comment mettre un tenseur sous forme irréductible (III.143). Nous allons montrer dans cette annexe la déduction de ces formules. Soit un tenseur cartésien T_{kj} d'ordre 2 représenté sous forme de matrice par,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}, \quad (\text{A4.1})$$

que nous pouvons écrire :

$$\mathbf{T} = 2 \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}T_{12} & \frac{1}{2}T_{13} \\ \frac{1}{2}T_{21} & 0 & \frac{1}{2}T_{23} \\ \frac{1}{2}T_{31} & \frac{1}{2}T_{32} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(T_{11} + T_{11}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(T_{22} + T_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(T_{33} + T_{33}) \end{pmatrix}. \quad (\text{A4.2})$$

Nous pouvons aussi rajouter deux matrices dont la somme est nulle,

$$\mathbf{T} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}T_{12} & \frac{1}{2}T_{13} \\ \frac{1}{2}T_{21} & 0 & \frac{1}{2}T_{23} \\ \frac{1}{2}T_{31} & \frac{1}{2}T_{32} & 0 \end{pmatrix}}_{(1)} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}T_{12} & \frac{1}{2}T_{13} \\ \frac{1}{2}T_{21} & 0 & \frac{1}{2}T_{23} \\ \frac{1}{2}T_{31} & \frac{1}{2}T_{32} & 0 \end{pmatrix}}_{(2)} + \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(T_{11} + T_{11}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(T_{22} + T_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(T_{33} + T_{33}) \end{pmatrix}}_{(3)}$$

$$+ \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}T_{21} & \frac{1}{2}T_{31} \\ \frac{1}{2}T_{12} & 0 & \frac{1}{2}T_{32} \\ \frac{1}{2}T_{13} & \frac{1}{2}T_{23} & 0 \end{pmatrix}}_{(4)} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}T_{21} & -\frac{1}{2}T_{31} \\ -\frac{1}{2}T_{12} & 0 & -\frac{1}{2}T_{32} \\ -\frac{1}{2}T_{13} & -\frac{1}{2}T_{23} & 0 \end{pmatrix}}_{(5)} . \quad (\text{A4.3})$$

Si d'une part nous ajoutons la matrice (1) avec la matrice (5) et si d'autre part nous ajoutons les matrices (2), (3) et (4), nous obtenons,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(T_{12} - T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13} - T_{31}) \\ \frac{1}{2}(T_{21} - T_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(T_{23} - T_{32}) \\ \frac{1}{2}(T_{31} - T_{13}) & \frac{1}{2}(T_{32} - T_{23}) & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(T_{11} + T_{11}) & \frac{1}{2}(T_{12} + T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13} + T_{31}) \\ \frac{1}{2}(T_{21} + T_{12}) & \frac{1}{2}(T_{22} + T_{22}) & \frac{1}{2}(T_{23} + T_{32}) \\ \frac{1}{2}(T_{31} + T_{13}) & \frac{1}{2}(T_{32} + T_{23}) & \frac{1}{2}(T_{33} + T_{33}) \end{pmatrix} . \quad (\text{A4.4})$$

Si nous appelons t , la trace de \mathbf{T} , alors

$$t = \sum_k T_{kk} . \quad (\text{A4.5})$$

Nous pouvons dans la seconde matrice de \mathbf{T} (A4.4), introduire, $\frac{1}{3}t - \frac{1}{3}t$. Nous obtenons,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(T_{12} - T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13} - T_{31}) \\ \frac{1}{2}(T_{21} - T_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(T_{23} - T_{32}) \\ \frac{1}{2}(T_{31} - T_{13}) & \frac{1}{2}(T_{32} - T_{23}) & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(T_{11} + T_{11}) - \frac{1}{3}t & \frac{1}{2}(T_{12} + T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13} + T_{31}) \\ \frac{1}{2}(T_{21} + T_{12}) & \frac{1}{2}(T_{22} + T_{22}) - \frac{1}{3}t & \frac{1}{2}(T_{23} + T_{32}) \\ \frac{1}{2}(T_{31} + T_{13}) & \frac{1}{2}(T_{32} + T_{23}) & \frac{1}{2}(T_{33} + T_{33}) - \frac{1}{3}t \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{1}{3} t \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{A4.6})$$

T peut donc se mettre sous forme d'une somme de trois matrices. La première est un tenseur antisymétrique d'ordre 1,

$$A_g = \frac{1}{2} (T_{kj} - T_{jk}) \quad (\text{avec } j, k \text{ et } g \text{ par permutation circulaire}) , \quad (\text{A4.7})$$

la deuxième est un tenseur symétrique d'ordre 2 avec une trace nulle,

$$S_{kj} = \frac{1}{2} (T_{kj} + T_{jk} - \frac{2}{3} t \delta_{kj}) , \quad (\text{A4.8})$$

la troisième est un scalaire (donc un tenseur d'ordre 0) : $\frac{1}{3} t \delta_{kj}$.

Nous obtenons donc,

$$T_{kj} = \frac{1}{3} t \delta_{kj} + A_g + S_{kj} . \quad (\text{A4.9})$$

Cette fois le tenseur se trouve sous sa forme irréductible.

A.5. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1

Nous avons vu dans le paragraphe III.4.2.a, que la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre j dans le référentiel fixe pouvait se mettre sous la forme,

$$D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle jm' | \exp(-i\alpha I_z) \exp(-i\beta I_y) \exp(-i\gamma I_z) | jm \rangle , \quad (\text{A5.1})$$

ou encore,

$$D_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-i\alpha m') d_{m'm}^{(j,\text{actif})}(\beta) \exp(-i\gamma m) . \quad (\text{A5.2})$$

Nous allons déterminer la matrice $d^{(1,\text{actif})}(\beta)$, dans le cas d'un spin $I = \frac{1}{2}$. C'est-à-dire

évaluer l'équation suivante,

$$\langle jm' | \exp(-i\beta I_y) | jm \rangle . \quad (\text{A5.3})$$

L'exponentielle peut se développer de la manière suivante,

$$\exp(x) = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots \quad (\text{A5.4})$$

Appliquons le au cas d'un spin $I = \frac{1}{2}$. Afin de simplifier l'écriture nous remplacerons

$\left| \frac{1}{2}, m \right\rangle$ par $|m\rangle$,

$$\exp(-i\beta I_y) \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \left(1 + (-i\beta I_y) + \frac{(-i\beta I_y)^2}{2!} + \frac{(-i\beta I_y)^3}{3!} + \frac{(-i\beta I_y)^4}{4!} + \dots \right) \left| \frac{1}{2} \right\rangle , \quad (\text{A5.5})$$

$$\exp(-i\beta I_y) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \left(1 + (-i\beta I_y) + \frac{(-i\beta I_y)^2}{2!} + \frac{(-i\beta I_y)^3}{3!} + \frac{(-i\beta I_y)^4}{4!} + \dots \right) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle . \quad (\text{A5.6})$$

Si nous utilisons la représentation sous forme matricielle,

$$I_y \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle , \quad (\text{A5.7})$$

$$I_y \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{i}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle , \quad (\text{A5.8})$$

A.5. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1

$$I_y^2 = \frac{1}{4} \mathbf{1} \quad , \quad (\text{A5.9})$$

où $\mathbf{1}$ est la matrice identité.

Si nous introduisons ces relations dans (A5.5),

$$-i\beta I_y \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\beta}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad , \quad (\text{A5.10})$$

$$\frac{(-i\beta I_y)^2}{2!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^2}{2!} (I_y)^2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^2}{2!} \frac{1}{4} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2}{2!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \quad , \quad (\text{A5.11})$$

$$\frac{(-i\beta I_y)^3}{3!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^3}{3!} (I_y)^2 I_y \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^2}{3!} \frac{1}{4} \frac{\beta}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^3}{3!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad , \quad (\text{A5.12})$$

$$\frac{(-i\beta I_y)^4}{4!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^4}{4!} (I_y)^2 (I_y)^2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^4}{4!} \frac{1}{16} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^4}{4!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \quad . \quad (\text{A5.13})$$

Si nous regroupons ces formules, nous obtenons,

$$\begin{aligned} \exp(-i\beta I_y) \left| \frac{1}{2} \right\rangle &= \left[1 - \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2}{2!} + \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^4}{4!} + \dots \right] \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad + \left[\frac{\beta}{2!} - \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^3}{3!} + \dots \right] \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{A5.14})$$

Nous retrouvons le développement du sinus et du cosinus,

$$\exp(-i\beta I_y) \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \cos \frac{\beta}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \frac{\beta}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad . \quad (\text{A5.15})$$

Nous procédons de la même façon avec l'équation (A5.6),

$$-i\beta I_y \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\beta}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \quad , \quad (\text{A5.16})$$

$$\frac{(-i\beta I_y)^2}{2!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^2}{2!} (I_y)^2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(-i\beta)^2}{2!} \frac{1}{4} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2}{2!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle , \quad (\text{A5.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{(-i\beta I_y)^3}{3!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{(-i\beta)^3}{3!} (I_y)^2 I_y \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{(-i\beta)^2}{3!} \frac{1}{4} \left(-\frac{\beta}{2} \right) \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^3}{3!} \left| \frac{1}{2} \right\rangle , \end{aligned} \quad (\text{A5.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{(-i\beta I_y)^4}{4!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{(-i\beta)^4}{4!} (I_y)^2 (I_y)^2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{(-i\beta)^4}{4!} \frac{1}{16} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^4}{4!} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A5.19})$$

Si nous regroupons ces formules, nous obtenons,

$$\begin{aligned} \exp(-i\beta I_y) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle &= \left[1 - \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2}{2!} + \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^4}{4!} + \dots \right] \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad + \left[-\frac{\beta}{2!} + \frac{\left(\frac{\beta}{2}\right)^3}{3!} + \dots \right] \left| \frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A5.20})$$

Nous retrouvons le développement du sinus et du cosinus,

$$\exp(-i\beta I_y) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \cos \frac{\beta}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \frac{\beta}{2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle . \quad (\text{A5.21})$$

A.5. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1

Donc pour un spin $I = \frac{1}{2}$, nous obtenons,

$$\begin{aligned}
 & \left| \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 d^{(1, \text{actif})}(\beta) &= \begin{pmatrix} \left\langle \frac{1}{2} \right| & \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A5.22})
 \end{aligned}$$

La matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 1 est (**Goldman p80** ^[5] et **Messiah p922** ^[6]),

$$D^{(1, \text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A5.23})$$

Références du chapitre Annexe :

- (1) CHANDRAKUMAR N. and SUBRAMANIAN S., *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*, Springer-Verlag, New York (1987).
- (2) PECASTAINGS F., *Chemins Vers l'Algèbre Tome I*, Vuibert, Paris (1986).
- (3) ERNST R. R., BODENHAUSEN G. and WOKAUN A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- (4) PECASTAINGS F., *Chemins vers l'Algèbre Tome II*, Vuibert, Paris (1986).
- (5) GOLDMAN M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- (6) MESSIAH A., *Mécanique Quantique I et II*, Dunod, Paris (1964).

Cette thèse a pour objet l'étude de nouvelles applications des noyaux quadrupolaires en RMN. Nous avons quantifié le Gradient de Champ Electrique (GCE) dans la zéolithe Y avec trois méthodes. Deux d'entre elles utilisent le ^{131}Xe , celui-ci étant affecté par le "ringing" de la sonde, nous avons cherché une séquence d'impulsions capable de l'éliminer. Ces méthodes ont été appliquées sur des zéolithes Y désaluminées avec vapeur d'eau, ainsi qu'aux zéolithes échangées aux lanthanés.

La première méthode se fonde sur la différence des déplacements chimiques du ^{131}Xe et du ^{129}Xe , cette différence est proportionnelle au carré du GCE. La deuxième méthode est basée sur la nutation du ^{131}Xe ; nous avons mis au point un programme informatique, à l'aide duquel nous déterminons la valeur du GCE par ajustement de l'intégrale de la raie avec son expression théorique. La troisième méthode utilise le MQ-MAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning) qui nous a permis de déterminer le GCE des différents environnements des atomes d'aluminium dans des zéolithes Y désaluminées (avec et sans vapeur d'eau). A partir de l'étude approfondie de cette séquence, nous avons mis en évidence les liens existant entre le spin étudié, le cycle de phase et le traitement des données expérimentales. De plus, nous proposons une nouvelle convention pour la graduation de l'axe F1 d'un spectre à deux dimensions et nous apportons une solution aux problèmes de repliements des raies d'un spectre MQ-MAS.

La RMN utilise constamment la rotation à travers la précession, la nutation, les changements de référentiel... Nous avons traité la rotation de façon classique et quantique, et plus particulièrement la matrice rotation de Wigner qui peut être utilisée lorsque l'interaction quadrupolaire est exprimée sous forme de tenseurs sphériques irréductibles. Nous donnons les différentes formes de cette matrice en fonction des conventions choisies.

The object of this thesis is the study of new applications of quadrupolar nuclei in NMR. We have quantified the Electric Field Gradient (EFG) in Y zeolite by three methods. Two of them use ^{131}Xe ; since this is affected by the ringing of the probe we have sought a pulse sequence to eliminate it. These methods have been applied to steam-dealuminated Y zeolites, as well as to lanthanide-exchanged Y zeolites.

The first is based on the difference in the chemical shifts of ^{131}Xe and ^{129}Xe , this difference being proportional to the square of the EFG. The second is based on the nutation of ^{131}Xe ; we have developed a computer program by means of which we determine the value of the EFG by adjusting the integral of the NMR line to the theoretical expression. The third method uses MQ-MAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning) which has allowed us to determine the EFG of the different environments of the aluminium atoms in dealuminated (with or without steam) Y zeolites. From the detailed study of this sequence we have demonstrated the relationships existing between the spin studied, the phase cycle and the treatment of the experimental data. Moreover, we propose a new convention for the graduation of the F1 axis of a two-dimensional spectrum, as well as a solution to the problem of peak aliasing in a MQ-MAS spectrum.

NMR constantly uses rotation through precession, nutation, changes in the frame of reference, etc. We have treated rotation in classical and quantum mechanical fashions and, in particular, the rotation matrix of Wigner which can be used when the quadrupolar interaction is expressed in the form of irreducible spherical tensors. We give the different forms of this matrix depending on the conventions chosen.