

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

Présentée par :
M. Redouane HAJJAR

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

Sujet de la thèse :

**RMN de l'interaction quadripolaire au second ordre d'un
solide en rotation : théorie, simulation et application du
MQMAS aux catalyseurs solides**

Soutenue le 03 avril 2007

Devant le jury composé de :

M. Jean-Paul AMOUREUX	Rapporteur
M. Francis TAULELLE	Rapporteur
M. Michel CHE	Président
M. Pascal Ping MAN	Directeur de thèse
M. Christian BONHOMME	
M. Yannick MILLOT	

Je tiens d'abord à remercier très sincèrement, Monsieur Pascal Ping Man, Directeur de recherche et directeur de cette thèse, qui m'encadre depuis 2003 et qui m'a toujours encouragé et soutenu au long de ces années. Je lui suis reconnaissant du temps, de la patience et du soutien qu'il a bien voulu m'accorder.

Je remercie le directeur Antoine Gédéon de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Systèmes Interfaciaux à l'Echelle Nanométrique (SIEN).

Je remercie très vivement Messieurs Jean-Paul Amoureux, Professeur, et Francis Taulelle, Directeur de recherche, du grand honneur qu'ils m'ont fait d'accepter de participer au jury et d'être les rapporteurs.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur Michel Che, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris6).

Je remercie également Monsieur Christian Bonhomme, Professeur, pour sa relecture critique de ce manuscrit et pour avoir accepté de participer au jury de soutenance.

Je voudrais remercier très spécialement Yannick Millot de m'avoir aidé à corriger et à améliorer ce manuscrit. Je le remercie aussi pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tous les gens avec qui j'ai collaboré : Xavier Carrier et Stanislaw Dzwigaj du laboratoire LRS et Nathalie Steunou, Florent Carn, Jocelyne Maquet, Christian Bonhomme et Guillaume Laurent du laboratoire LCMCP.

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues du personnel administratif du laboratoire SIEN : Chantal Bonmkraz, Annie Mettendorff et Fernande Sarrazin.

Une pensée émue pour tous les étudiants avec qui j'ai partagé une salle, un café, un repas ou une console d'ordinateur pendant ces années : Yabdib, Celestin, Ben, Sami, Ziad, ... et pour tous les gens : Franky, Claude, Manu, Laurent (le petit et le grand), Jean-Yves, Virginie, Marie-Anne, Thomas, Flavien qui savent si bien rendre agréable le cadre de travail.

Je termine par un grand remerciement à Houda et à ma mère auxquelles je dédie mon mémoire de thèse.

SOMMAIRE

TABLE DES CHAPITRES.....	I
TABLE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIX
LISTING MATHEMATICA.....	XXIII
LISTE DES NOTATIONS.....	XXVI
INTRODUCTION.....	XXV
PRELIMINAIRE	1
CHAPITRE I	33
CHAPITRE II.....	77
CHAPITRE III.....	177
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	371
ANNEXES.....	373

TABLE DES CHAPITRES

INTRODUCTIONXXV

PRELIMINAIRE : Interaction quadripolaire 1

P.1. Interactions subies par un système de spins 2

 P.1.1. Interactions externes 2

 P.1.1.a. Interaction Zeeman H_0 2

 P.1.1.b. Interaction radiofréquence H_{RF} 3

 P.1.2. Interactions internes 6

 P.1.2.a. Anisotropie du déplacement chimique H_{CSA} 6

 P.1.2.b. Couplage scalaire H_J 6

 P.1.2.c. Couplage dipolaire H_D 7

 P.1.2.d. Couplage quadripolaire H_Q 8

 P.1.3. Résumé des interactions subies par un système de spins 10

P.2. Hamiltonien quadripolaire 11

 P.2.1. Dans un espace uniforme 11

 P.2.2. En notation de tenseur sphérique 13

 P.2.3. Comme perturbation de l'interaction Zeeman 15

 P.2.4. En représentation matricielle 17

P.3. Dynamique d'un système de spins 20

P.4. Intensités relatives 22

P.5. Simulation numérique 27

Références du chapitre Préliminaire 30

Table des chapitres

CHAPITRE I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un échantillon statique.....	33
I.1. Expression de $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)}$ définie avec les opérateurs spin-fictif.....	36
I.2. Diagonalisation de l'hamiltonien $H^{(a)}$ à l'aide de trois rotations successives	38
I.2.1. Première rotation : $U_1 = \exp[i \theta (I_y^{1,4} - I_y^{2,3})]$	38
I.2.2. Deuxième rotation : $U_2 = \exp[i 2 \theta_1 I_y^{1,3}]$	40
I.2.3. Troisième rotation : $U_3 = \exp[i 2 \theta_2 I_y^{2,4}]$	42
I.3. Calcul de la matrice $T = U_1 \cdot U_2 \cdot U_3$.....	45
I.3.1. Expressions matricielles des opérations de rotation U_i	45
I.3.2. Feuille de calcul « Diago_Ha.nb »	49
I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion $+X$.....	51
I.4.1. Expression de $\rho^{3,2}(t)$	52
I.4.2. Cristal	56
I.4.2.a. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_1.nb »	56
I.4.2.b. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_2.nb »	58
I.4.2.c. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_3.nb »	60
I.4.2.d. Comparaison des trois feuilles de calcul « cristal_stat_I_x », $x = 1, 2$ et 3	62
I.4.2.e. Simulation.....	63
I.4.3. Poudre.....	64
I.4.3.a. Feuille de calcul : « poudre_stat_I_1.nb »	64
I.4.3.b. Feuille de calcul : « poudre_stat_I_2.nb »	67
I.4.3.c. Comparaison entre « poudre_stat_I_1 » et « poudre_stat_I_2 ».....	69
I.4.3.d. Simulation.....	71
I.5. Conclusions et perspectives	73
Références du chapitre I	74

CHAPITRE II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un échantillon statique ou en rotation	77
II.1. Expression des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ du tenseur de gradient de champ électrique ($x = 1, 2$)	82
II.1.1. Cristal statique.....	82
II.1.2. Cristal en rotation VAS ou MAS	85
II.1.2.a. Tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$	86
II.1.2.b. Tenseur sphérique $W_{(4,0)}$	91
II.2. Intensité de la raie centrale d'un échantillon statique.....	97
II.2.1. Cristal	98
II.2.1.a. Feuille de calcul « cristal_stat_II.nb »	98
II.2.1.b. Comparaison entre $H_Q = H_Q^{(1)}$ et $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$	101
II.2.2. Poudre	103
II.2.2.a. Feuille de calcul « poudre_stat_II.nb ».....	103
II.2.2.b. Effet de l'interaction quadripolaire au 2 nd ordre $H_Q^{(2)}$	106
II.3. Programme de simulation SIMPSON.....	108
II.3.1. Structure d'un script de simulation	108
II.3.2. Référentiels et angles	110
II.3.2.a. Cas d'un échantillon tournant.....	112
II.3.2.b. Cas d'un échantillon statique	114
II.3.3. Paramètre d'asymétrie η	116
II.3.4. Exemples.....	118
II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un cristal en rotation MAS.....	119
II.4.1. Feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » pour $H_Q = H_Q^{(1)}$	120
II.4.1.a. Comparaison entre « cristal_MAS_1 » et « cristalmas_simp »	124
II.4.1.b. Effet de la vitesse de rotation	127
II.4.1.c. Effet de la constante de couplage quadripolaire QCC	129
II.4.2. Feuille de calcul « cristal_MAS.nb » pour $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$	131
II.4.2.a. Comparaison entre « cristal_MAS.nb » et « cristalmas_simp »	136
II.4.2.b. Effet de l'interaction quadripolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$	138
II.5. Intensité de la cohérence $-3Q$ d'une poudre en rotation MAS	140
II.5.1. Feuille de calcul « poudre_MAS.nb ».....	140

Table des chapitres

II.5.2. Comparaison entre « poudre_MAS » et « poudre_mas_simp »	146
II.5.3. Effet de la constante de couplage quadripolaire QCC.....	150
II.5.4. Effet du champ radiofréquence	151
II.5.5. Effet de la vitesse de rotation	152
II.5.6. Effet de la fréquence de Larmor.....	153
II.5.7. Utilisation d'un fichier d'angle d'Euler de type REPULSION	155
II.5.7.a. Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb »	156
II.5.7.b. Comparaison entre « poudre_MAS_rep » et « poudre_mas_simp »	161
II.5.8. Utilisation des matrices rotation active positive de Wigner	163
II.5.8.a. Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb »	163
II.5.8.b. Comparaison entre « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudre_mas_simp »	170
II.6. Conclusions et perspectives	172
Références du chapitre II.....	174
Chapitre III : Spectroscopie MQMAS : Spectre haute résolution 2D pour noyau quadripolaire demi entier	177
III.1. Principe de la spectroscopie MQMAS	181
III.2. Cyclage de phase	184
III.2.1. Exemple 1 : Détermination des chemins de cohérence à partir d'un cyclage de phase	186
III.2.2. Exemple 2 : Détermination du cyclage de phase d'un chemin de cohérence donné.....	190
III.2.3. Exemple 3 : Détermination du cyclage de phase pour sélectionner un seul chemin de cohérence	193
III.2.4. Exemple 4 : Détermination du cyclage de phase pour sélectionner simultanément deux chemins de cohérence	196
III.2.5. Résumé	199
III.2.6. Nouvelles méthodes de cyclage de phase	200
III.2.6.a. Cogwheel	200
III.2.6.b. Multiplex.....	201
III.3. Spectre 2D en mode pure absorption et haute résolution en F1	203
III.3.1. Méthode States.....	205

III.3.2. Transformation par cisaillement ou « shearing »	208
III.3.3. Synchronisation du rotor.....	209
III.4. Premières séquences MQMAS.....	210
III.4.1. Deux impulsions	212
III.4.2. Shifted-echo ou déplacement de l'écho	219
III.4.2.a. Modulation de phase	220
III.4.2.a.1. Sélection du chemin de cohérence de l'écho d'un spin $I = 3/2$	220
III.4.2.a.2. Sélection du chemin de cohérence de l'anti-écho d'un spin $I = 3/2$	228
III.4.2.b. Modulation d'amplitude.....	230
III.4.2.c. Exemple expérimental.....	233
III.4.3. Split- t_1	236
III.4.4. Split- t_1 avec deux impulsions.....	241
III.4.5. Z-filter.....	244
III.4.5.a. Expérience ± 3 QMAS	244
III.4.5.b. Expérience ± 5 QMAS.....	250
III.5. Analyse de la séquence MQMAS : SPAM	252
III.5.1. Chemins de cohérence	253
III.5.1.a. Simulation numérique	254
III.5.1.b. Vérification expérimentale.....	258
III.5.2. Cyclage de phase Multiplex.....	265
III.5.3. Soft Pulse Added Mixing Echo/Anti-echo ou SPAM _{E/AE}	268
III.5.4. Multiplex SPAM.....	271
III.5.4.a. Spectres 2D Multiplex SPAM ± 3 QMAS et ± 5 QMAS issus d'un seul fichier d'acquisition	278
III.5.5. Multiplex z-filter.....	282
III.5.6. Discussion.....	286
III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA.....	290
III.6.1. Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb »	290
III.6.2. Composition d'une feuille de calcul MATHEMATICA de nouvelle génération	300
III.6.3. Feuille de calcul « OnePulse.nb ».....	302
III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire excité par une séquence MQMAS...	304

Table des chapitres

III.7.1. Deux impulsions	307
III.7.1.a. Feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » (x = 2 et 1).....	310
III.7.1.b. Exemple : Aluminium-27 dans une zéolithe NH ₄ Y	314
III.7.2. Split-t ₁ avec deux impulsions.....	318
III.7.2.a. Exemple : Aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium.....	320
III.7.3. Z-filter.....	323
III.7.3.a. Feuille de calcul « Zfilter_Px » (x = 3, 2 et 1)	326
III.7.3.b. Exemple : Aluminium-27 dans une zéolithe NH ₄ Y	332
III.7.4. Soft Pulse Added Mixing ou SPAM.....	335
III.7.5. Conclusion	340
III.8. Spectres 2D MQMAS	341
III.8.1. Spin I = 3/2 : ⁸⁷ RbNO ₃	343
III.8.2. Spin I = 5/2 : ²⁷ Al dans des catalyseurs mésoporeux Al-SBA-15	346
III.8.3. Spin I = 5/2 : ²⁷ Al dans la zéolithe TEABEA-11	350
III.8.4. Spin I = 7/2 : ⁵¹ V dans des catalyseurs V _x -SiBEA	354
III.9. Conclusion	360
Références du chapitre III	362
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	371
ANNEXES.....	373
A.1. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2	373
A.2. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4	374
A.3. Script SIMPSON : « poudrestat_simp ».....	375
A.4. Script SIMPSON : « cristalstat_simp »	376
A.5. Valeurs des rapports gyromagnétiques γ, système IUPAC	377
A.6. Fichier « rep100_simp »	379
A.7. Programmes d'impulsions pour les spectromètres Bruker.....	381

A.7.1. Deux impulsions	382
A.7.2. Split- t_1 avec deux impulsions.....	383
A.7.3. Split- t_1 avec trois impulsions	384
A.7.4. Shifted-echo	386
A.7.5. Z-filter	392
A.7.6. SPAM _{E/AE}	394
A.7.7. Multiplex_SPAM.....	396
A.7.8. Multiplex_zfilter	399
A.8. Script « TwoPulses_P2_simp »	401
A.9. Script « TwoPulses_P1_simp »	403
A.10. Script « Zfilter_P3_simp »	405
A.11. Script « Zfilter_P2_simp »	408
A.12. Script « Zfilter_P1_simp »	411
A.13. Script « SPAM_P2_simp »	414
A.14. Feuille de calcul MATHEMATICA « Echo_Hahn.nb ».....	416
A.15. Feuille de calcul MATHEMATICA « shifted-echo_P3.nb ».....	417
A.16. Traitement d'un spectre MQMAS	418

TABLE DES FIGURES

Préliminaire :

Fig.P- 1 : (A) Absence d'un champ magnétique statique : Orientation aléatoire des moments magnétiques.
(B) Aimantation dans la direction du champ magnétique statique B_0 dans le référentiel laboratoire Σ^{LAB} ..2

Fig.P- 2 : Si une perturbation écarte l'aimantation M de sa position d'équilibre, M est animée d'un mouvement de précession autour de B_0 à la fréquence de Larmor. Projection de cette aimantation dans le plan de mesure (X_{LAB}, Y_{LAB}).....3

Fig.P- 3 : Définition du référentiel tournant Σ^{OBS} dans lequel B_0 et B_1 sont stationnaires. A $t = 0$, Σ^{OBS} et Σ^{PAS} sont confondus.....5

Fig.P- 4 : Champ magnétique effectif B_{eff} . A la résonance $\omega_r = \gamma B_0$ et B_{eff} se trouve en B_15

Fig.P- 5 : La précession du nuage électronique d'un atome crée un champ B_σ qui s'oppose à B_06

Fig.P- 6 : Couplage J via les électrons de liaison.7

Fig.P- 7 : Couplage dipolaire.....7

Fig.P- 8 : Distribution de charges électriques nucléaires, pour un spin $I = 1/2$ (A) et pour un spin $I > 1/2$ (B et C). Le moment quadripolaire n'est pas nul dans les cas où $I > 1/2$ (B et C).....8

Fig.P- 9 : Niveaux d'énergie et spectres théoriques d'un spin $I = 3/2$9

Fig.P- 10 : Les interactions subies par un système de spins et leur contribution dans le cas d'un solide. L'interaction quadripolaire ne concerne que les noyaux quadripolaires ($I > 1/2$).10

Fig.P- 11 : (A) Forme générale d'une matrice densité d'un spin $I = 3/2$. (B) Les ordres de cohérence $p = r - s$21

Fig.P- 12 : Séquence à une impulsion de durée t et période de détection τ22

Fig.P- 13 : Une impulsion de durée t_f découpée en M parties identiques de durée Δt , durée pendant laquelle l'échantillon est considéré statique. L'entier M est défini par : $M = t_f / \Delta t$29

Chapitre I :

Fig.I- 1 : Séquence à une impulsion de durée t.....34

Fig.I- 2 : Représentations graphiques de l'angle $2\theta_1$ et expressions du paramètre $\omega_{1,3}$42

Fig.I- 3 : Représentations graphiques de l'angle $2\theta_2$ et expressions du paramètre $\omega_{2,4}$44

Fig.I- 4 : Représentations et expressions des angles θ_1 et θ_254

Fig.I- 5 : Une impulsion de durée t_f découpée en M parties identiques de durée tau. L'entier M est défini par : $M = t_f / \text{tau}$60

Fig.I- 6 : Intensité de la raie centrale d'un spin $I = 3/2$ dans un cristal statique, en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs rapport ω_Q / ω_{RF}63

Fig.I- 7 : Intensité de la raie centrale d'un spin $I = 3/2$ dans une poudre, en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs rapport QCC / ω_{RF} 71

Chapitre II :

Fig.II- 1 : Séquence à une impulsion de durée t.78

Fig.II- 2 : Angles d'Euler ($\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$) du champ magnétique B_0 dans Σ^{PAS}82

Fig.II- 3 : Angles d'Euler α, β et γ de la turbine dans Σ^{PAS}85

Fig.II- 4 : Angles d'Euler $\omega_{tot}, \theta_{VAS}$ et γ_{VAS} du champ magnétique B_0 dans Σ^{VAS}85

Fig.II- 5 : Intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « cristal_stat_II.nb » dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2, \omega_0 / 2\pi = 105,873$ MHz) dans un cristal statique en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire QCC. (\blacktriangle) : $H_Q = H_Q^{(1)}$ et (\blacksquare) : $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$102

Fig.II- 6 : Intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « poudre_stat_II.nb » dans le cas d'un spin $I = 3/2$ ($\omega_0 / 2\pi = 33,0302$ MHz) dans une poudre statique en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire QCC. $H_Q = H_Q^{(1)}$: courbes en pointillé et $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$: courbes trait plein.106

Table des figures

Fig.II- 7 : (A) Représentation des différents référentiels utilisés par le programme SIMPSON. (B) Dans le cas d'un échantillon statique, les deux référentiels Σ^{RAS} et Σ^{LAB} sont confondus, c'est-à-dire que $\Omega_{RL} = \{0,0,0\}$.	111
Fig.II- 8 : Méthodes At et Bt.	112
Fig.II- 9 : Méthodes As et Bs.	114
Fig.II- 10 : Une impulsion de durée t_f découpée en M parties identiques de durée tau, durée pendant laquelle l'échantillon est considéré statique. Le rapport $M = t_f / \text{tau}$ doit être un entier.	121
Fig.II- 11 : Courbes de corrélation reliant deux simulations issues des programmes « cristal_MAS_1 » et « cristalmas_simp » pour : (A) la raie centrale et (B) la cohérence $-3Q$, du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$).	125
Fig.II- 12 : Intensité de la raie centrale (A) et celle de la cohérence $-3Q$ (B), obtenues à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb », dans le cas d'un spin $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ dans un cristal en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de vitesse de rotation (kHz).	128
Fig.II- 13 : Intensité de la raie centrale (A) et celle de la cohérence $-3Q$ (B), obtenues à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb », dans le cas d'un spin $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ dans un cristal en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion et pour plusieurs rapport QCC / ω_{RF} .	130
Fig.II- 14 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS.nb », dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 105,8731007$ MHz) dans un cristal en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire QCC. (▲) : $H_Q = H_Q^{(1)}$ et (■) : $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$.	139
Fig.II- 15 : Exemple où $\max\alpha = 8$, l'effet de la convention utilisée pour définir le paramètre d'asymétrie disparaît lorsque $\max\alpha = 4n$.	146
Fig.II- 16 : Exemples de courbes de corrélation reliant deux simulations issues des programmes « poudre_MAS » et « poudremas_simp » pour la raie centrale (A) et la cohérence $-3Q$ (B) du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 132,341$ MHz).	147
Fig.II- 17 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 105,8731007$ MHz) dans une poudre en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire QCC. $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$.	150

Fig.II- 18 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{71}Ga ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 122,3251484$ MHz) dans une poudre en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de champ radiofréquence ω_{RF} . $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ 151

Fig.II- 19 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 131,3745531$ MHz) dans une poudre en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de vitesse de rotation. $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$... 152

Fig.II- 20 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$) dans une poudre en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t et pour plusieurs valeurs de fréquence de Larmor ω_0 , 154

Chapitre III :

Fig.III- 1 : Les quatre étapes d'une séquence d'impulsions MQMAS. 181

Fig.III- 2 : Chemins de cohérence sélectionnés (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase (III. 6) dans le cas d'un spin $I = 5/2$ 189

Fig.III- 3 : Chemins de cohérence sélectionnés (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase (III. 11) dans le cas d'un spin $I = 5/2$ 192

Fig.III- 4 : Chemins de cohérence sélectionné (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase du Tab.III- 1 dans le cas d'un spin $I = 5/2$ 195

Fig.III- 5 : Chemins de cohérence sélectionnés (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase (III. 17) pour un spin $I = 5/2$ 198

Fig.III- 6 : Principe de la méthode States qui permet d'obtenir un spectre bidimensionnel en mode pure absorption. 207

Fig.III- 7 : Modulation d'amplitude (a) et de phase (b) dans des spectres unidimensionnels après augmentation régulière du temps d'évolution t_1 210

Fig.III- 8 : (A) Séquence à deux impulsions de forte amplitude ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi = 50$ à 300 kHz). (B) Chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho pour un spin $I = 3/2$. (C) Cyclage de phase permettant de les sélectionner. (D) Valeurs du paramètre $k(I, p_1)$ 214

Table des figures

- Fig.III- 9 : (A) Séquence à deux impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz). (B) Chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho d'un spin $I = 5/2$ dans le cas d'une expérience ± 5 QMAS. (C) Cyclage de phase permettant de les sélectionner.217
- Fig.III- 10 : (A) Version modulation de phase de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz). (B) Chemins de cohérence autorisés quand $N_2 = N_3 = 1$ (pas de cyclage de phase sur les deux impulsions). Les chemins avec $|p_2| \geq 2$ n'ont pas une efficacité négligeable car P3 n'est pas sélective. (C) Chemin de cohérence de l'écho. (D) Cyclage de phase qui le sélectionne.222
- Fig.III- 11 : (A) Version modulation de phase de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions. Les deux premières sont de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) et la troisième est une impulsion π sélective (de faible amplitude $\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). (B) Chemins de cohérence autorisés quand $N_2 = N_3 = 1$ (pas de cyclage de phase sur les deux impulsions). Les chemins avec $|p_2| \geq 2$ ont une efficacité négligeable car P3 est sélective. (C) Chemin de cohérence de l'écho. (D) Cyclage de phase qui le sélectionne.....224
- Fig.III- 12 : Variation de l'intensité de la raie centrale en fonction de l'impulsion P3 dans le cas d'un spin $I = 3/2$. Le champ radiofréquence de l'impulsion P3 est égal à : $\omega_{RF} / 2\pi = 10$ kHz (■), 45 kHz (●) et 140 kHz (▲). Ces simulations sont obtenues avec la feuille de calcul « shifted-echo_P3 » (Annexe A.15).....226
- Fig.III- 13 : ^{87}Rb dans une poudre de RbNO_3 : optimisations expérimentales de la durée de l'impulsion P3 de la séquence « shifted-echo ».....227
- Fig.III- 14 : (A) Version modulation de phase de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions. Les deux premières sont de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) et la troisième est une impulsion π sélective (de faible amplitude, $\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). (B) Chemin de cohérence désiré. (C) Cyclage de phase permettant de le sélectionner.229
- Fig.III- 15 : Version modulation d'amplitude de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions (A). Les deux premières sont de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) et la troisième est une impulsion π sélective. (B) Pour un spin $I = 3/2$, les chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho (Tab.III- 3). (C) Cyclage de phase permettant de les sélectionner.....231
- Fig.III- 16 : FID expérimentaux du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$) dans une poudre RbNO_3 excité par des séquences « shifted-echo ».....234
- Fig.III- 17 : Parties réelles (A) et imaginaires (D) du signal FID expérimental de l'écho et de l'anti-écho (Fig.III- 16) dans le cas du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$) dans une poudre RbNO_3 excité par la séquence « shifted-echo ».....235

Fig.III- 18 : L'approche split- t_1 associée à l'acquisition d'un anti-écho (A) ou d'un écho (B) en entier (modulation de phase) d'un spin $I = 3/2$ (Tab.III- 3) dans le cas d'une expérience 3QMAS.....238

Fig.III- 19 : L'approche split- t_1 associée à l'acquisition d'un anti-écho (A) ou d'un écho (B) en entier (modulation de phase) d'un spin $I > 3/2$ (Tab.III- 3) dans le cas d'une expérience 3QMAS.....239

Fig.III- 20 : (A) Séquence à deux impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) associée à l'approche « split- t_1 ». (B) Chemins de cohérences de l'écho et de l'anti-écho pour un spin $I = 3/2$ et (C) pour un spin $> 3/2$. (D) Cyclage de phase permettant de les sélectionner.....242

Fig.III- 21 : (A) Séquence z-filter composée de trois impulsions, les deux premières sont de forte amplitude $\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz et la troisième est de faible amplitude, $\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz. (B) Pour un spin $I = 3/2$, les chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho (Tab.III- 3). (C) Cyclage de phase permettant de les sélectionner.246

Fig.III- 22 : Variation de l'intensité de la raie centrale en fonction de l'impulsion P3 dans le cas d'un spin $I = 5/2$. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tab.III- 6.....249

Fig.III- 23 : Séquence z-filter ± 5 QMAS : (A) chemins de cohérences de l'écho et de l'anti-écho d'un spin $I = 5/2$ (Tab.III- 3). (B) Cyclage de phase permettant de les sélectionner.....251

Fig.III- 24 : Séquence MQMAS à trois impulsions et chemins de cohérence sélectionnés. La durée τ entre les deux dernières impulsions (P2 et P3) doit être la plus courte possible pour éviter le déphasage des cohérences ± 1 . **La troisième impulsion doit être de faible amplitude**.....253

Fig.III- 25 : Intensités simulées de la raie centrale obtenues avec la feuille de calcul « SPAM_P2.nb» (Listing III- 8, §-III.7.4), du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une AlPO_4 -Berlinite.256

Fig.III- 26 : Intensités simulées de la raie centrale obtenues avec la feuille de calcul « SPAM_P2.nb» (Listing III- 8, §-III.7.4), du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une AlPO_4 -Berlinite.257

Fig.III- 27 : Optimisations expérimentales de la durée de l'impulsion P2, dans le cas du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium, obtenues avec la séquence à trois impulsions, Fig.III- 24.....263

Fig.III- 28 : Optimisations expérimentales de la durée de l'impulsion P2, dans le cas du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium, réalisées dans les mêmes conditions que la Fig.III- 27. Nous avons rajouté 180° à la phase ϕ_3264

Fig.III- 29 : Séquence SPAM (± 3 QMAS) et chemins de cohérence (A) de l'anti-écho pour un spin $I = 3/2$ (écho pour un spin $I > 3/2$), (B) de l'écho pour un spin $I = 3/2$ (anti-écho pour un spin $I > 3/2$). Les durées des trois impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter.269

Table des figures

- Fig.III- 30 : Séquence Multiplex SPAM et ses chemins de cohérence pour un spin $I = 3/2$. Les durées des trois impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter.273
- Fig.III- 31 : Optimisation par simulation des durées des impulsions P_x , $x = 3, 2$ et 1 de la séquence z-filter, obtenues avec les feuilles de calcul « Zfilter_Px.nb », du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une zéolithe NH_4Y . Expérience $\pm 3\text{QMAS}$ (\blacktriangle) et $\pm 5\text{QMAS}$ (\blackstar).281
- Fig.III- 32 : Séquence Multiplex z-filter et son chemin de cohérence pour un spin $I = 3/2$. Les durées des trois impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter.283
- Fig.III- 33 : Projection MAS du spectre 2D $\pm 3\text{QMAS}$, du noyau ^{27}Al dans le catalyseur Al-SBA-15 (4g) STH, obtenu avec la séquence : (A) z-filter (10R/10I, NS = 10584), (B) Multiplex z-filter (10R/10I, NS = 1924), (C) $\text{SPAM}_{\text{E/AE}}$ (10E/10AE, NS = 10584), (D) $\text{SPAM}_{\text{E/AE}}$ (10E/2AE, NS = 17640), (E) $\text{SPAM}_{\text{E/AE}}$ (10E/0AE, NS = 21168) et (F) Multiplex SPAM (10R/10I, NS = 962). La durée de l'acquisition est identique pour toutes les séquences (15 heures).287
- Fig.III- 34 : Courbes de corrélation reliant deux simulations issues des programmes (A) « OnePulse.nb » et « cristalmas_simp » et (B) « OnePulse.nb » et « poudreimas_simp » d'un spin $I = 5/2$303
- Fig.III- 35 : Séquence à deux impulsions et évolution des matrices densité et des cohérences d'un spin $I = 5/2$. En simulation numérique, la durée entre P_1 et P_2 est nulle. Les cases vides contiennent des zéros non représentés.309
- Fig.III- 36 : ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y : optimisations par simulation et expérimentales de la durée de l'impulsion P_2 de la séquence à deux impulsions (Fig.III- 8).316
- Fig.III- 37 : ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y : optimisations par simulation et expérimentales de la durée l'impulsion P_1 de la séquence à deux impulsions (Fig.III- 8).317
- Fig.III- 38 : ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium : optimisations expérimentales et par simulation de la durée des impulsions P_2 et P_1 de la séquence à deux impulsions.322
- Fig.III- 39 : Séquence z-filter et évolution des matrices densité et des cohérences d'un spin $I = 5/2$. En simulation numérique, les durées entre (P_1 et P_2) et (P_2 et P_3) sont nulles. Les cases vides contiennent des zéros non représentés.325
- Fig.III- 40 : Optimisation de la durée de l'impulsion sélective dans le cas d'un spin $I = 5/2$. Séquences appliquées : (\blacktriangle) une impulsion, (\bullet) écho de Hahn et (\blacksquare) z-filter.329
- Fig.III- 41 : ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y : optimisations expérimentales et par simulation des durées des trois impulsions, P_1 , P_2 , et P_3 , de la séquence z-filter (Fig.III- 39).334

Fig.III- 42 : ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium : optimisations expérimentales et par simulation de la durée de l'impulsion P2 de la séquence SPAM (Fig.III- 29).....	337
Fig.III- 43 : ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium : optimisations expérimentales et par simulation de la durée de l'impulsion P2 de la séquence SPAM (Fig.III- 29). Ici nous avons rajouté 180° à la phase de la troisième impulsion ϕ_3	338
Fig.III- 44 : Spectres 3QMAS du rubidium-87 dans une poudre de RbNO_3 obtenus avec la séquence split- t_1 (A) à deux impulsions et (B) à trois impulsions.	345
Fig.III- 45 : Spectre $\pm 3\text{QMAS}$ de l'aluminium-27, obtenu avec la séquence Multiplex SPAM, d'un échantillon Al-SBA-15 (4g) STH. (x) indique la bande de rotation du site Al^{Oh}	347
Fig.III- 46 : Spectres $\pm 3\text{QMAS}$ de l'aluminium-27, obtenus avec la séquence Multiplex SPAM, des échantillons (A) Al-SBA-15 (1g) et (B) Al-SBA-15 (4g). (x) indique la bande de rotation du site Al^{Oh}	348
Fig.III- 47 : Optimisations expérimentales des durées des impulsions P1 et P2 de la séquence z-filter avec le noyau ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11.....	351
Fig.III- 48 : Spectres 2D Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ (A) et $\pm 5\text{QMAS}$ (B) de l'aluminium-27 dans la zéolithe TEABEA-11 obtenus à partir d'un seul fichier d'acquisition.....	353
Fig.III- 49 : Spectres $\pm 3\text{QMAS}$ du Vanadium-51 dans le catalyseur V4.7-SiBEA obtenus avec la séquence z-filter (A) et la séquence Multiplex SPAM (B). (x) : bandes de rotation.....	358
Fig.III- 50 : Spectre $\pm 3\text{QMAS}$ du Vanadium-51 dans le catalyseur V1.9-SiBEA obtenu avec la séquence Multiplex SPAM. (x) : bandes de rotation.....	359

LISTE DES TABLEAUX

Préliminaire :

Tab.P- 1 : Valeurs des paramètres $A(I,r)$, $A^{(4)}(I,r)$, $A^{(2)}(I,r)$ et $A^{(0)}(I,r)$, impliqués dans l'interaction quadripolaire H_Q , selon le spin I et les états propres de l'hamiltonien H_0	19
Tab.P- 2 : Valeurs des paramètres $I(I+1)(2I+1)/3$ et ζ^2 selon le spin I et les transitions à un quantum ($m \leftrightarrow m + 1$) possibles.	25

Chapitre I :

Tab.I- 1 : Représentation matricielle des trois opérations de rotation (U_1 , U_2 et U_3) et des vecteurs propres T de l'hamiltonien $H^{(a)}$. $\theta = \pi/2$	48
Tab.I- 2 : Expressions des angles θ_1 et θ_2	55
Tab.I- 3 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues des trois feuilles de calcul « cristal_stat_I_x » : $x = 1, 2$ et 3	62
Tab.I- 4 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues des feuilles de calcul « poudre_stat_I_1 » et « poudre_stat_I_2 ».	70

Chapitre II :

Tab.II- 1 : Expressions des composantes du gradient de champ électrique dans le référentiel Σ^{PAS} en respectant la convention suivante : $\eta = (V_{XX} - V_{YY}) / V_{ZZ}$ avec $0 \leq \eta \leq 1$ et $ V_{ZZ} \geq V_{YY} \geq V_{XX} $ ^[5]	83
Tab.II- 2 : Script SIMPSON « cristalmas_simp » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale et celle de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ et excité par une impulsion $+X$ dans un cristal en rotation MAS. (*) indique les paramètres utilisés par la feuille de calcul MATHEMATICA « cristal_MAS_1.nb ».	126

Tab.II- 3 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues de la feuille de calcul « cristal_MAS.nb » et « cristalmas_simp ».....	137
Tab.II- 4 : Script SIMPSON « poudremas_simp » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion $+X$ dans une poudre en rotation MAS.....	148
Tab.II- 5 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues de la feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » et « poudremas_simp ».....	162
Tab.II- 6 : Comparaison des valeurs numériques des simulation, issues des feuilles de calcul « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudremas_simp », de l'intensité de la raie centrale.	170
Tab.II- 7 : Comparaison des valeurs numériques des simulations, issues des feuilles de calcul « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudremas_simp », de l'intensité de la cohérence $-3Q$	171

Chapitre III :

Tab.III- 1 : Cyclages de phase permettant de sélectionner uniquement le chemin de cohérence $0Q \rightarrow -2Q \rightarrow 0Q$ dans le cas d'un spin $I = 5/2$	194
Tab.III- 2 : Classification des premières séquences MQMAS. MA pour modulation d'amplitude et MP pour modulation de phase.	211
Tab.III- 3 : Attribution des chemins de cohérence selon le spin étudié et les cohérences MQ sélectionnées.	215
Tab.III- 4 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{87}Rb dans une poudre de RbNO_3 (Fig.III- 12 et Fig.III- 13). Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de RbNO_3	225
Tab.III- 5 : Paramètres expérimentaux utilisés pour enregistrer les FID de la Fig.III- 16. Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de RbNO_3	233
Tab.III- 6 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y (Fig.III- 22). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution molaire de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	248

Liste des tableaux

Tab.III- 7 : Paramètres utilisés pour les simulations des Fig.III- 25 et Fig.III- 26.	255
Tab.III- 8 : Cyclages de phase sursélectifs associés aux six chemins de cohérences : 0Q → p ₁ Q → p ₂ Q → -1Q avec p ₁ = -3 et 3 et p ₂ = 0, -1 et +1.	261
Tab.III- 9 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la nutation du noyau ²⁷ Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium. Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de Al(NO ₃) ₃	262
Tab.III- 10 : Paramètres des simulations de la Fig.III- 31. Le noyau étudié est l'aluminium-27 dans une zéolithe NH ₄ Y.	279
Tab.III- 11 : Paramètres d'acquisition des spectres 2D ±3QMAS du ²⁷ Al dans le catalyseur Al-SBA-15 (4g) STH. La solution référence est Al(NO ₃) ₃ (1M), δ = 0 ppm. (×) indique les paramètres des séquences Multiplex.	286
Tab.III- 12 : Classification des séquences MQMAS. MA pour modulation d'amplitude et MP pour modulation de phase.	289
Tab.III- 13 : Paramètres utilisés pour les simulations de la Fig.III- 34. (×) indique les paramètres dans le cas du cristal (A).	303
Tab.III- 14 : Paramètres expérimentaux et des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ²⁷ Al dans la zéolithe NH ₄ Y (Fig.III- 36 et Fig.III- 37). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de Al(NO ₃) ₃ (1M).	314
Tab.III- 15 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ²⁷ Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (Fig.III- 38). Le champ radiofréquence expérimental a été déterminé par rapport à une solution de Al(NO ₃) ₃ (1M).	320
Tab.III- 16 : Paramètres des simulations de la Fig.III- 40. (×) Paramètres de la séquence z-filter.	329
Tab.III- 17 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ²⁷ Al dans la zéolithe NH ₄ Y (Fig.III- 41). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de Al(NO ₃) ₃ (1M).	332
Tab.III- 18 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ²⁷ Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (Fig.III- 42 et Fig.III- 43). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de Al(NO ₃) ₃ (1M).	336
Tab.III- 19 : Paramètres intervenant dans δ _{CS} ^{iso} et C _{Qη}	342

Tab.III- 20 : Paramètres d'acquisition des spectres 3QMAS du ^{87}Rb , Fig.III- 44. (×) indique les paramètres de la séquence à trois impulsions. La solution référence est RbNO_3 (1M) avec $\delta = 0$ ppm.	343
Tab.III- 21 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} et $C_{Q\eta}$. Ces valeurs sont identiques pour les deux séquences.	344
Tab.III- 22 : Paramètres d'acquisition des spectres $\pm 3\text{QMAS}$ du ^{27}Al , Fig.III- 45 et Fig.III- 46. La solution référence est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M), $\delta = 0$ ppm.	346
Tab.III- 23 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} et $C_{Q\eta}$	347
Tab.III- 24 : Paramètres d'acquisition des spectres $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ du noyau ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11 (Fig.III- 48).	352
Tab.III- 25 : Paramètres d'acquisition des spectres $\pm 3\text{QMAS}$ du ^{51}V (Fig.III- 49 et Fig.III- 50). La référence des spectres est la solution NH_4VO_3 ($7 \cdot 10^{-2}$ M), $\delta = - 580$ ppm. (×) indique les paramètres de la séquence Multiplex SPAM.	357

LISTING MATHEMATICA

Chapitre I :

- Listing I- 1 : Feuille de calcul « Diago_Ha.nb » pour calculer $T = U_1.U_2.U_3$ ($D_E = 3s$).....50
- Listing I- 2 : Feuille de calcul « mat_densité_32.nb » utilisée pour déterminer l'expression de l'élément (3,2) de la matrice densité $\rho(t)$. ($D_E = 7s$).53
- Listing I- 3 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_1.nb » qui calcule numériquement l'intensité relative de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans un cristal statique. ($D_E = 2s$).....56
- Listing I- 4 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_2.nb » où les vecteurs propres (T) et les valeurs propres (HT) de l'hamiltonien $H^{(a)}$ sont déterminés numériquement. ($D_E = 2 s$).58
- Listing I- 5: Feuille de calcul « cristal_stat_I_3.nb » avec la fonction « cristalStatique » modifiée : l'état final du spin à la durée t_{i-1} représente son état initial à la durée t_i . ($D_E = 2s$).61
- Listing I- 6 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_1.nb » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans une poudre statique. ($D_E = 6 s$).65
- Listing I- 7 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_2.nb » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans une poudre statique. ($D_E = 3 s$).67

Chapitre II :

- Listing II- 1 : (A) et (B) sont respectivement les feuilles de calcul « V20_W20_Stat.nb » ($D_E = 2 s$) et « W40_Stat.nb » ($D_E = 3 s$) qui déterminent l'expression de $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ dans le cas d'un échantillon statique.....84
- Listing II- 2 (1/2) : Feuille de calcul « V20_W20_Rot.nb » qui détermine l'expression des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$ pour un échantillon en rotation VAS et MAS. ($D_E = 10 s$).89
- Listing II- 3 (1/3) : Feuille de calcul « W40_Rot.nb » qui détermine l'expression du tenseur sphérique d'ordre 4, $W_{(4,0)}$, pour un échantillon en rotation VAS et MAS. ($D_E = 70 s$).94
- Listing II- 4 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_II.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal statique. ($D_E = 1 s$).99

Listing II- 5 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_II.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre statique. ($D_E = 4$ s). 104

Listing II- 6 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal en rotation MAS. ($D_E = 2$ s). 122

Listing II- 7 (1/3) : Feuille de calcul « cristal_MAS.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal en rotation MAS. ($D_E = 2$ s). 133

Listing II- 8 (1/4) : Feuille de calcul « poudre_MAS.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. ($D_E = 62$ s). 142

Listing II- 9 (1/3) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. ($D_E = 62$ s)... 157

Listing II- 10 (1/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num .nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. ($D_E = 100$ s)..... 165

Chapitre III :

Listing III- 1 (1/6) : Feuille de calcul MATHEMATICA « QUADRUPOLE.nb » qui comporte l'ensemble des fonctions auxiliaires qui sont appelées par les feuilles de calcul. 294

Listing III- 2 : Feuille de calcul MATHEMATICA « OnePulse.nb » 302

Listing III- 3 : Feuille de calcul MATHEMATICA « TwoPulses_P2.nb » 312

Listing III- 4 : Feuille de calcul MATHEMATICA « TwoPulses_P1.nb » 313

Listing III- 5 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P3.nb » 328

Listing III- 6 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P2.nb » 330

Listing III- 7 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P1.nb » 331

Listing III- 8 : Feuille de calcul MATHEMATICA « SPAM_P2.nb » 339

LISTE DES NOTATIONS

B_0	Champ magnétique statique.
B_1	Champ magnétique radiofréquence.
CC	Chemin de cohérence.
D0	Terme utilisé sur les spectromètres pour la durée entre les deux premières impulsions d'une séquence MQMAS.
D4, D6	Termes utilisés sur les spectromètres pour la durée entre les deux dernières impulsions d'une séquence MQMAS.
D1	Terme utilisé sur les spectromètres pour la durée entre deux acquisitions.
D_E	Durée d'exécution des feuilles de calcul MATHEMATICA.
DAS	Dynamic Angle Spinning.
DOR	DOuble Rotation.
FID	Free Induction Decay.
H_0	Hamiltonien Zeeman.
H_{CS}	Hamiltonien du déplacement chimique.
H_D	Hamiltonien dipolaire.
H_J	Hamiltonien scalaire.
H_Q	Hamiltonien quadripolaire.
$H_Q^{(1)}$	Hamiltonien quadripolaire au premier ordre.
$H_Q^{(2)}$	Hamiltonien quadripolaire au second ordre.
H_{RF}	Hamiltonien radiofréquence.
MAS	Magic Angle Spinning.
MQ	Multiple Quantum.
MQMAS	Multiple Quantum Magic Angle Spinning.
O1	Terme utilisé sur les spectromètres pour la fréquence porteuse.
$QCC = \frac{e^2qQ}{\hbar}$	Constante de couplage quadripolaire.
SFO1	Terme utilisé sur les spectromètres pour la fréquence porteuse apparente.

SIMPSON	S imulation P rogram for S olid-State NMR. http://nmr.imsb.au.dk/bionmr/software/simpson.php
SPAM	Soft Pulse Added Mixing.
S/B	Signal sur bruit.
SR	Référence du spectre.
VAS	Variable Angle Spinning.
U^+	Matrice transposée du complexe conjugué de U .
η	Paramètre d'asymétrie.
Σ^{CAS}	Référentiel du cristal.
Σ^{LAB}	Référentiel laboratoire.
Σ^{MAS}	Référentiel de la turbine à l'angle magique.
Σ^{OBS}	Référentiel tournant.
Σ^{PAS}	Référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique.
$\Sigma_{\lambda}^{\text{PAS}}$	Référentiel des axes principaux d'une interaction interne λ .
Σ^{VAS}	Référentiel de la turbine.
$\omega_0 = \gamma B_0$	Fréquence angulaire de Larmor.
ω_Q	Couplage quadripolaire.
ω_{RF}	Amplitude du champ radiofréquence.

INTRODUCTION

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été découverte en 1946, de façon simultanée et indépendante par les deux physiciens E. M. Purcell et F. Bloch. Depuis, elle est devenue un outil d'investigation puissant et très largement répandu dans divers domaines tels que la chimie, la physique, la biologie, la médecine (avec l'Imagerie par Résonance Magnétique ou IRM)...

La RMN consiste à détecter l'aimantation générée par les noyaux des atomes observés dans un champ magnétique. Seuls les noyaux atomiques possédant un spin I non nul sont observables. La valeur I d'un noyau atomique ${}^A_Z X$ dépend de son numéro atomique Z et de son nombre de masse A . A ce spin I est associé un moment magnétique μ colinéaire à I tel que : $\mu = \gamma \hbar I$, où γ est le rapport gyromagnétique du noyau. Lorsque ces moments magnétiques sont placés dans un champ magnétique statique, une aimantation macroscopique est créée et animée d'un mouvement de précession autour de ce champ à la fréquence angulaire ω_0 .

En RMN, un système de spins est soumis à un ensemble d'interactions qu'on peut classer en deux catégories. Une première concerne les interactions dites externes : l'interaction Zeeman H_0 et l'interaction radiofréquence H_{RF} dues respectivement au champ magnétique statique et au champ radiofréquence. Une deuxième concerne les interactions dites internes : l'interaction due au déplacement chimique H_{CS} , au couplage scalaire H_J , au couplage dipolaire H_D et au couplage quadripolaire H_Q .

L'interaction quadripolaire ne concerne que les noyaux dits quadripolaires, c'est-à-dire ceux qui possèdent un spin $I > 1/2$. Ces noyaux représentent la majorité des noyaux observables en RMN et plus de 70 % des éléments du tableau périodique. Ils se distinguent par l'absence de symétrie sphérique dans la distribution des charges nucléaires. En effet, cette distribution est ellipsoïdale : prolate ou oblate, ce qui leur confère un moment quadripolaire électrique. L'interaction quadripolaire résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique produit par les charges qui l'entourent.

Objectifs de la thèse :

L'étude théorique et l'analyse par simulation de l'interaction quadripolaire au second ordre d'un solide en rotation, et l'application de la spectroscopie haute résolution MQMAS aux catalyseurs solides constituent l'objet de cette thèse.

Notre premier objectif consistait à étudier l'effet de l'interaction quadripolaire au second ordre d'un solide en rotation. Cette interaction est traitée en utilisant des tenseurs sphériques irréductibles d'ordre 2 et 4.

Après avoir utilisé le formalisme du spin fictif 1/2 et les opérateurs de rotation pour traiter l'effet de l'interaction quadripolaire au premier ordre pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un solide statique, nous avons commencé par déterminer les expressions de ces tenseurs exprimées dans le référentiel laboratoire Σ^{LAB} pour un échantillon statique et en rotation VAS et MAS. Cette détermination se fait à partir des **expressions des tenseurs exprimées dans le référentiel des axes principaux** de cette interaction Σ^{PAS} et en faisant appel aux matrices **rotation active positive de Wigner**. Ceci constitue un changement de référentiel : passage du référentiel Σ^{PAS} au référentiel Σ^{LAB} qui est une opération indispensable pour simuler une expérience RMN. En effet, l'interaction représentée par les deux paramètres (QCC et η) est définie dans le premier référentiel alors que l'observation se fait dans le second référentiel.

Il est possible d'étudier l'effet de l'interaction quadripolaire soit dans le domaine spectral aux travers des bandes de rotation, de la forme et des déplacements des raies ; soit dans le domaine temporel au travers des durées des impulsions. Nous avons choisi la deuxième démarche puisque nous souhaitons par la suite optimiser les paramètres d'acquisition d'une expérience RMN.

Nous avons utilisé les expressions de ces tenseurs sphériques pour examiner l'effet de **l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un solide statique et en rotation MAS**. Pour cela nous avons mis au point des feuilles de calcul MATHEMATICA qui suivent l'évolution de l'intensité de la raie centrale et celle de la

cohérence $-3Q$ en fonction de la durée de l'impulsion et divers paramètres expérimentaux.

Notre second objectif était d'étudier des séquences MQMAS, puis de comparer expérimentalement la sensibilité de chacune d'entre elles et enfin de les appliquer sur les différents spins quadripolaires ($3/2$, $5/2$ et $7/2$) dans des matériaux catalytiques.

Depuis sa découverte en 1995 par Frydman et Harwood, la spectroscopie MQMAS, qui permet d'obtenir des spectres haute résolution sur des noyaux quadripolaires, a révolutionné la RMN du solide et connu un vif succès. La séquence de base est constituée de deux impulsions : la première génère, par un cyclage de phase particulier, les cohérences MQ désirées et la seconde convertit ces cohérences MQ en une cohérence à un quantum. Puis, plusieurs innovations ont été proposées pour augmenter sa sensibilité. Les séquences améliorées impliquent au moins trois impulsions, ce qui introduit un cyclage de phase plus long pour sélectionner la cohérence MQ désirée.

Etant donné que **le cyclage de phase** est une procédure incontournable en RMN, en effet il permet de sélectionner les signaux désirés tout en éliminant les autres, nous nous sommes attachés à **exposer la démarche à suivre et les contraintes à prendre en compte pour déterminer l'ensemble des étapes d'un cyclage de phase dit *classique*.** Cette procédure sera validée sur les séquences MQMAS présentées.

Gan et Kwak ont proposé la séquence SPAM qui consiste à sélectionner plusieurs chemins de cohérence dans le but d'améliorer le rapport S/B en MQMAS. Cependant, Amoureux et al appliquent des phases, sur la troisième impulsion de cette séquence, différentes de celles suggérées par Gan et Kwak. **Nous avons éclairci cette différence grâce à une étude par simulation complétée par une étude expérimentale.**

Avant l'acquisition d'un spectre 2D MQMAS, il est nécessaire d'ajuster la durée des impulsions de la séquence appliquée pour obtenir la meilleure sensibilité possible. Afin d'anticiper ces optimisations expérimentales, nous avons mis au point une **nouvelle génération de feuilles de calcul MATHEMATICA qui suivent l'évolution de l'intensité de la raie centrale obtenue par nutation pour des spins quadripolaires demi-entiers excités par une séquence MQMAS.** Ces feuilles de calcul se différencient des précédentes par leur simplicité et leur petite taille.

Organisation de la thèse :

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre intitulé *Préliminaire* regroupe l'ensemble des pré-requis nécessaires pour la compréhension des chapitres suivants. Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des interactions en RMN subies par un système de spins. Pour chaque interaction, nous donnons son origine et sa contribution. Puis nous nous intéressons plus particulièrement à l'interaction quadripolaire en déterminant l'expression de son hamiltonien dans un espace uniforme et celle sous forme de tenseur sphérique irréductible. Cette dernière est très utile car elle permet d'utiliser les matrices rotation de Wigner lors des changements de référentiel. L'hamiltonien quadripolaire est considéré comme une perturbation de l'interaction Zeeman ce qui nous permet d'obtenir les deux premiers termes des corrections quadripolaires aux 1^{er} et 2nd ordres ($H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$). Puis nous donnons la représentation matricielle de l'hamiltonien quadripolaire dans la base des états propres de l'hamiltonien Zeeman. Cette représentation nous facilitera les calculs numériques entrepris dans les chapitres I et II. Enfin, nous utilisons l'opérateur densité pour calculer l'intensité d'une transition donnée d'un échantillon statique et nous introduisons quelques outils et relations pour l'étendre au cas d'un échantillon en rotation.

Dans le *chapitre I*, nous étudions l'effet de l'interaction quadripolaire au premier ordre sur l'intensité de la raie centrale d'un spin $I = 3/2$ dans un solide (cristal et poudre) statique pendant l'application d'une impulsion. Nous commençons par faire appel au formalisme du spin fictif 1/2 pour déterminer l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$ qui décrit ce spin. Puis nous utilisons la méthode proposée par Vega et Naor pour le diagonaliser et nous déterminons l'expression matricielle des valeurs et vecteurs propres de cet hamiltonien et celle de l'élément de la matrice densité représentant la raie centrale. A partir de cette dernière expression, nous mettons au point des feuilles de calcul MATHEMATICA capable de simuler l'intensité de cette transition d'un cristal et d'une poudre. Dans l'objectif d'introduire l'interaction quadripolaire au second ordre, la rotation MAS et l'étude de l'ensemble des spins quadripolaires demi-entiers (chapitres II et III), nous modifions ces feuilles de calcul

afin de préparer ces prochaines étapes. **Afin que le lecteur puisse suivre et vérifier l'ensemble des opérations réalisées par nos feuilles de calcul, nous nous sommes attachés à les détailler et à les exposer tout au long de ce manuscrit.**

Dans le *chapitre II*, nous nous intéressons à l'interaction quadripolaire au second ordre et nous étudions son effet sur un spin $I = 3/2$ dans un échantillon (cristal et poudre) statique et en rotation MAS pendant l'application d'une impulsion. Pour cela, nous commençons par déterminer les expressions des tenseurs sphériques irréductibles $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ des hamiltoniens quadripolaires $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$. Nous mettons au point des feuilles de calcul MATHEMATICA qui utilisent les matrices rotation active positive de Wigner et qui déterminent d'une manière automatique et complète les expressions analytiques de ces tenseurs. Puis nous mettons au point des feuilles de calcul pour simuler l'intensité de raie centrale et celle de la cohérence $-3Q$ (uniquement dans le cas d'un échantillon en rotation MAS). Une étude complète sur l'intensité de cette cohérence est présentée, en fonction de différents paramètres tels que la constante de couplage quadripolaire QCC, l'amplitude du champ radiofréquence, la vitesse de rotation et la fréquence de Larmor. Le programme de simulation SIMPSON est utilisé pour valider nos feuilles de calcul. Pour cette raison nous avons porté une attention particulière à exposer des spécificités de ce programme et les méthodes que nous élaborons pour d'une part obtenir une équivalence entre les changements de référentiels effectués par ce programme et ceux réalisés dans ce manuscrit et d'autre part pour qu'il adopte la convention que nous utilisons pour définir le paramètre d'asymétrie η et réciproquement. Lorsque les deux programmes adoptent les mêmes approches, les mêmes conventions et effectuent les mêmes changements de référentiels, ils conduisent à des résultats identiques avec une précision de 10^{-9} (précision maximale proposée par SIMPSON).

Le *chapitre III*, le dernier de ce manuscrit et dans lequel nous traitons la spectroscopie MQMAS et ses applications, est composé de plusieurs parties.

Nous commençons par introduire le principe de cette technique. Puis nous nous intéressons au cyclage de phase qui est, comme nous l'avons déjà signalé, une procédure incontournable en RMN car il permet de sélectionner les signaux désirés tout

Introduction

en éliminant les autres. Au travers de quatre exemples nous exposons la démarche à suivre et les contraintes à prendre en compte pour déterminer l'ensemble des étapes d'un cyclage de phase *classique*. Nous présentons également deux autres façons pour réaliser un cyclage de phase : ce sont les cyclages de phase Cogwheel et Multiplex. Ces deux méthodes présentent l'avantage de réduire dans certains cas la durée de l'expérience. Nous rappelons le principe de l'acquisition STATES qui, appliquée à des signaux modulés en amplitude, permet d'obtenir des spectres 2D en mode pure absorption, celui de la transformation par cisaillement (ou shearing) et celui de la synchronisation du rotor. Puis nous exposons les premières séquences MQMAS : à deux et à trois impulsions (shifted-echo, split- t_1 et z-filter) ceci afin d'illustrer la théorie liée au cyclage de phase classique. Nous proposons aussi une séquence constituée de deux impulsions et basée sur l'approche split- t_1 . A l'aide d'une étude par simulation et une autre expérimentale que nous avons menées, nous réussissons à éclaircir la différence entre d'une part Gan et Kwak et d'autre part Amoureux et al sur les phases appliquées à la troisième impulsion de la séquence SPAM. Après avoir présenté les versions Multiplex des séquences z-filter et SPAM, nous montrons comment il est possible d'obtenir avec ces dernières des spectres ± 3 QMAS et ± 5 QMAS à partir d'un seul fichier d'acquisition puis nous comparons le gain en rapport S/B de ces séquences (SPAM, Multiplex SPAM et Multiplex z-filter) par rapport à la séquence z-filter. Les nombreuses variantes (RAPT, RIACT, DFS et FAM) ne seront pas étudiées dans ce manuscrit. Par la suite, nous présentons la nouvelle génération de nos feuilles de calcul qui se distinguent de celles des chapitres I et II par leur simplicité et leur petite taille. Puis nous donnons des exemples de comparaison entre l'intensité simulée et l'intensité expérimentale de la raie centrale de l'aluminium-27 (spin $I = 5/2$) excité par une séquence MQMAS. Pour terminer, nous appliquons des séquences MQMAS sur matériaux catalytiques pour étudier l'environnement et la symétrie de noyaux tels que : l'aluminium-27 ($I = 5/2$) et le vanadium-51 ($I = 7/2$).

Enfin nous concluons l'ensemble de ces chapitres et nous donnons quelques perspectives sur ces travaux.

En annexe, nous donnons les matrices rotation active positive de Wigner d'ordre 2 et 4, les scripts SIMPSON que nous avons écrits pour un échantillon statique et ceux

utilisés pour valider nos feuilles de calcul du chapitre III, des outils utilisés par ce programme, les programmes d'impulsions des séquences MQMAS (chapitre III) exécutables sur des spectromètres Bruker et pour terminer nous présentons le traitement d'un spectre MQMAS.

PRELIMINAIRE :

Interaction quadripolaire

En RMN, un système de spins est soumis à un ensemble d'interactions qu'on peut classer en deux catégories : une première pour les interactions externes (H_0 et H_{RF}) et une deuxième pour les interactions internes (H_{CSA} , H_J , H_D , et H_Q). Pour chacune de ces interactions nous donnerons son origine et sa contribution (§-P.1). L'interaction quadripolaire, notée H_Q , ne concerne que les noyaux dits quadripolaires ($I > 1/2$) dont la distribution des charges est asymétrique.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'hamiltonien quadripolaire (§-P.2) dans cette thèse. Nous déterminerons son expression dans un espace uniforme (§-P.2.1) puis celle sous forme de tenseur sphérique irréductible d'ordre 2 (§-P.2.2), pour pouvoir utiliser la matrice rotation de Wigner (donnée en annexe du chapitre II) lors d'un changement de référentiel. Nous considérerons ensuite l'hamiltonien quadripolaire comme une perturbation de l'interaction Zeeman H_0 et nous l'exprimerons dans le référentiel tournant de l'interaction Zeeman Σ^{OBS} . De cette transformation nous obtiendrons les deux premiers termes des corrections quadripolaires (1^{er} et 2nd ordres) (§-P.2.3). Puis nous donnerons la représentation matricielle de l'hamiltonien quadripolaire dans la base des états propres de l'hamiltonien Zeeman (§-P.2.4). Cette matrice sera abondamment utilisée dans les simulations.

Un système de spins est complètement décrit par l'opérateur densité, noté ρ . Son évolution dans le temps $\rho(t)$ est régie par l'équation différentielle de Liouville-von Neumann. Cette équation se déduit de l'équation de mouvement de Schrödinger. Nous présenterons, dans la base des états propres de l'hamiltonien Zeeman, la représentation matricielle de cet opérateur densité (§-P.3).

Nous utiliserons l'opérateur densité pour montrer comment l'intensité d'une raie d'absorption donnée peut être simulée et comment elle peut être comparée à une intensité expérimentale (§-P.4) dans le cas d'un spin $I = 3/2$.

La solution de l'équation différentielle de Liouville-von Neumann n'est valable que si l'hamiltonien qui décrit le système de spins étudié est indépendant du temps. Ceci n'est pas le cas pour un échantillon en rotation. Nous donnerons la parade à cette contrainte (§-P.5).

P.1. Interactions subies par un système de spins

L'hamiltonien qui décrit les interactions subies par un système de spins peut être décomposé en deux parties :

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{ext}} + H_{\text{int}} \quad , \quad (\text{P. 1})$$

où H_{ext} représente les interactions, dites externes, entre le moment magnétique du noyau et les deux champs magnétiques appliqués : le champ magnétique statique B_0 et le champ radiofréquence B_1 . Les interactions internes sont symbolisées par H_{int} :

$$H_{\text{int}} = H_{\text{CSA}} + H_J + H_D + H_Q \quad . \quad (\text{P. 2})$$

Plusieurs articles et ouvrages [1-5] traitent l'ensemble de ces interactions. Dans ce chapitre nous donnerons une brève description.

P.1.1. Interactions externes

P.1.1.a. Interaction Zeeman H_0

A chaque spin I est associé un moment magnétique μ . En absence d'un champ magnétique, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire (Fig.P- 1-A). Aucune aimantation n'est observable. Par contre, en présence d'un champ magnétique statique B_0 , une aimantation notée M apparaît dans la direction de ce champ magnétique (Fig.P- 1-B).

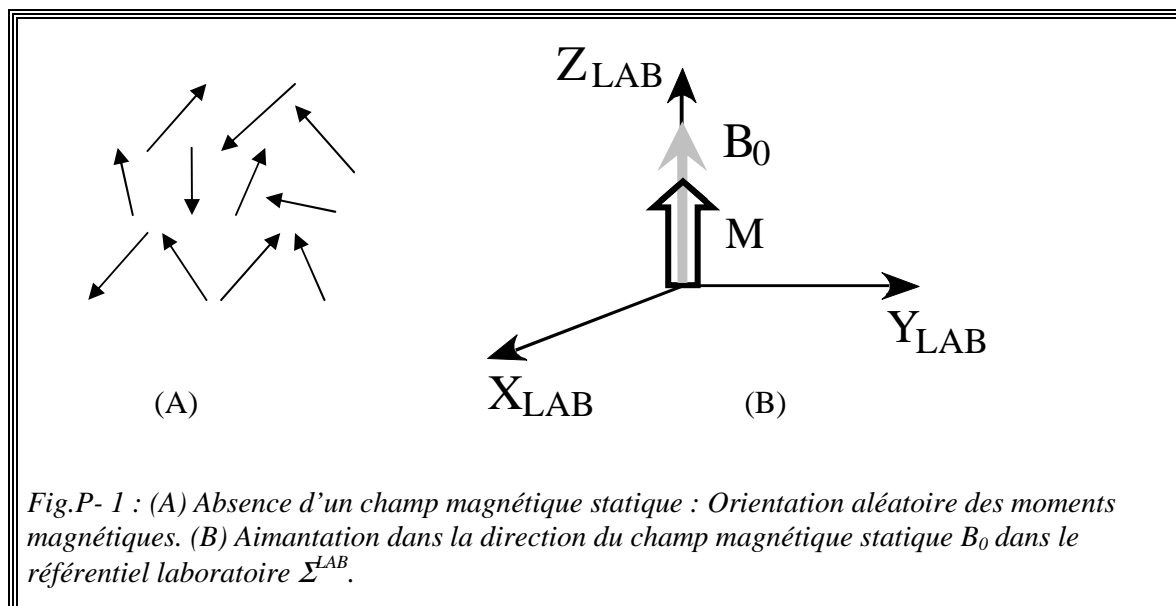


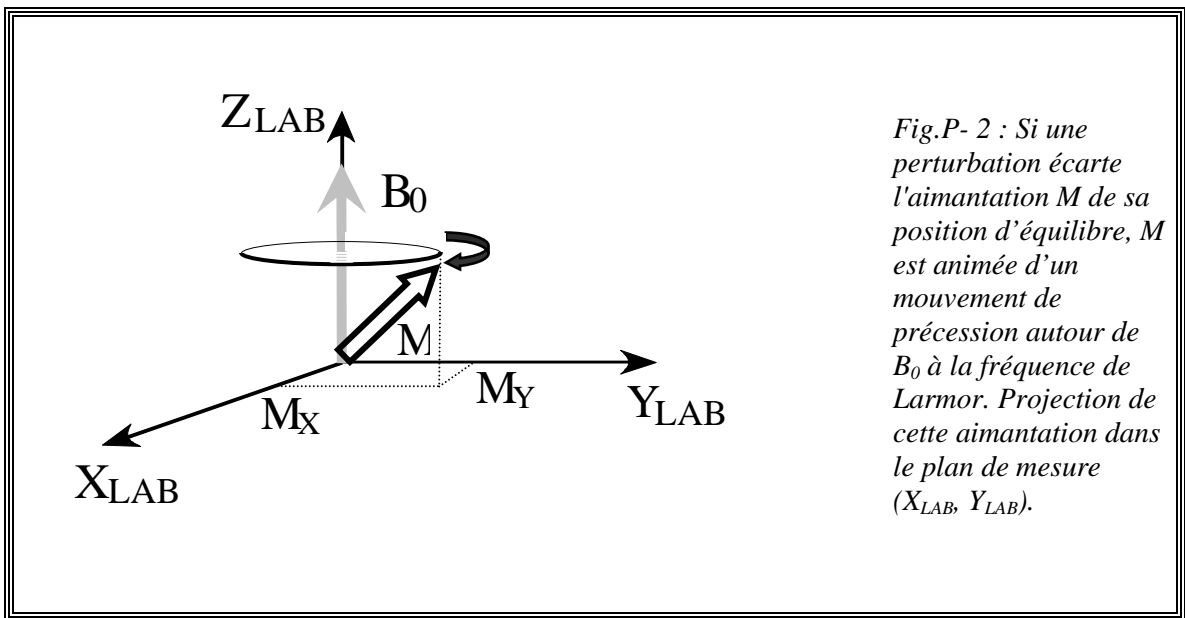
Fig.P- 1 : (A) Absence d'un champ magnétique statique : Orientation aléatoire des moments magnétiques. (B) Aimantation dans la direction du champ magnétique statique B_0 dans le référentiel laboratoire Σ^{LAB} .

P.1.1.b. Interaction radiofréquence H_{RF}

Pour observer un signal RMN, il faut écarter l'aimantation de sa position d'équilibre, puisque la détection se fait dans le plan (X_{LAB}, Y_{LAB}) du référentiel Σ^{LAB} . Grâce à un champ magnétique radiofréquence d'amplitude B_1 et perpendiculaire au champ magnétique statique B_0 , l'aimantation est mise hors équilibre (Fig.P- 2). Ce champ B_1 est créé par une bobine solénoïde parcourue par un courant alternatif. Une fois écartée de sa position d'équilibre, l'aimantation est animée d'un mouvement de précession autour du champ statique B_0 à la fréquence dite de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{ou} \quad \omega_0 = \gamma B_0 \quad . \quad (P. 3)$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau.



Dans le plan (X_{LAB}, Y_{LAB}) du référentiel Σ^{LAB} , le champ B_1 est animé d'un mouvement circulaire à la vitesse angulaire $-\omega_r^{(a)}$. Décrire le mouvement de

^(a) Pour que le champ B_1 agisse sur l'aimantation, il doit tourner dans le même sens.

Préliminaire

l'aimantation dans ce référentiel, en présence des champs magnétiques B_0 et B_1 , est fastidieux. On définit un nouveau référentiel, Σ^{OBS} , formé par les trois vecteurs (X_{OBS} , Y_{OBS} , Z_{LAB}) tournant autour de Z_{LAB} , à la vitesse angulaire $-\omega_r$, tel que le champ B_1 y apparaîtra stationnaire (Fig.P- 3) et où il sera plus aisé de suivre le mouvement de l'aimantation [6]. Le référentiel Σ^{OBS} est appelé simplement **référentiel tournant** par la suite.

Dans ce référentiel, l'aimantation est animée d'un mouvement de rotation autour du champ B_{eff} (Fig.P- 4) (on parlera de nutation) à la fréquence angulaire :

$$\nu_{\text{nut}} = \frac{\gamma B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\omega_0 - \omega_r)^2}}{2\pi} ,$$

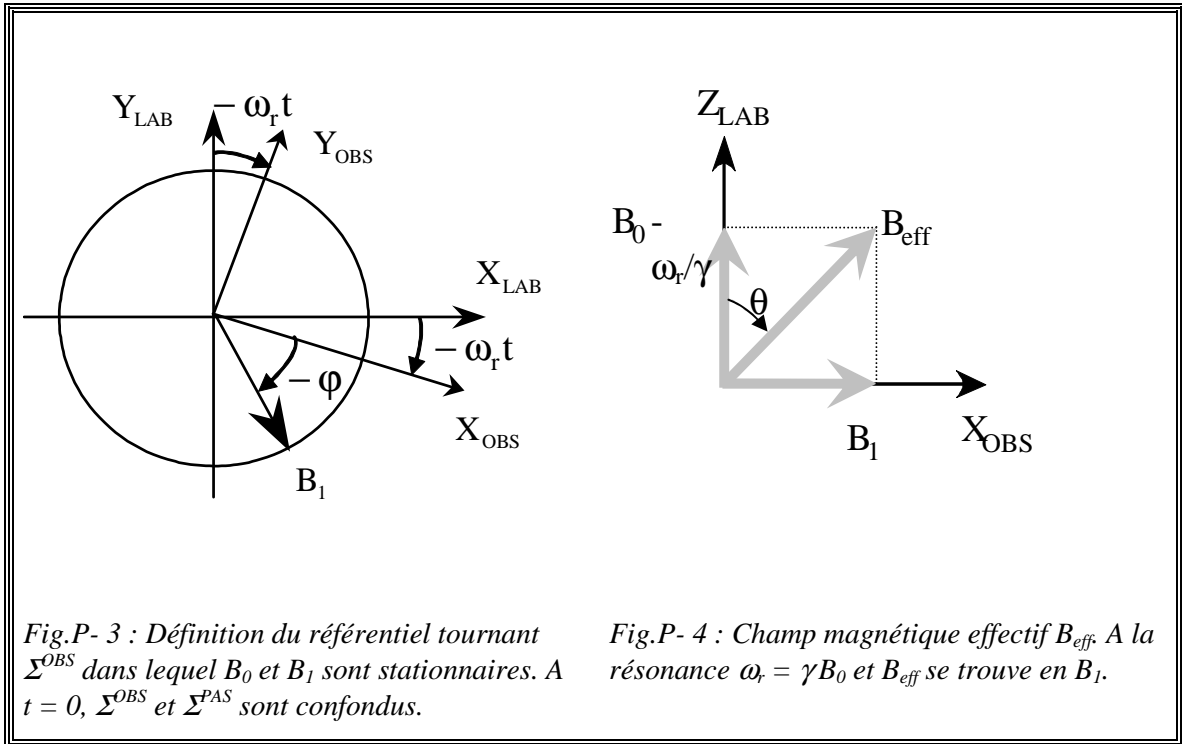
B_{eff} faisant avec l'axe Z_{OBS} un angle θ tel que,

$$\text{tg}\theta = \frac{\gamma B_1}{\omega_0 - \omega_r} .$$

A la résonance, c'est-à-dire $\omega_0 = \omega_r$, le champ B_{eff} coïncide avec B_1 et la fréquence de nutation ν_{nut} est simplement égale à $\omega_{\text{RF}} / 2\pi$, où ω_{RF} est l'amplitude du champ radiofréquence B_1 exprimée en vitesse angulaire :

$$\omega_{\text{RF}} = \gamma B_1 .$$

P.1. Interactions subies par un système de spins



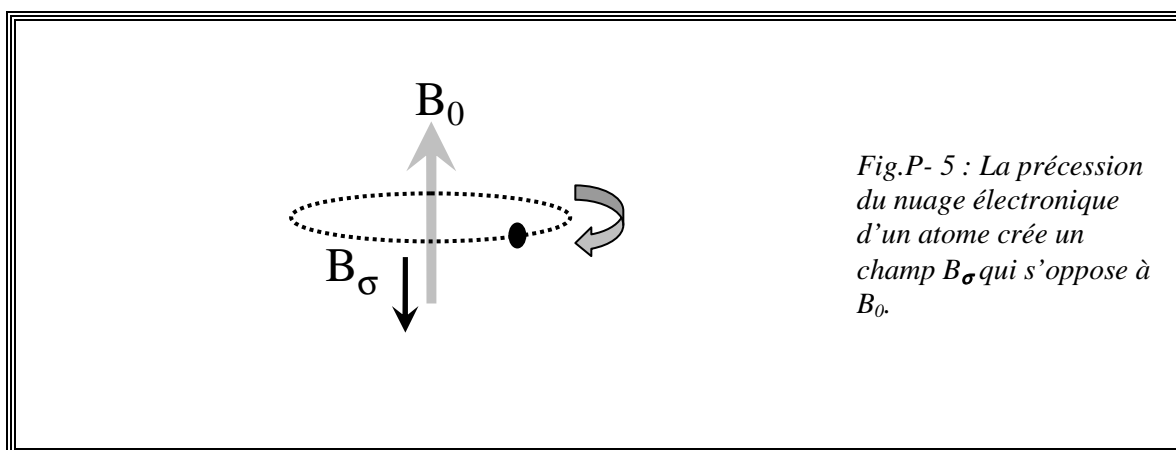
P.1.2. Interactions internes

P.1.2.a. Anisotropie du déplacement chimique H_{CSA}

La précession du nuage électronique du noyau par rapport au champ magnétique statique B_0 crée un champ secondaire B_σ qui s'oppose au premier. On parle alors de blindage et la fréquence de précession (P. 3) se trouve modifiée et devient :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \quad . \quad (P. 4)$$

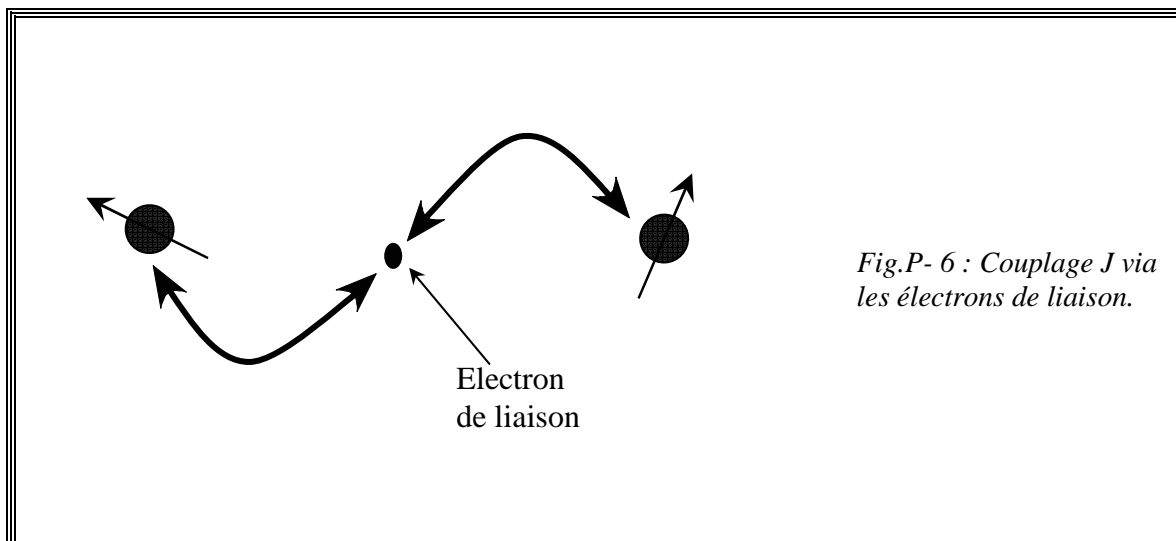
Cette interaction traduit l'environnement du noyau, déterminé par la forme et la densité du nuage électronique.



P.1.2.b. Couplage scalaire H_J

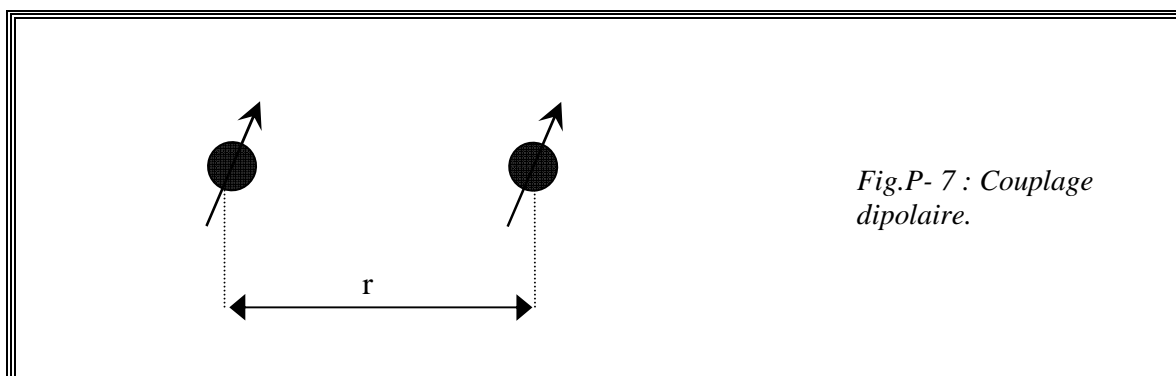
Ce couplage, dit couplage indirect, est dû à l'interaction entre deux spins par l'intermédiaire des électrons de liaison. En RMN du solide, sa contribution est généralement la plus faible par rapport à celle des autres interactions. Auparavant, ce couplage était négligé mais des études récentes ont montré qu'il est possible de le mesurer.

P.1. Interactions subies par un système de spins



P.1.2.c. Couplage dipolaire H_D

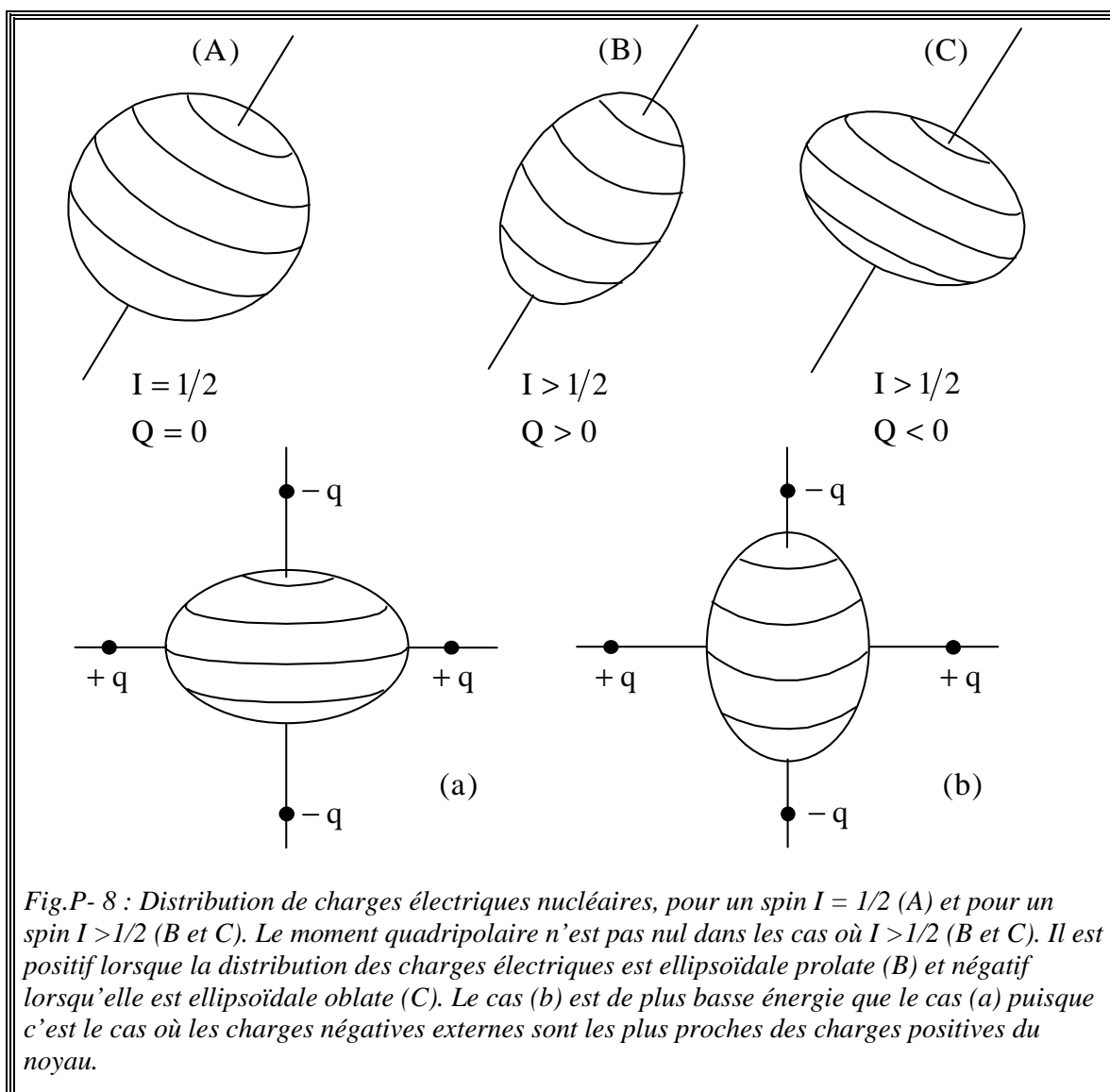
A chaque spin I est associé un moment magnétique μ . Ce dernier crée un champ magnétique local B_μ qui va entrer en interaction avec le(s) spin(s) voisin(s). Ces couplages directs sont proportionnels à r^{-3} , où r est la distance séparant les deux moments magnétiques en interaction.



P.1.2.d. Couplage quadripolaire H_Q

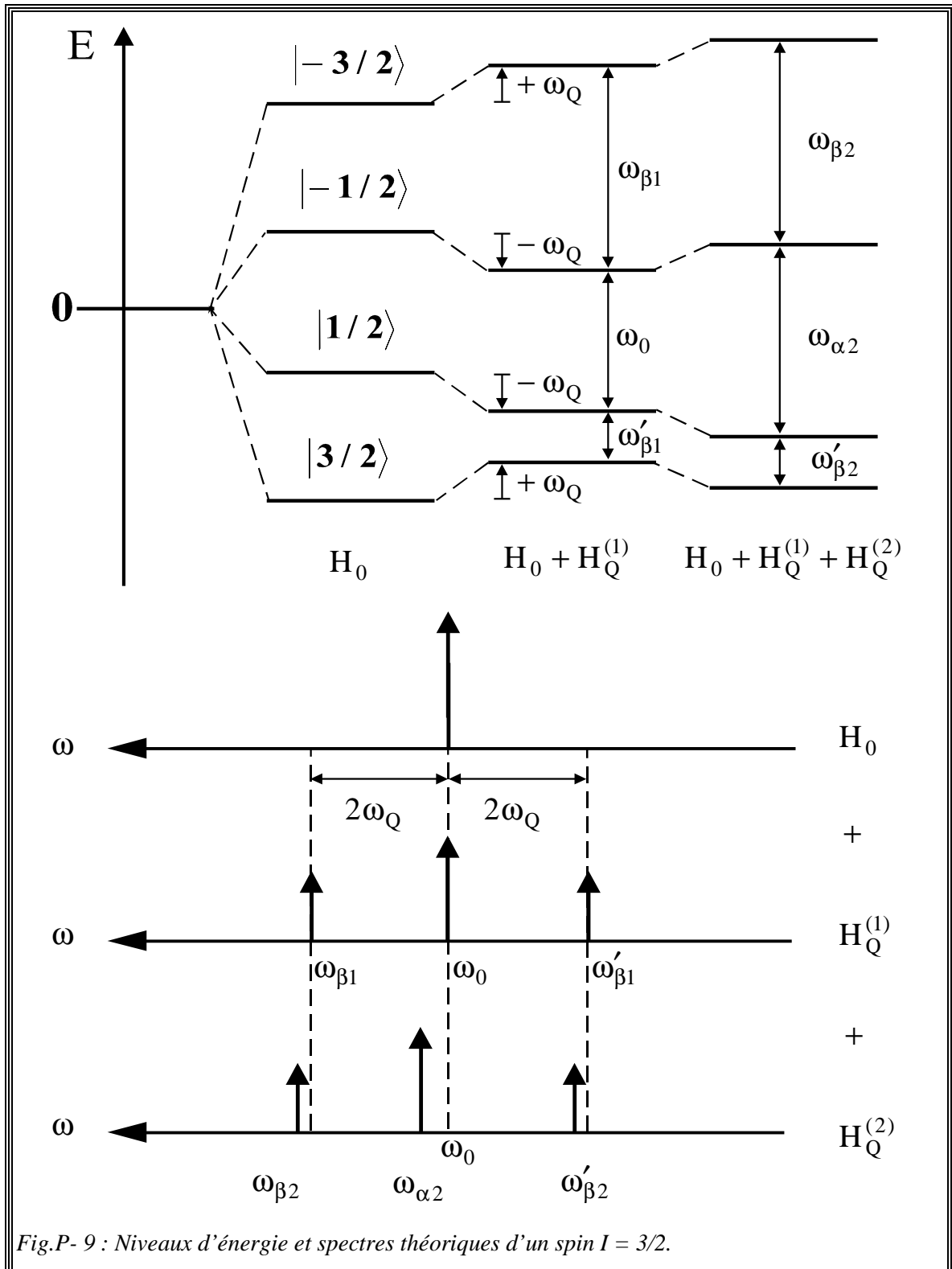
Pour les noyaux de spin $I = 1/2$, les charges électriques nucléaires sont réparties suivant une sphère quasi parfaite (Fig.P- 8 A). Ce n'est pas le cas des noyaux dits quadripolaires (de spin $I > 1/2$), où la distribution des charges est ellipsoïdale : prolata ou oblate (Fig.P- 8 B et C). Ceci confère aux noyaux quadripolaires un moment quadripolaire électrique, noté eQ . Ces noyaux représentent plus de 70% des éléments du tableau périodique.

L'interaction quadripolaire, désignée par H_Q , résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique produit par les charges qui l'entourent.



P.1. Interactions subies par un système de spins

Le premier terme de l'interaction quadripolaire $H_Q^{(1)}$ 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.P- 9).



P.1.3. Résumé des interactions subies par un système de spins

La Fig.P- 10 représente l'ensemble des interactions auxquelles est soumis un système de spins ainsi que la contribution de chacune d'elles dans le cas d'un solide. L'interaction quadripolaire ne concerne que les noyaux quadripolaires ($I > 1/2$). La contribution la plus importante provient de l'interaction Zeeman. De ce fait, le reste des interactions est considéré comme une perturbation (au sens de la théorie des perturbations).

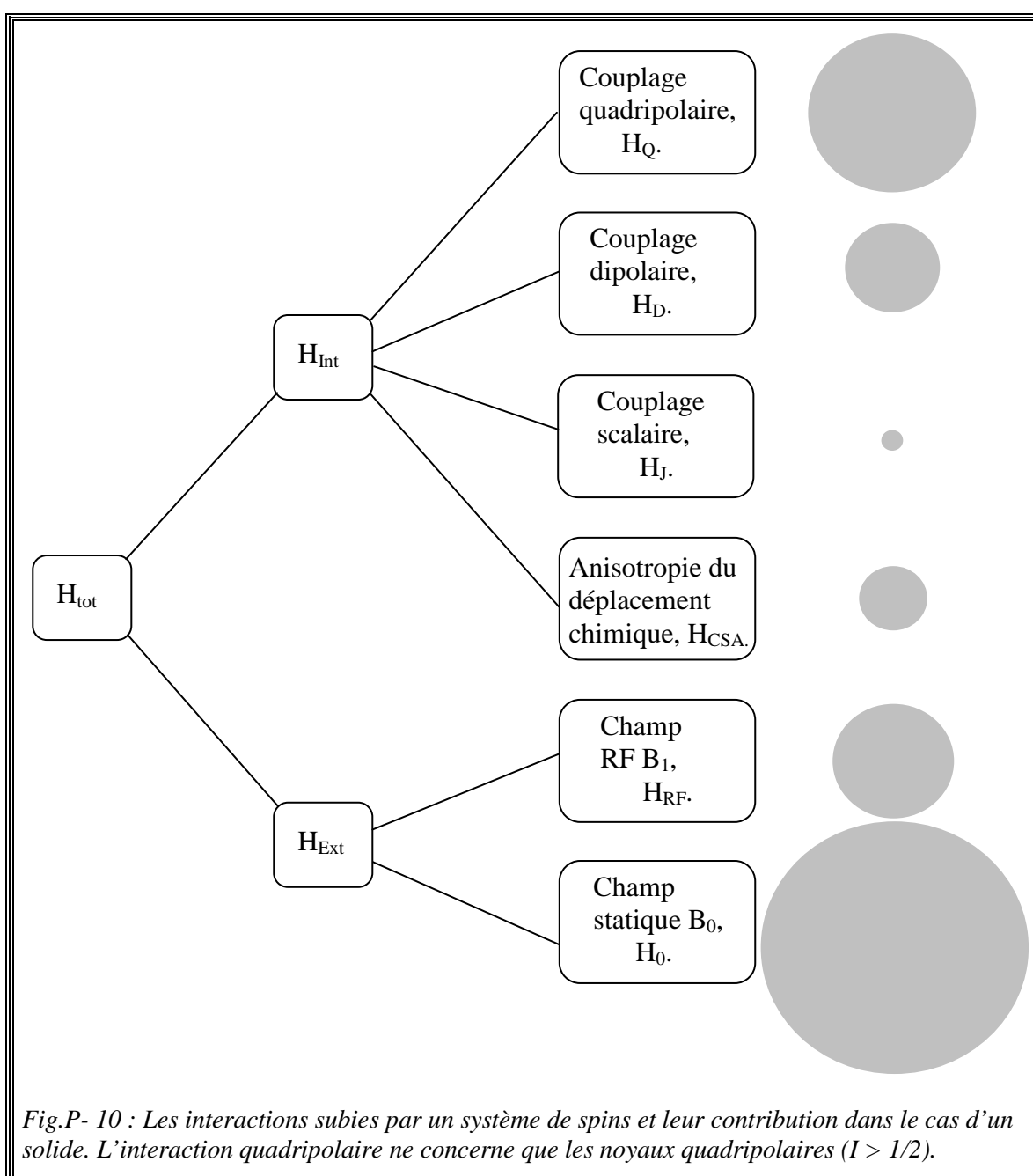


Fig.P- 10 : Les interactions subies par un système de spins et leur contribution dans le cas d'un solide. L'interaction quadripolaire ne concerne que les noyaux quadripolaires ($I > 1/2$).

P.2. Hamiltonien quadripolaire

P.2.1. Dans un espace uniforme

En mécanique classique, l'expression de l'énergie d'interaction électrostatique E d'une distribution de charge nucléaire de densité $d(\mathbf{r})$ dans un potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ est :

$$E = \int d(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\tau \quad . \quad (\text{P. 5})$$

Ce potentiel, dans lequel se trouve le noyau, est développé en série de Taylor à l'origine [7] :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V^{(0)}(\mathbf{r}) + V^{(1)}(\mathbf{r}) + V^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots \\ &= V(0) + \sum_{i=x,y,z} i \left(\frac{\partial V}{\partial i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} i j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \right)_{r=0} + \dots \quad . \quad (\text{P. 6}) \end{aligned}$$

Le premier terme $V^{(0)}(\mathbf{r})$ est le potentiel électrique au centre du noyau. Le second $V^{(1)}(\mathbf{r})$ est le gradient du potentiel électrique au centre du noyau. Il correspond au champ électrique. Le terme $V^{(2)}(\mathbf{r})$ est le gradient du gradient du potentiel électrique et il correspond au gradient de champ électrique.

En remplaçant (P. 6) dans (P. 5), on obtient [8,9] :

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)}(\mathbf{r}) + E^{(1)}(\mathbf{r}) + E^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots \\ &= V(0) \int d(\mathbf{r})d\tau + \sum_i V_i \int i d(\mathbf{r})d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} V_{ij} \int i j d(\mathbf{r})d\tau + \dots, \quad (\text{P. 7}) \end{aligned}$$

où

$$V_i = \frac{\partial V}{\partial i} \quad \text{et} \quad V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \quad , \quad (\text{P. 8})$$

$$\int d(\mathbf{r})d\tau = Ze = \text{charge nucléaire} \quad , \quad (\text{P. 9})$$

$$\int i \rho(\mathbf{r})d\tau \equiv P_i = \text{moment dipolaire électrique} \quad , \quad (\text{P. 10})$$

$$\int i j \rho(\mathbf{r})d\tau \equiv Q'_{ij} = \text{tenseur du moment quadripolaire électrique} \quad . \quad (\text{P. 11})$$

Le terme $E^{(0)}$ est une constante (on choisit l'origine au centre de masse du noyau). Elle représente la force électrostatique entre le noyau et les électrons. Le deuxième terme $E^{(1)}$

disparaît, puisque le centre de masse et le centre de charge coïncident. Le troisième terme $E^{(2)}$ est dû à l'interaction quadripolaire.

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,

$$\nabla^2 V = 0 \quad \text{ou encore} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = 0 \quad . \quad (\text{P. 12})$$

Cette équation, évaluée à l'origine, donne,

$$\sum_i V_{ii} = 0 \quad . \quad (\text{P. 13})$$

En mécanique quantique, la densité de charge $d(r)$ du noyau est remplacée par son opérateur de mécanique quantique dans l'expression de l'énergie quadripolaire ($E^{(2)}$) [1,10]. Ce qui permet de déterminer l'hamiltonien quadripolaire H_Q ,

$$\hbar H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}^{(op)} \quad , \quad (\text{P. 14})$$

$$\hbar H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right] \quad , \quad (\text{P. 15})$$

où eQ est le moment quadripolaire électrique du noyau (Q exprimé en unité de charge du proton e) et V_{ij} (P. 8) représente les composantes cartésiennes du gradient de champ électrique V [7,8]. Ce dernier est décrit par un tenseur symétrique d'ordre 2. Dans le référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique Σ^{PAS} , le gradient de champ est diagonal :

$$V = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{P. 16})$$

en prenant la convention suivante :

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}| \quad . \quad (\text{P. 17})$$

De plus l'équation de Laplace (P. 12) implique que la trace de V soit nulle d'où,

$$V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0 \quad . \quad (\text{P. 18})$$

Ainsi seulement deux paramètres indépendants sont requis pour décrire le gradient de champ électrique V ,

$$\begin{cases} \text{eq} = V_{ZZ} \\ \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \end{cases} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad , \quad (\text{P. 19})$$

où η est le **paramètre d'asymétrie** ^[11]. Notons qu'il existe une autre convention pour définir ce paramètre η :

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

Ce qui revient à ajouter un signe moins devant η dans l'équation (P. 21). Par exemple le programme de simulation SIMPSON ^[12] utilise cette convention.

Puisque l'espace est uniforme, l'hamiltonien quadripolaire (P. 15) exprimé dans le référentiel Σ^{PAS} s'écrit

$$\hbar H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I(I+1) + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right] \quad . \quad (\text{P. 20})$$

Soit en terme d'opérateurs $I_+ = I_X + iI_Y$ et $I_- = I_X - iI_Y$:

$$\hbar H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad . \quad (\text{P. 21})$$

P.2.2. En notation de tenseur sphérique

Pour simuler une expérience RMN en considérant une interaction interne donnée λ , il faut effectuer le changement de référentiel suivant : passage du référentiel des axes principaux $\Sigma_{\lambda}^{\text{PAS}}$ au référentiel laboratoire Σ^{LAB} . Ce changement de référentiel sera plus aisé si l'hamiltonien de cette interaction est écrit sous forme de tenseur sphérique irréductible d'ordre 2. Ce qui permet d'utiliser la matrice rotation de Wigner (Annexes §-A.1 et §-A.2) ^[13].

L'expression de l'hamiltonien quadripolaire sous forme de tenseur sphérique irréductible d'ordre 2 est la suivante ^[14,15] :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{(2,-q)} T^{(2,q)} \quad . \quad (\text{P. 22})$$

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 ^[8,16] :

$$\begin{aligned}
 V_{(2,0)} &= \frac{\sqrt{6}}{2} V_{zz} \\
 V_{(2,1)} &= -V_{xz} - iV_{yz} \\
 V_{(2,-1)} &= V_{xz} - iV_{yz} \quad , \\
 V_{(2,2)} &= \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy} \\
 V_{(2,-2)} &= \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy}
 \end{aligned} \tag{P. 23}$$

de même pour T,

$$\begin{aligned}
 T^{(2,0)} &= \frac{\sqrt{6}}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
 T^{(2,1)} &= -\frac{1}{2}(I_z I_+ + I_+ I_z) = -\frac{1}{2} I_+ (2I_z + 1) \\
 T^{(2,-1)} &= \frac{1}{2}(I_z I_- + I_- I_z) = \frac{1}{2} I_- (2I_z - 1) \quad . \\
 T^{(2,2)} &= \frac{1}{2} I_+^2 \\
 T^{(2,-2)} &= \frac{1}{2} I_-^2
 \end{aligned} \tag{P. 24}$$

A partir des équations (P. 22) et (P. 24) l'expression de l'hamiltonien quadripolaire H_Q dans Σ^{xyz} devient,

$$\begin{aligned}
 H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} + \frac{1}{2} I_+ (2I_z + 1) V_{(2,-1)} \right. \\
 \left. - \frac{1}{2} I_- (2I_z - 1) V_{(2,1)} + \frac{1}{2} I_+^2 V_{(2,-2)} + \frac{1}{2} I_-^2 V_{(2,2)} \right\} \quad . \tag{P. 25}
 \end{aligned}$$

Dans l'espace uniforme, le référentiel Σ^{xyz} est équivalent au référentiel Σ^{PAS} . En comparant les équations (P. 21) et (P. 25), on obtient les composantes de V dans Σ^{PAS} en notation de tenseur sphérique ^(b),

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

^(b) Pour l'autre convention, les composantes de V dans Σ^{PAS} en notation de tenseur sphérique deviennent,

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

P.2.3. Comme perturbation de l'interaction Zeeman

En présence d'un champ magnétique statique fort, H_Q peut apparaître comme une faible perturbation. Dans ce cas, l'expression de l'hamiltonien quadripolaire dans le référentiel tournant de l'interaction Zeeman ^(c) est,

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

Cet hamiltonien est dépendant du temps.

En faisant agir ces deux exponentiels sur les opérateurs I_+ et I_- , on a,

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

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. Pour obtenir un hamiltonien moyen indépendant du temps, on utilise la théorie de l'hamiltonien moyen. Par exemple prenons le développement de Magnus qui, pour obtenir l'hamiltonien quadripolaire indépendant du temps, développe $H_Q(t)$ sur une période de Larmor $t_L = 2\pi/\omega_0$ jusqu'au premier ordre au sens de la théorie d'hamiltonien moyen,

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

On obtient deux termes indépendants du temps,

^(c) Le référentiel tournant de l'interaction Zeeman tourne à la vitesse angulaire de Larmor ω_0 du noyau étudié par rapport à Σ^{LAB} . A la résonance, ce référentiel et le référentiel tournant Σ^{OBS} (qui représente le référentiel dans lequel le champ B_1 est fixe) sont confondus.

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

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

En général on ne conserve que les termes dans $H_Q^{[1]}$ qui commutent avec I_z (c'est-à-dire 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 :

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

Correction au second ordre :

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

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 nécessité de travailler avec un champ magnétique statique le plus élevé possible pour minimiser $H_Q^{(2)}$. Il est à noter que les relations (P. 30) et (P. 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 donc l'hamiltonien Zeeman.

Les deux produits directs des tenseurs irréductibles d'ordre 2 du gradient de champ électrique V de l'équation (P. 31) peuvent être exprimés par des tenseurs

sphériques d'ordre 4 en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan ^[17,18]. 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 :

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

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

L'équation (P. 31) se transforme en,

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

P.2.4. En représentation matricielle

L'hamiltonien responsable de l'interaction quadripolaire est défini par :

$$H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad ,$$

Nous avons l'habitude d'écrire l'hamiltonien $H_Q^{(1)}$ (P. 30) sous la forme :

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

avec
$$\omega_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{2} V_{(2,0)} \quad ,$$

ou encore
$$\omega_Q = \frac{QCC}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} V_{(2,0)}' \quad , \quad QCC = \frac{e^2qQ}{\hbar} \quad .$$

QCC est la constante de couplage quadripolaire et l'exposant (') indique que le tenseur sphérique d'ordre 2, $V_{(2,0)}$, est exprimé sans le terme eq.

Dans la base des états propres de l'hamiltonien Zeeman H_0 , la représentation matricielle ($n \times n$) de l'hamiltonien H_Q est diagonale ^[15], puisque $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ sont exprimés uniquement avec l'opérateur de spin I_z . Cette représentation, de dimension

Préliminaire

$n = 2I+1$, est obtenue en exprimant ces hamiltoniens quadripolaires sur les $2I+1$ états propres de l'hamiltonien H_0 :

$$H_Q^{(r,r)} = \langle r | H_Q^{(1)} | r \rangle + \langle r | H_Q^{(2)} | r \rangle = \omega_{r,r}^{(1)} + \omega_{r,r}^{(2)} ,$$

où r est un nombre demi entier pour un spin quadripolaire demi entier,

$$\omega_{r,r}^{(1)} = \omega_Q \frac{1}{3} [3r^2 - I(I+1)] = \omega_Q A(I, r) ,$$

$$\text{et } \omega_{r,r}^{(2)} = -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} A^{(4)}(I, r) \right. \\ \left. + \frac{1}{2\sqrt{14}} W_{(2,0)} A^{(2)}(I, r) - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} A^{(0)}(I, r) \right\} ,$$

$$\text{où } A^{(4)}(I, r) = [18I(I+1) - 34r^2 - 5] r \\ A^{(2)}(I, r) = [8I(I+1) - 12r^2 - 3] r \\ A^{(0)}(I, r) = [I(I+1) - 3r^2] r .$$

Contrairement à $A(I, r)$, les termes $A^{(4,2 \text{ et } 0)}(I, r)$ sont une fonction impaire de r , donc deux états propres symétriques ($|r\rangle$ et $|-r\rangle$) possèdent la même valeur de $\omega_{r,r}^{(1)}$ et une valeur opposée de $\omega_{r,r}^{(2)}$. Le tableau (Tab.P- 1) regroupe les valeurs de ces paramètres selon le spin I et les états propres de l'hamiltonien H_0 .

Pour un noyau de spin $I = 3/2$, la représentation matricielle de l'interaction quadripolaire est la suivante :

$$H_Q = \begin{matrix} & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccc} \omega_Q + \omega_{3/2,3/2}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_Q + \omega_{1/2,1/2}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_Q - \omega_{1/2,1/2}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_Q - \omega_{3/2,3/2}^{(2)} \end{array} \right) \end{matrix}$$

$$\text{avec } \omega_{3/2,3/2}^{(2)} = -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{-21}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} + \frac{9}{2\sqrt{5}} W_{(0,0)} \right\} ,$$

$$\omega_{1/2,1/2}^{(2)} = -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{27}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} + \frac{6}{\sqrt{14}} W_{(2,0)} - \frac{3}{2\sqrt{5}} W_{(0,0)} \right\} .$$

P.2. Hamiltonien quadripolaire

Tab.P- 1 : Valeurs des paramètres $A(I,r)$, $A^{(4)}(I,r)$, $A^{(2)}(I,r)$ et $A^{(0)}(I,r)$, impliqués dans l'interaction quadripolaire H_Q , selon le spin I et les états propres de l'hamiltonien H_0 .

Spin I	Etats propres	$A(I,r)$	$A^{(4)}(I,r)$	$A^{(2)}(I,r)$	$A^{(0)}(I,r)$
	$ \pm r\rangle$				
3/2	$ \pm 3/2\rangle$	1	∓ 21	0	$\mp 9/2$
	$ \pm 1/2\rangle$	-1	± 27	± 12	$\pm 3/2$
5/2	$ \pm 5/2\rangle$	10/3	∓ 150	∓ 20	∓ 25
	$ \pm 3/2\rangle$	-2/3	± 114	± 60	± 3
	$ \pm 1/2\rangle$	-8/3	± 72	± 32	± 4
7/2	$ \pm 7/2\rangle$	7	∓ 483	∓ 84	$\mp 147/2$
	$ \pm 5/2\rangle$	1	± 165	± 120	$\mp 15/2$
	$ \pm 3/2\rangle$	-3	± 303	± 144	$\pm 27/2$
	$ \pm 1/2\rangle$	-5	± 135	± 60	$\pm 15/2$
9/2	$ \pm 9/2\rangle$	12	∓ 1116	∓ 216	∓ 162
	$ \pm 7/2\rangle$	4	± 84	± 168	∓ 42
	$ \pm 5/2\rangle$	-2	± 570	± 300	± 15
	$ \pm 3/2\rangle$	-6	± 546	± 252	± 27
	$ \pm 1/2\rangle$	-8	± 216	± 96	± 12

P.3. Dynamique d'un système de spins

En mécanique quantique, un système de spins est complètement décrit par l'opérateur densité, noté $\rho(t)$. Son expression est la suivante :

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad , \quad (\text{P. 35})$$

où $|\psi(t)\rangle$ est le vecteur d'état qui décrit l'état du système de spins à tout instant t .

L'évolution dans le temps de l'opérateur densité est donnée par l'équation différentielle de Liouville-von Neumann :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] \quad , \quad (\text{P. 36})$$

$H(t)$ est l'hamiltonien qui décrit l'évolution du système de spins. Cette équation, appelée équation d'évolution de l'opérateur densité, se déduit de l'équation de mouvement de Schrödinger :

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -iH(t)|\psi(t)\rangle \quad , \quad (\text{P. 37})$$

et de son équation conjuguée :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = i\langle\psi(t)|H(t) \quad . \quad (\text{P. 38})$$

Dans le cas d'un **hamiltonien indépendant du temps H** , la solution de l'équation (P. 36) est :

$$\rho(t) = \exp(-i H t) \rho(0) \exp(i H t) \quad , \quad (\text{P. 39})$$

$\rho(0)$ est la matrice densité à l'instant $t = 0$, généralement prise à l'équilibre thermodynamique.

Dans la base des états propres de l'hamiltonien H , les éléments diagonaux de la matrice de l'opérateur densité $\rho(t)$,

$$\rho_{rr} = \langle r|\rho(t)|r\rangle \quad , \quad (\text{P. 40})$$

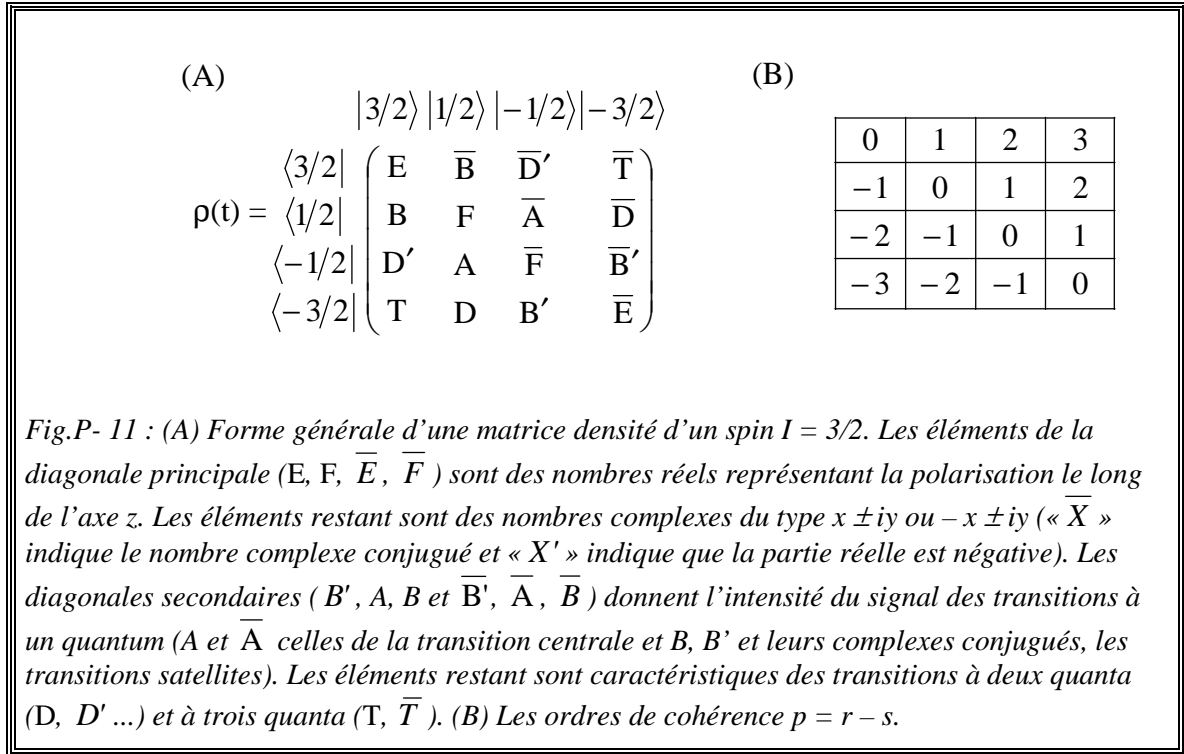
représentent la population de l'état $|r\rangle$. Les symboles r et s sont des nombres demi entiers pour les spins quadripolaires demi entiers. Les éléments non diagonaux,

$$\rho_{rs} = \langle r|\rho(t)|s\rangle \quad , \quad (\text{P. 41})$$

symbolisent la cohérence $p (= r - s)$ quanta entre les deux états $|r\rangle$ et $|s\rangle$.

P.3. Dynamique d'un système de spins

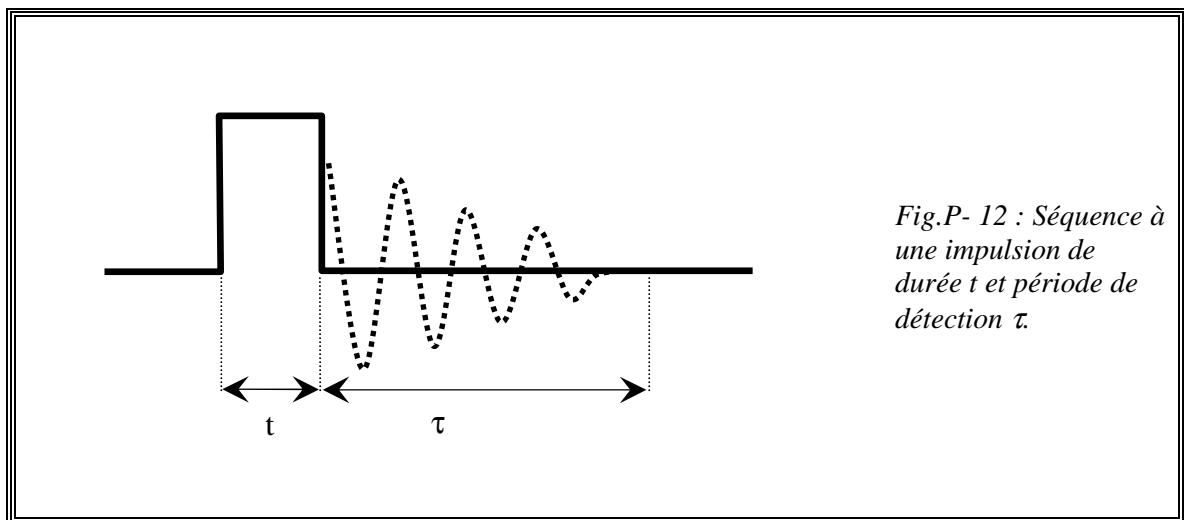
Pour un noyau de spin I, l'hamiltonien Zeeman H_0 possède $2I+1$ états propres ^[15]. Par exemple pour un spin $3/2$, la représentation matricielle de l'opérateur densité est donnée dans la Fig.P- 11.



P.4. Intensités relatives

En RMN, l'expérience de base consiste à exciter le système de spins par une impulsion radiofréquence de durée t puis à détecter le signal $S(t, \tau)$ appelé aussi FID (Free Induction Decay) pendant la durée τ (Fig.P- 12). Il est relié au spectre d'absorption $S(\omega, t)$ par la transformée de Fourier :

$$S(t, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega, t) \exp(-i\omega\tau) d\omega \quad . \quad (P. 42)$$



Donc l'intensité relative du FID, $S(t, \tau = 0)$, exprimée par :

$$S(t, \tau = 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega, t) d\omega \quad , \quad (P. 43)$$

peut être déterminée de deux façons : a)- expérimentalement ou b)- théoriquement.

a)- En déterminant soit dans le domaine des fréquences l'aire du spectre : partie droite de l'expression (P. 43), soit en mesurant dans le domaine temporel l'amplitude du FID (c'est à dire l'intensité du premier point numérisé du FID) : partie gauche de l'expression (P. 43). Cependant, l'existence du temps mort du récepteur ne permet de respecter expérimentalement la condition : $\tau = 0$. Ceci se traduit par la suppression des premiers points du FID. Autrement dit, l'amplitude d'un FID numérisé est toujours sous évaluée. L'erreur induite par le temps mort reste négligeable, si la durée d'acquisition est trop petite devant le temps relaxation T_2 du système de spins.

$$I_z^{r,s} = \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle r| \\ \langle r+1| \\ \vdots \\ \langle s| \\ \langle 2I| \end{matrix} \begin{pmatrix} |1\rangle |r\rangle |r+1\rangle \dots |s\rangle |2I\rangle \\ \\ 1/2 \\ \\ \\ -1/2 \end{pmatrix} . \quad (\text{P. 49})$$

Le tableau (Tab.P- 2) regroupe les valeurs des paramètres $I(I+1)(2I+1)/3$ et ζ^2 de l'expression (P. 47) selon le spin I et les transitions à un quantum ($m \leftrightarrow m + 1$) possibles [20].

Tab.P- 2 : Valeurs des paramètres $I(I+1)(2I+1)/3$ et ζ^2 selon le spin I et les transitions à un quantum ($m \leftrightarrow m + 1$) possibles.

Spin I	$I(I+1)(2I+1)/3$	Transitions	ζ^2
1/2	1/2	$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	1
3/2	5	$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	3
		$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	4
5/2	35/2	$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	5
		$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	8
		$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	9
7/2	42	$\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$	7
		$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	12
		$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	15
		$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	16
9/2	165/2	$\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$	9
		$\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$	16
		$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	21
		$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	24
		$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	25

Dans le cas d'une transition multi quanta entre des états $|r\rangle$ et $|s\rangle$ non consécutifs, l'équation (P. 47) devient simplement :

$$S^{r,s}(t, \tau = 0) = \text{Tr}(\rho(t)I_A^{r,s}) \quad . \quad (\text{P. 50})$$

Il n'y a pas de coefficient multiplicatif puisqu'une transition multi quanta n'est pas observable avec une seule impulsion.

En résumé, simuler l'intensité d'un signal provenant d'une transition donnée revient à calculer la matrice densité décrivant le système de spins juste avant la période de détection ^[21]. Comparer une intensité simulée avec une intensité expérimentale revient à comparer l'intensité simulée avec l'aire du spectre expérimentale.

Dans le cas d'une expérience RMN faisant appel à la rotation de l'échantillon, une précaution s'impose pour comparer les résultats simulés et expérimentaux lorsque la vitesse de rotation est faible. En effet, en prenant le premier point numérisé du FID, on obtiendra un spectre composé de la transition détectée et de ses bandes de rotation. Donc, il est nécessaire d'inclure l'aire des bandes de rotation pour comparer une intensité simulée avec une intensité expérimentale.

P.5. Simulation numérique

Nous avons vu que pour simuler l'intensité d'un signal obtenu lors d'une expérience RMN, il faut calculer la matrice densité qui décrit le système de spins juste avant la période de détection. L'expression de cette matrice densité est donnée par (P. 39) :

$$\rho(t) = \exp(-i H t) \rho(0) \exp(i H t) .$$

$\rho(t)$ est une solution de l'équation différentielle de Liouville-von Neumann (P. 36). Elle n'est valable que lorsque l'hamiltonien H qui décrit le système de spins est indépendant du temps.

Quand la représentation matricielle de l'hamiltonien H n'est pas diagonale, il est nécessaire de la diagonaliser. Dans ce cas, la matrice densité devient :

$$\rho(t) = T \exp(-iH_T t) T^+ \rho(0) T \exp(iH_T t) T^+ . \quad (\text{P. 51})$$

Les matrices H_T et T sont respectivement les matrices des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien H . La matrice T^+ est la transposée du complexe conjugué de T . Par exemple, pour un spin 3/2, H_T est de la forme :

$$H_T = \begin{pmatrix} E_1 & & & \\ & E_2 & & \\ & & E_3 & \\ & & & E_4 \end{pmatrix} ,$$

et le terme $\exp(-iH_T t)$ correspond à [5] :

$$\exp(-iH_T t) = \begin{pmatrix} \exp(-itE_1) & & & \\ & \exp(-itE_2) & & \\ & & \exp(-itE_3) & \\ & & & \exp(-itE_4) \end{pmatrix} .$$

A partir du chapitre II, nous allons étudier le cas d'un échantillon en rotation, excité par une ou plusieurs impulsions et soumis à l'interaction quadripolaire. Pour un échantillon **en rotation**, la solution (P. 39) n'est plus valable puisque l'hamiltonien devient **dépendant du temps**.

Comment doit on procéder dans le cas d'un échantillon en rotation ?

Prenons le cas le plus simple où le système de spins est excité par une seule impulsion de durée t_f . Nous allons appliquer la stratégie suivante :

Premièrement, la durée de l'impulsion t_f est découpée en M parties égales de durée

$\Delta t = \frac{t_f}{M}$ (Fig.P- 13). Cette dernière est prise très petite par rapport à la période de

rotation :

$$\Delta t \ll \frac{1}{\text{vitesse de rotation}} .$$

Pendant la durée Δt , l'échantillon est supposé statique. Autrement dit, l'hamiltonien **H est considéré indépendant du temps** ^[13,22].

Deuxièmement, pour calculer la matrice densité à la fin de l'impulsion, $\rho(t_f)$, nous allons suivre la démarche ci-dessous :

A chaque fois qu'on incrémente la durée d'évolution du système de spins par pas de Δt , la matrice densité $\rho(t_{i-1})$ à l'instant t_{i-1} représente l'état initial du système de spins à l'instant t_i . La matrice densité $\rho(t_i)$ est déterminée selon la formule (P. 51).

- A l'instant $t_0 = 0$, le système est décrit par $\rho(0) = I_z$.

- A l'instant $t_1 = \Delta t$, le système est décrit par $\rho(t_1)$,

$$\begin{aligned} \rho(t_1) &= \exp\{ -i H(t_0) \times \Delta t \} \rho(0) \exp\{ i H(t_0) \times \Delta t \} \\ &= T_{t_0} \exp\{ -i H_T^{(t_0)} \times \Delta t \} T_{t_0}^+ \rho(0) T_{t_0} \exp\{ i H_T^{(t_0)} \times \Delta t \} T_{t_0}^+ . \end{aligned}$$

- A l'instant $t_2 = 2 \times \Delta t$, le système est décrit par $\rho(t_2)$,

$$\rho(t_2) = T_{t_1} \exp\{ -i H_T^{(t_1)} \times \Delta t \} T_{t_1}^+ \rho(t_1) T_{t_1} \exp\{ i H_T^{(t_1)} \times \Delta t \} T_{t_1}^+ .$$

...

- A l'instant $t_{M-1} = (M - 1) \times \Delta t$, le système est décrit par $\rho(t_{M-1})$,

$$\rho(t_{M-1}) = T_{t_{M-2}} \exp\left\{ -i H_T^{(t_{M-2})} \times \Delta t \right\} T_{t_{M-2}}^+ \rho(t_{M-2}) \\ \times T_{t_{M-2}} \exp\left\{ i H_T^{(t_{M-2})} \times \Delta t \right\} T_{t_{M-2}}^+ .$$

- Enfin à l'instant $t_f = M \times \Delta t$, le système est décrit par $\rho(t_f)$,

$$\rho(t_f) = T_{t_{M-1}} \exp\left\{ -i H_T^{(t_{M-1})} \times \Delta t \right\} T_{t_{M-1}}^+ \rho(t_{M-1}) \\ \times T_{t_{M-1}} \exp\left\{ i H_T^{(t_{M-1})} \times \Delta t \right\} T_{t_{M-1}}^+ .$$

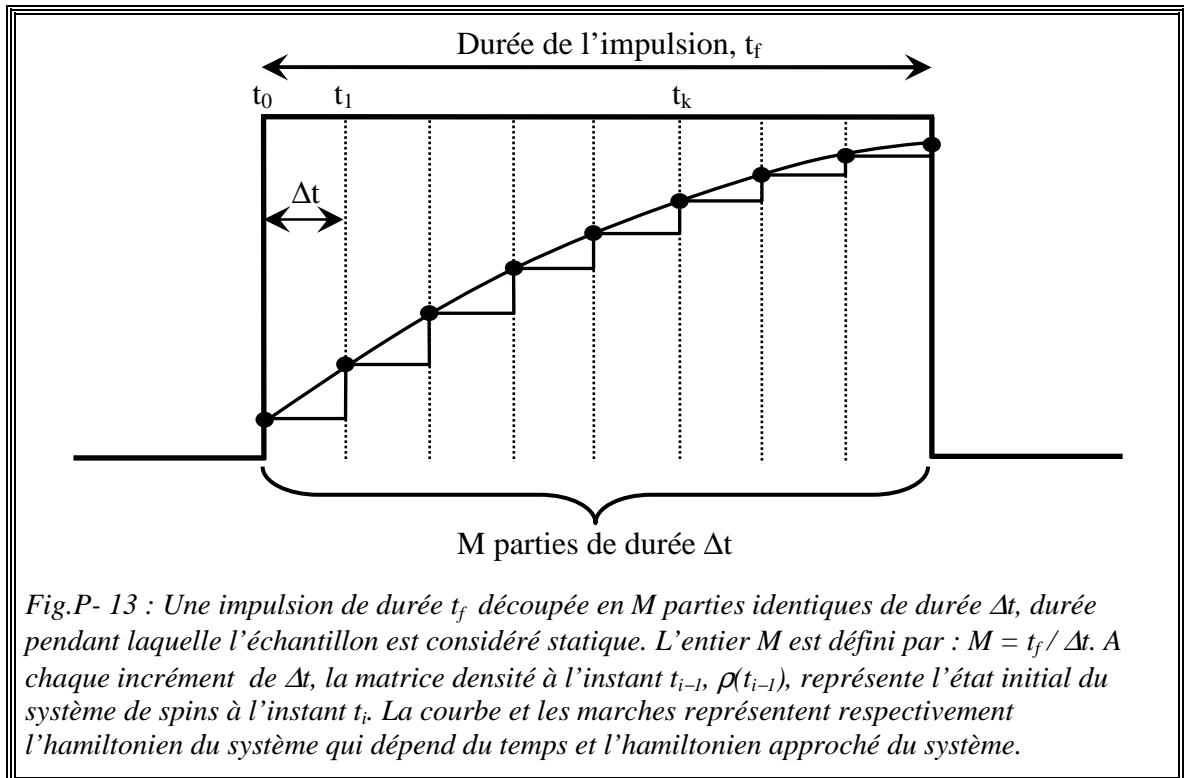
Finalement, l'expression de la matrice densité $\rho(t_f)$ est :

$$\rho(t_f) = A_{M-1} \times A_{M-2} \times \dots \times A_1 \times \rho(0) \times B_1 \times \dots \times B_{M-2} \times B_{M-1} , \quad (P. 52)$$

avec $A_{k+1} = T_{t_k} \exp\left\{ -i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+$

et $B_{k+1} = T_{t_k} \exp\left\{ i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+ .$

Les matrices $H_T^{(t_k)}$ et T_{t_k} doivent être déterminées pour chaque t_k .



Références du chapitre Préliminaire

- (1) SLICHTER C. P., "*Principles of Magnetic Resonance*", Third ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- (2) ERNST R. R., BODENHAUSEN G., WOKAUN A., "*Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*", Clarendon Press, Oxford, 1992.
- (3) CANET D., BOUBEL J. C., SOULAS E. C., "*La RMN, Concepts, Méthodes et Applications*", 2ème ed. DUNOD, Paris, 2002.
- (4) LEVITT M. H., "*Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*", Wiley, Chichester, 2001.
- (5) EDEN M., "*Computer simulations in solid-state NMR. I. Spin dynamics theory*", *Concepts Magn. Reson. A* **17** 117-54 (2003).
- (6) LEVITT M. H., "*The signs of frequencies and phases in NMR*", *J. Magn. Reson.* **126** 164-82 (1997).
- (7) ABRAGAM A., "*Les principes du Magnétisme Nucléaire*", Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
- (8) DAS T. P., HAHN E. L., "Nuclear quadrupole resonance spectroscopy" in *Solid State Physics*, Seitz F., Turnbull D. (Ed.). Academic Press, New York, 1958.
- (9) MUNOWITZ M., "*Coherence and NMR*", J. Wiley and Sons, New York, 1988.
- (10) COHEN M. H., REIF F., "Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids" in *Solid State Physics*, Seitz F., Turnbull D. (ed), Academic Press, New York, p. 321-438, 1957.
- (11) MARICQ M. M., WAUGH J. S., "*NMR in rotating solids*", *J. Chem. Phys.* **70** 3300-16 (1979).
- (12) BAK M., RASMUSSEN J. T., NIELSEN N. C., "*SIMPSON. A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy*", *J. Magn. Reson.* **147** 296-330 (2000).
- (13) HODGKINSON P., EMSLEY L., "*Numerical simulation of solid-state NMR experiments*", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **36** 201-39 (2000).

- (14) POUND R. V., "*Nuclear electric quadrupole interactions in crystals*", Phys. Rev. **79** 685-702 (1950).
- (15) MAN P. P., "Quadrupolar interactions" in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Grant D.M., Harris R.K. (Ed.). Chichester, p. 3838-48, 1996.
- (16) FREUDE D., HAASE J., "Quadrupole effects in solid-state nuclear magnetic resonance" in NMR Basic Principles and Progress, Diehl P., Fluck E., Günther H., Kosfeld R., Seelig J. (Ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- (17) HEINE V., "*Group Theory in Quantum Mechanics. An Introduction to its Present Usage*", Dover, New York, 1993.
- (18) ELBAZ E., "*Quantique*", Ellipses, Paris, 1995.
- (19) MAN P. P., "*Excitation conditions for quantitative determination of quadrupolar spins with one pulse or spin-echo sequences in solid-state NMR*", Appl. Magn. Reson. **4** 65-87 (1993).
- (20) MAN P. P., COUTY R., FRAISSARD J., "*Determination of line intensities of aluminum-27 in alumina by solid-state NMR*", J. Magn. Reson. **86** 613-17 (1990).
- (21) MAN P. P., "Quadrupole coupling in nuclear magnetic resonance, general" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A. (Ed.). J. Wiley and Sons, Chichester, p. 12224-65, 2000.
- (22) DING S., MCDOWELL C. A., "*Nutation magic-angle-spinning spectra of half-integer quadrupole spin systems*", J. Magn. Reson. **112** 36-42 (1995).

CHAPITRE I :

Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un échantillon statique

Les noyaux quadripolaires c'est-à-dire ceux qui possèdent un spin I supérieur à $1/2$, représentent environ $3/4$ des éléments du tableau périodique. Ces noyaux ont la particularité de posséder un moment quadripolaire électrique dû au fait que la distribution des charges électriques nucléaires n'est plus sphérique. Ce moment quadripolaire électrique est susceptible d'interagir avec le gradient de champ électrique produit par les charges qui entourent le noyau. Cette interaction est appelée interaction quadripolaire et désignée par H_Q . Elle est supposée petite devant l'interaction Zeeman (H_0). Dans les études théoriques, elle est considérée comme une perturbation et elle est développée jusqu'au second ordre $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$. Les hamiltoniens $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ représentent respectivement l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans un cristal et une poudre statiques, excités par une impulsion $+X$ et soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$.

Un système de spins est soumis à différentes interactions et il est décrit par l'hamiltonien H_S :

$$H_S = H_0 + H_{RF} + H_{CS} + H_J + H_D + H_Q \quad . \quad (I. 1)$$

Pour un spin $I = 3/2$ et en négligeant les interactions scalaires (H_J), dipolaires (H_D), et celles dues au déplacement chimique (H_{CS}), l'expression de l'hamiltonien H_S (I. 1) dans le référentiel tournant est réduite à :

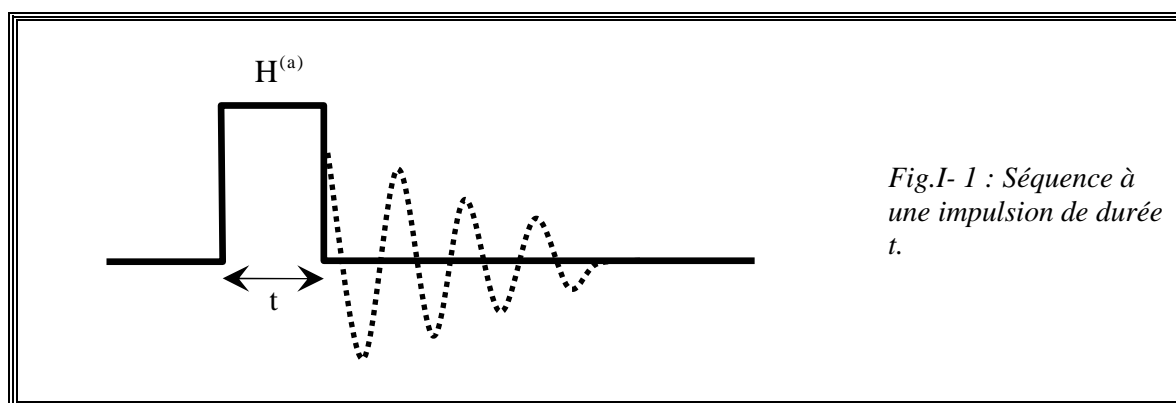
$$H_S = -(\omega_0 - \omega_r)I_z - \omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad . \quad (I. 2)$$

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

A fort champ radiofréquence le terme $(\omega_0 - \omega_r)I_z$ est négligeable et en ne considérant que l'hamiltonien quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ pendant l'excitation du système de spins, l'hamiltonien H_S se réduit à :

$$H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)} \quad . \quad (I. 3)$$

L'hamiltonien $H^{(a)}$ décrit un système de spins excités par une impulsion +X et soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre (Fig.I- 1).



L'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ est donnée par :

$$\begin{aligned} S^{2,3}(t) &= \text{Tr}(\rho(t) I_y^{2,3}) \\ &= \text{Im}[\rho^{3,2}(t)] \quad , \end{aligned} \quad (I. 4)$$

où $\rho(t)$ est l'opérateur densité qui décrit l'évolution de ce système. Son expression est la suivante :

$$\rho(t) = \exp(-iH^{(a)}t)\rho(0)\exp(iH^{(a)}t) \quad . \quad (I. 5)$$

Par contre, $\rho(0)$ est l'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique ($\rho(0) = I_z$).

Dans un premier temps (§-I.1), nous utiliserons le formalisme du spin fictif 1/2 pour déterminer l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$ (I. 3) impliqué dans l'expression de l'opérateur densité $\rho(t)$ (I. 5).

Etant donné qu'il est impossible de déterminer analytiquement l'exponentielle d'un hamiltonien non diagonal, nous allons dans un deuxième temps utiliser la méthode proposée par Vega et Naor ^[1] pour diagonaliser l'hamiltonien $H^{(a)}$. Cette méthode consiste à utiliser trois opérations de rotation élémentaire U_i :

$$\begin{aligned} H_T &= U_3^+ U_2^+ U_1^+ H^{(a)} U_1 U_2 U_3 \\ &= T^+ H^{(a)} T \end{aligned}$$

En utilisant des propriétés des opérateurs de spin fictif 1/2 nous appliquerons ces trois opérations de rotation (§-I.2) de façon successive sur l'hamiltonien $H^{(a)}$ pour déterminer l'expression de l'hamiltonien H_T . Comme la manipulation des opérations de rotation U_i n'est pas simple, nous ferons appel au logiciel de calcul MATHEMATICA ^(d) pour déterminer l'expression matricielle de T et vérifier celle de l'hamiltonien H_T (§-I.3).

Finalement nous calculerons numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à l'hamiltonien $H^{(a)}$ (§-I.4) et ceci dans deux cas :

- cristal statique,
- poudre statique.

Pour chacun des deux cas nous avons mis au point des feuilles de calcul qui déterminent l'évolution de cette intensité en fonction de la durée d'impulsion, l'amplitude du champ radiofréquence ω_{RF} , le couplage quadripolaire ω_Q (pour le 1^{er} cas) ou de sa constante QCC (pour le 2^{ème} cas) et le paramètre d'asymétrie η (uniquement pour un échantillon sous forme de poudre). Les premières feuilles de calcul mises au point utiliseront l'expression de l'élément $\rho^{3,2}(t)$ de la matrice densité préalablement déterminée (§-I.4.1).

Comme nous voulons par la suite (chapitre III) étudier l'ensemble des spins quadripolaires demi-entiers ($I \geq 3/2$) ainsi que l'interaction quadripolaire au 2nd ordre, nous avons tenté d'appliquer l'approche des opérations de rotation pour diagonaliser l'hamiltonien $H^{(a)}$. Cette tentative s'est montrée infructueuse et nous a conduit à utiliser une approche numérique (§-I.4.2.b). D'autre part nous voulons introduire la rotation MAS de l'échantillon (chapitres II et III). Pour cela, nous apporterons des modifications, à ces feuilles de calcul, basées sur la méthode présentée au paragraphe (§-P.5).

^(d) Toutes les feuilles de calcul MATHEMATICA présentées dans ce chapitre ont été exécutées sur un ordinateur (Pentium IV). Nous donnerons pour chacune d'elles la durée d'exécution : D_E .

I.1. Expression de $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)}$ définie avec les opérateurs spin-fictif

D'après (I. 3) nous avons : $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)}$,

avec

$$H_Q^{(1)} = \frac{\omega_Q}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad . \quad (I. 6)$$

D'après le formalisme du spin fictif 1/2 ^[1,2], nous avons :

$$\begin{cases} I_x = \sum_{r,s} \sqrt{C^{r,s}} I_x^{r,s} \\ I_y = \sum_{r,s} \sqrt{C^{r,s}} I_y^{r,s} \\ I_z = \sum_{r,s} C^{r,s} I_z^{r,s} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} I_x^{r,s} = \frac{1}{2} (|r\rangle\langle s| + |s\rangle\langle r|) = I_x^{s,r} \\ I_y^{r,s} = -\frac{i}{2} (|r\rangle\langle s| - |s\rangle\langle r|) = -I_y^{s,r} \\ I_z^{r,s} = \frac{1}{2} (|r\rangle\langle r| - |s\rangle\langle s|) = -I_z^{s,r} \end{cases} \quad , \quad (I. 7)$$

avec $C^{r,s} = I(I+1) - m_r m_s$ où m_r et m_s sont les nombres magnétiques des états propres $|r\rangle$ et $|s\rangle$ du spin I. Pour deux transitions ayant un état propre commun, nous avons les relations de commutation suivantes :

$$\begin{cases} [I_x^{r,t}, I_x^{s,t}] = \frac{i}{2} I_y^{r,s} \\ [I_y^{r,t}, I_y^{s,t}] = \frac{i}{2} I_y^{r,s} \\ [I_z^{r,t}, I_z^{s,t}] = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} [I_x^{r,t}, I_y^{s,t}] = \frac{i}{2} I_x^{r,s} \\ [I_x^{r,t}, I_z^{s,t}] = -\frac{i}{2} I_y^{r,t} \\ [I_y^{r,t}, I_z^{s,t}] = \frac{i}{2} I_x^{r,t} \end{cases} \quad . \quad (I. 8)$$

Les opérateurs de spin fictif ne forment pas une base complète.

Pour un spin $I = 3/2$, l'hamiltonien Zeeman a quatre états propres notés $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$ correspondant aux états $m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ et $-\frac{3}{2}$. Ainsi à partir des expressions

(I. 7) nous obtenons :

$$\begin{cases} I_x = \sqrt{3}I_x^{1,2} + 2I_x^{2,3} + \sqrt{3}I_x^{3,4} \\ I_y = \sqrt{3}I_y^{1,2} + 2I_y^{2,3} + \sqrt{3}I_y^{3,4} \\ I_z = 3I_z^{1,2} + 4I_z^{2,3} + 3I_z^{3,4} \end{cases} \quad . \quad (I. 9)$$

I.1. Expression de $H^{(a)}$ définie par les opérateurs spin fictifs

La partie spin de l'hamiltonien $H_Q^{(1)}$ (I. 6) s'écrit :

$$\begin{aligned} 3I_z^2 - I(I+1) &= 3I_z^2 - I^2 \\ &= 2I_z^2 - I_y^2 - I_x^2 \end{aligned} \quad (\text{I. 10})$$

$$= 3(|1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2| - |3\rangle\langle 3| + |4\rangle\langle 4|) \quad (\text{I. 11})$$

$$\begin{aligned} &= 6(I_z^{1,2} - I_z^{3,4}) \\ &= 6(I_z^{1,3} - I_z^{2,4}) \end{aligned} \quad (\text{I. 12})$$

Finalement $H^{(a)}$ (I. 3) s'écrit :

$$H^{(a)} = -\sqrt{3}\omega_{\text{RF}}(I_x^{1,2} + I_x^{3,4}) - 2\omega_{\text{RF}}I_x^{2,3} + 2\omega_Q(I_z^{1,3} - I_z^{2,4}) \quad (\text{I. 13})$$

$$= -\sqrt{3}\omega_{\text{RF}}(I_x^{1,2} + I_x^{3,4}) - 2\omega_{\text{RF}}I_x^{2,3} + 2\omega_Q(I_z^{1,2} - I_z^{3,4}) \quad (\text{I. 14})$$

Les expressions (I. 13) et (I. 14) sont identiques à celles données par Man ^[3].

I.2. Diagonalisation de l'hamiltonien $H^{(a)}$ à l'aide de trois rotations successives

Vega et Naor ^[4] proposent un opérateur T sous forme d'un produit de trois opérateurs de rotation élémentaire U_i (I. 15) pour diagonaliser l'hamiltonien $H^{(a)}$ (I. 14). L'objectif de ces rotations est de transformer les termes $I_x^{i,j}$ de l'expression de cet hamiltonien et de ne garder que ceux en $I_z^{i,j}$.

$$\begin{aligned} H_T &= T^+ H^{(a)} T \\ &= U_3^+ U_2^+ U_1^+ H^{(a)} U_1 U_2 U_3 \quad . \end{aligned} \quad \text{(I. 15)}$$

Sous forme matricielle, H_T et T représentent respectivement les matrices des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien $H^{(a)}$.

Pour les trois opérations de rotations (U_1 , U_2 et U_3) nous utiliserons les propriétés suivantes (Levitt ^[5] page 143) :

- **Trois opérateurs de spin fictif P, Q et R commutent cycliquement si :**

$$[P,Q] = ikR, \quad [R,P] = ikQ \text{ et } [Q,R] = ikP \quad . \quad \text{(I. 16)}$$

- **Si trois opérateurs de spin fictif P, Q, R sont reliés cycliquement par le commutateur :**

$$[P,Q] = ikR \quad \text{avec } k = -1/2, 1/2 \text{ ou } 1, \quad \text{(I. 17)}$$

alors :
$$\exp(-i\theta P) Q \exp(i\theta P) = Q \cos(k\theta) + R \sin(k\theta) \quad \text{(I. 18)}$$

I.2.1. Première rotation : $U_1 = \exp[i \theta (I_y^{1,4} - I_y^{2,3})]$

Cette rotation transforme $H^{(a)}$ en $H_1^{(a)}$ en éliminant le terme $I_x^{2,3}$ et en remplaçant les deux termes $I_x^{1,2}$ et $I_x^{3,4}$ par $I_x^{1,3}$ et $I_x^{2,4}$:

$$H_1^{(a)} = U_1^+ H^{(a)} U_1 \quad . \quad \text{(I. 19)}$$

I.2. Diagonalisation de $H^{(a)}$ à l'aide des trois rotations successives

En effet, à partir des relations de commutation (I. 8), nous obtenons les trois relations suivantes :

$$\left[I_y^{1,4} - I_y^{2,3}, I_x^{1,2} + I_x^{3,4} \right] = -i(I_x^{1,3} - I_x^{2,4}) \quad , \quad (I. 20)$$

$$\left[-I_y^{2,3}, I_x^{2,3} \right] = iI_z^{2,3} \quad , \quad (I. 21)$$

$$\left[I_y^{1,4} - I_y^{2,3}, I_z^{1,2} - I_z^{3,4} \right] = 0 \quad , \quad (I. 22)$$

car $\left[I_y^{1,4}, I_x^{2,3} \right] = 0 \quad ,$

$$\left[I_y^{1,4}, I_z^{1,2} \right] = \left[I_y^{1,4}, I_z^{3,4} \right] = \frac{i}{2} I_x^{1,4} \quad \text{et} \quad \left[I_y^{2,3}, I_z^{1,2} \right] = \left[I_y^{2,3}, I_z^{3,4} \right] = -\frac{i}{2} I_x^{2,3} \quad . \quad (I. 23)$$

Les opérateurs de spin des relations (I. 20) et (I. 21) commutent cycliquement (I. 16).

Nous pourrions alors appliquer la propriété (I. 18).

L'expression de la première rotation $U_1 = \exp[i\theta(I_y^{1,4} - I_y^{2,3})]$ laisse présager qu'on puisse appliquer successivement deux opérations de rotation $U_1^{(i)}$ et $U_1^{(ii)}$ (l'ordre n'est pas important), avec

$$U_1^{(i)} = \exp(i\theta I_y^{1,4}) \quad \text{et} \quad U_1^{(ii)} = \exp(-i\theta I_y^{2,3}) \quad .$$

Mais les relations de commutations (I. 23) ne sont pas cycliques. D'où la nécessité d'appliquer simultanément les opérations de rotations $U_1^{(i)}$ et $U_1^{(ii)}$ pour obtenir la relation de commutation (I. 22).

Alors, l'expression de $H_1^{(a)}$ est la suivante :

$$\begin{aligned} H_1^{(a)} = & -\sqrt{3}\omega_{RF} \left\{ (I_x^{1,2} + I_x^{3,4}) \cos \theta - (I_x^{1,3} - I_x^{2,4}) \sin \theta \right\} \\ & - 2\omega_{RF} (I_x^{2,3} \cos \theta + I_z^{2,3} \sin \theta) + 2\omega_Q (I_z^{1,2} - I_z^{3,4}) \quad . \end{aligned} \quad (I. 24)$$

Pour $\theta = \frac{\pi}{2}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} H_1^{(a)} = & \sqrt{3}\omega_{RF} (I_x^{1,3} - I_x^{2,4}) - 2\omega_{RF} I_z^{2,3} + 2\omega_Q (I_z^{1,2} - I_z^{3,4}) \\ = & \sqrt{3}\omega_{RF} (I_x^{1,3} - I_x^{2,4}) - 2\omega_{RF} I_z^{2,3} + 2\omega_Q (I_z^{1,3} - I_z^{2,4}) \quad . \end{aligned} \quad (I. 25)$$

Maintenant, nous allons appliquer les deux rotations $U_2 = \exp(i2\theta_1 I_y^{1,3})$ et $U_3 = \exp(i2\theta_2 I_y^{2,4})$ qui éliminent respectivement les termes $I_x^{1,3}$ et $I_x^{2,4}$.

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

Signalons que les opérateurs de spin $I_y^{1,3}$ et $I_z^{2,4}$ ne commutent pas avec $I_z^{2,3}$, ce qui va compliquer l'élimination des termes $I_x^{i,j}$. Ainsi, nous allons modifier l'expression de $H_1^{(a)}$ (I. 25) de façon à ce que l'opérateur de spin $I_z^{2,3}$ n'apparaisse plus. Nous avons une relation de linéarité entre les opérateurs de spin $I_z^{i,j}$:

$$I_z^{r,s} + I_z^{s,t} + I_z^{t,r} = 0 \quad , \quad (\text{I. 26})$$

donc

$$\begin{cases} I_z^{1,2} + I_z^{2,3} + I_z^{3,1} = 0 \\ I_z^{2,3} + I_z^{3,4} + I_z^{4,2} = 0 \end{cases} \quad , \quad (\text{I. 27})$$

d'où

$$\begin{cases} I_z^{2,3} = I_z^{1,3} - I_z^{1,2} \\ I_z^{2,3} = I_z^{2,4} - I_z^{3,4} \end{cases} \quad . \quad (\text{I. 28})$$

Et par conséquent :

$$2I_z^{2,3} = I_z^{1,3} - I_z^{1,2} + I_z^{2,4} - I_z^{3,4} \quad . \quad (\text{I. 29})$$

En remplaçant (I. 29) dans (I. 25) nous obtenons :

$$\begin{aligned} H_1^{(a)} = & (2\omega_Q - \omega_{\text{RF}})I_z^{1,3} + \sqrt{3}\omega_{\text{RF}}I_x^{1,3} - (2\omega_Q + \omega_{\text{RF}})I_z^{2,4} \\ & - \sqrt{3}\omega_{\text{RF}}I_x^{2,4} + \omega_{\text{rf}}(I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{I. 30})$$

I.2.2. Deuxième rotation : $U_2 = \exp[i 2 \theta_1 I_y^{1,3}]$

En appliquant cette rotation sur $H_1^{(a)}$, nous allons éliminer le terme $I_x^{1,3}$ et obtenir $H_2^{(a)}$:

$$H_2^{(a)} = U_2^+ H_1^{(a)} U_2 \quad . \quad (\text{I. 31})$$

En effet, les relations de commutation entre l'opérateur de spin $I_y^{1,3}$ et le reste des opérateurs de spin de $H_1^{(a)}$ sont :

$$[I_y^{1,3}, I_z^{1,3}] = iI_x^{1,3} \quad , \quad (\text{I. 32})$$

$$[I_y^{1,3}, I_x^{1,3}] = -iI_z^{1,3} \quad , \quad (\text{I. 33})$$

$$[I_y^{1,3}, I_z^{2,4}] = [I_y^{1,3}, I_x^{2,4}] = 0 \quad , \quad (\text{I. 34})$$

$$[I_y^{1,3}, I_z^{1,2} + I_z^{3,4}] = 0 \quad , \quad (\text{I. 35})$$

I.2. Diagonalisation de $H^{(a)}$ à l'aide des trois rotations successives

car
$$[I_y^{1,3}, I_z^{1,2}] = -[I_y^{1,3}, I_z^{3,4}] = \frac{i}{2} I_x^{1,3} \quad . \quad (I. 36)$$

Les relations de commutation (I. 32) et (I. 33) sont cycliques (I. 16), ce qui permet d'appliquer la propriété (I. 18). Par contre, l'opérateur de spin $I_y^{1,3}$ ne commute pas cycliquement ni avec $I_z^{1,2}$, ni avec $I_z^{3,4}$ (I. 36). Il est donc nécessaire de ne pas dissocier les deux opérateurs $I_z^{1,2}$ et $I_z^{3,4}$ pour obtenir la relation de commutation (I. 35).

L'hamiltonien $H_2^{(a)}$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H_2^{(a)} = & - (2\omega_Q + \omega_{RF}) I_z^{2,4} - \sqrt{3}\omega_{RF} I_x^{2,4} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \\ & + \left\{ (2\omega_Q - \omega_{rf}) \sin 2\theta_1 + \sqrt{3}\omega_{RF} \cos 2\theta_1 \right\} I_x^{1,3} \\ & + \left\{ (2\omega_Q - \omega_{rf}) \cos 2\theta_1 - \sqrt{3}\omega_{RF} \sin 2\theta_1 \right\} I_z^{1,3} \quad . \end{aligned} \quad (I. 37)$$

Pour éliminer le terme $I_x^{1,3}$ nous choisissons une valeur de θ_1 telle que :

$$\tan 2\theta_1 = - \frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{2\omega_Q - \omega_{RF}} \quad . \quad (I. 38)$$

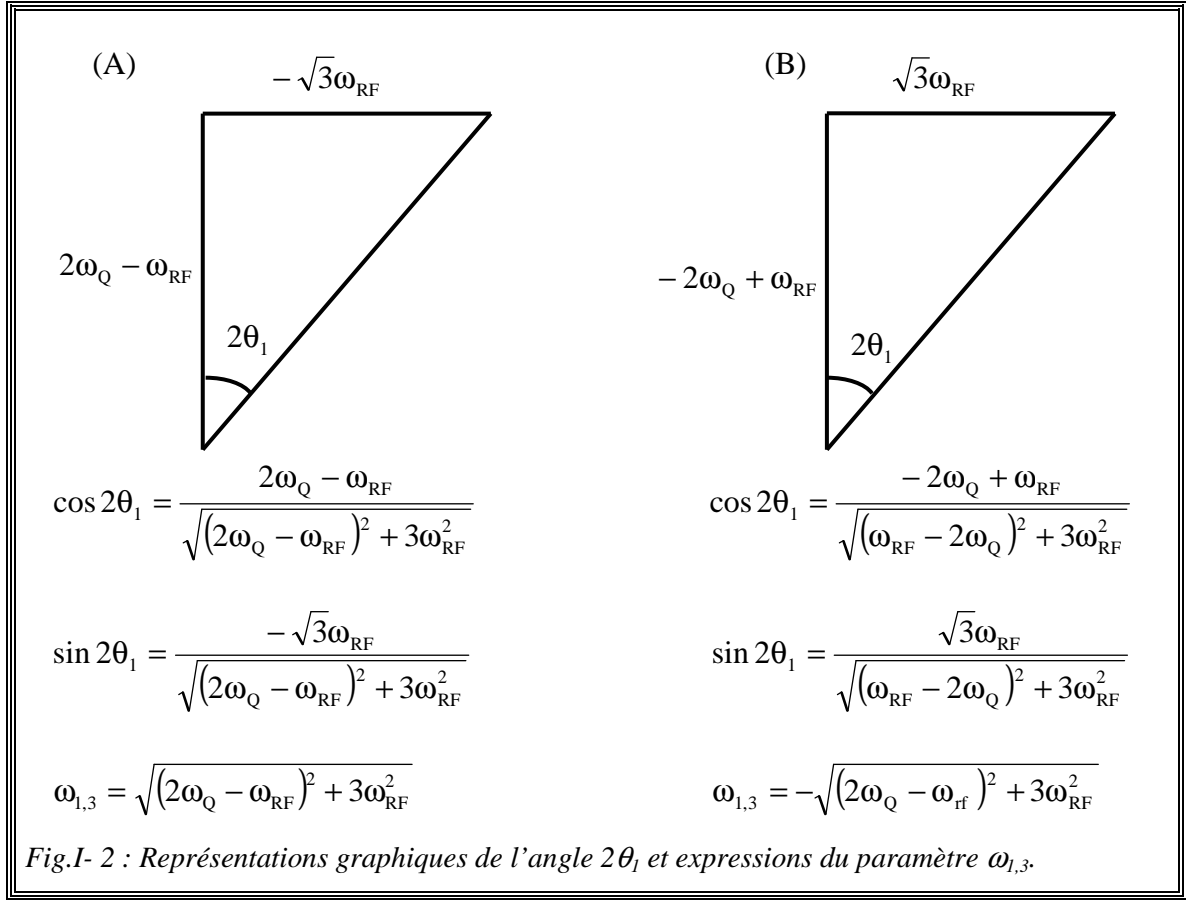
$H_2^{(a)}$ devient :

$$\begin{aligned} H_2^{(a)} = & - (2\omega_Q + \omega_{RF}) I_z^{2,4} - \sqrt{3}\omega_{RF} I_x^{2,4} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \\ & + \left\{ (2\omega_Q - \omega_{RF}) \cos 2\theta_1 - \sqrt{3}\omega_{RF} \sin 2\theta_1 \right\} I_z^{1,3} \quad . \end{aligned}$$

Nous souhaitons exprimer $H_2^{(a)}$ sans les fonctions trigonométriques : $\cos 2\theta_1$ et $\sin 2\theta_1$. Pour cela, nous allons définir leur expression en fonction des deux paramètres ω_{RF} et ω_Q (Fig.I- 2). L'expression de $H_2^{(a)}$ devient :

$$H_2^{(a)} = \omega_{1,3} I_z^{1,3} - (2\omega_Q + \omega_{RF}) I_z^{2,4} - \sqrt{3}\omega_{RF} I_x^{2,4} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \quad . \quad (I. 39)$$

Comme il existe deux façons pour définir le paramètre $\omega_{1,3}$ (Fig.I- 2), nous avons choisi celle de gauche (Fig.I- 2-A).



I.2.3. Troisième rotation : $U_3 = \exp[i 2 \theta_2 I_y^{2,4}]$

La dernière opération de rotation U_3 va éliminer le terme $I_x^{2,4}$ et nous obtiendrons H_T :

$$H_T = U_3^+ H_2^{(a)} U_3 \quad . \quad (I. 40)$$

En effet, les relations de commutation entre l'opérateur de spin $I_y^{2,4}$ et les cinq opérateurs de spin de $H_2^{(a)}$ (I. 39) sont :

$$[I_y^{2,4}, I_z^{1,3}] = 0 \quad , \quad (I. 41)$$

$$[I_y^{2,4}, I_z^{2,4}] = iI_x^{2,4} \quad , \quad (I. 42)$$

$$[I_y^{2,4}, I_x^{2,4}] = -iI_z^{2,4} \quad , \quad (I. 43)$$

I.2. Diagonalisation de $H^{(a)}$ à l'aide des trois rotations successives

$$[I_y^{2,4}, I_z^{1,2} + I_z^{3,4}] = 0 \quad , \quad (I. 44)$$

car
$$[I_y^{2,4}, I_z^{1,2}] = -[I_y^{2,4}, I_z^{3,4}] = -\frac{i}{2} I_x^{2,4} \quad . \quad (I. 45)$$

L'opérateur de spin $I_y^{2,4}$ commute cycliquement (I. 16) avec $I_z^{2,4}$ (I. 42) et $I_x^{2,4}$ (I. 43).

Par contre, ce n'est pas le cas avec $I_z^{1,2}$ et $I_z^{3,4}$ (I. 45). D'où, la nécessité de ne pas les dissocier afin d'obtenir la relation de commutation (I. 44). L'hamiltonien H_T s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H_T = & \omega_{1,3} I_z^{1,3} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \\ & + \left\{ \sqrt{3} \omega_{RF} \sin 2\theta_2 - (2\omega_Q + \omega_{RF}) \cos 2\theta_2 \right\} I_z^{2,4} \\ & - \left\{ (2\omega_Q + \omega_{RF}) \sin 2\theta_2 + \sqrt{3} \omega_{RF} \cos 2\theta_2 \right\} I_x^{2,4} \quad . \quad (I. 46) \end{aligned}$$

Pour éliminer $I_x^{2,4}$ dans H_T nous prenons la valeur θ_2 telle que :

$$\tan 2\theta_2 = -\frac{\sqrt{3} \omega_{RF}}{2\omega_Q + \omega_{RF}} \quad . \quad (I. 47)$$

H_T devient :

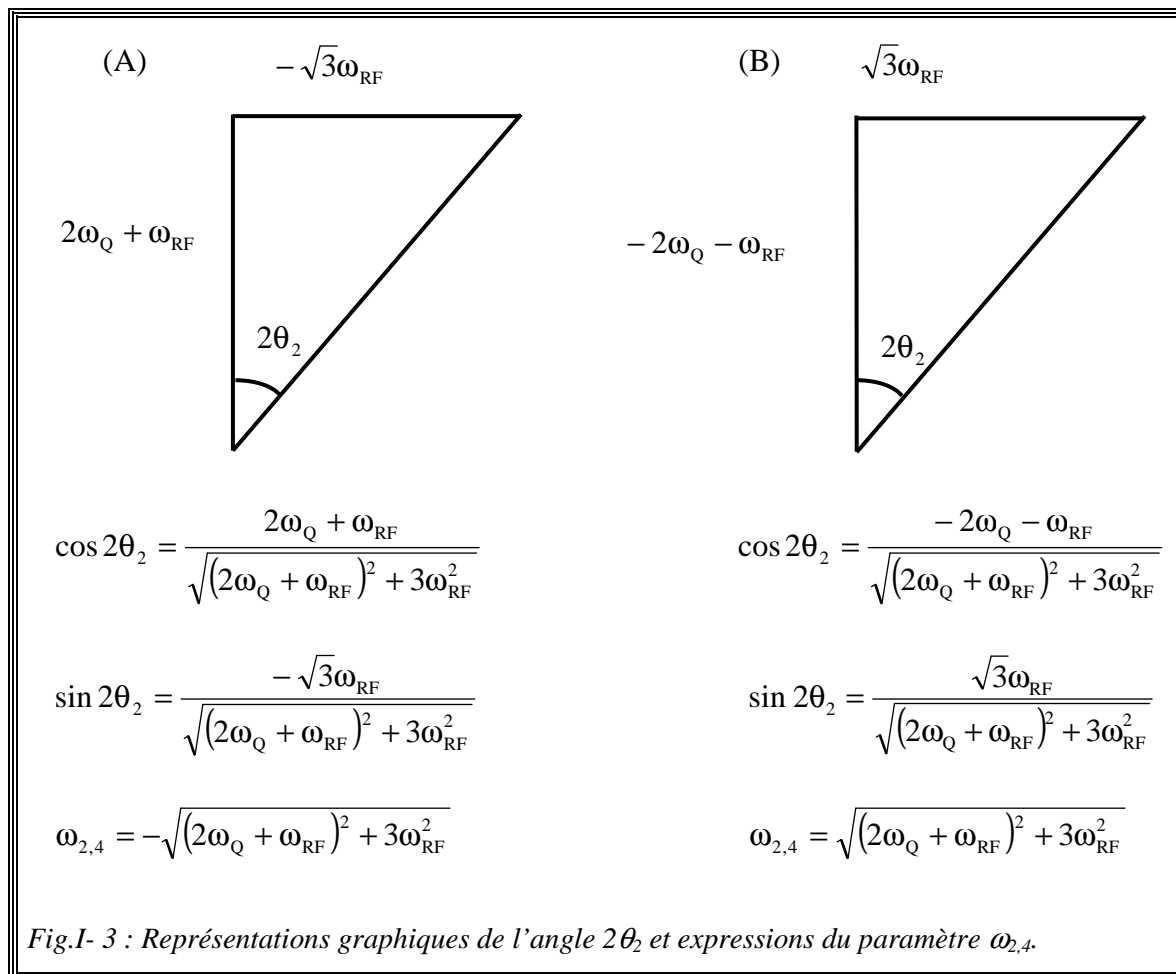
$$\begin{aligned} H_T = & \omega_{1,3} I_z^{1,3} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \\ & + \left\{ \sqrt{3} \omega_{RF} \sin 2\theta_2 - (2\omega_Q + \omega_{RF}) \cos 2\theta_2 \right\} I_z^{2,4} \quad . \end{aligned}$$

Nous définissons l'expression de $\cos 2\theta_2$ et $\sin 2\theta_2$ en fonction des deux paramètres ω_{RF} et ω_Q (Fig.I- 3) pour exprimer H_T sans ces fonctions trigonométriques.

Comme il existe deux façons pour définir le paramètre $\omega_{2,4}$ (Fig.I- 3), nous avons choisi celle de gauche (Fig.I- 3-A). Finalement, l'expression de H_T devient :

$$H_T = \omega_{1,3} I_z^{1,3} + \omega_{2,4} I_z^{2,4} + \omega_{RF} (I_z^{1,2} + I_z^{3,4}) \quad . \quad (I. 48)$$

Les trois opérations de rotation (U_1 , U_2 et U_3) ont permis de transformer tous les termes $I_x^{i,j}$ de l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$ en opérateurs $I_z^{i,j}$.



On peut obtenir facilement la forme matricielle de H_T à partir de l'équation (I. 48) mais pas celle de l'opérateur T . Nous allons donc utiliser le logiciel MATHEMATICA pour trouver sa forme matricielle.

I.3. Calcul de la matrice $T = U_1 \cdot U_2 \cdot U_3$

Nous allons utiliser le logiciel de calcul MATHEMATICA pour vérifier la diagonalisation de l'hamiltonien $H^{(a)}$ et ceci en appliquant la relation (I. 15) rappelée ci-dessous :

$$\begin{aligned} H_T &= T^+ H^{(a)} T \\ &= U_3^+ U_2^+ U_1^+ H^{(a)} U_1 U_2 U_3 \quad . \end{aligned}$$

Cette diagonalisation consiste à multiplier la matrice T^+ par la matrice $H^{(a)}$ puis par la matrice des vecteurs propres T . Le symbole « + » indique la transposée de la matrice complexe conjuguée. Nous allons donc commencer par déterminer l'expression matricielle des trois opérations de rotation U_i .

I.3.1. Expressions matricielles des opérations de rotation U_i

Les expressions des opérations de rotation utilisées pour diagonaliser l'hamiltonien $H^{(a)}$ sont :

$$\begin{aligned} U_1 &= \exp \left[i \theta \left(I_y^{1,4} - I_y^{2,3} \right) \right] \quad , \\ U_2 &= \exp \left[i 2 \theta_1 I_y^{1,3} \right] \quad , \\ U_3 &= \exp \left[i 2 \theta_2 I_y^{2,4} \right] \quad . \end{aligned}$$

Pour chaque opération de rotation, nous posons :

$$\begin{aligned} U_1' &= i \theta \left(I_y^{1,4} - I_y^{2,3} \right) \quad , \\ U_2' &= i 2 \theta_1 I_y^{1,3} \quad , \\ U_3' &= i 2 \theta_2 I_y^{2,4} \quad . \end{aligned}$$

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

Pour un système de spins $I = 3/2$, les représentations matricielles des opérateurs de spin

$I_y^{i,j}$ sont :

$$I_y^{1,4} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y^{2,3} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

d'où

$$I_y^{1,4} - I_y^{2,3} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$$I_y^{1,3} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y^{2,4} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Les représentations matricielles U_i' ne sont pas diagonales. Il est donc impossible de déterminer analytiquement l'exponentielle de ces matrices. Pour résoudre ce problème, nous déterminons pour chacune d'elles, la matrice des valeurs propres N_i et celle des vecteurs propres V_i . Comme les matrices U_i' sont complexes, il faut s'attendre à ce que les matrices des valeurs propres et des vecteurs propres soient complexes. La détermination de ces matrices est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$\det(U_i' - \lambda \mathbf{1}) = 0 \quad . \quad (\text{I. 49})$$

Ces matrices sont reliées par :

$$U_i' = V_i N_i V_i^{-1} \quad . \quad (\text{I. 50})$$

Signalons que la matrice des valeurs propres N_i est diagonale. Alors, l'expression de la matrice U_i diagonalisée est donnée par :

$$U_i = V_i \exp(N_i) V_i^{-1} \quad . \quad (\text{I. 51})$$

Nous ne présenterons la démonstration que pour la première opération de rotation U_1 . Celle-ci est valable pour les deux autres : U_2 et U_3 . Le calcul de $\det(U_i' - \lambda \mathbf{1}) = 0$ conduit à :

$$\left(\lambda^2 + \frac{\theta^2}{4} \right)^2 = 0 \quad ,$$

d'où deux racines double $\lambda = \pm i \frac{\theta}{2}$.

Les expressions de la matrice des valeurs propres N_1 , celle des vecteurs propres V_1 associés et son inverse V_1^{-1} de la matrice U_1 sont :

$$N_1 = \begin{pmatrix} -\frac{i\theta}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{i\theta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i\theta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{i\theta}{2} \end{pmatrix} ,$$

$$V_1 = \begin{pmatrix} i & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & i \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad V_1^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -i & 0 & 0 & 1 \\ 0 & i & 1 & 0 \\ i & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -i & 1 & 0 \end{pmatrix} .$$

L'exponentielle de la matrice est exprimé par [6] :

$$\exp(N_1) = \begin{pmatrix} \exp(-\frac{i\theta}{2}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-\frac{i\theta}{2}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(\frac{i\theta}{2}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(\frac{i\theta}{2}) \end{pmatrix} .$$

Donc, la représentation matricielle de U_1 (I. 51) est :

$$U_1 = V_1 \exp(N_1) V_1^{-1}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & 0 & 0 & \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ -\sin \frac{\theta}{2} & 0 & 0 & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} .$$

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

Le Tab.I- 1 regroupe la représentation matricielle des trois opérations de rotation (U_1 , U_2 et U_3) et celle des vecteurs propres (T) de l'hamiltonien $H^{(a)}$.

Tab.I- 1 : Représentation matricielle des trois opérations de rotation (U_1 , U_2 et U_3) et des vecteurs propres T de l'hamiltonien $H^{(a)}$. $\theta = \pi/2$.

$$U_1 = \exp\left[i\frac{\pi}{2}(I_y^{1,4} - I_y^{2,3})\right] = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$U_2 = \exp[i2\theta_1 I_y^{1,3}] = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & 0 & \sin \theta_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\sin \theta_1 & 0 & \cos \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$U_3 = \exp[i2\theta_2 I_y^{2,4}] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_2 & 0 & \sin \theta_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{pmatrix},$$

$$T = U_1 U_2 U_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & -\sin \theta_2 & \sin \theta_1 & \cos \theta_2 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_2 & -\cos \theta_1 & \sin \theta_2 \\ -\sin \theta_1 & \cos \theta_2 & \cos \theta_1 & \sin \theta_2 \\ -\cos \theta_1 & -\sin \theta_2 & -\sin \theta_1 & \cos \theta_2 \end{pmatrix}.$$

L'expression matricielle des vecteurs propres T de l'hamiltonien $H^{(a)}$ est identique à celle présentée par Janssen et al ^[7].

I.3.2. Feuille de calcul « Diago_Ha.nb »

La feuille de calcul MATHEMATICA ^(e), nommée « Diago_HA.nb » (Listing I-1), diagonalise l'hamiltonien $H^{(a)}$ en appliquant la relation (I. 15). Nous avons utilisé les conventions (A) des Fig.I- 2 et Fig.I- 3 ^(f) pour définir l'expression des angles θ_1 et θ_2 et nous obtenons le même résultat que précédemment (I. 48) mais sous forme matricielle.

Les représentations matricielles des hamiltoniens $H^{(a)}$ et H_T sont :

$$H^{(a)} = \begin{pmatrix} \omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2}\omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\omega_{RF} & -\omega_Q & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2}\omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\omega_{RF} & \omega_Q \end{pmatrix}, \quad (I. 52)$$

$$H_T = \begin{pmatrix} \frac{\omega_{1,3} + \omega_{RF}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\omega_{2,4} - \omega_{RF}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\omega_{1,3} + \omega_{RF}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\omega_{2,4} - \omega_{RF}}{2} \end{pmatrix}. \quad (I. 53)$$

^(e) Pour chaque opération de rotation, nous déterminons avec le logiciel « MATHEMATICA » les valeurs propres (N_i) et les vecteurs propres (V_i) de la matrice U_i . Or, le logiciel fournit la matrice transposée de V_i calculée dans le paragraphe I.3.1. En effet, contrairement à nous, ce logiciel place les vecteurs propres dans la matrice V_i par ligne. La commande « Transpose » du logiciel MATHEMATICA change les lignes en colonnes.

^(f) Dans ce manuscrit, nous avons utilisé les conventions (A) des figures I-2 et I-3 pour définir respectivement l'expression des angles θ_1 et θ_2 . Nous avons aussi exprimé les angles θ_1 et θ_2 en utilisant les différents jeux de convention { (fig I-2-A ; fig I-3-B), (fig I-2-B ; fig I-3-A) et (fig I-2-B ; fig I-3-B)} et l'expression matricielle de l'hamiltonien H_T est identique.

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

```

(*-----*)
(* Diagonalisation de l'hamiltonien H(a) selon la transformation suivante:
   HT = U3+.U2+.U1+.H(a).U1.U2.U3 = T+.H(a).T
   avec Ui+: matrice transposée du complexe conjugué de Ui. *)
(*-----*)

Iy1,4 =  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\hbar/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hbar/2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ ;   Iy2,3 =  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar/2 & 0 \\ 0 & \hbar/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ ;

Iy1,3 =  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\hbar/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hbar/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ ;   Iy2,4 =  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar/2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ ;

(* U1 = exp[iθ (Iy1,4 - Iy2,3)]: rotation d'un angle θ selon Iy1,4 et -Iy2,3 *)
U11 =  $\hbar * \theta * (Iy_{1,4} - Iy_{2,3})$ ;
{N1, V1p} = Eigensystem[U11];   V1 = Transpose[V1p];
U1 = ComplexExpand[V1.DiagonalMatrix[Exp[N1]].Inverse[V1]];
Print[-----, Matrice U1 , -----]; Print[MatrixForm[U1]];

(* U2 = exp(2 iθ1 Iy1,3): rotation d'un angle 2 θ1 selon Iy1,3 *)
U22 = 2 *  $\hbar * \theta_1 * Iy_{1,3}$ ;
{N2, V2p} = Eigensystem[U22];   V2 = Transpose[V2p];
U2 = ComplexExpand[V2.DiagonalMatrix[Exp[N2]].Inverse[V2]];
Print[-----, Matrice U2 , -----]; Print[MatrixForm[U2]];

(* U3 = exp(2 iθ2 Iy2,4): rotation d'un angle 2 θ2 selon Iy2,4 *)
U33 = 2 *  $\hbar * \theta_2 * Iy_{2,4}$ ;
{N3, V3p} = Eigensystem[U33];   V3 = Transpose[V3p];
U3 = ComplexExpand[V3.DiagonalMatrix[Exp[N3]].Inverse[V3]];
Print[-----, Matrice U3 , -----]; Print[MatrixForm[U3]];

Ha =  $\begin{pmatrix} \omega Q & -\frac{1}{2} \sqrt{3} \omega RF & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} \sqrt{3} \omega RF & -\omega Q & -\omega RF & 0 \\ 0 & -\omega RF & -\omega Q & -\frac{1}{2} \sqrt{3} \omega RF \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \sqrt{3} \omega RF & \omega Q \end{pmatrix}$ ;

T = U1.U2.U3;   Tp = Transpose[T];   HT = Tp.Ha.T;   (* Tp = T+ *)

m1 = Simplify[TrigReduce[HT /. {θ → ArcSin[1]}]]; (* θ = π/2 *)

m2 = FullSimplify[m1 /. {
  Sin[2 θ1] →  $\frac{-\sqrt{3} \omega RF}{\sqrt{(2 \omega Q - \omega RF)^2 + 3 \omega RF^2}}$ ,   Cos[2 θ1] →  $\frac{2 \omega Q - \omega RF}{\sqrt{(2 \omega Q - \omega RF)^2 + 3 \omega RF^2}}$ ,
  Sin[2 θ2] →  $\frac{-\sqrt{3} \omega RF}{\sqrt{(2 \omega Q + \omega RF)^2 + 3 \omega RF^2}}$ ,   Cos[2 θ2] →  $\frac{2 \omega Q + \omega RF}{\sqrt{(2 \omega Q + \omega RF)^2 + 3 \omega RF^2}}$ 
}];

HT = m2 /. { $\sqrt{\omega Q^2 - \omega Q \omega RF + \omega RF^2} \rightarrow \frac{\omega 13}{2}$ ,  $\sqrt{\omega Q^2 + \omega Q \omega RF + \omega RF^2} \rightarrow -\frac{\omega 24}{2}$ };
Print[-----, Expression matricielle de Ha diagonalisé, -----];
Print[Print[MatrixForm[HT]]];

Remove[N1, V1, U11, N2, V2, U22, N3, U33, Ha, T, Tp, HT, θ, m1, m2]

```

Listing I-1 : Feuille de calcul « Diago_Ha.nb » pour calculer $T = U_1.U_2.U_3$ ($D_E = 3s$).

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

Nous allons utiliser la matrice densité pour décrire l'évolution d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ et excités par une impulsion +X de durée t . Dans ce cas, le détecteur se trouve le long de l'axe y et l'intensité de la raie centrale est donnée par :

$$S^{2,3}(t) = \text{Tr}(\rho(t)I_y^{2,3}) \quad , \quad (\text{I. 54})$$

$$= \text{Im}[\rho^{3,2}(t)]^{(g)} \quad . \quad (\text{I. 55})$$

Et l'opérateur densité s'écrit :

$$\rho(t) = \exp(-iH^{(a)}t)\rho(0)\exp(iH^{(a)}t) \quad , \quad (\text{I. 56})$$

où $\rho(0) = I_z$ est l'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique et $H^{(a)}$ l'hamiltonien qui décrit ce système de spins. Sa représentation matricielle n'est pas diagonale. Il est donc primordial de la diagonaliser puisqu'il est impossible de déterminer analytiquement l'exponentielle d'un hamiltonien non diagonal.

$$\text{Donc} \quad \rho(t) = T \exp(-iH_T t) T^+ \rho(0) T \exp(iH_T t) T^+ \quad . \quad (\text{I. 57})$$

H_T et T sont respectivement les matrices des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien $H^{(a)}$ (I. 15).

Nous avons déterminé l'expression de $\rho^{3,2}(t)$ et nous avons mis au point des feuilles de calcul avec le logiciel MATHEMATICA qui permettent de déterminer l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans un cristal et une poudre statiques. Ceci en :

- Utilisant l'expression de $\rho^{3,2}(t)$.
- Déterminant numériquement les vecteurs propres (T) et les valeurs propres (H_T) de l'hamiltonien $H^{(a)}$.
- Représentant l'état initial du spin, $\rho_i(t_i)$, à la durée d'impulsion t_i par son état final, $\rho_f(t_{i-1})$, à la durée t_{i-1} .

^(g) L'élément (3,2) de la matrice densité $\rho(t)$ qui se trouve sur la 3^{ème} ligne et 2^{ème} colonne est un nombre imaginaire pur.

I.4.1. Expression de $\rho^{3,2}(t)$

La feuille de calcul nommée « mat_densite_32.nb » (Listing I- 2) détermine l'expression de $\rho^{3,2}(t)$ qui correspond à l'élément (3,2) de la matrice densité $\rho(t)$ (I. 57).

Cette expression qui sera utilisée par la suite pour déterminer l'intensité de la raie centrale est la suivante :

$$\rho^{3,2}(t) = \frac{i}{4} (A_{11} \sin(t\omega_{11}) + A_{22} \sin(t\omega_{22}) + A_{33} \sin(t\omega_{33}) + A_{44} \sin(t\omega_{44})) \quad (\text{I. 58})$$

avec

$$\omega_{11} = \omega_{\text{RF}} - \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2} \quad , \quad \omega_{22} = -\omega_{\text{RF}} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2} \quad ,$$

$$\omega_{33} = \omega_{\text{RF}} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2} \quad , \quad \omega_{44} = \omega_{\text{RF}} + \frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2} \quad ,$$

$$A_{11} = \frac{1}{2} (1 - 2 \cos(2\theta_-) + \cos(2\theta_+) - 2 \sin(\theta_-) \sin(\theta_+)) \quad ,$$

$$A_{22} = -\cos(2\theta_-) - \cos(\theta_-) \cos(\theta_+) - \sin^2(\theta_+) \quad ,$$

$$A_{33} = \cos(2\theta_-) - \cos(\theta_-) \cos(\theta_+) + \sin^2(\theta_+) \quad ,$$

$$A_{44} = \frac{1}{2} (1 - 2 \cos(2\theta_-) + \cos(2\theta_+) + 2 \sin(\theta_-) \sin(\theta_+)) \quad ,$$

$$\theta_+ = \theta_1 + \theta_2 \quad ,$$

$$\theta_- = \theta_1 - \theta_2 \quad .$$

Les expressions des angles θ_1 et θ_2 nécessaires pour le calcul des coefficients A_{ii} sont données dans la Fig.I- 4. L'expression (I. 58) de l'élément $\rho^{3,2}(t)$ est identique à celle donnée par Man ^[3].

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

```

(*-----*)
(* Détermination de l'expression de l'élément 3,2 de la matrice densité  $\rho_t$  qui décrit un
   spin 3/2 dans un cristal statique soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_0^{(1)}$ 
   et excité par une impulsion +X.
    $\rho_t = T.Exp[-i*\Delta t*HT].T^*.\rho_0.T.Exp[i*\Delta t*HT].T^*$ 
   et  $\rho_t^{3,2} = \frac{i}{4} \sum_{i=1}^4 A_{ii}*\sin[\Delta t \omega_{ii}]$ . *)
(*-----*)

T =  $\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \cos[\theta_1] & -\sin[\theta_2] & \sin[\theta_1] & \cos[\theta_2] \\ \sin[\theta_1] & \cos[\theta_2] & -\cos[\theta_1] & \sin[\theta_2] \\ -\sin[\theta_1] & \cos[\theta_2] & \cos[\theta_1] & \sin[\theta_2] \\ -\cos[\theta_1] & -\sin[\theta_2] & -\sin[\theta_1] & \cos[\theta_2] \end{pmatrix}$ ; (* Matrice des vecteurs propres de  $H^{(a)}$  *)
T* = Transpose[T]; (* Matrice transposée de T *)

HT = {b11, b22, b33, b44}; (* Valeurs propres de  $H^{(a)}$  *)

rho0 = DiagonalMatrix[{ $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ }]; (* Etat initial de la matrice densité *)

n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i*Delta t*HT]]; (* exp(-i*Delta t*HT) *)

rho1 = T.n1.T*; (* rho1 = T.exp[-i*Delta t*HT].T* *)
rho2 = T.Conjugate[n1].T*; (* rho2 = T.exp[i*Delta t*HT].T* *)

rho_t = rho1.rho0.rho2;

rho32 = ComplexExpand[rho_t[[3, 2]]];

(*-----*)
m1 = rho32[[2]] /. {theta1 -> (theta + theta.) / 2, theta2 -> (theta - theta.) / 2};

m2 = Simplify[m1] /. {b11 ->  $\frac{1}{2} \omega_{13} + \frac{1}{2} \omega_{RF}$ , b22 ->  $\frac{1}{2} \omega_{24} - \frac{1}{2} \omega_{RF}$ , b33 ->  $-\frac{1}{2} \omega_{13} + \frac{1}{2} \omega_{RF}$ , b44 ->  $-\frac{1}{2} \omega_{24} - \frac{1}{2} \omega_{RF}$ };

m3 = Collect[m2, Sin[y_*Delta t]];

m4 = m3 /. {- $\frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2} + \omega_{RF}$  -> w11,  $\frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2} - \omega_{RF}$  -> w22,  $\frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2} + \omega_{RF}$  -> w33,  $\frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2} - \omega_{RF}$  -> w44};

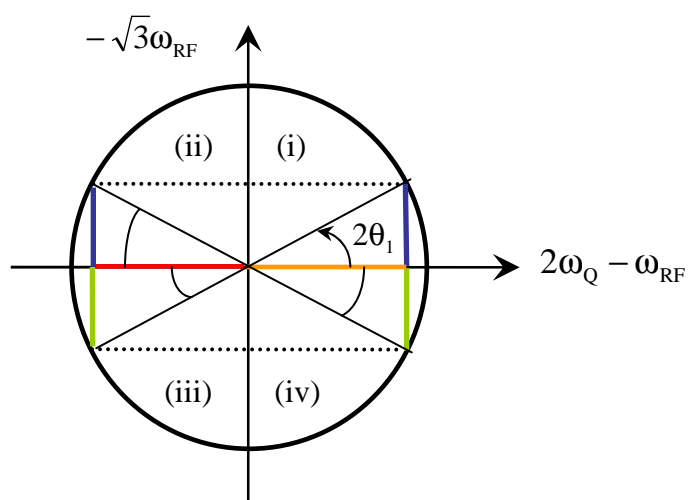
A11 = FullSimplify[Coefficient[m4[[1]], (1/4)*Sin[Delta t*w11]];
A22 = FullSimplify[Coefficient[m4[[3]], (1/4)*Sin[Delta t*w22]];
A33 = FullSimplify[Coefficient[m4[[4]], (1/4)*Sin[Delta t*w33]];
A44 = FullSimplify[Coefficient[m4[[2]], (1/4)*Sin[Delta t*w44]];

(*----- Tableau des coefficients wii et Aii -----*)
Print[ , *****];
tableau = List[{w11/A11, wRF -  $\frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ , A11}, {w22/A22, -wRF +  $\frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ , A22},
  {w33/A33, wRF +  $\frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ , A33}, {w44/A44, wRF +  $\frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2}$ , A44}];
Print[TableForm[tableau, TableHeadings -> {None, {wii/Aii, expression des termes wii,
  expression des coefficients Aii}}]];
Print[ , *****];

Remove[m1, m2, m3, m4, HT, w13, w24, wRF]

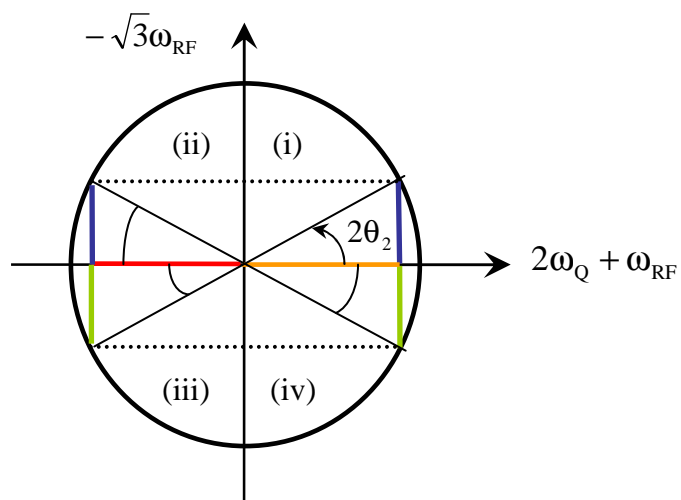
```

Listing I-2 : Feuille de calcul « mat_densité_32.nb » utilisée pour déterminer l'expression de l'élément (3,2) de la matrice densité $\rho(t)$. ($D_E = 7s$).



$$\theta_1 = \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{2\omega_Q - \omega_{RF}}\right) \quad \text{si } 2\omega_Q - \omega_{RF} > 0$$

$$= \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{2\omega_Q - \omega_{RF}}\right) + \frac{\pi}{2} \quad \text{si } 2\omega_Q - \omega_{RF} < 0$$



$$\theta_2 = \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{2\omega_Q + \omega_{RF}}\right) \quad \text{si } 2\omega_Q + \omega_{RF} > 0$$

$$= \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{2\omega_Q + \omega_{RF}}\right) + \frac{\pi}{2} \quad \text{si } 2\omega_Q + \omega_{RF} < 0$$

Fig.I- 4 : Représentations et expressions des angles θ_1 et θ_2 . Les parties (i), (ii), (iii) et (iv) correspondent respectivement à $(-\sqrt{3}\omega_{RF} \geq 0 ; 2\omega_Q \mp \omega_{RF} \geq 0)$, $(-\sqrt{3}\omega_{RF} \geq 0 ; 2\omega_Q \mp \omega_{RF} \leq 0)$, $(-\sqrt{3}\omega_{RF} \leq 0 ; 2\omega_Q \mp \omega_{RF} \leq 0)$ et $(-\sqrt{3}\omega_{RF} \leq 0 ; 2\omega_Q \mp \omega_{RF} \geq 0)$.

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

L'utilisation de la fonction « arctangente » pour définir θ_1 et θ_2 est problématique pour le logiciel MATHEMATICA car elle contient une fraction dont le dénominateur ($2\omega_Q - \omega_{RF}$ ou $2\omega_Q + \omega_{RF}$) peut avoir une valeur interdite ($2\omega_Q = \mp \omega_{RF}$). Dans ce cas, la feuille de calcul est incapable de déterminer l'intensité de la raie centrale. Pour s'affranchir de cette difficulté nous avons défini l'expression de θ_1 et θ_2 en utilisant la fonction « arcsinus » (Tab.I- 2).

Tab.I- 2 : Expressions des angles θ_1 et θ_2 .

$$\omega_{1,3} = \sqrt{(2\omega_Q - \omega_{RF})^2 + 3\omega_{RF}^2}, \quad \omega_{2,4} = -\sqrt{(2\omega_Q + \omega_{RF})^2 + 3\omega_{RF}^2}$$

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{1}{2} \arcsin\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{\omega_{1,3}}\right) && \text{si } 2\omega_Q - \omega_{RF} \geq 0 \\ &= \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arcsin\left(-\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{\omega_{1,3}}\right) && \text{si } 2\omega_Q - \omega_{RF} < 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta_2 &= \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{\omega_{2,4}}\right) && \text{si } 2\omega_Q + \omega_{RF} \geq 0 \\ &= \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}\omega_{RF}}{\omega_{2,4}}\right) && \text{si } 2\omega_Q + \omega_{RF} < 0 \end{aligned}$$

Signalons que l'argument de la fonction Arctan est défini dans l'intervalle

$$\left]-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right[, \text{ celui de la fonction Arcsin est défini dans l'intervalle } \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right] .$$

I.4.2. Cristal

I.4.2.a. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_1.nb »

La feuille de calcul (Listing I- 3), nommée « cristal_stat_I_1.nb », se compose de deux fonctions :

1°)- la fonction « *cristalStatique* » qui :

- calcule numériquement l'intensité de la raie centrale en fonction du couplage quadripolaire ω_Q et du champ radiofréquence ω_{RF} appliqué pendant la durée d'impulsion t ,
- trace le graphe de la variation de l'intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion.

2°)- la fonction « writeExcel »^(h) qui transfère le tableau des valeurs vers le logiciel EXCEL de MicroSoft.

```
(*-----*)
(* La fonction cristalStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans un cristal
soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_Q^{(1)}$  et excité par une impulsion +X. Cette intensité
dépend du couplage quadripolaire  $\omega_Q$ kHz (en kHz) et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz (en kHz) appliqué de
0 à  $t_f$  ( $\mu s$ ) par pas de  $\tau$  ( $\mu s$ ). *)
(*-----*)
(* Début de la fonction cristalStatique *)
cristalStatique[ $\omega_Q$ kHz,  $\omega_{RF}$ kHz,  $t_f$ ,  $\tau$ ] := {

$$\omega_Q = \omega_Q \text{kHz} * 2 * \pi; \quad \omega_{RF} = \omega_{RF} \text{kHz} * 2 * \pi; \quad (* \text{ Changements d'unité: kHz} \rightarrow \text{rad.ms}^{-1} *)$$


$$\omega_{13} = \sqrt{(2 \omega_Q - \omega_{RF})^2 + 3 \omega_{RF}^2}; \quad \omega_{24} = -\sqrt{3 \omega_{RF}^2 + (2 \omega_Q + \omega_{RF})^2};$$


$$\omega_{11} = \omega_{RF} - \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}; \quad \omega_{22} = -\omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2};$$


$$\omega_{33} = \omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}; \quad \omega_{44} = \omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2};$$


$$\text{If}[2 \omega_Q - \omega_{RF} \geq 0, \theta_1 = \frac{1}{2} \text{ArcSin}\left[\frac{-\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{13}}\right], \theta_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{ArcSin}\left[\frac{-\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{13}}\right]];$$


$$\text{If}[2 \omega_Q + \omega_{RF} \geq 0, \theta_2 = \frac{1}{2} \text{ArcSin}\left[\frac{\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{24}}\right], \theta_2 = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{ArcSin}\left[\frac{\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{24}}\right]];$$

}
```

Listing I- 3 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_1.nb » qui calcule numériquement l'intensité relative de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans un cristal statique. ($D_E = 2s$).

^(h) Dans ce manuscrit, la fonction « writeExcel » est présentée uniquement avec la feuille de calcul « cristal_stat_I_1 ». Mais elle est présente dans toutes les feuilles de calcul disponibles dans le CD fourni avec cette thèse.

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

```

(* Expressions de  $\theta_1$  et de  $\theta_2$  selon les valeurs de  $\omega_Q$  et  $\omega_{RF}$  *)
 $\theta_1 = \theta_1 + \theta_2;$        $\theta_2 = \theta_1 - \theta_2;$ 
 $A_{11} = \frac{1}{2} (1 - 2 \cos[2 \theta_1] + \cos[2 \theta_2] - 2 \sin[\theta_1] \sin[\theta_2]);$    $A_{22} = -\cos[2 \theta_1] - \cos[\theta_1] \cos[\theta_2] - \sin[\theta_1]^2;$ 
 $A_{44} = \frac{1}{2} (1 - 2 \cos[2 \theta_1] + \cos[2 \theta_2] + 2 \sin[\theta_1] \sin[\theta_2]);$    $A_{33} = \cos[2 \theta_1] - \cos[\theta_1] \cos[\theta_2] + \sin[\theta_1]^2;$ 

n = tf/tau; (* Nombre d'itérations *)
(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
h[0] = 0; (* Pas d'impulsion pas de signal *)
For[i = 1, i ≤ n, i++,
   $\Delta t = i * \tau * 0.001;$  (*  $\Delta t$ : durée de l'impulsion, changements d'unité:  $\mu s \rightarrow ms$  *)
   $\rho = \frac{1}{4} (A_{11} * \sin[\Delta t \omega_{11}] + A_{22} * \sin[\Delta t \omega_{22}] + A_{33} * \sin[\Delta t \omega_{33}] + A_{44} * \sin[\Delta t \omega_{44}]);$ 
  h[i] = 0.4 * N[ $\rho$ ]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
]; (* Fin de la boucle for i *)

(*-----Tableau de valeurs t=f(Intensité)-----*)
Print[*****];
For[t = 0, t ≤ n, t++, time[t] = t * tau];
cristalStatiqueANAL = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, n}]];
Print[TableForm[cristalStatiqueANAL, TableHeadings -> {None, {Rang, t( $\mu s$ ), intensité}}]];

(*-----GRAPHIQUE-----*)
Print[*****];
ListPlot[Table[{t * tau, h[t]}, {t, 0, n}],
  PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
  PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t( $\mu s$ ), Int.(U.A)}, TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}];
]; (* Fin de la fonction cristalStatique *)

cristalStatique[ 500 , 100 , 10 , 0.25]; (* Execution de la fonction *)
(* cristalStatique[ $\omega_{Qkhz}$ ,  $\omega_{RFkhz}$ , tf, tau] *)

(*-----*)
(*      Transfert du tableau cristalStatiqueANAL vers EXCEL de MS      *)
(*-----*)
Clear[writeExcel];
writeExcel[filename_String, data_List] :=
  Module[ { file1 = OpenWrite[filename] },
    Scan[ (
      WriteString[file1, First[#]];
      Scan[
        WriteString[file1, "\t", #] &,
        Rest[#]
      ]; (* end of Scan *)
      WriteString[file1, "\n"]
    ) &,
    data
  ]; (* end of Scan *)
  Close[file1]
]; (* end of Module *)
writeExcel["cristalStatiqueANAL.m", cristalStatiqueANAL];

Remove[cristalStatique,  $\omega_{Qkhz}$ ,  $\omega_{RFkhz}$ ,  $\omega_Q$ ,  $\omega_{RF}$ , tf, tau,  $\Delta t$ , n, i, h,  $\omega_{13}$ ,  $\omega_{24}$ ,
   $\omega_{11}$ ,  $\omega_{22}$ ,  $\omega_{33}$ ,  $\omega_{44}$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , A11, A22, A33, A44, a, cristalStatiqueANAL]

```

Listing I-3 (2/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_1.nb ».

I.4.2.b. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_2.nb »

Afin d'anticiper les prochaines étapes de cette thèse (étude des noyaux de spin $I > 3/2$, chapitre III), nous avons mis au point une nouvelle feuille de calcul, nommée « cristal_stat_I_2.nb » (Listing I- 4). Le but est cette fois-ci de déterminer numériquement les vecteurs propres T et les valeurs propres H_T de l'hamiltonien $H^{(a)}$. En effet, les opérations de rotation U_i du paragraphe (§-I.2) ne sont valables que pour un spin $I = 3/2$ et malgré plusieurs tentatives nous n'avons pas pu déterminer le nombre et l'expression des opérations de rotation pour les spins supérieurs.

Signalons que la matrice des vecteurs propres déterminée par le logiciel « MATHEMATICA » correspond à la matrice transposée de T (Tab.I- 1) car la représentation matricielle de $H^{(a)}$ est réelle.

```
(*-----*)
(* La fonction cristalStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans un cristal
soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_Q^{(1)}$  et excité par une impulsion +X. Cette intensité
dépend du couplage quadripolaire  $\omega_Q$ kHz (en kHz) et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz (en kHz) appliqué de
0 à  $t_f$  ( $\mu$ s) par pas de  $\tau$  ( $\mu$ s).
La particularité de cette fonction est de déterminer les valeurs propres  $H_T$  et la matrice des
vecteurs  $T$  de l'hamiltonien  $H^{(a)}$ . *)
(*-----*)
(* Début de la fonction cristalStatique *)

cristalStatique[ $\omega_Q$ kHz_,  $\omega_{RF}$ kHz_,  $t_f$ _,  $\tau$ _] :=


$$\omega_Q = \omega_Q \text{kHz} * 2 * \pi; \quad \omega_{RF} = \omega_{RF} \text{kHz} * 2 * \pi; \quad \Delta t = \tau * 0.001; \quad n = t_f / \tau;$$


$$\rho_0 = \text{DiagonalMatrix}\left[\left\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\}\right]; \quad (* \text{Etat initial de la matrice densité} *)$$


$$H_a = \begin{pmatrix} \omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q \end{pmatrix};$$

{ $H_T$ ,  $T_p$ } = Eigensystem[N[ $H_a$ ]];  $T = \text{Transpose}[T_p];$ 
(*  $H_T$  : Valeurs propres et  $T$  : matrice des vecteurs propres *)
```

Listing I- 4 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_2.nb » où les vecteurs propres (T) et les valeurs propres (H_T) de l'hamiltonien $H^{(a)}$ sont déterminés numériquement. ($D_E = 2$ s).

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

```

(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
h[0] = 0; (* Pas d'impulsion pas de signal *)
For[i = 1, i ≤ n, i++,

  Δt = i*tau*0.001; (* Δt: durée de l'impulsion, changements d'unité: μs → ms *)
  m1 = DiagonalMatrix[Exp[-i*Δt*HT]]; (* exp(-i*Δt*HT) *)
  ρ1 = T.m1.Tp; (* ρ1 = T.exp[-i*Δt*HT].T' *)
  ρ2 = T.Conjugate[m1].Tp; (* ρ2 = T.exp[i*Δt*HT].T' *)
  ρt = ρ1.ρ0.ρ2; (* ρt = T.exp[-i*Δt*HT].T'.ρ0.T.exp[i*Δt*HT].T' *)
  h[i] = 0.4*Im[ρt[[3, 2]]]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
]; (* Fin de la boucle for i *)

(*-----Tableau de valeurs t=f(Intensité)-----*)
Print[*****];
For[a = 0, a ≤ n, a++, time[a] = a*tau];
cristalStatiqueNUM1 = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, n}]];
Print[TableForm[cristalStatiqueNUM1,
  TableHeadings -> {None, {Rang, t(μs), intensité}}]];

(*-----GRAPHIQUE-----*)
Print[*****];
ListPlot[Table[{t*tau, h[t]}, {t, 0, n}],
  PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
  PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t(μs), Int.(U.A)},
  TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}];

); (* Fin de la fonction cristalStatique *)

cristalStatique[ 500 , 100 , 10 , 0.25 ]; (* Execution de la fonction *)
(* cristalStatique[ωQkhz_, ωRFkhz_, tf_, tau_] *)

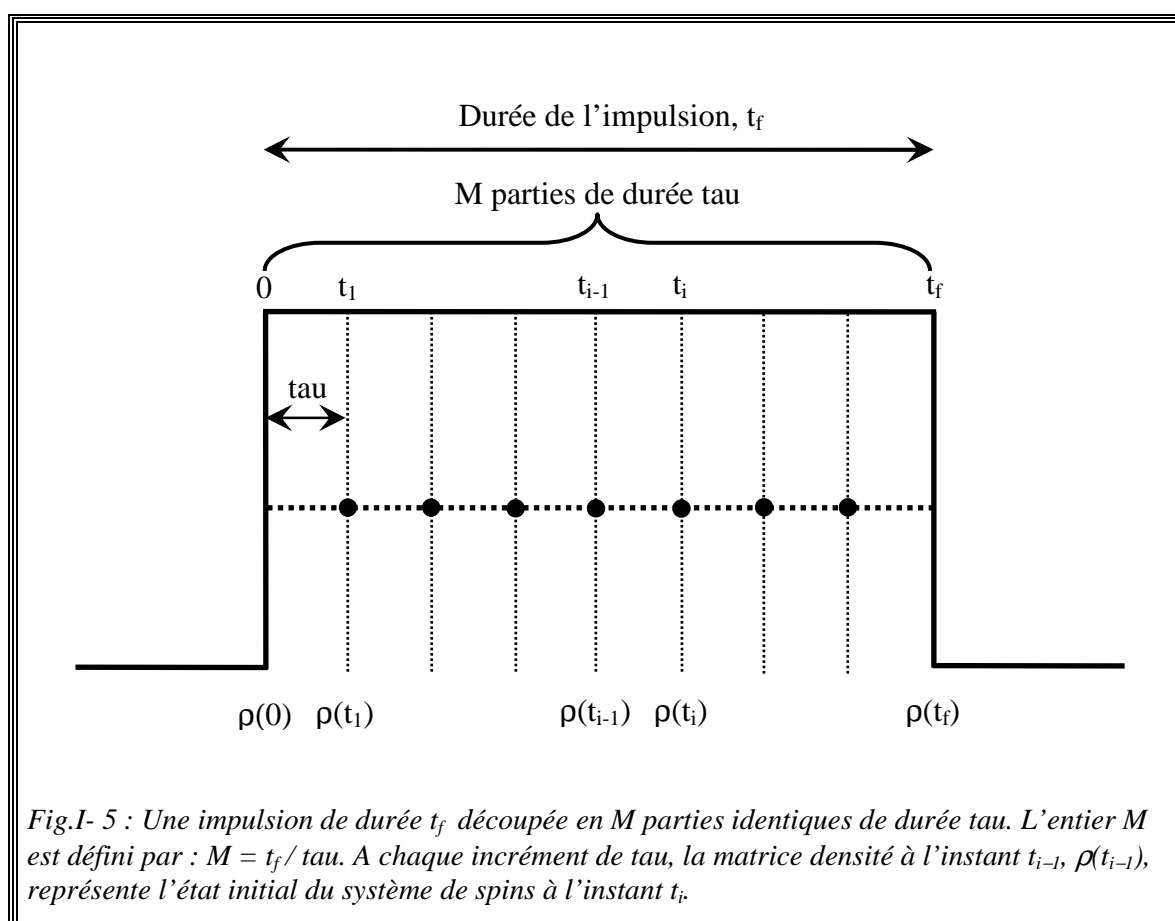
Remove[cristalStatique, ωQkhz, ωRFkhz, ωQ, ωRF, tf, tau, Δt, n, i, h, HT, T, Tp, m1, a, cristalStatiqueNUM1]

```

Listing I-4 (2/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_I_2.nb ».

I.4.2.c. Feuille de calcul : « cristal_stat_I_3.nb »

Dans un souci d'anticiper les prochaines étapes de cette thèse (rotation MAS de l'échantillon, chapitre II), nous avons modifié la fonction « *cristalStatique* » de la feuille « cristal_stat_I_2.nb » (Listing I- 4). La durée de l'impulsion soit découpée en plusieurs parties égales de durée tau. L'état du spin $\rho_f(t_{i-1})$ à l'instant t_{i-1} soit son état initial $\rho_i(t_i)$ à l'instant t_i (§-P.5). La nouvelle feuille est appelée « cristal_stat_I_3.nb » (Listing I- 5).



I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

```

(*-----*)
(* La fonction cristalStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans un cristal
soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_0^{(1)}$  et excité par une impulsion +X. Cette intensité
dépend du couplage quadripolaire  $\omega Q$ kHz (en kHz) et du champ radiofréquence  $\omega RF$ kHz (en kHz) appliqué de
0 à  $t_f$  ( $\mu s$ ) par pas de  $\tau$  ( $\mu s$ ).
La particularité de cette fonction est que l'état final du spin à la durée  $t_{i-1}$  représente son état
initial à la durée  $t_i$ . *)
(*-----*)
(* Début de la fonction cristalStatique *)

cristalStatique[ $\omega Q$ kHz_,  $\omega RF$ kHz_,  $t_f$ _,  $\tau$ _] :=


$$\begin{aligned}
& \omega Q = \omega Q \text{kHz} * 2 * \pi; \quad \omega RF = \omega RF \text{kHz} * 2 * \pi; \quad \Delta t = \tau * 0.001; \quad n = t_f / \tau; \\
& \rho_0 = \text{DiagonalMatrix}\left[\left\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\}\right]; \quad (* \text{Etat initial de la matrice densité} *) \\
& Ha = \begin{pmatrix} \omega Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega RF & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega RF & -\omega Q & -\omega RF & 0 \\ 0 & -\omega RF & -\omega Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega RF \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega RF & \omega Q \end{pmatrix}; \\
& \{HT, Tp\} = \text{Eigensystem}[N[Ha]]; \quad T = \text{Transpose}[Tp]; \\
& (* HT : Valeurs propres et \quad T : matrice des vecteurs propres *) \\
& m1 = \text{DiagonalMatrix}[\text{Exp}[-i * \Delta t * HT]]; \\
& \rho_1 = T.m1.Tp; \quad \rho_2 = T.\text{Conjugate}[m1].Tp; \\
& h[0] = 0; \\
& \text{For}[i = 1, i \leq n, i++, \\
& \quad \rho_0 = N[\rho_1.\rho_0.\rho_2]; \quad (* L'état final du spin à  $t_{i-1}$  représente son état initial à  $t_i$  *) \\
& \quad h[i] = 0.4 * \text{Im}[\rho_0[[3, 2]]]; \\
& \quad ]; \quad (* Fin de la boucle for i *) \\
& (*-----Tableau de valeurs t=f (Intensité)-----*) \\
& \text{Print}[*****]; \\
& \text{For}[a = 0, a \leq n, a++, \text{time}[a] = a * \tau]; \\
& \text{cristalStatiqueNUM2} = \text{Chop}[\text{Table}[\{t, \text{time}[t], \text{NumberForm}[h[t], 10]\}, \{t, 0, n\}]]; \\
& \text{Print}[\text{TableForm}[\text{cristalStatiqueNUM2}, \\
& \quad \text{TableHeadings} \rightarrow \{\text{None}, \{\text{Rang}, t(\mu s), \text{intensité}\}\}]]; \\
& (*-----GRAPHIQUE-----*) \\
& \text{Print}[*****]; \\
& \text{ListPlot}[\text{Table}[\{t * \tau, h[t]\}, \{t, 0, n\}], \\
& \quad \text{PlotStyle} \rightarrow \{\text{PointSize}[0.009], \text{Thickness}[.006], \text{Hue}[.9]\}, \text{PlotJoined} \rightarrow \text{True}, \\
& \quad \text{PlotLabel} \rightarrow \text{Int}=f(t), \text{AxesLabel} \rightarrow \{t(\mu s), \text{Int. (U.A)}\}, \\
& \quad \text{TextStyle} \rightarrow \{\text{FontFamily} \rightarrow \text{Times}, \text{FontSize} \rightarrow 12\}]; \\
& (* Fin de la fonction cristalStatique *)$$


cristalStatique[ 200 , 100 , 10 , 0.25]; (* Execution de la fonction *)
(* cristalStatique[ $\omega Q$ kHz_,  $\omega RF$ kHz_,  $t_f$ _,  $\tau$ _] *)

Remove[cristalStatique,  $\omega Q$ kHz,  $\omega RF$ kHz,  $\omega Q$ ,  $\omega RF$ ,  $t_f$ ,  $\tau$ ,  $\Delta t$ , n, i, h, HT, T, Tp, m1, a, cristalStatiqueNUM2]

```

Listing I- 5: Feuille de calcul « cristal_stat_I_3.nb » avec la fonction « cristalStatique » modifiée : l'état final du spin à la durée t_{i-1} représente son état initial à la durée t_i . ($D_E = 2s$).

I.4.2.d. Comparaison des trois feuilles de calcul « cristal_stat_I_x », x = 1, 2 et 3

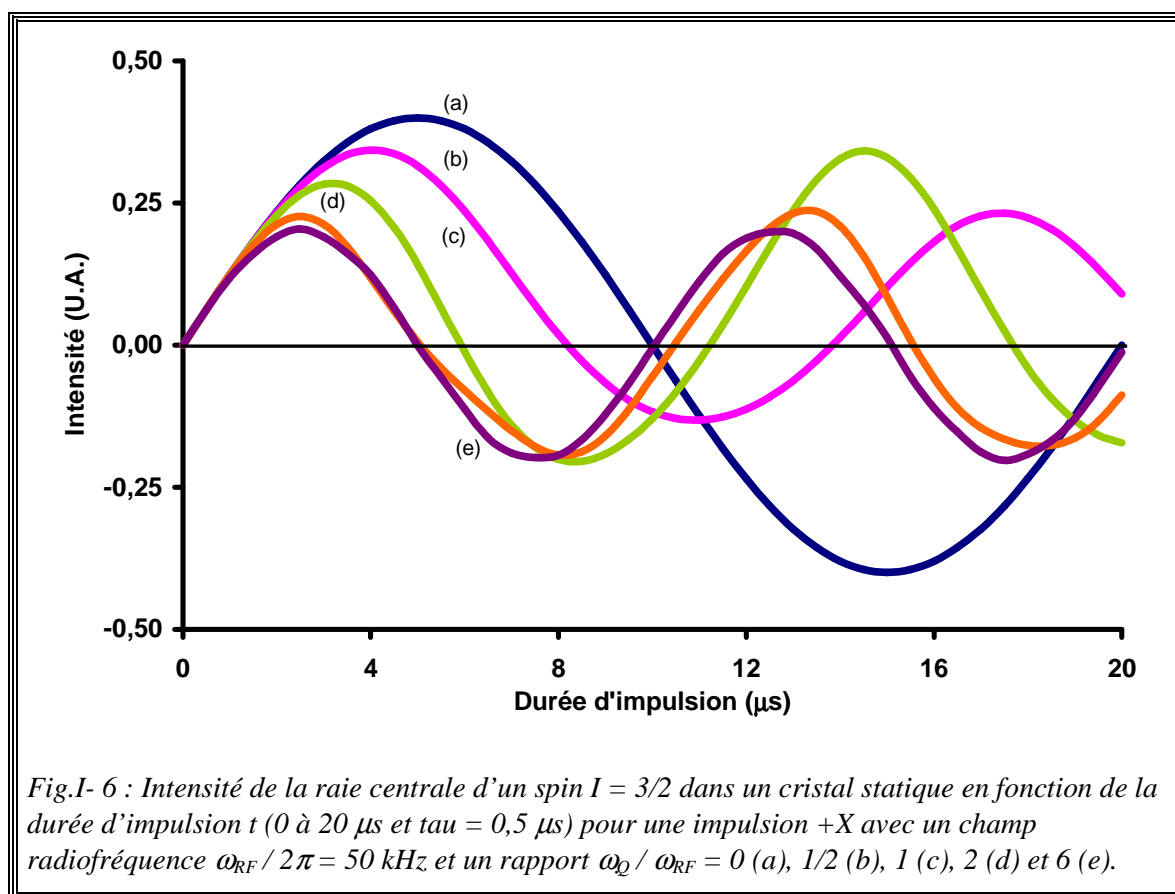
Pour s'assurer de la validité des modifications apportées aux feuilles de calcul « cristal_stat_I_2 » et « cristal_stat_I_3 », nous comparerons les simulations issues des trois feuilles de calcul « cristal_stat_I_x » (x = 1, 2 et 3). Nous avons réalisé plusieurs simulations, en variant la valeur du couplage quadripolaire ω_Q et celle du champ radiofréquence appliqué ω_{RF} et ceci pour différentes durées d'impulsion (t). **Les valeurs numériques des simulations de ces trois feuilles sont identiques.** Nous avons aussi vérifié que **le signe de l'intensité de la raie centrale reste inchangé avec le changement de signe de ω_Q et qu'il change avec le changement de signe du champ radiofréquence appliqué ω_{RF} .** Nous présentons qu'un seul exemple de comparaison où le couplage quadripolaire est de $\omega_Q / 2\pi = 500$ kHz et $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz (Tab.I- 3).

Tab.I- 3 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues des trois feuilles de calcul « cristal_stat_I_x » : x = 1, 2 et 3. $\omega_Q / 2\pi = 500$ kHz, $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz et la durée d'impulsion est de 5 μ s (tau = 0,25 μ s).

Intensité relative de la raie centrale (U.A.)			
t(μ s)	cristal_stat_I_1	cristal_stat_I_2	cristal_stat_I_3
0,00	0,000000000	0,000000000	0,000000000
0,25	0,062399865	0,062399865	0,062399865
0,50	0,119412379	0,119412379	0,119412379
0,75	0,161430698	0,161430698	0,161430698
1,00	0,187635728	0,187635728	0,187635728
1,25	0,202334541	0,202334541	0,202334541
1,50	0,197069492	0,197069492	0,197069492
1,75	0,163799754	0,163799754	0,163799754
2,00	0,116070899	0,116070899	0,116070899
2,25	0,067628014	0,067628014	0,067628014
2,50	0,010447895	0,010447895	0,010447895
2,75	-0,058589828	-0,058589828	-0,058589828
3,00	-0,119028846	-0,119028846	-0,119028846
3,25	-0,157834502	-0,157834502	-0,157834502
3,50	-0,184705434	-0,184705434	-0,184705434
3,75	-0,202164232	-0,202164232	-0,202164232
4,00	-0,196917791	-0,196917791	-0,196917791
4,25	-0,166762623	-0,166762623	-0,166762623
4,50	-0,123045078	-0,123045078	-0,123045078
4,75	-0,070319167	-0,070319167	-0,070319167
5,00	-0,009428528	-0,009428528	-0,009428528

I.4.2.e. Simulation

Nous avons représenté l'évolution de l'intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « cristal_stat_I_2.nb » (Listing I- 4) pour une impulsion +X en fonction de la durée d'impulsion t dans le cas d'un spin $I = 3/2$ et pour plusieurs rapports ω_Q / ω_{RF} .



La Fig.I- 6 montre que l'intensité du signal est proportionnelle à t et indépendante de ω_Q pour les faibles valeurs de t ($\leq 2 \mu s$), puisque les cinq courbes sont confondues. Quand $\omega_Q / 2\pi = 0$, l'intensité du signal est maximale pour une durée d'impulsion $t_{max} = 5 \mu s$ (courbe a) alors que pour $\omega_Q / 2\pi = 300$ kHz le signal est maximal pour une durée d'impulsion $t_{max} = 2,5 \mu s$ (courbe e). Nous obtenons les mêmes variations que celles obtenues par Charpentier ^[8] ⁽ⁱ⁾.

⁽ⁱ⁾ La thèse est téléchargeable à l'adresse suivante : <http://www.pascal-man.com/book/nmr-thesis.shtml>

I.4.3. Poudre

Dans le cas d'un échantillon sous forme de 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 . Ainsi le signal détecté doit être moyenné sur une distribution d'angles d'Euler α_1 et β_1 du champ magnétique B_0 par rapport au référentiel Σ^{PAS} . L'intensité normalisée de la raie centrale d'une poudre est donnée par :

$$S^{2,3}(t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha_1 \int_0^{\pi} S_c^{2,3}(t, (\alpha_1, \beta_1)) \sin \beta_1 d\beta_1 \quad , \quad (I. 59)$$

où $S_c^{2,3}(t, (\alpha_1, \beta_1))$ est le signal d'un petit cristal ayant une orientation donnée (α_1, β_1) . Il n'existe pas de solution analytique de la double intégrale (I. 59) cependant, en simulation numérique [9], elle est conventionnellement transformée en une somme :

$$S^{2,3}(t) = \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^N S_c^{2,3}(t, (\alpha_{1,j}, \beta_{1,k})) \sin \beta_{1,k} \quad , \quad (I. 60)$$

où M et N sont respectivement le nombre de valeurs des angles α_1 et β_1 .

I.4.3.a. Feuille de calcul : « poudre_stat_I_1.nb »

Nous avons mis au point une feuille de calcul nommée « poudre_stat_I_1.nb » (Listing I- 6) qui permet de déterminer l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans une poudre, soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ et excité par une impulsion +X. Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCC, du paramètre d'asymétrie η et du champ radiofréquence ω_{RF} appliqué.

La fonction principale, appelée « poudreStatique », de cette feuille évalue l'équation (I. 60) en déterminant la valeur numérique de ω_Q pour différentes orientations spatiales :

I.4. Intensité de la raie centrale après une impulsion +X

$$\alpha_1 = \frac{2 \times j \times \pi}{\max \alpha_1}, \quad j = 0, \dots, \max \alpha_1 - 1 \quad . \quad \beta_1 = \frac{k \times \pi}{\max \beta_1}, \quad k = 0, \dots, \max \beta_1 \quad .$$

Les coefficients $\max \alpha_1$ et $\max \beta_1$ sont respectivement les nombres de valeurs des angles α_1 et β_1 . La fonction auxiliaire « f » calcule l'intensité du signal pour chaque valeur de ω_Q et ceci en évaluant l'équation (I. 57). Puis elle renvoie le résultat « s[r] » à la fonction principale.

```
(*-----*)
(* La fonction poudreStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans
une poudre, soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_Q^{(1)}$  et excité par une impulsion
+X. Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCKhz (en kHz), du
paramètre d'asymétrie  $\eta$  et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ khz (en kHz) appliqué de 0 à tf ( $\mu$ s)
par pas de tau ( $\mu$ s). Le rapport tf/tau doit être un entier.
L'entier maxa1 est le nombre de pas d'integration.

Cette fonction prépare la valeur numérique de  $\omega_Q$  pour différentes orientations spatiales.

La fonction auxiliaire f donne l'intensité du signal pour chaque valeur de  $\omega_Q$  et renvoie
le résultat s[r] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)
f[ $\omega_Q$ _,  $\omega_{RF}$ _, tau_, n_] := {
 $\omega_{13} = \sqrt{(2 \omega_Q - \omega_{RF})^2 + 3 \omega_{RF}^2}$ ;  $\omega_{24} = -\sqrt{3 \omega_{RF}^2 + (2 \omega_Q + \omega_{RF})^2}$ ;
 $\omega_{11} = \omega_{RF} - \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ ;  $\omega_{22} = -\omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ ;  $\omega_{33} = \omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} + \frac{\omega_{24}}{2}$ ;  $\omega_{44} = \omega_{RF} + \frac{\omega_{13}}{2} - \frac{\omega_{24}}{2}$ ;
(* Expressions de  $\theta_1$  et de  $\theta_2$  selon les valeurs de  $\omega_Q$  et  $\omega_{RF}$  *)
If[ $2 \omega_Q - \omega_{RF} \geq 0$ ,  $\theta_1 = \frac{1}{2} \text{ArcSin}[\frac{-\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{13}}]$ ,  $\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{ArcSin}[\frac{-\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{13}}]$ ];
If[ $2 \omega_Q + \omega_{RF} \geq 0$ ,  $\theta_2 = \frac{1}{2} \text{ArcSin}[\frac{\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{24}}]$ ,  $\theta_2 = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \text{ArcSin}[\frac{\sqrt{3} \omega_{RF}}{\omega_{24}}]$ ];
 $\theta_+ = \theta_1 + \theta_2$ ;  $\theta_- = \theta_1 - \theta_2$ ;
 $A_{11} = \frac{1}{2} (1 - 2 \text{Cos}[2 \theta_-] + \text{Cos}[2 \theta_+] - 2 \text{Sin}[\theta_-] \text{Sin}[\theta_+])$ ;  $A_{22} = -\text{Cos}[2 \theta_-] - \text{Cos}[\theta_-] \text{Cos}[\theta_+] - \text{Sin}[\theta_-]^2$ ;
 $A_{44} = \frac{1}{2} (1 - 2 \text{Cos}[2 \theta_-] + \text{Cos}[2 \theta_+] + 2 \text{Sin}[\theta_-] \text{Sin}[\theta_+])$ ;  $A_{33} = \text{Cos}[2 \theta_-] - \text{Cos}[\theta_-] \text{Cos}[\theta_+] + \text{Sin}[\theta_-]^2$ ;
For [r = 1, r ≤ n, r++,
 $\Delta t = r * \text{tau} * 0.001$ ; (*  $\Delta t$ :durée de l'impulsion, changements d'unité:  $\mu$ s → ms *)
 $\rho = \frac{1}{4} (A_{11} * \text{Sin}[\Delta t \omega_{11}] + A_{22} * \text{Sin}[\Delta t \omega_{22}] + A_{33} * \text{Sin}[\Delta t \omega_{33}] + A_{44} * \text{Sin}[\Delta t \omega_{44}])$ ;
s[r] = N[0.4 * N[ $\rho$ ]]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
]; (* Fin de la boucle for r *)
}; (* Fin de la fonction auxiliaire f *)
```

Listing I- 6 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_1.nb » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans une poudre statique. ($D_E = 6$ s).

```

(* Début de la fonction principale poudreStatique *)
poudreStatique[QCCKhz_, ωRFkHz_, tf_, tau_, η_, maxα1_, maxβ1_] := (
  ωRF = ωRFkHz * 2 * π;   QCC = QCCKhz * 2 * π;   np = tf / tau;
  (* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = 0; ]; (* Initialisation du tableau h *)

  For[j = 0, j < maxα1, j++, Print[j];
    c2α1 = Cos[ $\frac{4 * \pi * j}{max\alpha 1}$ ];      (* α1 ∈ [0, 2π] *)

    For[k = 0, k ≤ maxβ1, k++, {
      (*-----*)
      sβ1 = Sin[ $\frac{\pi * k}{max\beta 1}$ ];      (* β1 ∈ [0, π] *)

      (* ωQ =  $\frac{1}{2} \sqrt{6} \frac{QCC}{2I(2I-1)} V_{20}'$  avec  $V_{20}' = \frac{1}{2} \sqrt{3/2} (3 \cos\beta_1^2 - 1 + \eta \cos 2\alpha_1 \sin\beta_1^2)$  *)
      ωQ =  $\frac{QCC}{8} (2 - s_{\beta_1}^2 (3 - \eta c_{2\alpha_1}))$ ;

      f[ωQ, ωRF, tau, np]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)

      For[i = 1, i ≤ np, i++, h[i] = h[i] + sβ1 * s[i];
        ]; (* Fin de la boucle for k *)
      ]; (* Fin de la boucle for j *)

      (*-----Tableau de valeurs t=f(Intensité)-----*)
      Print[*****];
      For[a = 0, a ≤ np, a++, time[a] = a * tau;];
      PoudreStatiqueAna = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, np}]];
      Print[TableForm[PoudreStatiqueAna, TableHeadings -> {None, {Rang, t(μs), intensité}}]];

      (*-----GRAPHIQUE-----*)
      Print[*****];
      ListPlot[Table[{t * tau, h[t]}, {t, 0, np}],
        PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
        PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t(μs), Int.(U.A)},
        TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}}
      ]; (* Fin de la fonction principale poudreStatique *)

  poudreStatique[ 2500 , 120 , 10 , 0.25 , 1 , 12 , 12 ];
  (* poudreStatique[QCCKhz_, ωRFkHz_, tf_, tau_, η_, maxα1_, maxβ1_] *)
  (* Execution de la fonction *)

  Remove[poudreStatique, QCCKhz, ωRFkHz, tf, tau, η, maxα1, maxβ1, ωRF, QCC, np, Δt, i,
    j, k, a, n, r, s, ω11, ω22, ω33, ω44, θ1, θ2, A11, A22, A33, A44, PoudreStatiqueAna]

```

Listing I- 6 (2/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_1.nb ».

I.4.3.b. Feuille de calcul : « poudre_stat_I_2.nb »

Pour préparer les prochaines étapes de cette thèse (étude des noyaux de spin $I > 3/2$, chapitre III), nous avons mis au point une nouvelle feuille de calcul, nommée « poudre_stat_I_2.nb » (Listing I- 7), en modifiant la feuille « poudre_stat_I_1 » (Listing I- 6). L'objectif est de déterminer numériquement la matrice des valeurs propres T (Tab.I- 1) et celle des vecteurs propres H_T (I. 53) de l'hamiltonien $H^{(a)}$ du système de spins étudiés. Rappelons que le logiciel « MATHEMATICA » fournit la matrice transposée de T .

```
(*-----*)
(* La fonction poudreStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans
une poudre, soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_0^{(1)}$  et excité par une impulsion
+X. Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCKhz (en kHz), du
paramètre d'asymétrie  $\eta$  et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ khz (en kHz) appliqué de 0 à tf ( $\mu$ s)
par pas de tau ( $\mu$ s). Le rapport tf/tau doit être un entier.
L'entier maxal est le nombre de pas d'integration.
Cette fonction prépare la valeur numérique de  $\omega_Q$  pour différentes orientations spatiales.

La fonction auxiliaire f donne l'intensité du signal pour chaque valeur de  $\omega_Q$  et renvoie
le résultat s[r] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ $\omega_Q$ _,  $\omega_{RF}$ _,  $\Delta t$ _, n_] := (

Ha = (

$$\begin{pmatrix} \omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q \end{pmatrix};$$

{HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]]; T = Transpose[Tp];
(* HT : Valeurs propres et T : matrice des vecteurs propres *)
m1 = DiagonalMatrix[Exp[-i* $\Delta t$ *HT]];  $\rho_1$  = T.m1.Tp;  $\rho_2$  = T.Conjugate[m1].Tp;

For[r = 1, r ≤ n, r++, {
 $\rho_0$  = Chop[N[ $\rho_1$ . $\rho_0$ . $\rho_2$ ]];
s[r] = 0.4 * N[Im[ $\rho_0$ [[3, 2]]]]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
}]; (* Fin de la boucle for r *)

); (* Fin de la fonction auxiliaire f *)
```

Listing I- 7 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_2.nb » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans une poudre statique. ($D_E = 3$ s).

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

```
(* Début de la fonction principale poudreStatique *)
poudreStatique[QCCkhz_, ωRFkhz_, tf_, tau_, η_, maxα1_, maxβ1_] := (
  QCC = QCCkhz * 2 * π; ωRF = ωRFkhz * 2 * π; Δt = tau * 0.001; np = tf / tau;
  (* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = 0; ]; (* Initialisation du tableau h *)

  For[j = 0, j < maxα1, j++, Print[j];
    c2α1 = Cos[ $\frac{4 * \pi * j}{\text{max}\alpha 1}$ ]; (* α1 ∈ [0, 2π[ *)

    For[k = 0, k ≤ maxβ1, k++, {
      ρ0 = DiagonalMatrix[{ $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{3}{2}$ )]; (* Etat initial de la matrice densité *)
      (*-----*)
      sβ1 = Sin[ $\frac{\pi * k}{\text{max}\beta 1}$ ]; (* β1 ∈ [0, π[ *)

      (* ωQ =  $\frac{1}{2} \sqrt{6} \frac{QCC}{2I(2I-1)} V_{20}$  avec  $V_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{3/2} (3 \text{Cos}\beta_1^2 - 1 + \eta \text{Cos}2\alpha_1 \text{Sin}\beta_1^2)$  *)
      ωQ =  $\frac{QCC}{8} (2 - s_{\beta 1}^2 (3 - \eta c_{2\alpha 1}))$ ;

      f[ωQ, ωRF, Δt, np]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)

      For[i = 1, i ≤ np, i++, h[i] = h[i] + sβ1 * s[i];
        ]; (* Fin de la boucle for k *)
      ]; (* Fin de la boucle for j *)

      (*-----Tableau de valeurs t=f (Intensité)-----*)
      Print[*****];
      For[a = 0, a ≤ np, a++, time[a] = a * tau;];
      PoudreStatiqueNum = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, np}]];
      Print[TableForm[PoudreStatiqueNum, TableHeadings -> {None, {Rang, t(μs), intensité}}]];

      (*-----GRAPHIQUE-----*)
      Print[*****];
      ListPlot[Table[{t * tau, h[t]}, {t, 0, np}],
        PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
        PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t(μs), Int.(U.A)},
        TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}]
    ]; (* Fin de la fonction principale poudreStatique *)

    poudreStatique[ 2500 , 120 , 10 , 0.25 , 1 , 12 , 12 ]; (* Execution de la fonction *)
  (* poudreStatique[QCCkhz_, ωRFkhz_, tf_, tau_, η_, maxα1_, maxβ1_] *)

  Remove[ωQ, ωRF, Δt, n, r, s, T, Tp, HT, m1, ρ0, poudreStatique, QCCkhz, ωRFkhz,
    tf, tau, η, maxα1, maxβ1, np, i, j, k, a, QCC, PoudreStatiqueNum]

```

Listing I-7 (2/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_I_2.nb ».

I.4.3.c. Comparaison entre « poudre_stat_I_1 » et « poudre_stat_I_2 »

Pour s'assurer de la validité des modifications apportées à la feuille de calcul « poudre_stat_I_1.nb » (Listing I- 6), nous comparerons les simulations issues de cette feuille avec celles de la feuille « poudre_stat_I_2.nb » (Listing I- 7), où les matrices T et H_T sont déterminées numériquement. Nous avons réalisé plusieurs simulations en variant les valeurs de la constante de couplage quadripolaire QCC, du paramètre d'asymétrie η , du champ radiofréquence appliqué ω_{RF} et ceci pour différentes durées d'impulsion (t).

Les valeurs numériques de ces simulations sont identiques. Par contre, la durée d'exécution de la première feuille de calcul est plus grande que celle de la deuxième feuille. En effet, pour chaque couple de valeurs (α_1, β_1) , une série de tests « If » est réalisée pour déterminer les valeurs des angles θ_1 et θ_2 , ce qui ralentit l'exécution de la première feuille.

Nous ne présentons qu'un seul exemple de comparaison où $QCC / 2\pi = 2,5$ MHz, $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz, $\eta = 1$, $t = 10 \mu s$ avec un pas (τ) de $0,25 \mu s$ et $\max\alpha_1 = \max\beta_1 = 12$ (Tab.I- 4).

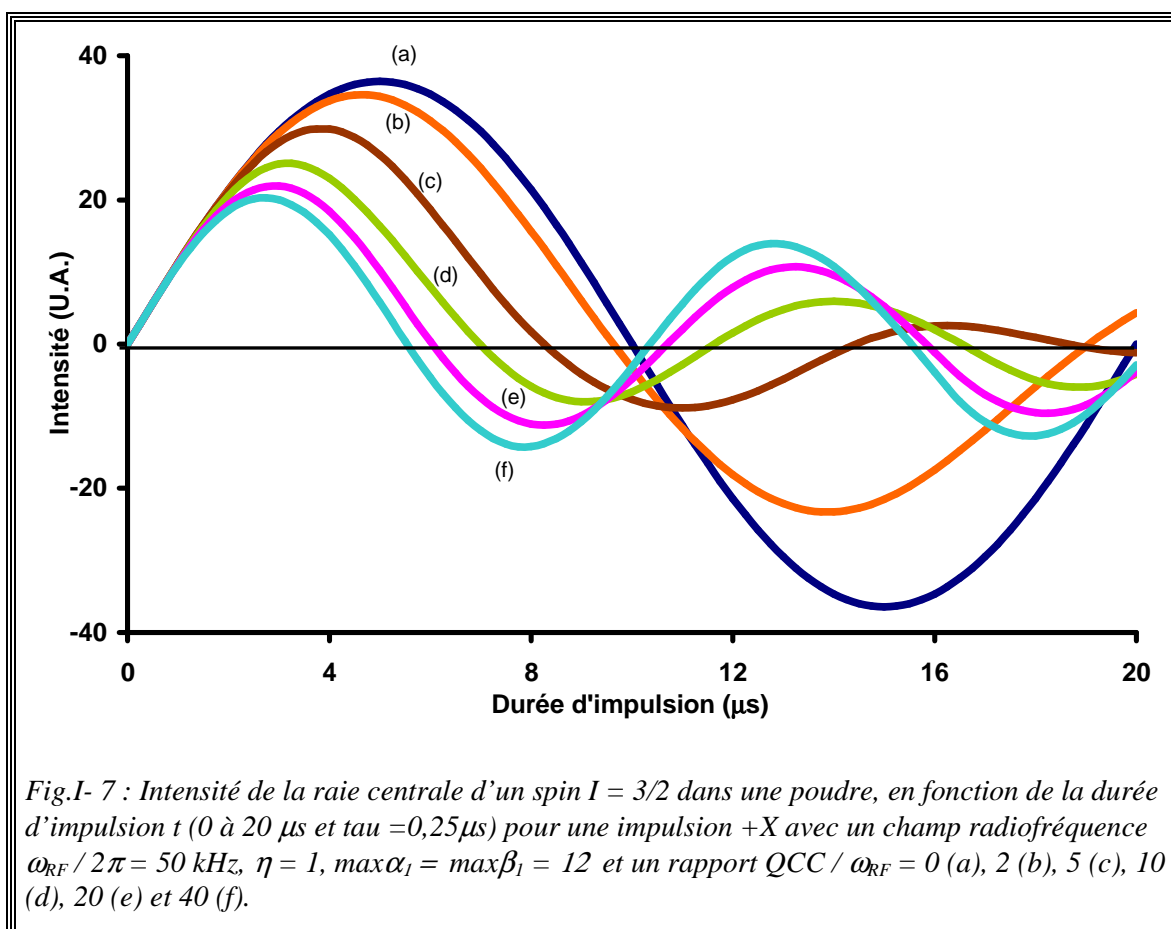
Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

Tab.I- 4 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues des feuilles de calcul « poudre_stat_I_1 » et « poudre_stat_I_2 ». La constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi$ est de 2,5 MHz, le champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi$ appliqué est de 120 kHz, le paramètre d'asymétrie $\eta = 1$ et la durée d'impulsion = 10 μ s ($\tau = 0,25 \mu$ s). $\max\alpha_i = \max\beta_i = 12$.

Intensité relative de la raie centrale (U.A.)		
t(μ s)	poudre_stat_I_1	poudre_stat_I_2
0,00	0,000000000	0,000000000
0,25	6,820528736	6,820528736
0,50	13,139500430	13,139500430
0,75	18,070246350	18,070246350
1,00	21,013802770	21,013802770
1,25	21,806381320	21,806381320
1,50	20,346393230	20,346393230
1,75	16,826197780	16,826197780
2,00	11,796433200	11,796433200
2,25	5,905323758	5,905323758
2,50	-0,011101288	-0,011101288
2,75	-5,084937796	-5,084937796
3,00	-8,824734720	-8,824734720
3,25	-10,984350150	-10,984350150
3,50	-11,361993660	-11,361993660
3,75	-9,991869490	-9,991869490
4,00	-7,185532882	-7,185532882
4,25	-3,374705195	-3,374705195
4,50	0,868910972	0,868910972
4,75	4,871601868	4,871601868
5,00	8,110628864	8,110628864
5,25	10,244580970	10,244580970
5,50	10,999535790	10,999535790
5,75	10,334425810	10,334425810
6,00	8,398010585	8,398010585
6,25	5,237777978	5,237777978
6,50	1,174243114	1,174243114
6,75	-2,868106314	-2,868106314
7,00	-6,119077075	-6,119077075
7,25	-8,425027330	-8,425027330
7,50	-9,656229695	-9,656229695
7,75	-9,501452324	-9,501452324
8,00	-7,875356630	-7,875356630
8,25	-5,001568072	-5,001568072
8,50	-1,276734062	-1,276734062
8,75	2,758603489	2,758603489
9,00	6,497322240	6,497322240
9,25	9,446737024	9,446737024
9,50	11,310218830	11,310218830
9,75	11,851418480	11,851418480
10,00	10,908337560	10,908337560

I.4.3.d. Simulation

Nous avons représenté l'évolution de l'intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « poudre_stat_I_2.nb » (Listing I- 7) pour une impulsion +X en fonction de la durée d'impulsion t dans le cas d'un spin $I = 3/2$ dans une poudre avec un paramètre d'asymétrie de 1 et pour plusieurs rapports QCC / ω_{rf} .



La Fig.I- 7 montre que l'intensité du signal est proportionnelle à t et indépendante du QCC pour les faibles valeurs de t ($\leq 2 \mu\text{s}$), puisque les six courbes sont confondues. Quand $QCC / 2\pi = 0$, l'intensité du signal est maximale pour une durée d'impulsion $t_{\max} = 5 \mu\text{s}$ (courbe a) alors que pour $QCC / 2\pi = 2000 \text{ kHz}$ le signal est maximal pour une durée d'impulsion $t_{\max} = 2,75 \mu\text{s}$ (courbe f). Signalons aussi que pour des valeurs de QCC élevées (courbes d, e et f), les courbes de nutation oscillent deux fois plus vite que celle pour une valeur de QCC nulle (courbe a). Dans la

Chapitre I : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre...

littérature, différents auteurs ^[3,12-17] ont présenté des courbes de nutation similaires à celles de la Fig.I- 7.

De façon générale, pour un spin I et lorsque la condition $QCC \gg \omega_{RF}$ est satisfaite :

- La courbe de nutation de ce spin va osciller $(I + 1/2)$ fois plus vite que la courbe de nutation d'une solution aqueuse (c'est à dire dépourvue de couplage quadripolaire) ^[10,11].
- La durée (t_{max}) qui correspond au maximum de l'intensité de la raie centrale est $(I + 1/2)$ plus petite que celle d'une solution aqueuse (t_{max}^{liq}) :

$$t_{max} = \frac{t_{max}^{liq}}{I + 1/2} .$$

Qu'il s'agit d'un cristal ou d'une poudre statiques, il est important de bien choisir la durée d'impulsion t_{max} lorsque l'on change d'échantillon, par exemple d'un système sans interaction quadripolaire telle qu'une solution aqueuse à un échantillon solide où l'interaction quadripolaire est forte. L'un des signaux sera maximal et l'autre nul. Si on souhaite obtenir un spectre quantitatif d'un échantillon possédant des sites avec différentes valeurs du QCC, il faut se placer dans les conditions telles que l'intensité de la raie centrale soit indépendante du QCC. Ceci est obtenu pour des durées d'impulsion qui remplissent la condition suivante ^[18-20] :

$$t < \frac{t_{max}^{liq}}{I + 1/2} .$$

I.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté le formalisme du spin fictif 1/2 puis nous l'avons utilisé pour déterminer l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$. Ce dernier décrit un système de spins **$I = 3/2$ excités par une impulsion +X et soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre**. Nous avons présenté deux méthodes pour diagonaliser cet hamiltonien : d'une part en utilisant des propriétés des opérateurs de spin fictif 1/2 et d'autre part en utilisant la forme matricielle. **Ceci nous a permis d'étudier l'évolution de la raie centrale de ce système de spins dans un cristal et une poudre statiques.**

Par la suite (chapitres II et III), nous allons introduire l'interaction quadripolaire au second ordre, la rotation MAS de l'échantillon et l'étude de l'ensemble des transitions d'un spin quadripolaire demi-entier $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$ excité par une ou plusieurs impulsions. Pour faciliter ces évolutions, nous avons donc apporté des modifications aux premières feuilles de calcul. Ces modifications concernent la détermination numérique des matrices de vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien $H^{(a)}$ et le découpage de la durée de l'impulsion en M parties égales.

Références du chapitre I

- (1) VEGA S., "*Fictitious spin 1/2 operator formalism for multiple quantum NMR*", J. Chem. Phys. **68** 5518-27 (1978).
- (2) WOKAUN A., ERNST R. R., "*Selective detection of multiple Quantum transitions in NMR by two-dimensional spectroscopy*", Chem. Phys. Lett. **52** 407-12 (1977).
- (3) MAN P. P., "*Investigation of the central line of manganese-55 in potassium permanganate by a two-dimensional NMR method*", J. Magn. Reson. **67** 78-90 (1986).
- (4) VEGA S., NAOR Y., "*Triple quantum NMR on spin systems with $I = 3/2$ in solids*", J. Chem. Phys. **75** 75-86 (1981).
- (5) LEVITT M. H., "*Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*", Wiley, Chichester, 2001.
- (6) EDEN M., "*Computer simulations in solid-state NMR. I. Spin dynamics theory*", Concepts Magn. Reson. A **17** 117-54 (2003).
- (7) JANSSEN R., TIJINK G. A. H., VEEMAN W. S., "*Rotary echo nutation NMR*", J. Chem. Phys. **88** 518-23 (1988).
- (8) CHARPENTIER T., "*Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadripolaires dans les solides*", Doctorat de l'Université Paris XI Orsay, Orsay, 1998.
- (9) EDEN M., "*Computer simulations in solid-state NMR. Part III. Powder averaging*", Concepts Magn. Reson. A **18** 24-55 (2003).
- (10) MAN P. P., KLINOWSKI J., TROKINER A., ZANNI H., PAPON P., "*Selective and nonselective NMR excitation of quadrupolar nuclei in the solid state*", Chem. Phys. Lett. **151** 143-50 (1988).
- (11) GOLDBOURT A., MADHU P. K., "*Multiple-quantum magic-angle spinning: high-resolution solid state NMR spectroscopy of half-integer quadrupolar nuclei*", Monatsh. Chem. **133** 1497-534 (2002).

- (12) FENZKE D., FREUDE D., FROEHLICH T., HAASE J., "NMR intensity measurements of half-integer quadrupole nuclei", Chem. Phys. Lett. **111** 171-5 (1984).
- (13) MAN P. P., "Excitation conditions for quantitative determination of quadrupolar spins with one pulse or spin-echo sequences in solid-state NMR", Appl. Magn. Reson. **4** 65-87 (1993).
- (14) SHIN H. W., CHOH S. H., YEOM T. H., HONG K. S., HAN D. Y., "1D nutation NMR of ^7Li in LiTaO_3 and LiNbO_3 single crystals and powders", J. Korean Phys. Soc. **32** S662-S664 (1998).
- (15) SMITH M. E., VAN ECK E. R. H., "Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei", Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **34** 159-201 (1999).
- (16) WOO A. J., HAN D.-Y., YANG K. H., " ^{11}B nutation NMR study of powdered borosilicates", Bull. Korean Chem. Soc. **19** 519-24 (1998).
- (17) MAN P. P., "Quadrupole coupling in nuclear magnetic resonance, general" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A. (Ed.). J. Wiley and Sons, Chichester, p. 12224-65, 2000.
- (18) LIPPMAA E., SAMOSON A., MAGI M., "High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates", J. Am. Chem. Soc. **108** 1730-5 (1986).
- (19) KENTGENS A. P. M., "A practical guide to solid-state NMR of half-integer quadrupolar nuclei with some applications to disordered systems", Geoderma **80** 271-306 (1997).
- (20) DUER M. J., FARNAN I., "Quadrupole coupling. Its measurement and uses" in Solid-State NMR Spectroscopy. Principles and applications, Duer M.J. (ed), Blackwell Science Ltd., Oxford, p. 179-215, 2002.

CHAPITRE II :

Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres pendant l'application d'une impulsion sur un spin $I = 3/2$ dans un échantillon statique ou en rotation

Dans le chapitre I, nous avons déterminé analytiquement et numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ dans un cristal et une poudre statiques, excités par une impulsion et soumis uniquement à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$.

Dans ce chapitre, nous allons introduire l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$ et la rotation MAS (Magic Angle Spinning) de l'échantillon. Nous nous intéresserons également aux transitions multi quanta d'un système de spins $I = 3/2$.

Les hamiltoniens de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordre ont été déterminés dans le chapitre préliminaire (§-P.2).

$$\begin{aligned} H_Q^{(1)} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \frac{\sqrt{6}}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] V_{(2,0)} \\ &= \frac{\omega_Q}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad , \end{aligned} \quad (\text{II. 1})$$

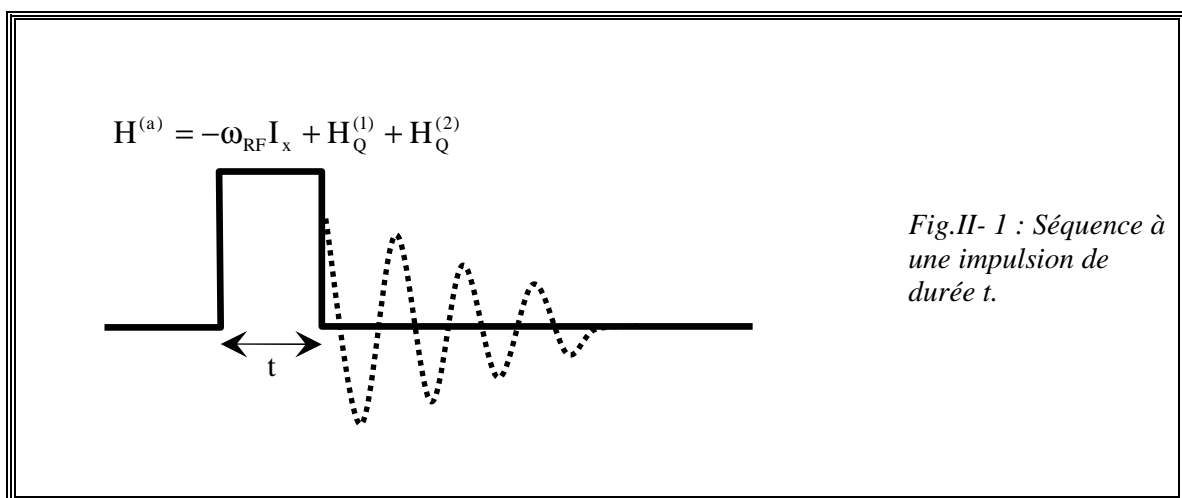
$$\begin{aligned} H_Q^{(2)} &= -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ \frac{1}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} [18I(I+1) - 34I_z^2 - 5] \right. \\ &\quad + \frac{1}{2\sqrt{14}} W_{(2,0)} [8I(I+1) - 12I_z^2 - 3] \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} [I(I+1) - 3I_z^2] \right\}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

où $V_{(2,0)}$, $W_{(2x,0)}$ ($x = 0,1$ et 2) représentent respectivement les tenseurs sphériques irréductibles d'ordre 2 et d'ordre 4 du gradient de champ électrique.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Dans un premier temps (§-II.1), nous ferons appel aux matrices rotation active positive de Wigner pour déterminer **les expressions analytiques des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ ($x = 1$ et 2)** exprimées dans le référentiel laboratoire Σ^{LAB} , dans le cas d'un échantillon statique et en rotation VAS (Variable Angle Spinning) et MAS. Pour chacun de ces cas, nous mettrons au point des feuilles de calcul MATHEMATICA⁽ⁱ⁾ qui déterminent automatiquement ces expressions analytiques. Ces dernières seront utilisées dans le reste du chapitre pour exprimer les hamiltoniens quadripolaires $H_Q^{(1)}$ (II. 1) et $H_Q^{(2)}$ (II. 2).

Dans un deuxième temps (§-II.2), nous calculerons numériquement l'intensité de la raie centrale $S^{2,3}(t)$ **d'un système de spins $I = 3/2$ excités par une impulsion +X et soumis aux interactions quadripolaires au 1^{er} et au 2nd ordre (Fig.II- 1), dans le cas d'un cristal (§-II.2.1) et une poudre (§-II.2.2) statiques.** Pour chacun des deux cas nous mettrons au point des feuilles de calcul MATHEMATICA qui suivent l'évolution de ces intensités en fonction de la durée d'impulsion, (1) pour différentes propriétés de l'échantillon : la constante de couplage quadripolaire QCC, le paramètre d'asymétrie η et (2) pour plusieurs paramètres expérimentaux : la fréquence de Larmor du noyau étudié, l'amplitude du champ radiofréquence ω_{RF} et les angles d'Euler α_1, β_1 . Ceci nous permettra d'examiner l'effet de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre sur l'intensité de la raie centrale.



⁽ⁱ⁾ Toutes les feuilles de calcul MATHEMATICA présentées dans ce chapitre ont été exécutées sur un ordinateur (Pentium IV). Nous donnerons pour chacune d'elles la durée d'exécution notée D_E .

L'interaction quadripolaire est représentée,

- Soit uniquement au 1^{er} ordre, c'est-à-dire $H_Q = H_Q^{(1)}$. Dans ce cas le paramètre « ordre » des feuilles de calcul est égal à 1.
- Soit au 1^{er} et au 2nd ordre, dans ce cas $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et le paramètre « ordre » est égal à 2.

Avant d'exposer le cas d'un échantillon en rotation MAS, nous nous intéresserons au programme de simulation « SIMPSON » (**S**imulation **P**rogram for **S**olid-State **N**MR, version 1.1.0). En effet, ce programme qui permet de simuler différentes expériences RMN a été utilisé durant cette thèse pour vérifier la validité de nos feuilles de calcul MATHEMATICA. La mise en œuvre de SIMPSON nécessite l'écriture des scripts pour chaque séquence d'impulsions. Dans le paragraphe (§-II.3) nous donnerons **la structure d'un script de simulation**. Puis nous présenterons **l'ensemble des référentiels et des angles** utilisés par SIMPSON. Nous montrerons comment **les changements de référentiels** (passage du référentiel Σ^{PAS} au référentiel Σ^{LAB}) sont réalisés. Ces changements de référentiel sont nécessaires pour simuler une expérience RMN en considérant une interaction donnée λ . En effet, pour l'interaction quadripolaire par exemple, les paramètres tels que : la constante de couplage quadripolaire QCC et le paramètre d'asymétrie η qui la définissent, sont exprimés dans le référentiel Σ^{PAS} alors que l'observation se fait dans le référentiel Σ^{LAB} . Pour qu'on puisse comparer les simulations issues de SIMPSON avec celles obtenues avec MATHEMATICA, il faut trouver une équivalence entre ces changements de référentiels et ceux effectués dans ce manuscrit. Nous détaillerons les procédures que nous avons élaborées pour obtenir cette équivalence. La convention utilisée par SIMPSON pour définir le paramètre d'asymétrie de l'interaction quadripolaire est différente de celle que nous avons utilisée. Nous exposerons les méthodes qui permettent à **SIMPSON d'adopter notre convention et vice versa**. Enfin, pour terminer nous donnerons des exemples de scripts pour illustrer l'ensemble de ces procédures.

Disposant des outils ci-dessus (expressions analytiques des tenseurs sphériques, MATHEMATICA et SIMPSON) nous allons nous intéresser au cas **d'un échantillon cristal et poudre en rotation MAS**. Le système étudié est toujours un spin $I = 3/2$

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

excité par une impulsion +X et soumis aux interactions quadripolaires au 1^{er} et au 2nd ordre (Fig.II- 1).

Nous commencerons par traiter le cas le plus simple, à savoir celui **d'un cristal (§-II.4)**. Nous procéderons en deux étapes : dans un premier temps, nous prendrons en compte uniquement l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre pour la simplicité de son expression. La feuille de calcul MATHEMATICA mise au point est validée par SIMPSON (le coefficient de corrélation $R^2 = 1$, c'est-à-dire que les valeurs des simulations sont identiques avec une précision de 10^{-9}). Nous étudierons les effets de la vitesse de rotation et de la constante de couplage quadripolaire QCC sur les intensités de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$. Dans un deuxième temps nous introduirons l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$. La nouvelle feuille de calcul mise au point sera également validée par SIMPSON ($R^2 = 1$). Pour terminer, nous examinerons l'effet du second ordre sur l'intensité de la cohérence $-3Q$.

Puis nous traiterons le cas plus compliqué **d'une poudre (§-II.5)**. La comparaison des simulations obtenues avec la nouvelle feuille de calcul et celles obtenues avec SIMPSON donne des coefficients de corrélation R^2 tels que : **$0,7 \leq R^2 < 1$** . Ce résultat s'explique par le fait que nous appliquons une approche différente de celle de SIMPSON pour moyenniser le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ . A l'aide de notre feuille de calcul, nous étudierons par la suite l'effet de différents paramètres tels que la constante de couplage quadripolaire QCC, l'amplitude du champ radiofréquence, la vitesse de rotation et de la fréquence de Larmor sur l'intensité de la cohérence $-3Q$. L'étude de cette cohérence sera très utile lorsque nous aborderons les séquences MQMAS au chapitre III. C'est pour cette raison que nous ne présenterons pas de simulations de la raie centrale. Lorsque nous appliquons la même approche, ces coefficients deviennent $R^2 = 1$.

Pour terminer et dans l'éventualité d'introduire une ou plusieurs interactions internes λ ($\lambda = H_{CSA}$, H_J ou H_D) subies par ce système de spins et quand nous ne disposons pas des expressions analytiques de ces interactions, il est nécessaires d'effectuer pour chacune d'elles les changements de référentiels : $\Sigma_\lambda^{PAS} \longrightarrow \Sigma^{LAB}$. Il est donc plus judicieux d'inclure dans les feuilles de calcul les matrices rotation de Wigner afin de réaliser ces opérations pour l'ensemble des interactions internes prises en

compte. Nous allons donc réaliser ces opérations pour l'interaction quadripolaire. La comparaison avec SIMPSON conduit à des coefficients de corrélation de 1.

Signalons que toutes les feuilles de calcul mises au point pour ce chapitre seront détaillées afin que le lecteur puisse suivre et vérifier l'ensemble des opérations effectuées. Ces feuilles de calcul sont aussi disponibles à l'adresse suivante :

<http://www.pascal-man.com/tensor-quadropole-interaction/EFG-tensor.shtml>

II.1. Expression des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ du tenseur de gradient de champ électrique ($x = 1, 2$)

II.1.1. Cristal statique

Pour un échantillon statique, les expressions de $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ exprimées dans le référentiel Σ^{LAB} sont respectivement reliées aux composantes $V_{(2,j)}^{PAS}$ et $W_{(2x,j)}^{PAS}$ (Tab.II- 1) exprimées dans le référentiel Σ^{PAS} par la matrice rotation active positive de Wigner $D^{(actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ [I-4] (annexes §-A.1 et §-A.2).

$$V_{(2,0)} = \sum_{j=-2}^2 V_{(2,j)}^{PAS} D_{j,0}^{(2,actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad . \quad (II. 3)$$

$$W_{(2x,0)} = \sum_{j=-x}^x W_{(2x,j)}^{PAS} D_{j,0}^{(2x,actif)}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad . \quad (II. 4)$$

Les angles d'Euler $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ représentent l'orientation du champ magnétique B_0 dans le référentiel Σ^{PAS} (Fig.II- 2).

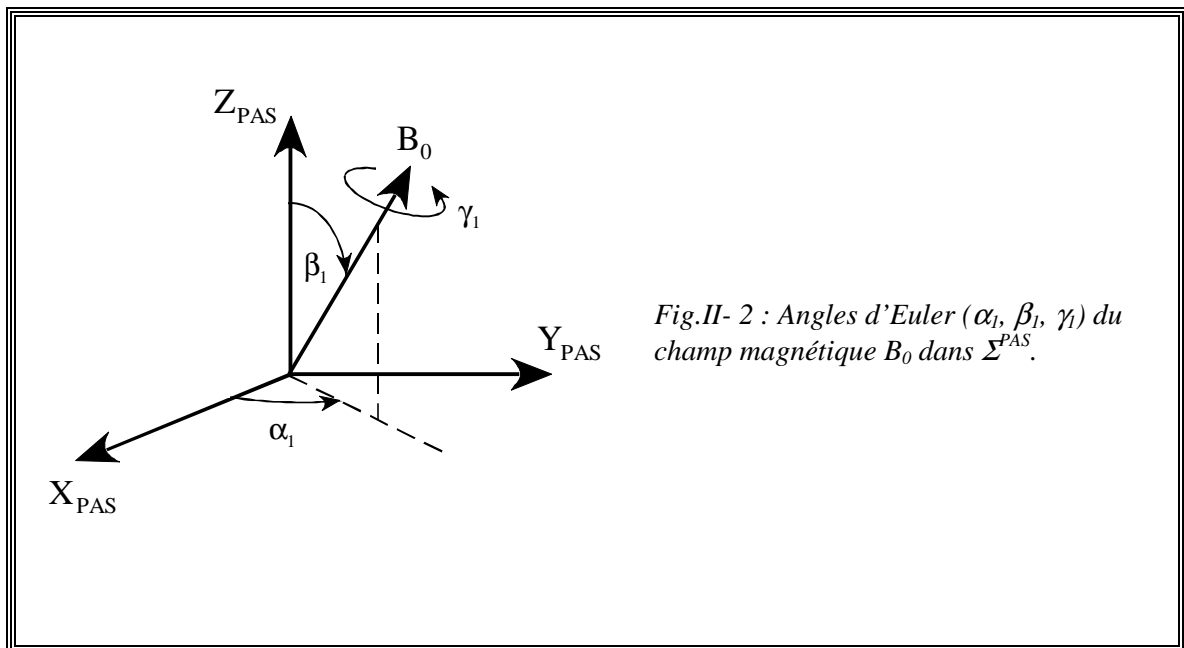


Fig.II- 2 : Angles d'Euler $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ du champ magnétique B_0 dans Σ^{PAS} .

II.1. Expressions des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$

Tab.II- 1 : Expressions des composantes du gradient de champ électrique dans le référentiel Σ^{PAS} en respectant la convention suivante : $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ avec $0 \leq \eta \leq 1$ et $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ [5].

$V_{(2,0)}^{\text{PAS}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \text{eq} ;$	$V_{(2,\pm 1)}^{\text{PAS}} = 0 ;$	$V_{(2,\pm 2)}^{\text{PAS}} = \frac{1}{2} \text{eq} \eta ;$
$W_{(0,0)}^{\text{PAS}} = \frac{\sqrt{5}}{10} (\text{eq})^2 (\eta^2 + 3) ;$	$W_{(2,0)}^{\text{PAS}} = \frac{1}{\sqrt{14}} (\text{eq})^2 (\eta^2 - 3) ;$	$W_{(2,\pm 2)}^{\text{PAS}} = \sqrt{\frac{3}{7}} (\text{eq})^2 \eta ;$
$W_{(4,0)}^{\text{PAS}} = \frac{1}{\sqrt{70}} (\text{eq})^2 \left(\frac{1}{2} \eta^2 + 9\right) ;$	$W_{(4,\pm 2)}^{\text{PAS}} = \frac{3}{2\sqrt{7}} (\text{eq})^2 \eta ;$	$W_{(4,\pm 4)}^{\text{PAS}} = \frac{1}{4} (\text{eq})^2 \eta^2 .$

Les équations (II. 3) et (II. 4) correspondent à un changement de référentiel : passage du référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique Σ^{PAS} au référentiel laboratoire Σ^{LAB} . Ces équations montrent que les deux tenseurs $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$ dépendent de la même la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2 $D^{(2,\text{actif})}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$. Les feuilles de calcul MATHEMATICA, appelées « V20_W20_Stat.nb » et « W40_Stat.nb » utilisées pour la détermination des expressions des tenseurs $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$, sont données dans le Listing II- 1.

Nous obtenons :

$$V_{(2,0)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \text{eq} (-1 + 3 \cos^2 \beta_1 + \eta \cos 2\alpha_1 \sin^2 \beta_1) \quad , \quad (\text{II. 5})$$

$$W_{(0,0)} = W_{(0,0)}^{\text{PAS}} = \frac{\sqrt{5}}{10} (\text{eq})^2 (\eta^2 + 3) \quad , \quad (\text{II. 6})$$

$$W_{(2,0)} = \frac{1}{4\sqrt{14}} e^2 q^2 \left\{ (1 + 3 \cos 2\beta_1)(\eta^2 - 3) + 12\eta \cos 2\alpha_1 \sin^2 \beta_1 \right\} \quad , \quad (\text{II. 7})$$

$$W_{(4,0)} = \frac{1}{16\sqrt{70}} e^2 q^2 \left\{ (18 + \eta^2)(3 - 30 \cos^2 \beta_1 + 35 \cos^4 \beta_1) \right. \\ \left. + 30\eta \cos 2\alpha_1 (5 + 7 \cos 2\beta_1) \sin^2 \beta_1 + 35\eta^2 \cos 4\alpha_1 \sin^4 \beta_1 \right\} \quad . \quad (\text{II. 8})$$

L'angle γ_1 n'intervient pas dans les équations (II. 5), (II. 7) et (II. 8) car le champ magnétique B_0 est l'axe de symétrie pour un système de spins.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*-----*)
(* Expression des tenseurs sphériques,  $V_{(2,0)}$  et  $W_{(2,0)}$ , du gradient de champ
électrique impliqués respectivement dans  $H_0^{(1)}$  et  $H_0^{(2)}$ .
 $X = \{ \{ \frac{1}{2} \eta, \sqrt{3/2}, \frac{1}{2} \eta \} \};$ 
 $(v_{2,2}^{(PAS)}; v_{2,0}^{(PAS)}; v_{2,-2}^{(PAS)})$ : composantes (sans (e q)) du gradient
de champ électrique dans  $\Sigma^{PAS}$  dans le cas de V20.
 $Y = \{ \{ \sqrt{3/7} \eta, \frac{1}{\sqrt{14}} (\eta^2 - 3), \sqrt{3/7} \eta \} \};$ 
 $(W_{2,2}^{(PAS)}; W_{2,0}^{(PAS)}; W_{2,-2}^{(PAS)})$ : composantes (sans (e2 q2)) du
gradient de champ électrique dans  $\Sigma^{PAS}$  dans le cas de W20.
*)
(*-----*)
(*  $D_{j,0}^{(2)}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2,
réduite à 3 lignes / 1 colonne *)
D2j0 =  $\begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta_1]^2 e^{-2i\alpha_1} \\ \frac{1}{2} (-1 + 3 \cos[\beta_1]^2) \\ \sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta_1]^2 e^{2i\alpha_1} \end{pmatrix};$ 
X =  $\{ \{ \frac{1}{2} \eta, \sqrt{3/2}, \frac{1}{2} \eta \} \};$  (* matrice 1 ligne / 3 colonnes *)
Y =  $\{ \{ \sqrt{3/7} \eta, \frac{1}{\sqrt{14}} (\eta^2 - 3), \sqrt{3/7} \eta \} \};$  (* matrice 1 ligne / 3 colonnes *)
(* changement de référentiel, on passe du  $\Sigma^{PAS}$  au  $\Sigma^{LAB}$  *)
V20 = FullSimplify[X.ComplexExpand[D2j0]]; (* scalire *)
W20 = FullSimplify[Y.ComplexExpand[D2j0]]; (* scalire *)
Print["Expression du tenseur sphérique V20: ", V20];
Print["Expression du tenseur sphérique W20: ", W20];

Remove[D2j0, X, Y, V20, W20]

(*-----*)
(*
*)
(*-----*)
(* Expression du tenseur sphérique d'ordre 4,  $W_{(4,0)}$ , du gradient de champ
électrique impliqué dans  $H_0^{(2)}$ .
*)
(*-----*)
(*  $D_{2j,0}^{(4)}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4,
réduite à 5 lignes / 1 colonne *)
D42j0 =  $\begin{pmatrix} \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{2}} \sin[\beta_1]^4 e^{-4i\alpha_1} \\ \frac{\sqrt{10}}{8} (7 (\cos[\beta_1])^2 - 1) (\sin[\beta_1])^2 e^{-2i\alpha_1} \\ \frac{1}{8} (35 (\cos[\beta_1])^4 - 30 (\cos[\beta_1])^2 + 3) \\ \frac{\sqrt{10}}{8} (7 (\cos[\beta_1])^2 - 1) (\sin[\beta_1])^2 e^{2i\alpha_1} \\ \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{2}} \sin[\beta_1]^4 e^{4i\alpha_1} \end{pmatrix};$ 
(* Composantes (sans (e q)2) du gradient de champ électrique dans  $\Sigma^{PAS}$  *)
(*  $(W_{4,4}^{(PAS)}; W_{4,2}^{(PAS)}; W_{4,0}^{(PAS)}; W_{4,-2}^{(PAS)}; W_{4,-4}^{(PAS)})$  *)
WPAS =  $\{ \{ \frac{1}{4} \eta^2, \frac{3}{2\sqrt{7}} \eta, \frac{1}{\sqrt{70}} (\frac{1}{2} \eta^2 + 9), \frac{3}{2\sqrt{7}} \eta, \frac{1}{4} \eta^2 \} \};$ 
(* Changement de référentiel, on passe du  $\Sigma^{PAS}$  au  $\Sigma^{LAB}$  *)
W40 = FullSimplify[WPAS.ComplexExpand[D42j0]];
Print["Expression du tenseur sphérique W40:", W40];

Remove[D42j0, WPAS, W40]

```

Listing II- 1 : (A) et (B) sont respectivement les feuilles de calcul « V20_W20_Stat.nb » ($D_E = 2$ s) et « W40_Stat.nb » ($D_E = 3$ s) qui déterminent l'expression de $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ dans le cas d'un échantillon statique.

II.1.2. Cristal en rotation VAS ou MAS

Pour un échantillon tournant à la vitesse angulaire ω_{rot} autour d'un axe formant un angle θ_{VAS} avec le champ magnétique B_0 , les expressions de $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ exprimées dans le référentiel Σ^{LAB} sont respectivement reliées aux composantes $V_{(2,j)}^{PAS}$ et $W_{(2x,2j)}^{PAS}$ ($x = 1, 2$, Tab.II- 1) exprimées dans le référentiel Σ^{PAS} par deux matrices rotation active positive de Wigner $D^{(actif)}(\alpha, \beta, \gamma)$ et $D^{(actif)}(\omega_{rot}t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS})$ [II-4] :

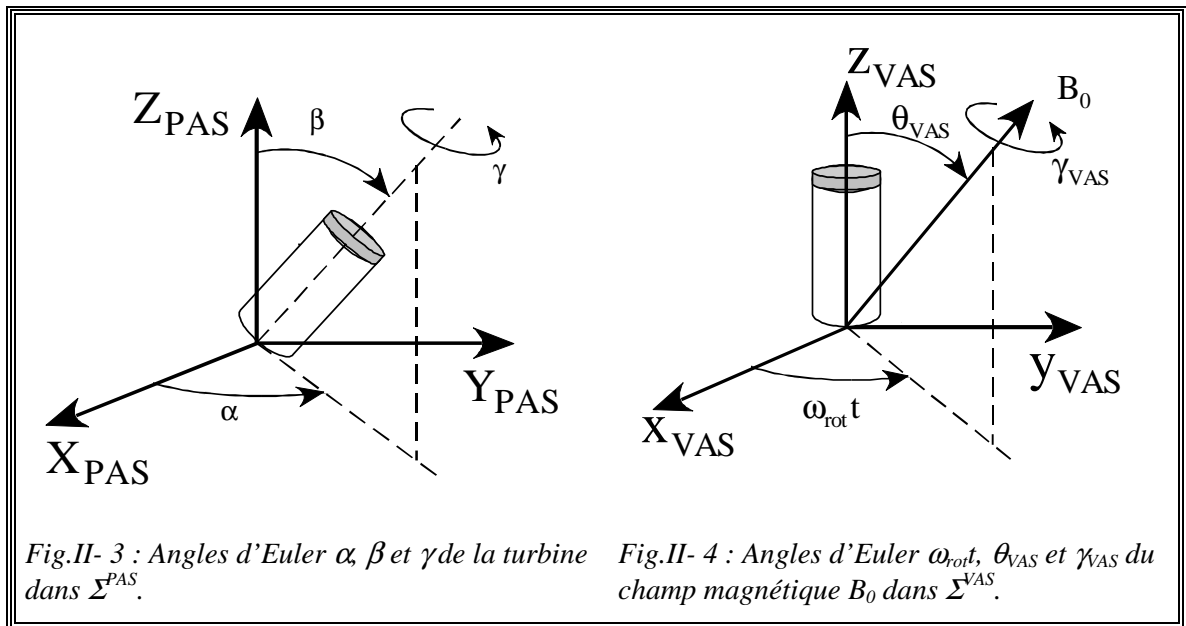
$$V_{(2,k)}^{VAS} = \sum_{j=-2}^2 V_{(2,j)}^{PAS} D_{j,k}^{(2,actif)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (II. 9)$$

$$V_{(2,0)} = \sum_{k=-2}^2 V_{(2,k)}^{VAS} D_{k,0}^{(2,actif)}(\omega_{rot}t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS}) \quad . \quad (II. 10)$$

$$W_{(2x,k)}^{VAS} = \sum_{j=-x}^x W_{(2x,2j)}^{PAS} D_{2j,k}^{(2x,actif)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad , \quad (II. 11)$$

$$W_{(2x,0)} = \sum_{k=-2x}^{2x} W_{(2x,k)}^{VAS} D_{k,0}^{(2x,actif)}(\omega_{rot}t, \theta_{VAS}, \gamma_{VAS}) \quad . \quad (II. 12)$$

Les angles d'Euler α, β et γ décrivent l'orientation de la turbine dans le référentiel Σ^{PAS} (Fig.II- 3). Les angles d'Euler θ_{VAS} et $\omega_{rot}t$ sont les angles polaires du champ magnétique B_0 dans le référentiel de la turbine Σ^{VAS} (Fig.II- 4).



Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Les équations (II. 9) et (II. 11) décrivent le passage du référentiel Σ^{PAS} au référentiel de la turbine Σ^{VAS} . De même, les équations (II. 10) et (II. 12) représentent le passage du référentiel Σ^{VAS} au référentiel Σ^{LAB} .

II.1.2.a. Tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$

Les tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$ sont exprimés avec les mêmes matrices rotation active positive de Wigner d'ordre 2, $D^{(2,\text{actif})}(\alpha, \beta, \gamma)$ et $D^{(2,\text{actif})}(\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, \gamma_{\text{VAS}})$. La feuille de calcul MATHEMATICA (Listing II- 2), nommée « V20_W20_Rot.nb » détermine les expressions de ces tenseurs sphériques dans le cas d'une rotation VAS et MAS. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} V_{(2,0)} &= \text{eq} \left\{ a_0 + \sum_{n=1}^2 [(a_n \cos n\gamma + b_n \sin n\gamma) \sin n\omega_{\text{rot}} t \right. \\ &\quad \left. + (a_n \sin n\gamma - b_n \cos n\gamma) \cos n\omega_{\text{rot}} t] \right\} \\ &= \text{eq} \left(a_0 + \sum_{n=1}^2 (d_{nS} \sin n\omega_{\text{rot}} t + d_{nC} \cos n\omega_{\text{rot}} t) \right) \quad , \quad (\text{II. 13}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} W_{(2,0)} &= (\text{eq})^2 \left\{ a_{20} + \sum_{n=1}^2 [(a_{2n} \cos n\gamma + b_{2n} \sin n\gamma) \sin n\omega_{\text{rot}} t \right. \\ &\quad \left. + (a_{2n} \sin n\gamma - b_{2n} \cos n\gamma) \cos n\omega_{\text{rot}} t] \right\} \\ &= (\text{eq})^2 \left\{ a_{20} + \sum_{n=1}^2 (d_{2nS} \sin n\omega_{\text{rot}} t + d_{2nC} \cos n\omega_{\text{rot}} t) \right\} \quad . \quad (\text{II. 14}) \end{aligned}$$

II.1. Expressions des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$

Pour une rotation à angle variable (VAS) les expressions des coefficients a_i , b_i , a_{2i} et b_{2i} sont données ci-dessous :

$$a_0 = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{3}{2}} (1 + 3 \cos 2\theta_{\text{VAS}}) (1 + 3 \cos 2\beta + 2\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta) .$$

$$a_1 = -\frac{\sqrt{6}}{4} \eta \sin 2\alpha \sin \beta \sin 2\theta_{\text{VAS}} .$$

$$b_1 = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} (-3 + \eta \cos 2\alpha) \sin 2\beta \sin 2\theta_{\text{VAS}} .$$

$$a_2 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \sin 2\alpha \cos \beta \sin^2 \theta_{\text{VAS}} .$$

$$b_2 = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ \eta \cos 2\alpha (3 + \cos 2\beta) + 6 \sin^2 \beta \right\} \sin^2 \theta_{\text{VAS}} .$$

$$a_{20} = \frac{1}{16\sqrt{14}} (1 + 3 \cos 2\theta_{\text{VAS}}) \left\{ (\eta^2 - 3)(1 + 3 \cos 2\beta) + 12\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta \right\} .$$

$$a_{21} = -\frac{3}{\sqrt{14}} \eta \sin 2\alpha \sin \beta \sin 2\theta_{\text{VAS}} .$$

$$b_{21} = \frac{3}{4\sqrt{14}} (\eta^2 - 2\eta \cos 2\alpha - 3) \sin 2\beta \sin 2\theta_{\text{VAS}} .$$

$$a_{22} = -\frac{3}{\sqrt{14}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha \sin^2 \theta_{\text{VAS}} .$$

$$b_{22} = -\frac{3}{4\sqrt{14}} \left\{ \eta \cos 2\alpha (3 + \cos 2\beta) + (\eta^2 - 3) \sin^2 \beta \right\} \sin^2 \theta_{\text{VAS}} .$$

L'angle γ_{VAS} n'intervient pas explicitement car B_0 est toujours l'axe de symétrie pour le système de spins.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Pour un échantillon en rotation à l'angle magique (MAS)

($\theta_{\text{VAS}} = \theta_{\text{MAS}} = 54,73^\circ$), l'expression des coefficients a_i , b_i , a_{2i} et b_{2i} devient :

$$a_0 = 0 \quad .$$

$$a_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \eta \sin 2\alpha \sin \beta \quad .$$

$$b_1 = -\frac{1}{2\sqrt{3}} (\eta \cos 2\alpha - 3) \sin 2\beta \quad .$$

$$a_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha \quad .$$

$$b_2 = -\frac{1}{4\sqrt{6}} \left\{ \eta \cos 2\alpha (3 + \cos 2\beta) + 6 \sin^2 \beta \right\} \quad .$$

$$a_{20} = 0 \quad .$$

$$a_{21} = -\frac{2}{\sqrt{7}} \eta \sin 2\alpha \sin \beta \quad .$$

$$b_{21} = \frac{1}{2\sqrt{7}} (\eta^2 - 2\eta \cos 2\alpha - 3) \sin 2\beta \quad .$$

$$a_{22} = -\sqrt{\frac{2}{7}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha \quad .$$

$$b_{22} = -\frac{1}{2\sqrt{14}} \left\{ \eta \cos 2\alpha (3 + \cos 2\beta) + (\eta^2 - 3) \sin^2 \beta \right\} \quad .$$

II.1. Expressions des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$

```

(*-----*)
(* Expression des tenseurs spheriques d'ordre 2,  $V_{(2,0)}$  et  $W_{(2,0)}$ , du gradient champ électrique
impliqués respectivement dans  $H_0^{(1)}$  et  $H_0^{(2)}$  :

$$V_{(2,0)} = eq (a_0 + \sum_{n=1}^2 \{ (a_n \cos[n\gamma] + b_n \sin[n\gamma]) \sin[nt\omega rot] + (a_n \sin[n\gamma] - b_n \cos[n\gamma]) \cos[nt\omega rot] \})$$


$$W_{(2,0)} = e^2 q^2 (a_{20} + \sum_{n=1}^2 \{ (a_{2n} \cos[n\gamma] + b_{2n} \sin[n\gamma]) \sin[nt\omega rot] + (a_{2n} \sin[n\gamma] - b_{2n} \cos[n\gamma]) \cos[nt\omega rot] \})$$

*)
(*-----*)

(*  $D_{2,j,k}^{(2)}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, réduite à 3 lignes / 5 colonnes *)
D22jk = { {  $\frac{1}{4} (1 + \cos[\beta])^2 e^{-i(2\alpha+2\gamma)}$ ,  $\frac{1}{2} (-1 - \cos[\beta]) \sin[\beta] e^{-i(2\alpha+\gamma)}$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta]^2 e^{-2i\alpha}$ ,
 $\frac{1}{2} (-1 + \cos[\beta]) \sin[\beta] e^{i(-2\alpha+\gamma)}$ ,  $\frac{1}{4} (1 - \cos[\beta])^2 e^{-i(2\alpha-2\gamma)}$  },
{  $\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta]^2 e^{-2i\gamma}$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[2\beta] e^{-i\gamma}$ ,  $\frac{1}{2} (-1 + 3 \cos[\beta]^2)$ ,  $-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[2\beta] e^{i\gamma}$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta]^2 e^{2i\gamma}$  },
{  $\frac{1}{4} (1 - \cos[\beta])^2 e^{i(2\alpha-2\gamma)}$ ,  $\frac{1}{2} (1 - \cos[\beta]) \sin[\beta] e^{i(2\alpha+\gamma)}$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\beta]^2 e^{2i\alpha}$ ,  $\frac{1}{2} (1 + \cos[\beta]) \sin[\beta] e^{i(2\alpha+\gamma)}$ ,
 $\frac{1}{4} (1 + \cos[\beta])^2 e^{i(2\alpha+2\gamma)}$  } };
Print["  $D_{2,j,k}^{(2)}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 5 lignes / 9 colonnes :"];
Print[MatrixForm[D22jk]];

(* Composantes  $V_{2,j}^{(PAS)}$  (sans eq) et  $W_{2,j}^{(PAS)}$  (sans  $e^2 q^2$ ) du gradient de champ électrique dans  $\Sigma^{PAS}$  *)
V20PAS = { {  $\frac{1}{2} \eta$ ,  $\sqrt{3/2}$ ,  $\frac{1}{2} \eta$  } }; W20PAS = { {  $\sqrt{3/7} \eta$ ,  $\frac{1}{\sqrt{14}} (\eta^2 - 3)$ ,  $\sqrt{3/7} \eta$  } }; (* Matrices 1 ligne / 3 colonnes *)

(* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{PAS}$  au  $\Sigma^{turb}$  *)
V20turb = V20PAS . ComplexExpand[D22jk]; W20turb = W20PAS . ComplexExpand[D22jk]; (* Matrices 1 ligne / 5 colonnes *)

(*  $D_{1,0}^{(2)}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, réduite à 5 lignes / 1 colonne *)
D2k0 = ComplexExpand[ 
$$\begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\theta_{VAS}]^2 e^{-2it\omega rot} \\ -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin[2\theta_{VAS}] e^{-it\omega rot} \\ \frac{1}{2} (-1 + 3 \cos[\theta_{VAS}]^2) \\ \sqrt{\frac{3}{8}} \sin[2\theta_{VAS}] e^{it\omega rot} \\ \sqrt{\frac{3}{8}} \sin[\theta_{VAS}]^2 e^{2it\omega rot} \end{pmatrix}$$
 ];

(* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{turb}$  au  $\Sigma^{LAB}$  *)
V20VAS = V20turb . D2k0; W20VAS = W20turb . D2k0; (* Scalaires *)

m1 = Expand[V20VAS] /. { Cos[a_ + b_] -> Cos[a] Cos[b] - Sin[a] Sin[b], Sin[a_ + b_] -> Cos[b] Sin[a] + Cos[a] Sin[b] };
m2 = Collect[m1, { Cos[x_ * \omega rot * t], Sin[y_ * \omega rot * t], Cos[\omega rot * t], Sin[\omega rot * t] }];

m11 = Expand[W20VAS] /. { Cos[a_ + b_] -> Cos[a] Cos[b] - Sin[a] Sin[b], Sin[a_ + b_] -> Cos[b] Sin[a] + Cos[a] Sin[b] };
m22 = Collect[m11, { Cos[x_ * \omega rot * t], Sin[y_ * \omega rot * t], Cos[\omega rot * t], Sin[\omega rot * t] }];

(*----- Maintenant on va réduire l'expression de V20vas et de W20vas-----*)
m3 = m2[[1, 1]]; m4 = m22[[1, 1]]; (* Elimination des accolades {{ }} de m2 et de m22 *)
longueur1 = Length[m3]; longueur2 = Length[m4]; (* Nombre d'éléments dans les expressions m3 et m4 *)
\theta_{PAS} = ArcTan[ $\sqrt{2}$ ]; (* Valeur de l'angle magique,  $\theta_{PAS} \approx 54.74^\circ$  *)

```

Listing II- 2 (1/2) : Feuille de calcul « V20_W20_Rot.nb » qui détermine l'expression des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$ pour un échantillon en rotation VAS et MAS. ($D_E = 10$ s).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*----- a2 et a22 = Amplitudes de Cos[2γ] Sin[2 tωrot] -----*)
a2 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 3, 2]], Cos[2 γ]]];
a22 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 3, 2]], Cos[2 γ]]];
a2MAS = a2 /. θVAS → θMAS; a22MAS = a22 /. θVAS → θMAS; (* Rotation MAS *)

(*----- b2 et b22 = Amplitudes de sin[2γ] Sin[2 tωrot] -----*)
b2 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 3, 2]], Sin[2 γ]]];
b22 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 3, 2]], Sin[2 γ]]];
b2MAS = b2 /. θVAS → θMAS; b22MAS = b22 /. θVAS → θMAS; (* Rotation MAS *)

(*----- a1 et a21 = Amplitudes de Cos[γ] Sin[tωrot] -----*)
a1 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 1, 2]], Cos[ γ]]];
a21 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 1, 2]], Cos[ γ]]];
a1MAS = FullSimplify[a1 /. θVAS → θMAS]; a21MAS = FullSimplify[a21 /. θVAS → θMAS]; (* Rotation MAS *)

(*----- b1 et b21 = Amplitudes de sin[γ] Sin[tωrot] -----*)
b1 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 1, 2]], Sin[ γ]]];
b21 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 1, 2]], Sin[ γ]]];
b1MAS = FullSimplify[b1 /. θVAS → θMAS]; b21MAS = FullSimplify[b21 /. θVAS → θMAS]; (* Rotation MAS *)

(*- c2 et c22 = Amplitudes de Cos[2γ] Cos[2 tωrot] avec c2 = -b2 et c22 = -b22 -*)
c2 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 2, 2]], Cos[2 γ]]];
c22 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 2, 2]], Cos[2 γ]]];

(*-- d2 et d22 = Amplitudes de sin[2γ] Cos[2 tωrot] avec d2 = a2 et d22 = a22 --*)
d2 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1 - 2, 2]], Sin[2 γ]]];
d22 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2 - 2, 2]], Sin[2 γ]]];

(*-- c1 et c21 = Amplitudes de Cos[γ] Cos[tωrot] avec c1 = -b1 et c21 = -b21 --*)
c21 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1, 2]], Cos[ γ]]];
c1 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2, 2]], Cos[ γ]]];

(*--- d1 et d21 = Amplitudes de sin[γ] Cos[tωrot] avec d1 = a1 et d21 = a21 ---*)
d1 = FullSimplify[Coefficient[m3[[longueur1, 2]], Sin[ γ]]];
d21 = FullSimplify[Coefficient[m4[[longueur2, 2]], Sin[ γ]]];

(*----- a0 et a20 -----*)
a0 = FullSimplify[Sum[m3[[i]], {i, 1, longueur1 - 4}]];
a20 = FullSimplify[Sum[m4[[i]], {i, 1, longueur2 - 4}]];
a0MAS = FullSimplify[a0 /. θVAS → θMAS]; a20MAS = FullSimplify[a20 /. θVAS → θMAS]; (* Rotation MAS *)

(*----- Tableaux ai, bi dans le cas VAS et MAS-----*)
Print[" ", "*****"];
Print[" ", " Expression des coefficients ai et bi dans le cas d'une :"];
Print[" ", "*****"];
tableau2 = List[{"a0", a0, a0MAS}, {"a1", a1, a1MAS}, {"b1", b1, b1MAS}, {"a2", a2, a2MAS}, {"b2", b2, b2MAS}];
Print[TableForm[tableau2, TableHeadings -> {None, {"ai/bi", " Rotation VAS", " Rotation MAS"}}]];

(*----- Tableaux a2i, b2i dans le cas VAS et MAS-----*)
Print[" ", "*****"];
Print[" ", " Expression des coefficients a2i et b2i dans le cas d'une :"];
Print[" ", "*****"];
tableau2 = List[{"a20", a20, a20MAS}, {"a21", a21, a21MAS}, {"b21", b21, b21MAS}, {"a22", a22, a22MAS}, {"b22", b22, b22MAS}];
Print[TableForm[tableau2, TableHeadings -> {None, {"a2i/b2i", " Rotation VAS", " Rotation MAS"}}]];

Remove[D22jk, m1, m2, m11, m22, m3, m4, longueur1, longueur2, tableau1, tableau2]

```

Listing II-2 (2/2) : Feuille de calcul « V20_W20_Rot.nb ».

II.1.2.b. Tenseur sphérique $W_{(4,0)}$

La feuille de calcul MATHEMATICA (Listing II- 3), appelée « W40_Rot.nb » détermine l'expression du tenseur sphérique $W_{(4,0)}$ dans le cas d'une rotation VAS et MAS. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} W_{(4,0)} &= (eq)^2 \left\{ a_{40} + \sum_{n=1}^4 \left[(a_{4n} \cos n\gamma + b_{4n} \sin n\gamma) \sin n\omega_{\text{rot}} t \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (a_{4n} \sin n\gamma - b_{4n} \cos n\gamma) \cos n\omega_{\text{rot}} t \right] \right\} \\ &= (eq)^2 \left\{ a_{40} + \sum_{n=1}^4 (d_{4nS} \sin n\omega_{\text{rot}} t + d_{4nC} \cos n\omega_{\text{rot}} t) \right\} \quad . \quad (\text{II. 15}) \end{aligned}$$

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Pour une rotation à angle variable (VAS) les coefficients a_{4i} et b_{4i} s'écrivent :

$$a_{40} = \frac{1}{8192\sqrt{70}} (9 + 20 \cos 2\theta_{VAS} + 35 \cos 4\theta_{VAS}) \left\{ (\eta^2 + 18)(9 + 20 \cos 2\beta + 35 \cos 4\beta) + 240\eta \cos 2\alpha(5 + 7 \cos 2\beta) \sin^2 \beta + 280\eta^2 \cos 4\alpha \sin^4 \beta \right\} .$$

$$a_{41} = -\frac{1}{128} \sqrt{\frac{5}{14}} \eta \sin \beta \sin 2\alpha (15 + 21 \cos 2\beta + 14\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta) \times (2 \sin 2\theta_{VAS} + 7 \sin 4\theta_{VAS}) .$$

$$b_{41} = \frac{1}{512} \sqrt{\frac{5}{14}} \left[18 + \eta^2 + 12\eta \cos 2\alpha - 7\eta^2 \cos 4\alpha + 14(-3 + \eta \cos 2\alpha)^2 \cos 2\beta \right] \sin 2\beta (2 \sin 2\theta_{VAS} + 7 \sin 4\theta_{VAS}) .$$

$$a_{42} = -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{5}{14}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha (-9 + 21 \cos 2\beta + 14\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta) \times (5 + 7 \cos 2\theta_{VAS}) \sin^2 \theta_{VAS} .$$

$$b_{42} = -\frac{1}{512} \sqrt{\frac{5}{14}} \left\{ 54 + 3\eta^2 + 60\eta \cos 2\alpha + 35\eta^2 \cos 4\alpha + 4(18 + \eta^2 + 12\eta \cos 2\alpha - 7\eta^2 \cos 4\alpha) \cos 2\beta - 14(-3 + \eta \cos 2\alpha)^2 \cos 4\beta \right\} (5 + 7 \cos 2\theta_{VAS}) \sin^2 \theta_{VAS} .$$

$$a_{43} = -\frac{1}{16} \sqrt{\frac{35}{2}} \eta \left\{ -3(1 + 3 \cos 2\beta) + \eta \cos 2\alpha(5 + 3 \cos 2\beta) \right\} \sin 2\alpha \sin \beta \times \cos \theta_{VAS} \sin^3 \theta_{VAS} .$$

$$b_{43} = -\frac{1}{64} \sqrt{\frac{35}{2}} \left\{ -18 - \eta^2 - 12\eta \cos 2\alpha + 7\eta^2 \cos 4\alpha + 2(-3 + \eta \cos 2\alpha)^2 \cos 2\beta \right\} \sin 2\beta \cos \theta_{VAS} \sin^3 \theta_{VAS} .$$

$$a_{44} = -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{35}{2}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha \left\{ \eta \cos 2\alpha(3 + \cos 2\beta) + 6 \sin^2 \beta \right\} \sin^4 \theta_{VAS} .$$

$$b_{44} = -\frac{1}{1024} \sqrt{\frac{35}{2}} \left\{ \eta^2 \cos 4\alpha(35 + 28 \cos 2\beta + \cos 4\beta) + 48\eta \cos 2\alpha(3 + \cos 2\beta) \sin^2 \beta + 8(\eta^2 + 18) \sin^4 \beta \right\} \sin^4 \theta_{VAS} .$$

L'angle γ_{VAS} n'intervient pas explicitement car B_0 est toujours l'axe de symétrie pour le système de spins.

II.1. Expressions des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$

Et dans le cas d'une rotation à l'angle magique (MAS) ($\theta_{VAS} = \theta_{MAS} = 54,74^\circ$), ces coefficients a_{4i} et b_{4i} deviennent :

$$a_{40} = -\frac{1}{2304} \sqrt{\frac{7}{10}} \left\{ (\eta^2 + 18)(9 + 20 \cos 2\beta + 35 \cos 4\beta) + 240\eta \cos 2\alpha(5 + 7 \cos 2\beta) \sin^2 \beta + 280\eta^2 \cos 4\alpha \sin^4 \beta \right\} .$$

$$a_{41} = \frac{1}{72} \sqrt{\frac{5}{7}} \eta \sin \beta \sin 2\alpha (15 + 21 \cos 2\beta + 14\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta) .$$

$$b_{41} = -\frac{1}{288} \sqrt{\frac{5}{7}} \left\{ (18 + \eta^2 + 12\eta \cos 2\alpha - 7\eta^2 \cos 4\alpha) \sin 2\beta + 7(-3 + \eta \cos 2\alpha)^2 \sin 4\beta \right\} .$$

$$a_{42} = -\frac{1}{18} \sqrt{\frac{5}{14}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha (-9 + 21 \cos 2\beta + 14\eta \cos 2\alpha \sin^2 \beta) .$$

$$b_{42} = -\frac{1}{72} \sqrt{\frac{5}{14}} \left[3\eta \cos 2\alpha(5 + 4 \cos 2\beta + 7 \cos 4\beta) + \left\{ 7\eta^2 \cos 4\alpha(3 + \cos 2\beta) + (18 + \eta^2)(5 + 7 \cos 2\beta) \right\} \sin^2 \beta \right] .$$

$$a_{43} = -\frac{1}{72} \sqrt{35} \eta \left\{ -3(1 + 3 \cos 2\beta) + \eta \cos 2\alpha(5 + 3 \cos 2\beta) \right\} \sin 2\alpha \sin \beta .$$

$$b_{43} = -\frac{1}{288} \sqrt{35} \left\{ -18 - \eta^2 - 12\eta \cos 2\alpha + 7\eta^2 \cos 4\alpha + 2(-3 + \eta \cos 2\alpha)^2 \cos 2\beta \right\} \sin 2\beta .$$

$$a_{44} = -\frac{1}{72} \sqrt{\frac{35}{2}} \eta \cos \beta \sin 2\alpha \left\{ \eta \cos 2\alpha(3 + \cos 2\beta) + 6 \sin^2 \beta \right\} .$$

$$b_{44} = -\frac{1}{2304} \sqrt{\frac{35}{2}} \left\{ \eta^2 \cos 4\alpha(35 + 28 \cos 2\beta + \cos 4\beta) + 48\eta \cos 2\alpha(3 + \cos 2\beta) \sin^2 \beta + 8(\eta^2 + 18) \sin^4 \beta \right\} .$$

Le terme, a_{40} , qui ne dépend pas de la vitesse de rotation ne s'annule pas à l'angle magique.

Récemment, Jerschow ^[6] et Ajoy et al ^[7] sont les seuls à avoir déterminé les expressions des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ dans le cas d'un échantillon en rotation VAS. Cependant leurs expressions sont différentes. C'est pour cette raison que nous avons préféré déterminer nos propres expressions. La différence majeure entre leurs expressions et les nôtres provient du fait que les termes en cosinus et sinus de $n\gamma$, (II. 13), (II. 14) page 86 et (II. 15), ne sont pas inclus dans les facteurs (d_{nC} , d_{nS}), (d_{2nC} , d_{2nS}) et (d_{4nC} , d_{4nS}) mais factorisés avec les termes en cosinus et sinus de $n\omega_{rot}$.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

(-----*)

(* Expression du tenseur sphérique $W_{(4,0)}$ du gradient de champ électrique impliqué dans $H_0^{(2)}$.

$$W_{(4,0)} = (eq)^2 (a_{40} + \sum_{n=1}^4 \{ (a_{4n} \cos[n\gamma] + b_{4n} \sin[n\gamma]) \sin[n\omega t \text{rot}] + (a_{4n} \sin[n\gamma] - b_{4n} \cos[n\gamma]) \cos[n\omega t \text{rot}] \}) \quad *)$$

(-----*)

(* $D_{2,j,k}^{(4)}$ matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 5 lignes / 9 colonnes *)

$$D_{42jk} = \left\{ \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{16} (1 + \cos[\beta])^4 e^{-i(4\alpha+4\gamma)}, -\frac{\sqrt{2}}{8} (1 + \cos[\beta])^3 \sin[\beta] e^{-i(4\alpha+3\gamma)}, \frac{\sqrt{7}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{-i(4\alpha+2\gamma)}, \\ & -\frac{\sqrt{14}}{8} (1 + \cos[\beta]) \sin[\beta]^3 e^{-i(4\alpha+\gamma)}, \frac{\sqrt{70}}{16} \sin[\beta]^4 e^{-4i\alpha}, -\frac{\sqrt{14}}{8} (1 - \cos[\beta]) \sin[\beta]^3 e^{-i(4\alpha-\gamma)}, \\ & \frac{\sqrt{7}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{-i(4\alpha-2\gamma)}, -\frac{\sqrt{2}}{8} (1 - \cos[\beta])^3 \sin[\beta] e^{-i(4\alpha-3\gamma)}, \frac{1}{16} (1 - \cos[\beta])^4 e^{-i(4\alpha-4\gamma)}, \\ & \left\{ \frac{\sqrt{7}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{-i(2\alpha+4\gamma)}, -\frac{\sqrt{14}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 (1 - 2\cos[\beta]) \sin[\beta] e^{-i(2\alpha+3\gamma)}, \right. \\ & \frac{1}{4} (1 + \cos[\beta])^2 (7\cos[\beta]^2 - 7\cos[\beta] + 1) e^{-i(2\alpha+2\gamma)}, \\ & -\frac{\sqrt{2}}{8} (1 + \cos[\beta]) (14\cos[\beta]^2 - 7\cos[\beta] - 1) \sin[\beta] e^{-i(2\alpha+\gamma)}, \\ & \frac{\sqrt{10}}{8} (7\cos[\beta]^2 - 1) \sin[\beta]^2 e^{-i2\alpha}, -\frac{\sqrt{2}}{8} (1 - \cos[\beta]) (14\cos[\beta]^2 + 7\cos[\beta] - 1) \sin[\beta] e^{-i(2\alpha-\gamma)}, \\ & \frac{1}{4} (1 - \cos[\beta])^2 (7\cos[\beta]^2 + 7\cos[\beta] + 1) e^{-i(2\alpha-2\gamma)}, -\frac{\sqrt{14}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 (1 + 2\cos[\beta]) \sin[\beta] e^{-i(2\alpha-3\gamma)}, \\ & \left. \frac{\sqrt{7}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{-i(2\alpha-4\gamma)}, \right\} \\ & \left\{ \frac{\sqrt{70}}{16} \sin[\beta]^4 e^{-4i\gamma}, \frac{\sqrt{35}}{4} \cos[\beta] \sin[\beta]^3 e^{-3i\gamma}, \frac{\sqrt{10}}{8} (7\cos[\beta]^2 - 1) \sin[\beta]^2 e^{-2i\gamma}, \right. \\ & \frac{\sqrt{5}}{4} (7\cos[\beta]^2 - 3) \cos[\beta] \sin[\beta] e^{-i\gamma}, \frac{1}{8} (35\cos[\beta]^4 - 30\cos[\beta]^2 + 3), \\ & -\frac{\sqrt{5}}{4} (7\cos[\beta]^2 - 3) \cos[\beta] \sin[\beta] e^{i\gamma}, \frac{\sqrt{10}}{8} (7\cos[\beta]^2 - 1) \sin[\beta]^2 e^{2i\gamma}, \\ & -\frac{\sqrt{35}}{4} \cos[\beta] \sin[\beta]^3 e^{3i\gamma}, \frac{\sqrt{70}}{16} \sin[\beta]^4 e^{4i\gamma}, \left. \right\} \\ & \left\{ \frac{\sqrt{7}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{i(2\alpha-4\gamma)}, \frac{\sqrt{14}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 (1 + 2\cos[\beta]) \sin[\beta] e^{i(2\alpha-3\gamma)}, \right. \\ & \frac{1}{4} (1 - \cos[\beta])^2 (7\cos[\beta]^2 + 7\cos[\beta] + 1) e^{i(2\alpha-2\gamma)}, \\ & \frac{\sqrt{2}}{8} (1 - \cos[\beta]) (14\cos[\beta]^2 + 7\cos[\beta] - 1) \sin[\beta] e^{i(2\alpha-\gamma)}, \\ & \frac{\sqrt{10}}{8} (7\cos[\beta]^2 - 1) \sin[\beta]^2 e^{i2\alpha}, \frac{\sqrt{2}}{8} (1 + \cos[\beta]) (14\cos[\beta]^2 - 7\cos[\beta] - 1) \sin[\beta] e^{i(2\alpha+\gamma)}, \\ & \frac{1}{4} (1 + \cos[\beta])^2 (7\cos[\beta]^2 - 7\cos[\beta] + 1) e^{i(2\alpha+2\gamma)}, \frac{\sqrt{14}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 (1 - 2\cos[\beta]) \sin[\beta] e^{i(2\alpha+3\gamma)}, \\ & \left. \frac{\sqrt{7}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{i(2\alpha+4\gamma)} \right\}, \\ & \left\{ \frac{1}{16} (1 - \cos[\beta])^4 e^{i(4\alpha-4\gamma)}, \frac{\sqrt{2}}{8} (1 - \cos[\beta])^3 \sin[\beta] e^{i(4\alpha-3\gamma)}, \frac{\sqrt{7}}{8} (1 - \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{i(4\alpha+2\gamma)}, \right. \\ & \frac{\sqrt{14}}{8} (1 - \cos[\beta]) \sin[\beta]^3 e^{i(4\alpha+\gamma)}, \frac{\sqrt{70}}{16} \sin[\beta]^4 e^{4i\alpha}, \frac{\sqrt{14}}{8} (1 + \cos[\beta]) \sin[\beta]^3 e^{i(4\alpha-\gamma)}, \\ & \left. \frac{\sqrt{7}}{8} (1 + \cos[\beta])^2 \sin[\beta]^2 e^{i(4\alpha-2\gamma)}, \frac{\sqrt{2}}{8} (1 + \cos[\beta])^3 \sin[\beta] e^{i(4\alpha+3\gamma)}, \frac{1}{16} (1 + \cos[\beta])^4 e^{i(4\alpha+4\gamma)} \right\} \end{aligned} \right\};$$

```
Print[" D42jk matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 5 lignes / 9 colonnes :"];
Print[MatrixForm[D42jk]]; Print[" ", "*****"];
```

Listing II- 3 (1/3) : Feuille de calcul « W40_Rot.nb » qui détermine l'expression du tenseur sphérique d'ordre 4, $W_{(4,0)}$, pour un échantillon en rotation VAS et MAS. ($D_E = 70$ s).

II.1. Expressions des composantes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$

```

(* Composantes (sans (eq)2) du gradient de champ electrique dans  $\Sigma^{PAS}$  *)
(* {W4,4(PAS); W4,2(PAS); W4,0(PAS); W4,-2(PAS); W4,-4(PAS)} matrice 1 ligne / 5 colonnes *)
W4pas = {{1/4 η2, 3/(2√7) η, 1/√70 (1/2 η2 + 9), 3/(2√7) η, 1/4 η2}};

(* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{PAS}$  au  $\Sigma^{VAS}$  *)
W40turb = W4pas.ComplexExpand[D42jk]; (* Matrice 1 ligne / 9 colonnes *)

(* Di,0(4) matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 9 lignes / 1 colonne *)

D4k0 = (
  1/8 √35/2 Sin[θVAS]4 e-4iturot
  -1/4 √35 Cos[θVAS] Sin[θVAS]3 e-3iturot
  1/4 √5/2 (-1 + 7 Cos[θVAS]2) Sin[θVAS]2 e-2iturot
  -1/4 √5 Cos[θVAS] (-3 + 7 Cos[θVAS]2) Sin[θVAS] e-iturot
  1/8 (3 - 30 Cos[θVAS]2 + 35 Cos[θVAS]4)
  1/4 √5 Cos[θVAS] (-3 + 7 Cos[θVAS]2) Sin[θVAS] eiturot
  1/4 √5/2 (-1 + 7 Cos[θVAS]2) Sin[θVAS]2 e2iturot
  1/4 √35 Cos[θVAS] Sin[θVAS]3 e3iturot
  1/8 √35/2 Sin[θVAS]4 e4iturot
);

(* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{VAS}$  au  $\Sigma^{LAB}$  *)
W40vas = W40turb.ComplexExpand[D4k0]; (* Scalaire *)

v1 = Expand[W40vas] /. {Cos[a_ + b_] -> Cos[a] Cos[b] - Sin[a] Sin[b], Sin[a_ + b_] -> Cos[b] Sin[a] + Cos[a] Sin[b]};
v2 = Collect[Expand[v1], {Cos[x_ * ωrot * t], Sin[y_ * ωrot * t], Cos[ωrot * t], Sin[ωrot * t]};

(*----- Maintenant on va réduire l'expression de W40VAS-----*)
v22 = v2[[1, 1]]; (* Elimination des accolades {{ }} de v2 *)
longueur = Length[v22]; (* Nombre d'éléments dans l'expression v22 *)

(*----- a44 = Amplitude de Cos[4 γ] Sin[4 tωrot] -----*)
a44 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur, 2]], Cos[4 γ]]];
a44MAS = a44 /. θVAS -> ArcCos[√1/3]; (* Rotation MAS *)

(*----- b44 = Amplitude de sin[4 γ] Sin[4 tωrot] -----*)
b44 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur, 2]], Sin[4 γ]]];
b44MAS = b44 /. θVAS -> ArcCos[√1/3]; (* Rotation MAS *)

(*----- c44 = Amplitude de Cos[4 γ] Cos[4 tωrot] avec c44 = - b44 -----*)
c44 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 1, 2]], Cos[4 γ]]];

(*----- d44 = Amplitude de Sin[4 γ] Cos[4 tωrot] avec d44 = a44 -----*)
d44 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 1, 2]], Sin[4 γ]]];

(*----- a43 = Amplitude de Cos[3 γ] Sin[3 tωrot] -----*)
a43 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 2, 2]], Cos[3 γ]]];
a43MAS = a43 /. θVAS -> ArcCos[√1/3]; (* Rotation MAS *)

(*----- b43 = Amplitude de sin[3 γ] Sin[3 tωrot] -----*)
b43 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 2, 2]], Sin[3 γ]]];
b43MAS = b43 /. θVAS -> ArcCos[√1/3]; (* Rotation MAS *)

```

Listing II-3 (2/3) : Feuille de calcul « W40_Rot.nb ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*----- c43 = Amplitude de Cos[3 γ] Cos[3 tωrot] avec c43 = - b43 -----*)
c43 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 3, 2]], Cos[3 γ]]];

(*----- d43 = Amplitude de Sin[3 γ] Cos[3 tωrot] avec d43 = a43 -----*)
d43 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 3, 2]], Sin[3 γ]]];

(*----- a42 = Amplitude de Cos[2 γ] Sin[2 tωrot]-----*)
a42 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 5, 2]], Cos[2 γ]]];
a42MAS = FullSimplify[a42 /. θVAS → ArcCos[√1/3]]; (* Rotation MAS *)

(*----- b42 = Amplitude de sin[2 γ] Sin[2 tωrot]-----*)
b42 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 5, 2]], Sin[2 γ]]];
b42MAS = FullSimplify[b42 /. θVAS → ArcCos[√1/3]]; (* Rotation MAS *)

(*----- c42 = Amplitude de Cos[2 γ] Cos[2 tωrot] avec c42 = - b42 -----*)
c42 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 4, 2]], Cos[2 γ]]];

(*----- d42 = Amplitude de Sin[2 γ] Cos[2 tωrot] avec d42 = a42 -----*)
d42 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 4, 2]], Sin[2 γ]]];

(*----- a41 = Amplitude de Cos[ γ] Sin[ tωrot]-----*)
a41 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 7, 2]], Cos[γ]]];
a41MAS = FullSimplify[a41 /. θVAS → ArcCos[√1/3]]; (* Rotation MAS *)

(*----- b41 = Amplitude de Sin[ γ] Sin[ tωrot]-----*)
b41 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 7, 2]], Sin[γ]]];
b41MAS = FullSimplify[b41 /. θVAS → ArcCos[√1/3]]; (* Rotation MAS *)

(*----- c41 = Amplitude de Cos[ γ] Cos[ tωrot] avec c41 = - b41 -----*)
c41 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 6, 2]], Cos[γ]]];

(*----- d41 = Amplitude de Sin[ γ] Cos[ tωrot] avec d41 = a41 -----*)
d41 = FullSimplify[Coefficient[v22[[longueur - 6, 2]], Sin[γ]]];

(*----- a40 -----*)
a40 = FullSimplify[Sum[v22[[i]], {i, 1, longueur - 8}]];
a40MAS = FullSimplify[a40 /. θVAS → ArcCos[√1/3]]; (* Rotation MAS *)

(*----- Tableaux a4i dans le cas VAS et MAS -----*)
tableaua4i = List[{"a40", a40}, {"a41", a41}, {"b41", b41}, {"a42", a42}, {"b42", b42},
{"a43", a43}, {"b43", b43}, {"a44", a44}, {"b44", b44]];
Print[TableForm[tableaua4i, TableHeadings -> {None,
{"a4i/b4i", "Expression des coefficients a4i et b4i dans le cas d'une rotation VAS"}}]];
Print["", "*****"];

tableaua4iMAS = List[{"a40MAS", a40MAS}, {"a41MAS", a41MAS}, {"b41MAS", b41MAS}, {"a42MAS", a42MAS},
{"b42MAS", b42MAS}, {"a43MAS", a43MAS}, {"b43MAS", b43MAS}, {"a44MAS", a44MAS}, {"b44MAS", b44MAS}]];
Print[TableForm[tableaua4iMAS, TableHeadings -> {None,
{"a4iMAS/b4iMAS", "Expression des coefficients a4i et b4i dans le cas d'une rotation MAS"}}]];
Print["", "*****"];

Remove[D42jk, W4pas, W40turb, D4k0, W40vas, v1, v2, v22, longueur, tableau4i, tableau4iMAS]

```

Listing II-3 (3/3) Feuille de calcul « W40_Rot.nb ».

II.2. Intensité de la raie centrale d'un échantillon statique

L'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$, excité à la résonance par une impulsion $+X$ de durée t et soumis à l'interaction quadripolaire H_Q , est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} S^{2,3}(t) &= \text{Tr}(\rho(t)I_y^{2,3}) \quad , \\ &= \text{Im}[\rho^{3,2}(t)] \quad . \end{aligned} \quad (\text{II. 16})$$

La matrice densité s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \exp(-iH^{(a)}t)\rho(0)\exp(iH^{(a)}t) \\ &= T \exp(-iH_T t) T^+ \rho(0) T \exp(iH_T t) T^+ \quad . \end{aligned} \quad (\text{II. 17})$$

Contrairement au chapitre I, où seule l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ est prise en compte, nous introduisons dans ce chapitre l'interaction au second ordre $H_Q^{(2)}$ (II. 2), d'où

$$H^{(a)} = -\omega_{\text{RF}} I_x + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad . \quad (\text{II. 18})$$

Pour un spin $I = 3/2$, l'expression matricielle de l'hamiltonien $H^{(a)}$ est la suivante :

$$H^{(a)} = \begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{\text{RF}} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{\text{RF}} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{\text{RF}} & 0 \\ 0 & -\omega_{\text{RF}} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{\text{RF}} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{\text{RF}} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{II. 19})$$

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

$$\text{avec} \quad \omega_Q = \frac{QCC}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} V'_{(2,0)} = \frac{\sqrt{6}}{12} QCC V'_{(2,0)} \quad , \quad (\text{II. 20})$$

$$\omega_{Q21} = -\frac{1}{\omega_0} \frac{QCC^2}{36} \left(\frac{-21}{2\sqrt{70}} W'_{(4,0)} + \frac{9}{2} W'_{(0,0)} \right) \quad , \quad (\text{II. 21})$$

$$\text{et} \quad \omega_{Q22} = -\frac{1}{\omega_0} \frac{QCC^2}{36} \left(\frac{27}{2\sqrt{70}} W'_{(4,0)} + \frac{6}{\sqrt{14}} W'_{(2,0)} - \frac{3}{2\sqrt{5}} W'_{(0,0)} \right) \quad . \quad (\text{II. 22})$$

L'exposant (') indique que le tenseur sphérique d'ordre 2, $V_{(2,0)}$ (II. 5), est exprimé sans le terme eq et que les tenseurs sphériques d'ordre 4, $W_{(4,0)}$ (II. 8), $W_{(2,0)}$ (II. 7) et $W_{(0,0)}$, sont quant à eux exprimés sans le terme (eq)². Les deux termes ω_{Q21} et ω_{Q22} correspondent respectivement aux termes $\omega_{3/2,3/2}^{(2)}$ et $\omega_{1/2,1/2}^{(2)}$ définis dans la page 17 du paragraphe (§-P.2.4). L'expression de la constante de couplage quadripolaire est la suivante :

$$QCC = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad .$$

Nous avons mis au point des feuilles de calcul MATHEMATICA permettant de déterminer l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ en évaluant l'équation (II. 17) et ceci dans le cas d'un cristal et d'une poudre statiques.

II.2.1. Cristal

II.2.1.a. Feuille de calcul « cristal_stat_II.nb »

La feuille de calcul (Listing II- 4), nommée « cristal_stat_II.nb », détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin $I = 3/2$ dans un cristal statique. Les deux feuilles « cristal_stat_II.nb » et « cris_stat_1_3 » (chapitre I) sont équivalentes et conduisent aux mêmes résultats lorsque le paramètre « ordre » est égal à 1.

Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCC, du paramètre d'asymétrie η , du champ radiofréquence ω_{RF} appliqué, de la fréquence de Larmor du noyau étudié ω_0 (uniquement dans le cas où $H_Q^{(2)}$ est prise en compte (II. 2)) et des angles d'Euler α_1 et β_1 qui décrivent l'orientation du champ statique B_0 dans le référentiel Σ^{PAS} (Fig.II- 2).

II.2. Intensité de la raie centrale d'un échantillon statique

```

(*-----*)
(* La fonction cristalStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 soumis à
l'interaction quadripolaire  $H_Q$  ( $H_Q=H_Q^{(1)}$  si ordre=1 et  $H_Q=H_Q^{(1)}+H_Q^{(2)}$  si ordre=2) et excité par une
impulsion +X. Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCkhz (en kHz),
du paramètre d'asymétrie  $\eta$ , de la fréquence de Larmor  $\omega_0$ Mhz (en Mhz) du noyau étudié (ordre=2),
des angles d'Euler ( $\alpha_1$  et  $\beta_1$ ) (en degré) qui décrivent l'orientation de la turbine dans le
référentiel  $\Sigma^{PAS}$  et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ khz (en kHz) appliqué de 0 à tf ( $\mu$ s) par pas de
tau ( $\mu$ s). *)
(*-----*)
(* Début de la fonction cristalStatique *)

cristalStatique[ordre_,  $\omega_0$ Mhz_, QCCkhz_,  $\omega_{RF}$ khz_, tf_, tau_,  $\eta$ _,  $\alpha_1$ d_,  $\beta_1$ d_] :=

 $\omega_0 = \omega_0 \text{Mhz} * 10^3 * 2 * \pi$ ;   QCC = QCCkhz * 2 *  $\pi$ ;    $\omega_{RF} = \omega_{RF} \text{khz} * 2 * \pi$ ;    $\Delta t = \text{tau} * 0.001$ ;

n = tf / tau;    $\alpha_1 = \alpha_1 \text{d} * \pi / 180$ ;    $\beta_1 = \beta_1 \text{d} * \pi / 180$ ;
(*  $\alpha_1 \in [0, 2\pi[ *$    (*  $\beta_1 \in [0, \pi[ *$ 
 $\rho_0 = \text{DiagonalMatrix}[\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}]$ ; (* Etat initial de la matrice densité *)

(* Expression de  $\omega_Q$ ,  $\omega_Q = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{QCC}{2I(2I-1)} V_{20}^*$  *)
 $\omega_Q = \frac{QCC}{8} * (-1 + 3 \text{Cos}[\beta_1]^2 + \eta \text{Cos}[2 \alpha_1] \text{Sin}[\beta_1]^2)$ ;
 $\omega_{Q21} = 0$ ;    $\omega_{Q22} = 0$ ;

If[ordre == 2, {
 $W_{00} = \frac{\sqrt{5}}{10} (3 + \eta^2)$ ;
 $W_{20} = \frac{1}{4 \sqrt{14}} ((-3 + \eta^2) (1 + 3 \text{Cos}[2 \beta_1]) + 12 \eta \text{Cos}[2 \alpha_1] \text{Sin}[\beta_1]^2)$ ;
 $W_{40} = \frac{1}{16 \sqrt{70}} ((18 + \eta^2) (3 - 30 \text{Cos}[\beta_1]^2 + 35 \text{Cos}[\beta_1]^4) + 30 \eta \text{Cos}[2 \alpha_1] (5 + 7 \text{Cos}[2 \beta_1]) \text{Sin}[\beta_1]^2 + 35 \eta^2 \text{Cos}[4 \alpha_1] \text{Sin}[\beta_1]^4)$ ;

 $\omega_{Q21} = \frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{-21}{2 \sqrt{70}} * W_{40} + \frac{9}{2 \sqrt{5}} * W_{00} \right)$ ;

 $\omega_{Q22} = \frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{27}{2 \sqrt{70}} * W_{40} + \frac{6}{\sqrt{14}} * W_{20} - \frac{3}{2 \sqrt{5}} * W_{00} \right)$ ; (* Fin de If *)
}];

```

Listing II- 4 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_II.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal statique. ($D_E = 1$ s).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

$$H_a = \begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix};$$

```
{HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]]; T = Transpose[Tp]; m1 = DiagonalMatrix[Exp[-i * Δt * HT]];
ρ1 = T.m1.Tp; ρ2 = T.Conjugate[m1].Tp;
```

```
h[0] = 0;
```

```
For [i = 1, i ≤ n, i++,
```

```
ρ0 = Chop[N[ρ1.ρ0.ρ2]];
h[i] = 0.4 * Im[ρ0[[3, 2]]]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
]; (* Fin de la boucle for i *)
```

```
(*-----Tableau de valeurs t=f(Intensité)-----*)
```

```
Print[*****];
```

```
For[t = 0, t ≤ n, t++, time[t] = t * tau];
```

```
crystalStatiqueNum21 = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, n}]];
Print[TableForm[crystalStatiqueNum21,
```

```
TableHeadings -> {None, {Rang, t(μs), intensité}}];
```

```
(*-----GRAPHIQUE-----*)
```

```
Print[*****];
```

```
ListPlot[Table[{t * tau, h[t]}, {t, 0, n}],
```

```
PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
```

```
PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t(μs), Int.(U.A)},
```

```
TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}];
```

```
; (* Fin de la fonction crystalStatique *)
```

```
crystalStatique[ 2 , 105.873 , 8000 , 100 , 10 , 0.25 , -1 , 0 , 0 ];
```

```
(* crystalStatique[ordre_ , ω0Mhz_ , QCCkhz_ , ωRFkhz_ , tf_ , tau_ , η_ , αld_ , βld_] *)
```

```
(* Execution de la fonction *)
```

```
Remove[crystalStatique, ωQkhz, ωRFkhz, ωQ, ωRF, tf, tau, Δt, n, ordre, i, h, HT, T, Tp, a, crystalStatiqueNUM21]
```

Listing II-4 (2/2) : Feuille de calcul « cristal_stat_II.nb ».

II.2.1.b. Comparaison entre $H_Q = H_Q^{(1)}$ et $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$

La Fig.II- 5 représente l'évolution de l'intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « cristal_stat_II.nb » (Listing II- 4), dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$ et $\omega_0 / 2\pi = 105,873$ MHz), en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire.

La Fig.II- 5 montre que l'effet de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$ est nul dans le cas d'une constante de couplage quadripolaire faible ($QCC / 2\pi \leq 1,8$ MHz), puisque les deux courbes, ▲ (sans) et ■ (avec $H_Q^{(2)}$), sont confondues (Fig.II- 5-A et B). Pour des valeurs intermédiaires du couplage quadripolaire ($2,4 \text{ MHz} \leq QCC / 2\pi \leq 3,8 \text{ MHz}$) (Fig.II- 5-C et D) la contribution de $H_Q^{(2)}$ est négligeable. Cette contribution devient très importante pour les couplages quadripolaires forts ($QCC / 2\pi \geq 6 \text{ MHz}$) (Fig.II- 5-E et F). Signalons que l'effet de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre se manifeste dans le cas d'une constante quadripolaire de 6 MHz à partir d'une durée d'impulsion de 10 μs . Par contre pour une constante de 8 MHz, l'effet est visible à partir d'une durée de 5 μs . Ceci s'explique par le fait que la matrice densité $\rho(t)$ (II. 17) est régie par le produit $H^{(a)} t$ (t étant la durée de l'impulsion) et que le poids de l'interaction quadripolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$ dans l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$ (II. 18) est petit. Donc, plus la constante QCC est faible, plus l'interaction quadripolaire au 2nd ordre se manifestera tardivement.

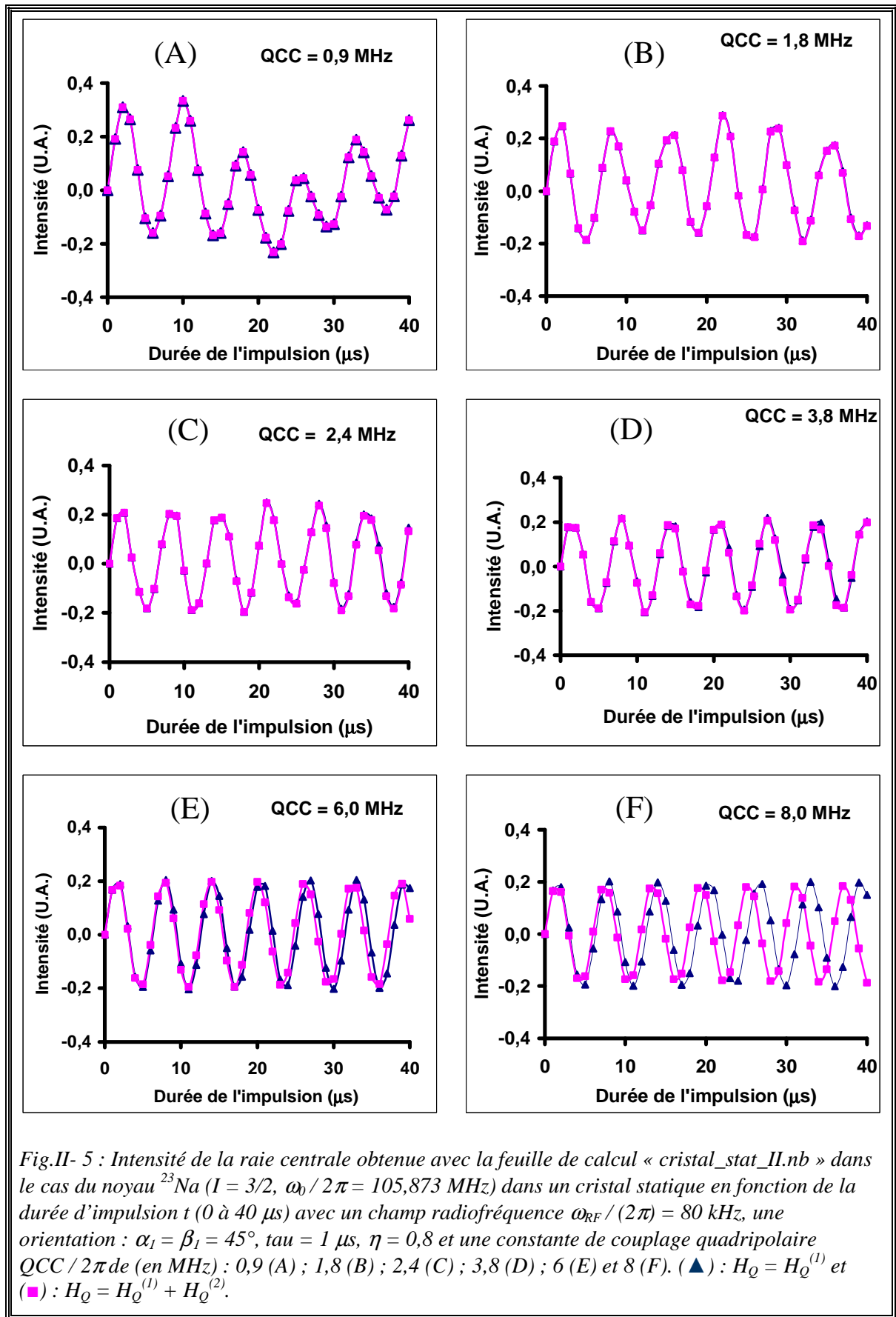


Fig.II- 5 : Intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « cristal_stat_II.nb » dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 105,873$ MHz) dans un cristal statique en fonction de la durée d'impulsion t (0 à 40 μs) avec un champ radiofréquence $\omega_{RF} / (2\pi) = 80$ kHz, une orientation : $\alpha_1 = \beta_1 = 45^\circ$, $\tau = 1$ μs, $\eta = 0,8$ et une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi$ de (en MHz) : 0,9 (A) ; 1,8 (B) ; 2,4 (C) ; 3,8 (D) ; 6 (E) et 8 (F). (▲) : $H_Q = H_Q^{(1)}$ et (■) : $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$.

II.2.2. Poudre

II.2.2.a. Feuille de calcul « poudre_stat_II.nb »

Nous avons mis au point une feuille de calcul nommée « poudre_stat_II.nb » (Listing II- 5) en modifiant la feuille calcul « poudre_stat_I_2.nb » (chapitre I, paragraphe I.4.3). Ces deux feuilles de calcul sont équivalentes et conduisent aux mêmes résultats lorsque le paramètre « ordre » est égal à 1.

L'intensité de la raie centrale dépend de la fréquence de Larmor ω_0 du spin étudié (si « ordre » = 2), de la constante de couplage quadripolaire QCC, du paramètre d'asymétrie η et du champ radiofréquence ω_{RF} appliqué.

La fonction principale, appelée « poudreStatique », de cette feuille de calcul évalue l'équation suivante :

$$S^{2,3}(t) = \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^N S_c^{2,3}(t, (\alpha_{1,j}, \beta_{1,k})) \sin \beta_{1,k} \quad ,$$

en déterminant la valeur numérique :

- du couplage quadripolaire ω_Q (II. 20).
- des termes ω_{Q21} (II. 21) et ω_{Q22} (II. 22) responsables de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$. Dans ce cas « ordre » = 2.

Et ceci pour différentes orientations spatiales (α_1 et β_1) (Fig.II- 2) :

$$\alpha_1 = \frac{2 \times j \times \pi}{\max \alpha_1} \quad , \quad j = 0, \dots, \max \alpha_1 - 1. \quad \beta_1 = \frac{k \times \pi}{\max \beta_1} \quad , \quad k = 0, \dots, \max \beta_1 \quad .$$

La fonction auxiliaire « f » calcule l'intensité du signal pour chaque valeur de ω_{Q21} , ω_{Q22} (si « ordre » = 2) et ω_Q , en évaluant l'équation (II. 16). Puis elle renvoie le résultat « s[r] » à la fonction principale.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*-----*)
(* La fonction poudreStatique détermine l'intensité de la raie centrale d'un spin 3/2 dans
une poudre, soumis à l'interaction quadripolaire au 1er ordre  $H_Q^{(1)}$  et excité par une impulsion
+X. Cette intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCkHz (en kHz), du
paramètre d'asymétrie  $\eta$  et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz (en kHz) appliqué de 0 à tf ( $\mu$ s)
par pas de tau ( $\mu$ s). Le rapport tf/tau doit être un entier.
Les entiers maxa1 et maxb1 sont les nombres de pas d'intégration.
Cette fonction prépare la valeur numérique de  $\omega_Q$  pour différentes orientations spatiales.

La fonction auxiliaire f donne l'intensité du signal pour chaque valeur de  $\omega_Q$  et renvoie
le résultat s[r] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ordre_,  $\omega_Q$ _,  $\omega_{Q21}$ _,  $\omega_{Q22}$ _,  $\omega_{RF}$ _,  $\Delta t$ _, n_] :=
(
  Ha = 
$$\begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix};$$

  {HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]]; T = Transpose[Tp];
  (* HT : Valeurs propres et T : matrice des vecteurs propres *)

  m1 = DiagonalMatrix[Exp[-i* $\Delta t$ *HT]];  $\rho_1$  = T.m1.Tp;  $\rho_2$  = T.Conjugate[m1].Tp;
  For[r = 1, r ≤ n, r++, {
     $\rho_0$  = Chop[N[ $\rho_1$ . $\rho_0$ . $\rho_2$ ]];
    s[r] = 0.4 * N[Im[ $\rho_0$ [[3, 2]]]]; (* Intensité relative de la raie centrale *)
  }]; (* Fin de la boucle for r *)

); (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

(* Début de la fonction principale poudreStatique *)

poudreStatique[ordre_,  $\omega_0$ Mhz_, QCCkHz_,  $\omega_{RF}$ kHz_, tf_, tau_,  $\eta$ _, maxa1_, maxb1_] := (
   $\omega_0$  =  $\omega_0$ Mhz * 1000 * 2 *  $\pi$ ; QCC = QCCkHz * 2 *  $\pi$ ;  $\omega_{RF}$  =  $\omega_{RF}$ kHz * 2 *  $\pi$ ;
   $\Delta t$  = tau * 0.001; np = tf / tau;  $W_{00}$  = ( $\sqrt{5}$  / 10) (3 +  $\eta^2$ );

```

Listing II- 5 (1/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_II.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre statique. ($D_E = 4$ s).

II.2. Intensité de la raie centrale d'un échantillon statique

```

(* Le tableau h contient l'intensité du signal d'une poudre pour chaque durée d'impulsion *)
For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = 0;];

For[j = 0, j < maxα1, j++, Print[j];
  c2α1 = Cos[ $\frac{4*\pi*j}{max\alpha1}$ ]; (* α1 ∈ [0, 2π] *)

  For[k = 0, k ≤ maxβ1, k++, {
    ρ0 = DiagonalMatrix[{ $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ }); (* Etat initial de la matrice densité *)
    sβ1 = Sin[ $\frac{\pi*k}{max\beta1}$ ]; (* β1 ∈ [0, π] *)
    (*-----*)

    (* ωQ =  $\frac{1}{2} \sqrt{6} \frac{QCC}{2I(2I-1)} V'_{20}$  avec  $V'_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{3/2} (3 \cos\beta_1^2 - 1 + \eta \cos 2\alpha_1 \sin\beta_1^2)$  *)
    ωQ =  $\frac{QCC}{8} (2 - s_{\beta_1}^2 (3 - \eta c_{2\alpha_1}))$ ;

    ωQ21 = 0; ωQ22 = 0;
    If[ordre == 2, {
      cβ1 = Cos[ $\frac{\pi*k}{max\beta1}$ ]; c2β1 = 2 * cβ12 - 1; s2β1 = 2 * cβ1 * sβ1;
      c4α1 = 2 c2α12 - 1;
      W20 =  $\frac{1}{4\sqrt{14}} ((-3 + \eta^2) (1 + 3 c_{2\beta_1}) + 12 \eta c_{2\alpha_1} s_{\beta_1}^2)$ ;
      W40 =  $\frac{1}{16\sqrt{70}} ((18 + \eta^2) (3 + (-30 + 35 c_{\beta_1}^2) c_{\beta_1}^2) + 30 \eta c_{2\alpha_1} (5 + 7 c_{2\beta_1}) s_{\beta_1}^2 + 35 \eta^2 c_{4\alpha_1} s_{\beta_1}^4)$ ;
      ωQ21 =  $\frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{-21}{2\sqrt{70}} * W_{40} + \frac{9}{2\sqrt{5}} * W_{00} \right)$ ;
      ωQ22 =  $\frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{27}{2\sqrt{70}} * W_{40} + \frac{6}{\sqrt{14}} * W_{20} - \frac{3}{2\sqrt{5}} * W_{00} \right)$ ; }]; (* Fin de If *)

    f[ordre, ωQ, ωQ21, ωQ22, ωRF, Δt, np]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)

    For[i = 1, i ≤ np, i++, h[i] = h[i] + sβ1 * s[i]];
  }]; (* Fin de la boucle for k *)
]; (* Fin de la boucle for j *)

(*-----Tableau de valeurs t=f(Intensité)-----*)
Print[*****];
For[a = 0, a ≤ np, a++, time[a] = a * tau;];
PoudreStatiqueNum2 = Chop[Table[{t, time[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, np}]];
Print[TableForm[PoudreStatiqueNum2, TableHeadings -> {None, {Rang, t(μs), intensité}}]];

(*-----GRAPHIQUE-----*)
Print[*****];
ListPlot[Table[{t * tau, h[t]}, {t, 0, np}],
  PlotStyle -> {PointSize[0.009], Thickness[.006], Hue[.9]}, PlotJoined -> True,
  PlotLabel -> Int=f(t), AxesLabel -> {t(μs), Int.(U.A)},
  TextStyle -> {FontFamily -> Times, FontSize -> 12}];
]; (* Fin de la fonction principale poudreStatique *)

poudreStatique[ 2500 , 120 , 10 , 0.25 , 1 , 12 , 12 ]; (* Execution de la fonction *)
(* poudreStatique[QCCkhz_, ωRFkhz_, tf_, tau_, η_, maxα1_, maxβ1_] *)

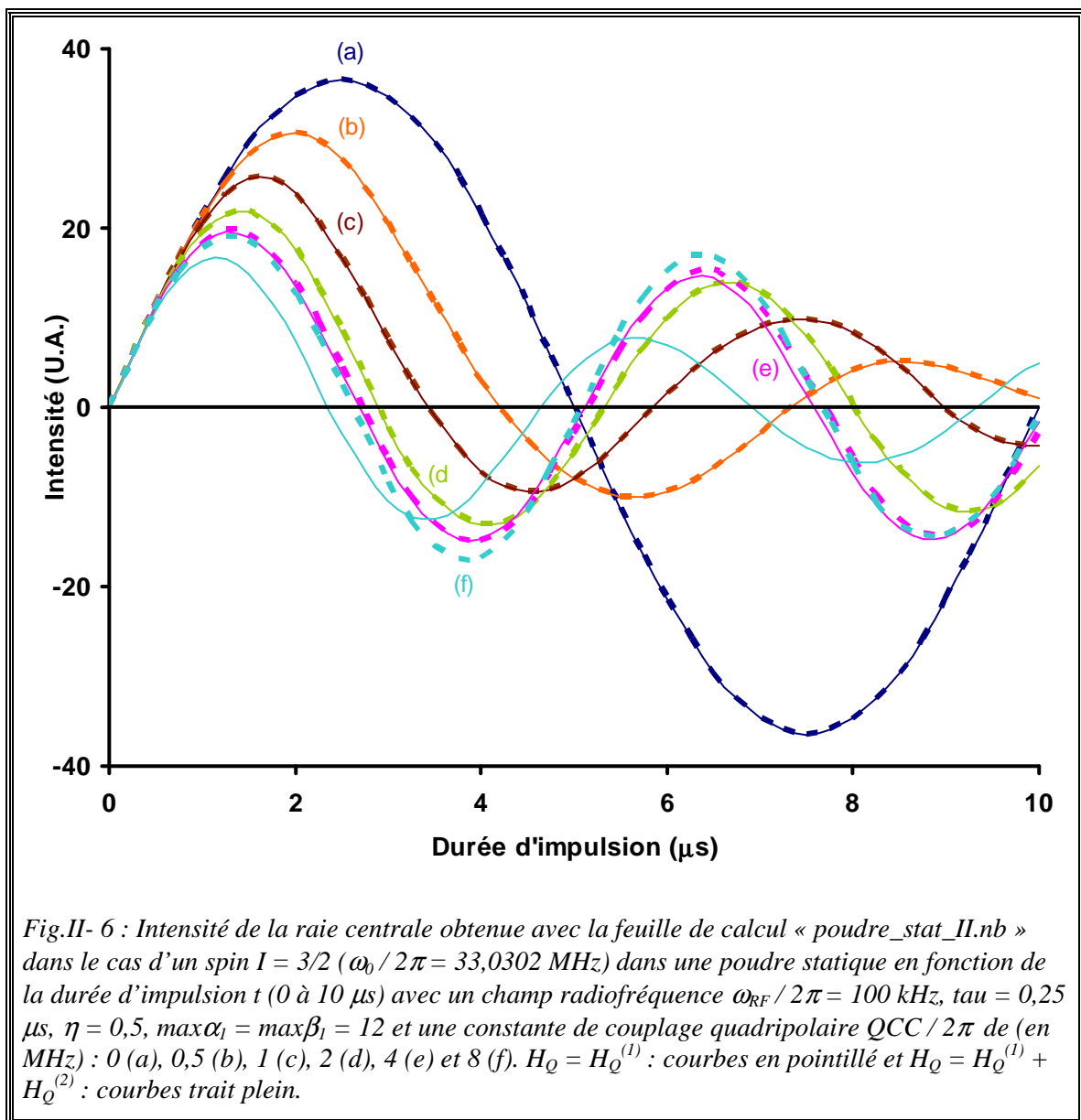
Remove[ωQ, ωRF, Δt, n, r, s, T, Tp, HT, m1, ρ0, poudreStatique, QCCkhz, ωRFkhz,
  tf, tau, η, maxα1, maxβ1, np, i, j, k, a, QCC, PoudreStatiqueNum]

```

Listing II-5 (2/2) : Feuille de calcul « poudre_stat_II.nb ».

II.2.2.b. Effet de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$

Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la raie centrale obtenue avec la feuille de calcul « poudre_stat_II.nb » dans le cas d'un spin $I = 3/2$ ($\omega_0 / 2\pi = 33,0302$ MHz) (Fig.II- 6) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire et en tenant compte du 2nd ordre ou simplement du 1^{er} ordre.



II.2. Intensité de la raie centrale d'un échantillon statique

La Fig.II- 6 montre que l'intensité du signal est proportionnelle à t et indépendante du QCC pour les faibles valeurs de t ($\leq 0,75 \mu\text{s}$), puisque toutes les courbes sont confondues. Quand $\text{QCC} / 2\pi = 0$, l'intensité du signal est maximale pour une durée d'impulsion $t_{\text{max}} = 2,5 \mu\text{s}$ (courbe a) alors que pour $\text{QCC} / 2\pi = 8 \text{ MHz}$, le signal est maximal pour une durée d'impulsion $t_{\text{max}} = 1,25 \mu\text{s}$ (courbe f). En effet si un noyau de spin I possède une QCC élevée, la durée t_{max} sera $(I+1/2)$ plus petite que celle d'une solution aqueuse $t_{\text{max}}^{\text{liq}}$ (c'est-à-dire dans le cas où la constante QCC est nulle) [8-11] :

$$t_{\text{max}} = \frac{t_{\text{max}}^{\text{liq}}}{I + 1/2} .$$

Pour les valeurs de QCC élevées (courbes d, e et f), les courbes de nutation oscillent deux fois plus vite que celle pour une constante QCC nul (courbe a). La contribution de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre est nulle pour des valeurs $\text{QCC} / 2\pi$ allant jusqu'à 2 MHz (courbes a, b, c et d). Elle reste négligeable pour un $\text{QCC} / 2\pi$ de 6 MHz (courbe e) et ne se manifeste par une baisse de l'intensité qu'à partir d'une durée d'impulsion de 6 μs . Cette contribution est très importante pour un $\text{QCC} / 2\pi = 8 \text{ MHz}$ et l'intensité de la raie centrale se trouve diminuer à partir une durée d'impulsion de 1 μs .

Qu'il s'agit d'un cristal ou d'une poudre statiques, il est donc important de tenir compte de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre ($H_Q^{(2)}$) lorsqu'on change d'échantillon, par exemple d'un système avec un faible couplage quadripolaire à un échantillon avec un fort couplage quadripolaire.

II.3. Programme de simulation SIMPSON

En mettant au point des scripts dédiés, le programme SIMPSON^[3] (**S**imulation **P**rogram for **S**olid-State NMR, <http://nmr.imsb.au.dk/bionmr/software/simpson.php>) nous permet de simuler diverses expériences RMN et de traiter différentes interactions internes ($\lambda = H_{CS}, H_J, H_D$ ou H_Q).

Dans ce paragraphe,

- Nous donnerons la structure d'un script de simulation (§-II.3.1).
- Puis, nous présenterons les référentiels et les angles qui assurent le passage d'un référentiel à un autre (§-II.3.2). En effet, pour simuler une expérience RMN en considérant une interaction donnée λ , il faut effectuer le changement de référentiel suivant : passage du Σ_{λ}^{PAS} au Σ^{LAB} . Par exemple, dans le cas de d'interaction quadripolaire, les deux paramètres QCC et η sont définis dans Σ^{PAS} alors que l'observation se fait dans Σ^{LAB} .
- Comme nous allons utiliser le programme SIMPSON pour valider nos feuilles de calcul MATHEMATICA (Fig.II- 2, Fig.II- 3 et Fig.II- 4) il est nécessaire que les deux programmes réalisent des changements de référentiels équivalents. Pour cela, nous avons élaboré pour chacun de ces quatre cas de figures : échantillon (cristal et poudre) statique ou en rotation, les procédures qui permettent d'obtenir cette équivalence (§-II.3.2).
- Etant donné que la convention utilisée par SIMPSON pour définir le paramètre d'asymétrie de l'interaction quadripolaire est différente de celle appliquée dans ce manuscrit, nous exposerons les méthodes qui permettent au programme SIMPSON d'adopter notre convention et vice versa (§-II.3.3).
- Des exemples de scripts pour illustrer l'ensemble de ces procédures seront présentés (§-II.3.4).

II.3.1. Structure d'un script de simulation

Un script de simulation SIMPSON comporte quatre blocs : « **spinsys {}** », « **par {}** », « **proc pulseq {}** » et « **proc main {}** ».

II.3. Programme de simulation SIMPSON

Le premier bloc sert à définir le système de spins et les interactions étudiées. Dans notre cas nous nous intéresserons uniquement à l'interaction quadripolaire d'un seul spin. Cette interaction est définie de la façon suivante :

« *quadrupole spin i ordre QCC/2π (Hz) η_{simp} α_{PC} β_{PC} γ_{PC}* »

« *spin i* » est le numéro du spin étudié. Dans notre cas, $i = 1$.

« *ordre* » vaut 1 pour $H_Q = H_Q^{(1)}$ et 2 pour $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$.

Le second bloc fournit les paramètres expérimentaux, tels que la vitesse de rotation (en Hz), le champ radiofréquence appliqué (en Hz). La commande « *start_operator* » définit l'état initial du système de spins.

Les deux derniers blocs d'un script de simulation contiennent des instructions : « *proc pulseq{ }* » pour réaliser l'expérience RMN et « *proc main{ }* » pour son traitement.

Pour déterminer l'élément de la matrice densité $\rho(t)$ correspondant à une transition qu'on veut détecter, SIMPSON utilise la convention du spin fictif 1/2. Par exemple, dans le cas d'un système de spins $I = 3/2$, le signal de la raie centrale est donné par :

$$S^{2,3}(t) = \text{Tr}[\rho(t)I_y^{2,3}] = \text{Im}[\rho^{3,2}(t)] \quad ,$$

la commande « *matrix set detect elements {{2 3}}* » sélectionne l'élément $\rho^{3,2}(t)$ (3^{ème} ligne et 2^{ème} colonne). L'argument {{2 3}} de cette commande correspond à l'opérateur de spin $I_y^{2,3}$.

De même, le signal de la cohérence – 3Q est exprimé par :

$$S^{1,4}(t) = \text{Tr}[\rho(t)I_y^{1,4}] = \text{Im}[\rho^{4,1}(t)] \quad ,$$

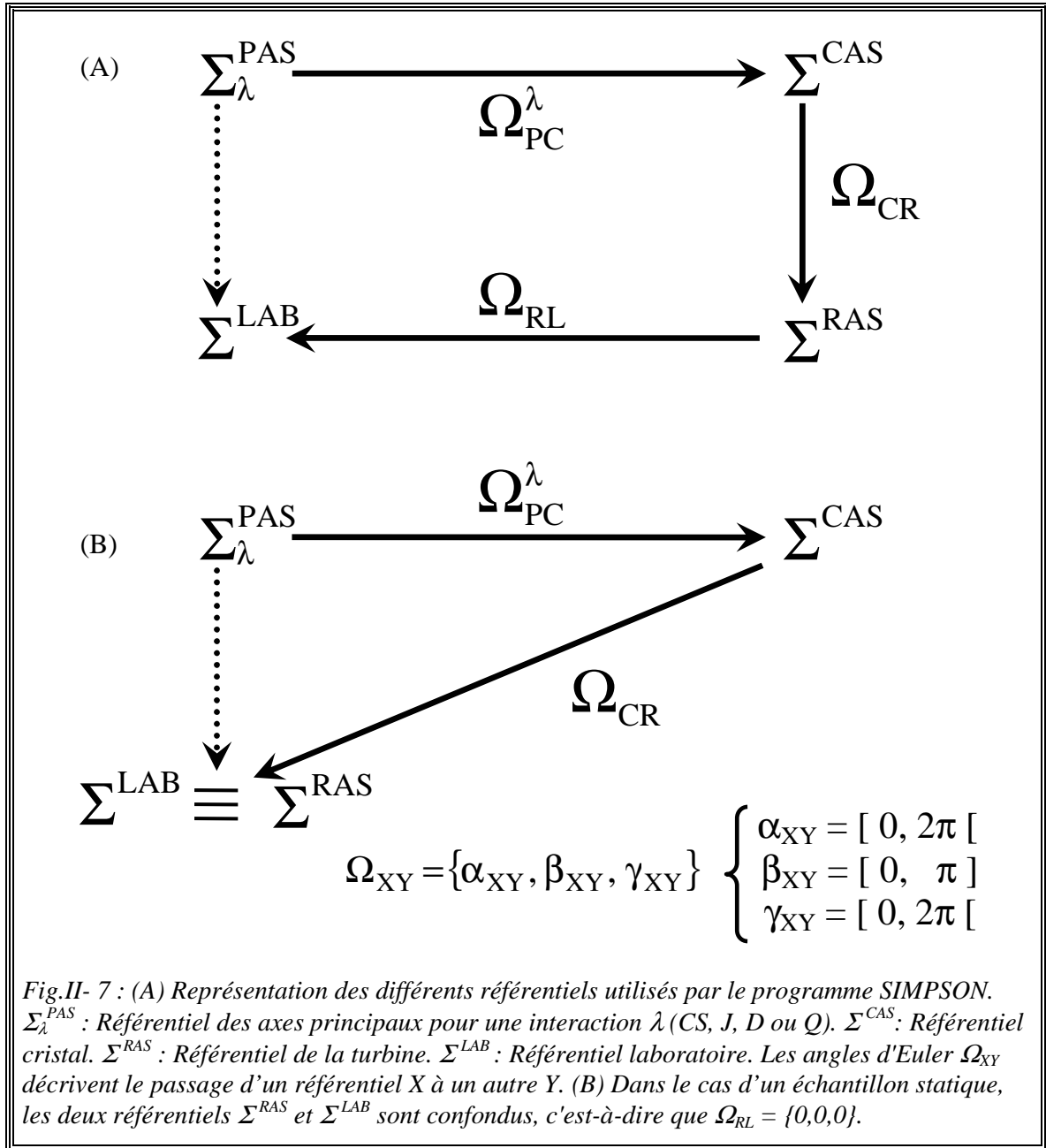
la commande « *matrix set detect elements {{1 4}}* » sélectionne l'élément $\rho^{4,1}(t)$ (4^{ème} ligne et 1^{ère} colonne). L'argument {{1 4}} de cette commande correspond à l'opérateur de spin $I_y^{1,4}$.

II.3.2. Référentiels et angles

Les quatre référentiels utilisés par SIMPSON sont présentés dans la Fig.II- 7-A. Pour passer du référentiel $\Sigma_{\lambda}^{\text{PAS}}$ d'une interaction interne donnée λ au référentiel Σ^{LAB} , il faut passer par les autres référentiels, c'est-à-dire déterminer les angles $\Omega_{\text{PC}}^{\lambda}$, Ω_{CR} et Ω_{RL} :

- $\Omega_{\text{PC}}^{\lambda} = \{\alpha_{\text{PC}}^{\lambda}, \beta_{\text{PC}}^{\lambda}, \gamma_{\text{PC}}^{\lambda}\}$ sont définis avec l'interaction interne λ prise en compte dans le bloc « **spinsys** {} ».
- $\Omega_{\text{CR}} = \{\alpha_{\text{CR}}, \beta_{\text{CR}}, \gamma_{\text{CR}}\}$ sont définis dans le deuxième bloc : « **par** {} ». La commande « *crystal_file* » définit les angles $\{\alpha_{\text{CR}}, \beta_{\text{CR}}\}$ avec la probabilité de présence de ce couple de valeurs. La commande « *gamma_zero* » définit l'angle γ_{CR} . Dans le cas d'une poudre en rotation, la commande « *gamma_angles* » détermine le nombre d'angles γ_{CR} noté M.
- $\Omega_{\text{RL}} = \{\alpha_{\text{RL}}, \beta_{\text{RL}}, \gamma_{\text{RL}}\} = \{\omega_{\text{tot}} t, \beta_{\text{RL}}, \gamma_{\text{RL}}\}$ sont également définis dans le bloc : « **par** {} ». Le symbole ω_{tot} représente la vitesse angulaire d'un échantillon tournant autour d'un axe formant un angle β_{RL} avec le champ magnétique B_0 . Ces deux paramètres (ω_{tot} et β_{RL}) sont respectivement déterminés par les commandes « *spin_rate* » (en Hz) et « *rotor_angle* ». Pour un échantillon en rotation, la valeur par défaut de l'angle β_{RL} est l'angle magique, $\beta_{\text{magique}} = \text{Arccos}(\sqrt{1/3})$. Dans le cadre de l'approximation du champ fort, la valeur de l'angle γ_{RL} est nulle. Donc Ω_{RL} est réduit à : $\Omega_{\text{RL}} = \{\omega_{\text{tot}} t, \beta_{\text{RL}}, 0\}$.

Tous les angles sont exprimés en degré. Signalons que dans le cas d'un échantillon statique (pas de rotor), SIMPSON impose $\Omega_{\text{RL}} = \{0,0,0\}$ (autrement dit, les deux référentiels Σ^{LAB} et Σ^{RAS} sont confondus, Fig.II- 7-B) et nécessite que « *gamma_angles* » soit égale à 1.



Pour qu'on puisse comparer les simulations issues de SIMPSON avec celles obtenues avec MATHEMATICA, il faut trouver une équivalence entre les changements de référentiels (passage du référentiel Σ^{PAS} au référentiel Σ^{LAB}) effectués dans ce manuscrit (Fig.II- 2, Fig.II- 3 et Fig.II- 4) et ceux réalisés par SIMPSON. Quatre cas de figures se présentent : échantillon (cristal et poudre) statique ou en rotation.

La présence du référentiel cristal Σ^{CAS} (absent dans nos changements de référentiel) est nécessaire lorsque plusieurs interactions internes sont étudiées

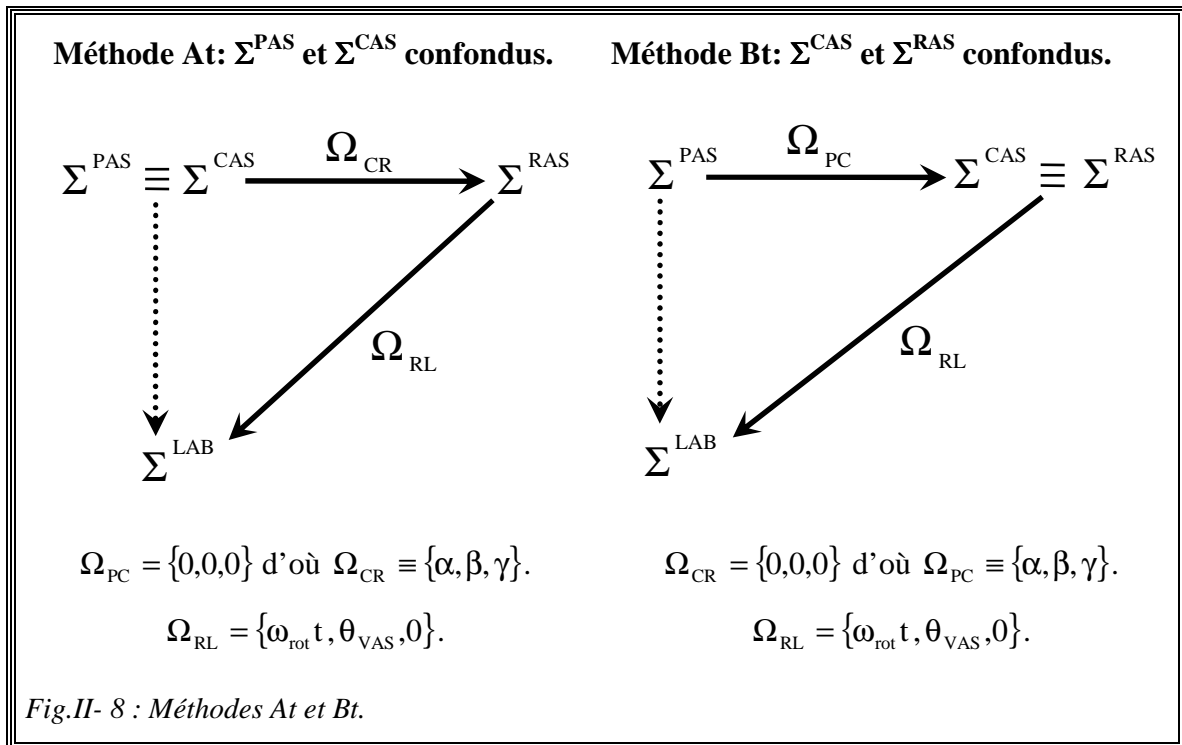
Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

simultanément. Dans notre cas, nous nous intéressons uniquement à l'interaction quadripolaire. Donc il faut qu'il soit confondu avec un des trois référentiels restants (Σ^{LAB} , Σ^{RAS} ou Σ^{PAS}). L'indice λ n'est plus indiqué puisqu'il s'agit des axes principaux du gradient de champ électrique.

II.3.2.a. Cas d'un échantillon tournant

Pour un échantillon tournant à la vitesse angulaire ω_{rot} autour d'un axe formant un angle θ_{VAS} avec le champ magnétique B_0 (Fig.II- 4), les angles $\Omega_{\text{RL}} = \{\alpha_{\text{RL}}, \beta_{\text{RL}}, 0\}$ sont équivalents aux angles d'Euler $\{\omega_{\text{rot}} t, \theta_{\text{VAS}}, 0\}$.

La Fig.II- 8 regroupe les deux méthodes qui permettent de rendre équivalents les changements de référentiels effectués par SIMPSON et dans ce manuscrit.



- **Méthode At :**

Elle consiste à confondre les deux référentiels Σ^{PAS} et Σ^{CAS} ($\Omega_{\text{PC}} = \{0,0,0\}$). Ceci permet de rendre les angles d'Euler $\Omega_{\text{CR}} = \{\alpha_{\text{CR}}, \beta_{\text{CR}}, \gamma_{\text{CR}}\}$ et (α, β, γ) (Fig.II- 3) équivalents, $\Omega_{\text{CR}} = \{\alpha, \beta, \gamma\}$.

Pour une poudre, les angles (α_{CR} et β_{CR}) sont déterminés par la commande :

$$\ll crystal_file \gg = repX^{(k)}.$$

La commande « *gamma_angles* » fixe le nombre (M) d'angles γ_{CR} .

Pour un cristal, les angles Ω_{CR} sont déterminés par :

$$\ll crystal_file \gg = alphaXbetaY$$

$$\ll gamma_zero \gg = \gamma.$$

Pour chaque couple de valeurs (X, Y) d'angles d'Euler (α et β), il faut créer un fichier alphaXbetaY⁽¹⁾. C'est pour cette raison que nous préférons utiliser la méthode Bt.

- **Méthode Bt** :

Elle consiste à confondre les deux référentiels Σ^{CAS} et Σ^{RAS} ($\Omega_{CR} = \{0,0,0\}$).

Dans ce cas les angles $\Omega_{PC} = \{\alpha_{PC}, \beta_{PC}, \gamma_{PC}\}$ sont équivalents aux angles d'Euler (α, β, γ) (Fig.II- 3), $\Omega_{PC} \equiv \{\alpha, \beta, \gamma\}$. Signalons que cette méthode ne peut pas être appliquée dans le cas d'une poudre puisque seule la commande « *crystal_file* » permet de moyenniser le signal sur une distribution d'angles (α_{CR} et β_{CR}).

Pour un cristal, la condition $\Omega_{CR} = \{0,0,0\}$ est obtenue de la façon suivante :

$$\ll crystal_file \gg = alpha0beta0^{(m)}$$

$$\ll gamma_zero \gg = 0 \text{ et } \ll gamma_angle \gg = 1^{(n)}.$$

^(k) repX est un fichier de type « .cry », constitué de (X+1) lignes. La première ligne comporte la valeur X. Le reste des lignes (au nombre de X) sont composées de trois colonnes : la première contient les valeurs de l'angle α_{CR} , la seconde celles de l'angle β_{CR} et la dernière la valeur de la probabilité de présence (w_i) du couple (α_{CR} et β_{CR}).

Les valeurs des angles (α_{CR} et β_{CR}) sont obtenues à partir de la méthode dite **REPULSION**. Il existe deux autres méthodes qui sont : **ZCW** et **BCR**. Des fichiers « repX.cry », « zcwX.cry » et « bcrX.cry » sont fournis avec le programme de simulation SIMPSON.

⁽¹⁾ alphaXbetaY est aussi un fichier de type « .cry » composé deux lignes :

$$\begin{array}{c} 1 \\ X Y 1 \end{array}$$

La première ligne indique le nombre (1) de couples de valeurs des angles α_{CR} et β_{CR} . Les deux premiers éléments (X Y) de la deuxième ligne donnent respectivement la valeur des angles α_{CR} et β_{CR} . Le dernier élément de cette ligne (1) donne la probabilité de présence de ce couple de valeurs.

^(m) alpha0beta0 est un fichier inclus par défaut dans SIMPSON. Il est aussi de type « .cry » et contient deux lignes :

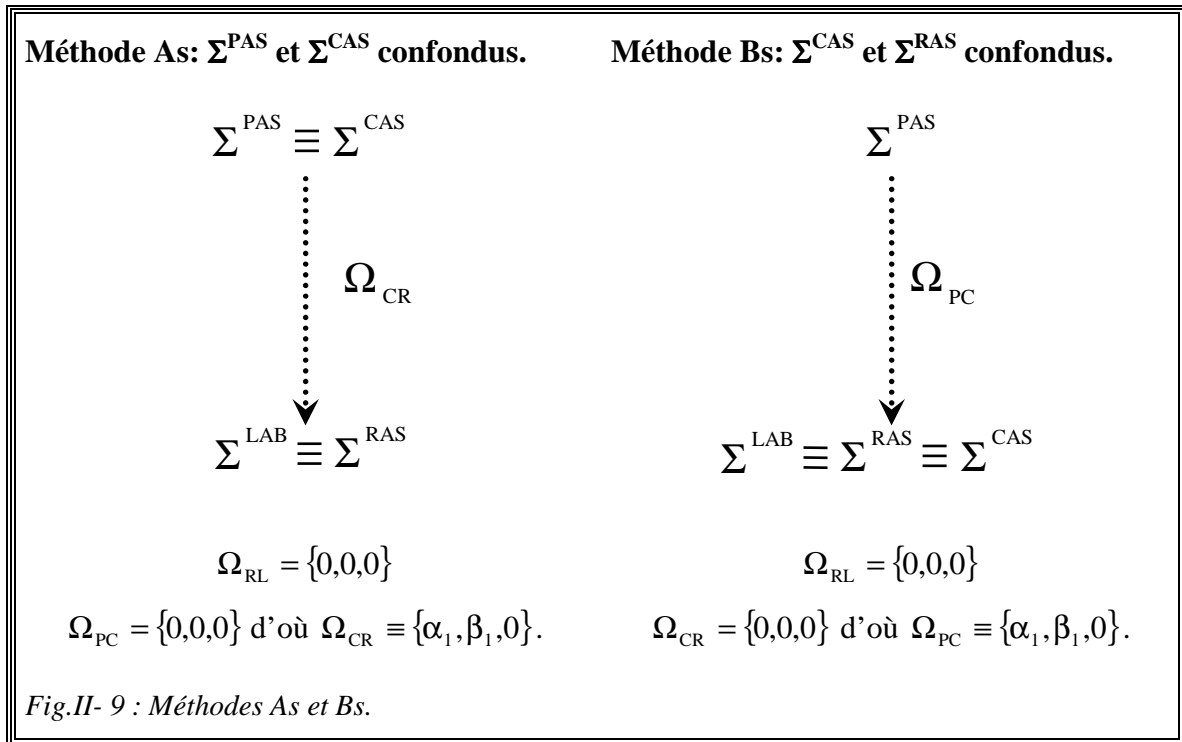
$$\begin{array}{c} 1 \\ 0 0 1 \end{array}$$

⁽ⁿ⁾ Attribuer à la commande « *gamma_angle* » la valeur de 1 correspond à $\gamma_{CR} = 0$.

II.3.2.b. Cas d'un échantillon statique

Rappelons que dans le cas d'un échantillon statique, les deux référentiels Σ^{RAS} et Σ^{LAB} sont confondus (Fig.II- 7-B), c'est-à-dire que $\Omega_{\text{RL}} = \{0,0,0\}$. Dans ce cas, le paramètre « *spin_rate* » doit être nul.

La Fig.II- 9 représente les deux méthodes qui permettent de rendre équivalents les changements de référentiels effectués par SIMPSON et dans manuscrit.



- **Méthode As :**

En imposant $\Omega_{\text{PC}} = \{0,0,0\}$ les deux référentiels Σ^{PAS} et Σ^{CAS} sont confondus, alors les angles Ω_{CR} sont équivalents aux angles d'Euler $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ (Fig.II- 2), d'où $\Omega_{\text{CR}} = \{\alpha_{\text{CR}}, \beta_{\text{CR}}, 0\} = \{\alpha_1, \beta_1, 0\}$.

- **Méthode Bs :**

Maintenant, en imposant $\Omega_{\text{CR}} = \{0,0,0\}$ les deux référentiels Σ^{CAS} et Σ^{LAB} sont confondus, alors les angles Ω_{PC} sont équivalents aux angles d'Euler $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ (Fig.II- 2), d'où $\Omega_{\text{PC}} = \{\alpha_{\text{PC}}, \beta_{\text{PC}}, \gamma_{\text{PC}}\} = \{\alpha_1, \beta_1, 0\}$.

II.3. Programme de simulation SIMPSON

Ces deux méthodes sont respectivement semblables aux deux méthodes (At) et (Bt) développées dans le cas d'un échantillon en rotation.

- Dans le cas d'un cristal et pour la même raison évoquée précédemment (création de fichier) nous préférons utiliser la deuxième méthode (Bs).
- Dans le cas d'une poudre statique et comme pour le cas d'une poudre en rotation, seule la méthode (As) peut être utilisée.

II.3.3. Paramètre d'asymétrie η

Il n'existe pas une seule convention pour définir le paramètre d'asymétrie η ^[12]. Le programme de simulation SIMPSON utilise la convention suivante :

$$\text{Convention A} \quad \eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{et} \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}| \quad . \quad (\text{II. 23})$$

Cette convention (II. 23), également utilisée par d'autres auteurs ^[13,14], est différente de celle utilisée dans ce manuscrit (Tab.II- 1). En effet, ce paramètre est défini comme suit,

$$\text{Convention B} \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{et} \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}| \quad .$$

La différence entre ces deux conventions est le signe du paramètre d'asymétrie η .

Par conséquent, pour comparer des simulations issues de nos feuilles de calcul MATHEMATICA (chapitres II.4 et II.5) et celles obtenues avec SIMPSON, il faut adopter une même convention. Pour y parvenir, nous disposons de deux méthodes :

1°)- La première méthode consiste à attribuer au paramètre d'asymétrie η de nos feuilles de calcul la valeur opposée de celle utilisée par SIMPSON,

$\eta_{\text{MATHEMATICA}} = -\eta_{\text{SIMPSON}}$ ^(o) avec $0 \leq \eta_{\text{SIMPSON}} \leq 1$. Dans ce cas, nos feuilles de calcul comme pour le programme de simulation SIMPSON adoptent la convention (A). Ceci est réalisable puisque nous n'avons pas imposé la condition : $0 \leq \eta_{\text{MATHEMATICA}} \leq 1$ dans nos feuilles de calcul.

2°)- La deuxième méthode consiste à utiliser les angles d'Euler α_1 et α (Fig.II- 2 et Fig.II- 3) pour passer d'une convention à l'autre.

Dans le paragraphe II.1 de ce chapitre, nous avons déterminé l'expression des composantes $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ du tenseur de gradient de champ électrique pour un

^(o) En prenant $\eta_{\text{MATHEMATICA}} = -\eta_{\text{SIMPSON}}$ avec $0 \leq \eta_{\text{SIMPSON}} \leq 1$, les valeurs numériques de simulations issues de nos feuilles de calcul et celles de SIMPSON (version 1.1.0) sont identiques. Par contre si on impose $\eta_{\text{SIMPSON}} = -\eta_{\text{MATHEMATICA}}$ avec $0 \leq \eta_{\text{MATHEMATICA}} \leq 1$, les valeurs des simulations de ces deux programmes ne sont plus identiques.

échantillon statique ou en rotation (VAS et MAS). Pour le premier cas, dans l'expression de ces composantes, le paramètre d'asymétrie η est toujours multiplié par la fonction trigonométrique cosinus de l'angle $2\alpha_1$ ($\eta \cos 2\alpha_1$). Pour le deuxième cas, le paramètre d'asymétrie η est toujours associé à la fonction trigonométrique cosinus ou sinus de l'angle 2α ($\eta \cos 2\alpha$ ou $\eta \sin 2\alpha$). En ajoutant 90° aux angles α_1 et α on obtient :

$$-\eta \cos 2\alpha_1, \quad -\eta \cos 2\alpha \quad \text{et} \quad -\eta \sin 2\alpha.$$

Autrement dit, le signe du paramètre d'asymétrie η est inversé, ce qui permet d'adopter la convention A. Cette méthode a été proposée par K. Eichele ^(p).

Dans notre cas et après harmonisation des changements de référentiels entre les feuilles de calcul MATHEMATICA et SIMPSON (voir méthodes At et Bt du paragraphe II.3.1), pour comparer des simulations issues de ces programmes il faut que dans :

- un cristal statique, $\alpha_{\text{CR}} = \alpha_1 + 90^\circ$ (méthode As) ou $\alpha_{\text{PC}} = \alpha_1 + 90^\circ$ (méthode Bs).
- un cristal en rotation (MAS ou VAS), $\alpha_{\text{CR}} = \alpha + 90^\circ$ (méthode At) ou $\alpha_{\text{PC}} = \alpha + 90^\circ$ (méthode Bt).
- une poudre statique, $\alpha_{\text{CR}} = \alpha_1 + 90^\circ$ (méthode As).
- une poudre en rotation (MAS ou VAS), $\alpha_{\text{CR}} = \alpha + 90^\circ$ (méthode At).

Dans les deux derniers cas, il faut modifier les fichiers « repX.cry » en ajoutant 90° à l'ensemble des valeurs de l'angle α_{CR} . Ainsi, nos feuilles de calcul adoptent la convention A, utilisée par SIMPSON.

Dans le cas d'un programme de simulation qui applique la convention B et qui n'admet pas de valeurs négatives du paramètre d'asymétrie η , on peut utiliser cette méthode afin que SIMPSON change de convention. Ceci est obtenu en ajoutant 90° à l'angle α_{PC} .

^(p) Universitat Tübingen
<http://casgm3.anorg.chemie.uni-tuebingen.de/klaus/index.html>

II.3.4. Exemples

Nous avons exposé précédemment (§-II.3.2) les méthodes qui rendent équivalents les changements de référentiels (passage du référentiel Σ^{PAS} au référentiel Σ^{LAB}) effectués dans ce manuscrit et ceux réalisés par SIMPSON.

Les scripts SIMPSON utilisant la méthode As dans le cas d'une poudre statique et en rotation MAS sont respectivement donnés dans l'annexe (§-A.3) et le Tab.II- 4.

Pour un cristal statique et en rotation MAS nous préférons utiliser les méthodes Bt et Bs puisqu'elles ne nécessitent pas la création de fichiers de type « .cry ». Les scripts SIMPSON sont respectivement donnés dans l'annexe (§-A.4) et le Tab.II- 2.

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence –3Q d'un cristal en rotation MAS

Le signal RMN non normalisé d'un système de spins $I = 3/2$ en rotation MAS, excités par une impulsion +X de durée t et soumis aux interactions quadripolaires au 1^{er} et au 2nd ordre, est donné par l'expression suivante :

$$S(t) = \text{Tr}(\rho(t)I_y^{i,j}) \quad , \quad (\text{II. 24})$$

où $\rho(t)$ est l'opérateur densité et l'opérateur $I_y^{i,j}$ correspond,

- à l'opérateur de spin $I_y^{2,3}$ pour la raie centrale,

$$S^{2,3}(t) = \text{Im}[\rho^{3,2}(t)] \quad , \quad (\text{II. 25})$$

- ou à l'opérateur de spin $I_y^{1,4}$ pour la cohérence –3Q,

$$S^{1,4}(t) = \text{Im}[\rho^{4,1}(t)] \quad . \quad (\text{II. 26})$$

Rappelons que l'expression de $\rho(t)$ (II. 17) :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \exp(-iH^{(a)}t)\rho(0)\exp(iH^{(a)}t) \\ &= T \exp(-iH_T t)T^+ \rho(0)T \exp(iH_T t)T^+ \quad , \end{aligned}$$

n'est valable que si l'hamiltonien $H^{(a)}$ qui décrit le système de spins **est indépendant du temps**. Ceci n'est pas vrai dans le cas d'un échantillon en rotation.

Nous avons exposé au chapitre Préliminaire (§-P.5) une démarche qui permet d'utiliser l'expression (II. 17) même pour un échantillon en rotation. Cette démarche consiste à :

- découper la durée de l'impulsion t en M parties égales de durée τ (Fig.II- 10).

Pendant cette durée, courte par rapport à la période de rotation ($\tau \ll t_R$ avec

$$t_R = \frac{1}{\text{vitesse de rotation}}), \text{ l'échantillon est considéré statique. Dans ce cas}$$

l'hamiltonien devient indépendant du temps.

- la matrice densité $\rho(t_{i-1})$ correspondant à l'instant t_{i-1} représente l'état initial du système de spins à l'instant t_i . La matrice densité $\rho(t_i)$ est déterminée selon la formule (II. 17).

L'expression (II. 17) de $\rho(t)$ devient :

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

$$\rho(t_f) = A_{M-1} \times A_{M-2} \times \dots \times A_1 \times \rho(0) \times B_1 \times \dots \times B_{M-2} \times B_{M-1} \quad (\text{II. 27})$$

avec
$$A_{k+1} = T_{t_k} \exp\{-i H_T(t_k) \times \Delta t\} T_{t_k}^+$$

et
$$B_{k+1} = T_{t_k} \exp\{i H_T(t_k) \times \Delta t\} T_{t_k}^+ .$$

Nous avons mis au point des feuilles de calcul avec MATHEMATICA qui détermine l'intensité, soit de la raie centrale, soit celle de la cohérence $-3Q$, d'un système de spins $I = 3/2$ en évaluant l'équation (II. 27) et ceci pour un cristal en rotation MAS. Nous testerons la validité de nos simulations en les comparant avec celles obtenues avec le programme SIMPSON. Des généralités sur ce dernier ont été présentées dans le paragraphe (§-II.3).

Evaluer l'équation (II. 27) en tenant compte de la rotation de l'échantillon n'est pas aisé. C'est pour cette raison que nous allons considérer dans un premier temps uniquement l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre et ceci pour la simplicité de son expression. Le cas $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)}$ est traité au paragraphe (§-II.4.1). Dans un deuxième temps nous prendrons en compte les deux interactions $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ (§-II.4.2).

II.4.1. Feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » pour $H_Q = H_Q^{(1)}$

Nous avons mis au point une feuille de calcul nommée « cristal_MAS_1.nb » (Listing II- 6) qui détermine l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence $-3Q$ d'un spin $I = 3/2$ dans un cristal en rotation MAS, soumis à l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ et excité par une impulsion $+X$ de durée « t_f ». Ces intensités dépendent de la constante de couplage quadripolaire QCC, de la vitesse de rotation de l'échantillon, du paramètre d'asymétrie η , du champ radiofréquence ω_{RF} appliqué et des angles d'Euler α , β et γ qui décrivent l'orientation de la turbine dans le référentiel Σ^{PAS} (Fig.II- 3).

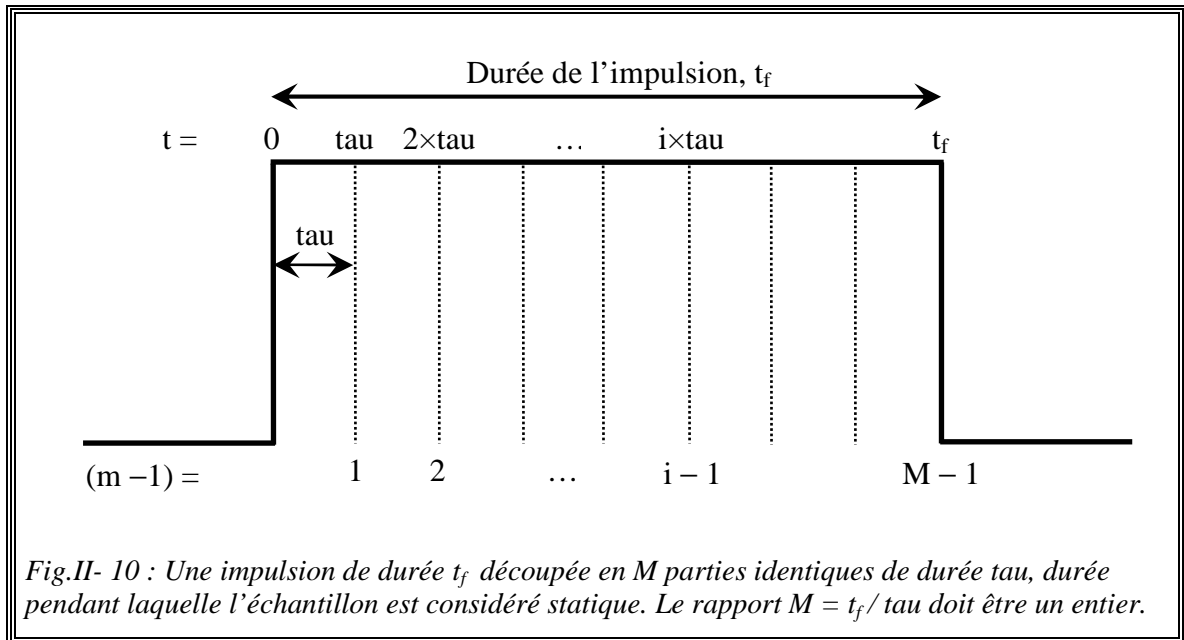
La fonction principale, appelée « cristalMAS », de cette feuille de calcul évalue l'expression (II. 20) en calculant la valeur numérique des coefficients d_{ns} et d_{nc} du tenseur sphérique $V_{(2,0)}$ (II. 12) pour une orientation donnée de la turbine dans le référentiel Σ^{PAS} .

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

La fonction auxiliaire « f » évalue le couplage quadripolaire ω_Q (II. 1), en tenant compte de la rotation MAS de l'échantillon, de la façon suivante :

$$\omega_Q = \frac{QCC}{2\sqrt{6}} \times \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^2 \left\{ d_{nS} \sin[n\omega_{rot}(m-1)\tau] + d_{nC} \cos[n\omega_{rot}(m-1)\tau] \right\} . \quad (\text{II. 28})$$

Puis elle donne la représentation matricielle de l'hamiltonien $H^{(a)}$. Après sa diagonalisation, la valeur numérique de la matrice densité $\rho(t)$ (II. 27) est déterminée. Le résultat, « s[m] », est envoyé à la fonction principale.



Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*-----*)
(* La fonction "cristalMAS" détermine l'intensité de la raie centrale (quanta=1) ou celle des
de la transition -3Q (quanta=3) d'un spin 3/2 soumis à l'interaction quadripolaire au 1er
ordre  $H_Q^{(1)}$  et excité par une impulsion +X. Cette intensité dépend de la constante de
couplage quadripolaire QCCMHz (en MHz), de la vitesse de rotation VrotkHz (en kHz), du
paramètre d'asymétrie  $\eta$ , des angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) (en degré) qui décrivent l'
orientation de la turbine dans le référentiel  $\Sigma^{PAS}$  et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz
(en kHz) appliqué de 0 à  $t_f$  ( $\mu$ s) par pas de  $\tau$  ( $\mu$ s).
Cette fonction prépare la valeur numérique des coefficients  $d_{nS}$  et  $d_{nC}$  pour
une orientation donnée.

La fonction auxiliaire "f" détermine la valeur numérique de la matrice densité  $\rho(t)$  en
calculant la valeur de  $\omega_Q$  et ceci en tenant compte de la rotation de l'échantillon. Le
système est considéré indépendant du temps pendant la durée  $\Delta t$  (ou  $\tau$ ). Puis elle renvoie
le résultat  $s[m]$  à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[QCC_,  $\omega_{RF}$ _,  $\Delta t$ _, n_] :=

For [m = 1, m ≤ n, m++,
  (*  $\omega_Q = \frac{1}{2} \sqrt{6} \frac{QCC}{2I(2I-1)} V_{20}'$  *)
   $\omega_Q = \frac{QCC}{2\sqrt{6}} * (d_{1c} * \text{Cos}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{2c} * \text{Cos}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
    +  $d_{1s} * \text{Sin}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{2s} * \text{Sin}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}]$ );

  Ha =  $\begin{pmatrix} \omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q \end{pmatrix}$ ;

  {HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]];          T = Transpose[Tp];
  n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i *  $\Delta t$  * HT]];
   $\rho_1 = T.n1.Tp$ ;       $\rho_2 = T.Conjugate[n1].Tp$ ;       $\rho_0 = \rho_1.\rho_0.\rho_2$ ;
  s[m] =  $\rho_0$ ;
]; (* Fin de la boucle For m *)

; (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

```

Listing II- 6 (1/2) : Feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal en rotation MAS. ($D_E = 2$ s).

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

```
(* Début de la fonction principale cristalMAS *)
cristalMAS[QCCMHz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, αd_, βd_, γd_, quanta_] := (
  QCCbis = QCCMHz * 2 * π * 103;      ωbRFbis = ωRFkHz * 2 * π;      ωrot = VrotkHz * 2 * π;
  α = αd * π / 180;                    β = βd * π / 180;                    γ = γd * π / 180;
  (* α ∈ [0, 2π[ *)                    (* β ∈ [0, π[ *)                    (* γ ∈ [0, 2π[ *)
  Δt = tau * 10-3;                    ns = tf / tau; (* Nombre d'itérations *)

  (* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
  For[i = 0, i ≤ ns, i++, h[i] = 0]; (* Initialisation du tableau h *)
  ρ0 = DiagonalMatrix[{{ $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{3}{2}$ }}]; (* Etat initial de la matrice densité *)
  (* Coefficients ai, bi, d1S et d1C impliqués dans V(2,0) *)
  a1 = - $\frac{1}{\sqrt{3}}$  η Sin[2 α] Sin[β];      b1 = - $\frac{1}{2\sqrt{3}}$  (-3 + η Cos[2 α]) Sin[2 β];
  a2 = - $\frac{1}{\sqrt{6}}$  η Cos[β] Sin[2 α];      b2 = - $\frac{1}{4\sqrt{6}}$  (η Cos[2 α] (3 + Cos[2 β]) + 6 Sin[β]2);
  d1S = a2 * Cos[2 γ] + b2 * Sin[2 γ];    d1C = a1 * Cos[γ] + b1 * Sin[γ];
  d2C = a2 * Sin[2 γ] - b2 * Cos[2 γ];    d1C = a1 * Sin[γ] - b1 * Cos[γ];
  (*-----*)
  f[QCCbis, ωbRFbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)
  For[i = 1, i ≤ ns, i++,
    If[quanta == 1, s[i] = Im[s[i][[3, 2]]]]; (* Intensité de la transition centrale *)
    If[quanta == 3, s[i] = Im[s[i][[4, 1]]]]; (* Intensité des transitions 3Q *)
    h[i] = s[i]; ]; (* Fin de la boucle For i *)

  (*----- Tableau de valeurs t=f (Intensité) -----*)
  Print["*****"];
  For[a = 0, a ≤ ns, a++, time[a] = a * tau];
  cristalMAS1 = Chop[Table[{tt, time[tt], NumberForm[h[tt], 10]}, {tt, 0, ns}]];
  Print[TableForm[cristalMAS1, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];
  (*----- GRAPHIQUE -----*)
  Print["*****"];
  ListPlot[Table[{tt * tau, h[tt]}, {tt, 0, ns}], PlotJoined -> True, PlotLabel -> "Int=f(t)",
    AxesLabel -> {"t(μs)", "Int.(U.A)"}, PlotStyle -> {Hue[0.1]},
    TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
  ); (* Fin de la fonction principale cristalMAS *)

  cristalMAS[ 9.0 , 100 , 10 , 40 , 1.0 , -1 , 75 , 75 , 75 , 3 ];
  (* cristalMAS[QCCMHz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, αd_, βd_, γd_, quanta_] *)
  (* Execution de la fonction *)

  Remove[QCCMHz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, αd, βd, γd, quanta, QCCbis, ωbRFbis,
    ns, α, β, γ, i, h, f, a, cristalMAS, n, s, m, ωQ, Ha, T, Tp, HT]
```

Listing II- 6 (2/2) : Feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb ».

II.4.1.a. Comparaison entre « cristal_MAS_1 » et « cristalmas_simp »

Le script SIMPSON « cristalmas_simp » (Tab.II- 2) a été utilisé pour tester la validité de notre feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb ». « *alpha0beta0* » est un fichier de type « .cry » qui contient les valeurs des angles α_{CR} et β_{CR} égales à zéro. En attribuant à « *gamma_angles* » la valeur de 1 nous avons $\gamma_{CR} = 0$. De cette façon nous imposons $\Omega_{CR} = \{0,0,0\}$. Dans ce cas les deux programmes de simulation (Listing II- 6 et Tab.II- 2) effectuent des changements de référentiels identiques : $\Omega_{PC} = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ et $\Omega_{VL} = \{\omega_{rot} t, \theta_{VAS}, 0\}$ (paragraphe II.3.1).

Rappelons que deux conventions différentes ont été utilisées pour définir le paramètre d'asymétrie η : (II. 23) pour SIMPSON et (Tab.II- 1) dans ce manuscrit. Donc, pour comparer le résultat d'une simulation issue de ces deux programmes, la valeur du paramètre d'asymétrie η affectée à la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » doit être l'opposée de η_{simp} ($0 \leq \eta_{simp} \leq 1$)^(q). Cela signifie que le paramètre d'asymétrie peut prendre des valeurs négatives. Ceci est possible puisque dans nos feuilles de calculs, nous n'avons pas imposé la condition suivante : $0 \leq \eta \leq 1$.

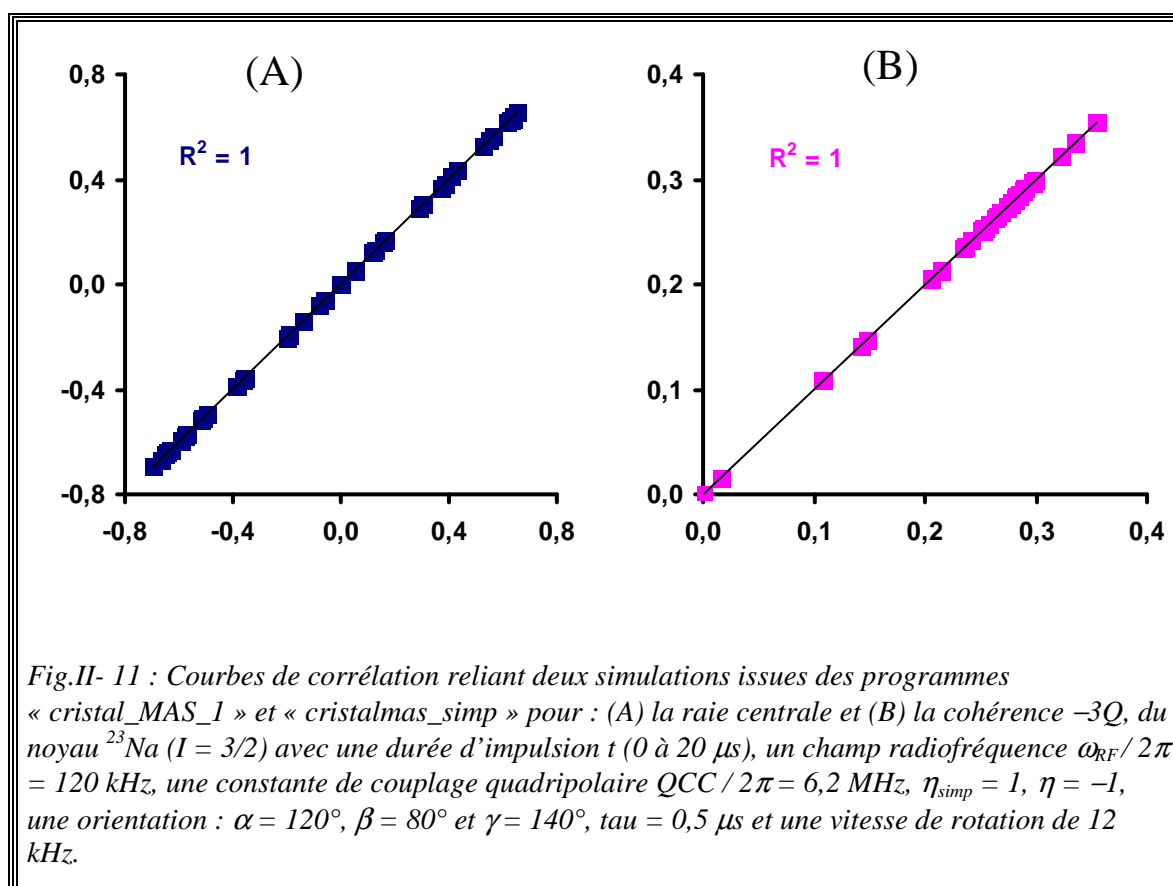
Nous avons testé notre feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » en réalisant plusieurs simulations. Nous avons fait varier tous les paramètres expérimentaux tels que : la constante de couplage quadripolaire, la vitesse de rotation, le champ radiofréquence appliqué et le paramètre d'asymétrie, et ceci pour différentes orientations (α, β, γ) (Fig.II- 3).

^(q) Cette méthode permet aux programmes de simulation qui définissent le paramètre d'asymétrie η avec la convention utilisée dans ce manuscrit (Tab.II- 1), d'adopter la convention appliquée par SIMPSON (II. 23). Ceci est possible que si le programme de simulation accepte des valeurs négatives du paramètre d'asymétrie η . Dans le cas contraire, il existe une autre façon permettant au programme SIMPSON de changer de convention. Cette méthode est exposée dans le paragraphe III.3.3.

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

Les valeurs numériques de ces simulations sont identiques à celles obtenues avec le script « `crystalmas_simp` » avec une précision de 10^{-9} (précision maximale donnée par SIMPSON) (Fig.II- 11)^(r). Cela signifie que :

- Les expressions du tenseur sphérique $V_{(2,0)}$ que nous avons déterminées précédemment (§-II.1.2.a page 86) sont correctes.
- La programmation que nous avons réalisée est également correcte.



^(r) Dans ce manuscrit, un seul exemple de comparaison entre les simulations issues de la feuille de calcul MATHEMATICA « `crystal_MAS_1` » et le programme SIMPSON « `crystalmas_simp` » est présenté.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Tab.II- 2 : Script SIMPSON « *cristalmas_simp* » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale et celle de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_0^{(1)}$ et excité par une impulsion $+X$ dans un cristal en rotation MAS. (*) indique les paramètres utilisés par la feuille de calcul MATHEMATICA « *cristal_MAS_1.nb* ».

```
# cristalmas_simp.in

spinsys      {
  channels    23Na
  nuclei      23Na
  quadrupole  1 2 4.8e6  1.0 170 10 30
}

par          {
  spin_rate   10000 ← VrotkHz (*)
  variable tsw 1.0 ← tau (*)
  sw          1.0e6/tsw
  np          41
  crystal_file alpha0beta0
  gamma_angles 1
  start_operator I1z ← ρ0 (*)
  proton_frequency 400e6
  variable rf 100000 ← ωRFkHz (*)
  verbose     1101
}

proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt $par(tsw) ← tau (*)
  # matrix set detect elements {{2 3}} ← quanta = 1 (*)
  # matrix set detect elements {{1 4}} ← quanta = 3 (*)
  acq
  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    acq -y }
}

proc main {} {
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 23Na: "
  puts [resfreq 23Na $par(proton_frequency)]
}
```

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

II.4.1.b. Effet de la vitesse de rotation

Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la raie centrale (Fig.II- 12-A) et celle de la cohérence $-3Q$ (Fig.II- 12-B), obtenues à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb », en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de vitesse de rotation. Toutes les observations indiquées ci-dessous restent valables quelque soit l'orientation de la turbine dans Σ^{PAS} .

Dans le cas de la raie centrale, la Fig.II- 12-A montre que l'intensité du signal adopte une allure sinusoïdale à faible vitesse de rotation de l'échantillon. A vitesses de rotation élevées (≥ 10 kHz) les courbes (d, e et f) oscillent deux fois plus vite que celle à faibles vitesses (≤ 7 kHz) [15,16].

Dans le cas de la cohérence $-3Q$ (Fig.II- 12-B) et pour les faibles vitesses de rotation (courbes a, b et c) l'intensité du signal est toujours positive. A vitesse très élevée (20 kHz) cette intensité devient faible [13]. Signalons que l'intensité de la cohérence $-3Q$ est plus faible par rapport à celle de la raie centrale.

La Fig.II- 12 montre que les intensités de la raie centrale atteignent un premier maximum pour une durée d'impulsion t de $1,5 \mu\text{s}$ indépendamment de la vitesse de rotation. Par contre pour la cohérence $-3Q$, ce maximum est obtenu pour une durée plus grande comprise entre 3 et $4 \mu\text{s}$. Cette variation est due à la vitesse de rotation. Toutes les observations indiquées ci-dessus restent valables quelque soit l'orientation de la turbine dans Σ^{PAS} .

En pratique, exciter la cohérence $-3Q$ nécessitera plus d'accumulations et une durée d'excitation grande.

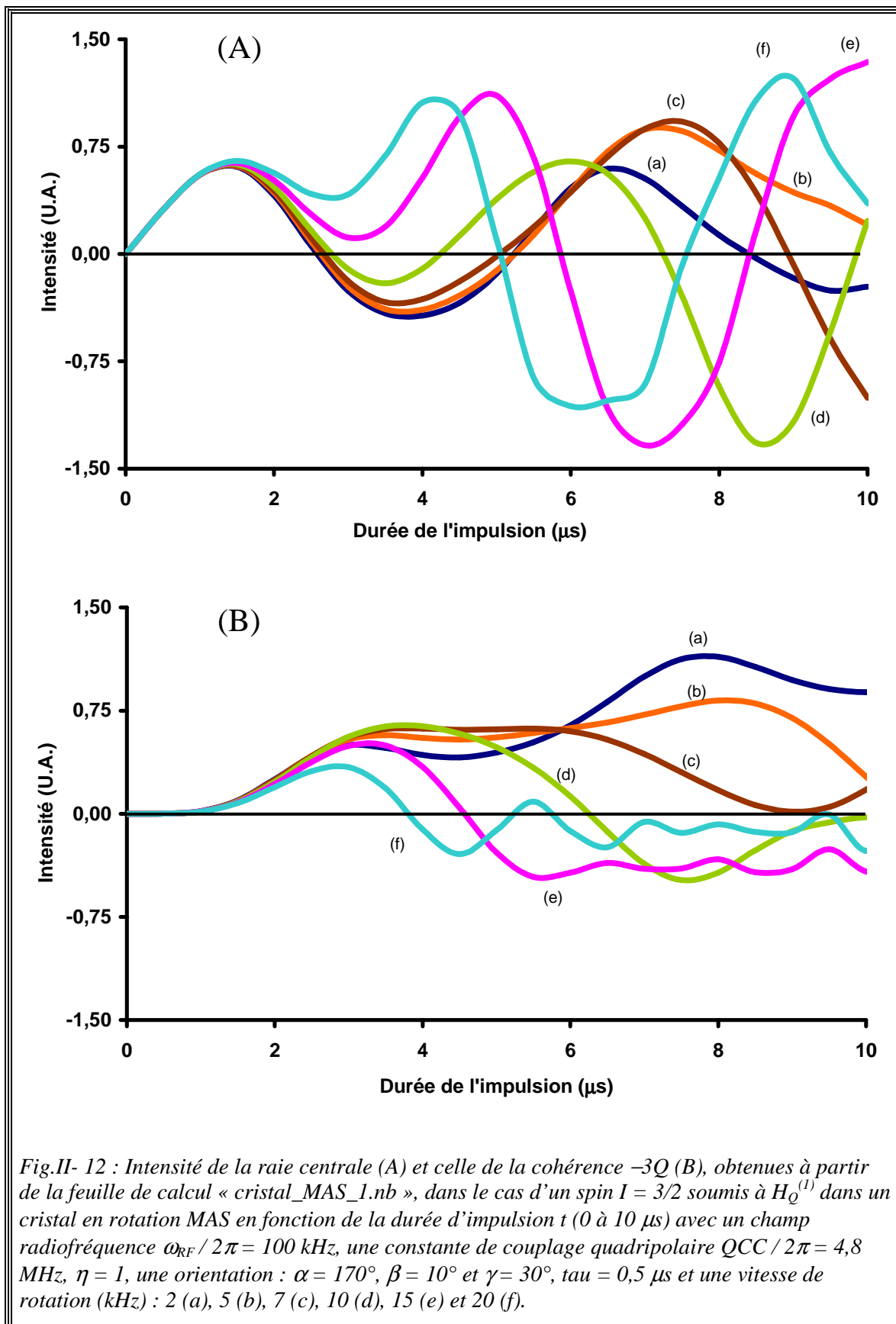


Fig.II- 12 : Intensité de la raie centrale (A) et celle de la cohérence $-3Q$ (B), obtenues à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb », dans le cas d'un spin $I = 3/2$ soumis à $H_Q^{(1)}$ dans un cristal en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t (0 à 10 μs) avec un champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz, une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi = 4,8$ MHz, $\eta = 1$, une orientation : $\alpha = 170^\circ$, $\beta = 10^\circ$ et $\gamma = 30^\circ$, $\tau = 0,5 \mu\text{s}$ et une vitesse de rotation (kHz) : 2 (a), 5 (b), 7 (c), 10 (d), 15 (e) et 20 (f).

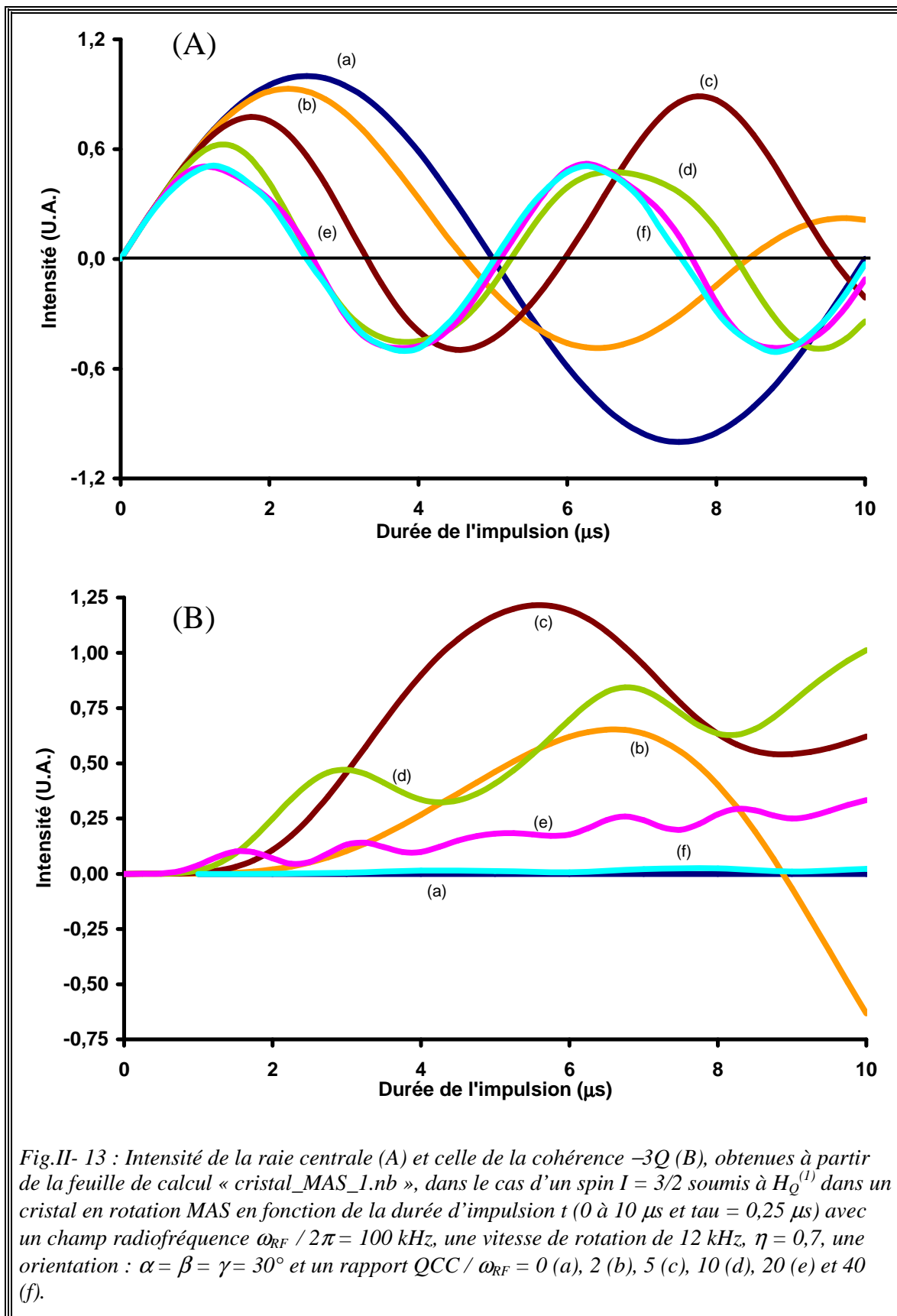
II.4.1.c. Effet de la constante de couplage quadripolaire QCC

Nous avons représenté l'évolution de l'intensité de la raie centrale (Fig.II- 13-A) et celle de la cohérence $-3Q$ (Fig.II- 13-B) obtenue avec la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs rapports QCC/ω_{RF} .

La Fig.II- 13-A montre que l'intensité du signal est proportionnelle à t et indépendante du QCC pour les faibles valeurs de t ($\leq 0,5 \mu s$), puisque les six courbes sont confondues. Quand $QCC/2\pi = 0$, l'intensité du signal est maximale pour une durée d'impulsion $t_{max} = 2,5 \mu s$ (courbe a) alors que pour $QCC/2\pi = 4 \text{ MHz}$ le signal est maximal pour une durée d'impulsion $t_{max} = 1,25 \mu s$ (courbe f). Cette durée correspond au rapport $t_{max}(QCC = 0) / (I+1/2)$ [15,16].

Qu'il s'agit d'un cristal (Chapitre I, Fig.I-5), d'une poudre statiques (Chapitre I, Fig.I-6) ou d'un cristal en rotation MAS, il est important de bien choisir la durée d'impulsion t_{max} lorsque l'on change d'échantillon, par exemple d'un système sans interaction quadripolaire telle qu'une solution aqueuse à un échantillon solide où l'interaction quadripolaire est forte. L'un des signaux sera maximal et l'autre nul.

La Fig.II- 13-B montre que l'intensité du signal est nulle lorsque $QCC/2\pi = 0$ (courbe a). Pour des valeurs faibles du couplage quadripolaire ($0,2 \text{ MHz} \leq QCC/2\pi \leq 0,5 \text{ MHz}$) (courbes b et c) l'intensité de la cohérence $-3Q$ augmente. Cette intensité diminue pour les couplages quadripolaires forts ($QCC/2\pi \geq 1 \text{ MHz}$) (courbes d, e et f). L'intensité maximale de la cohérence $-3Q$ est obtenue avec une durée d'impulsion plus longue par rapport à celle de la raie centrale.



II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

II.4.2. Feuille de calcul « cristal_MAS.nb » pour $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$

Nous avons modifié la feuille de calcul « cristal_MAS_1.nb » (Listing II- 6) afin d'introduire l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$. La nouvelle feuille est nommée « cristal_MAS.nb » (Listing II- 7).

Cette feuille de calcul détermine l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence –3Q. Ces intensités dépendent dans ce cas de la fréquence de Larmor du noyau étudié ω_0 (uniquement dans le cas où $H_Q^{(2)}$ est prise en compte (II. 2)). Cette fréquence est déterminée par la relation suivante :

$$\omega_0(X) = \omega_0(^1H) \times \frac{\gamma(X)}{\gamma(^1H)} \quad (\text{II. 29})$$

où $\gamma(X)$ et $\gamma(^1H)$ sont respectivement le rapport gyromagnétique du noyau étudié X et du proton.

La fonction principale, appelée « cristalMAS », de cette feuille évalue l'expression (II. 24) en calculant pour une orientation donnée de la turbine dans le référentiel Σ^{PAS} la valeur numérique des coefficients :

- d_{nS} et d_{nC} du tenseur sphérique $V_{(2,0)}$ (II. 12).
- et ceux des tenseurs sphériques $W_{(2,0)}$ (d_{2nS} , d_{2nC}) (II. 14) et $W_{(4,0)}$ (d_{4nS} , d_{4nC}) (II. 15). Dans ce cas « ordre » = 2.

La fonction auxiliaire « f » détermine la valeur numérique de la matrice densité $\rho(t)$ (II. 27) puis elle renvoie le résultat « s[m] » à la fonction principale. Si le paramètre « ordre » = 1, la fonction « f » ne considère que l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$. Alors que si ce paramètre est égal à 2, elle prend en compte les deux interactions $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et elle détermine la valeur numérique des tenseurs sphériques $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$. Comme pour ω_Q , deux tenseurs sphériques d'ordre 4, $W'_{(2,0)}$ et $W'_{(4,0)}$, sont déterminés de la façon suivante :

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

$$W'_{(2,0)} = \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^2 \left\{ d_{2nS} \sin[n\omega_{\text{rot}}(m-1)\text{tau}] + d_{2nC} \cos[n\omega_{\text{rot}}(m-1)\text{tau}] \right\} .$$

$$W'_{(4,0)} = a_{40} + \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^2 \left\{ d_{4nS} \sin[n\omega_{\text{rot}}(m-1)\text{tau}] + d_{4nC} \cos[n\omega_{\text{rot}}(m-1)\text{tau}] \right\} .$$

L'exposant (') indique que les deux tenseurs sphériques sont exprimés sans le terme (eq)².

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

```
(*-----*)
(* La fonction "cristalMAS" détermine l'intensité de la raie centrale (quanta=1) ou celle
de la transition -3Q (quanta=3) d'un spin 3/2 soumis à l'interaction quadripolaire  $H_Q$ 
( $H_Q=H_Q^{(1)}$  "ordre"=1 et  $H_Q=H_Q^{(1)}+H_Q^{(2)}$  si "ordre"=2) et excité par une impulsion +X. Cette
intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCMHz (en MHz), de la
vitesse de rotation VrotkHz (en kHz), du paramètre d'asymétrie  $\eta$ , des angles d'Euler
( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) (en degré) qui décrivent l'orientation de la turbine dans le référentiel  $\Sigma^{PAS}$ ,
de la fréquence de Larmor  $\omega_0$ MHz (en MHz) du noyau étudié ("ordre"=2) et du champ
radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz (en kHz) appliqué de 0 à tf ( $\mu$ s) par pas de tau ( $\mu$ s). Cette fonction
prépare la valeur numérique des coefficients ( $d_{nS}, d_{nC}$ ), ( $d_{2nS}, d_{2nC}$ ) et ( $d_{4nS}, d_{4nC}$ ) pour une
orientation donnée.

La fonction auxiliaire "f" détermine la valeur numérique de la matrice densité  $\rho(t)$  en
calculant la valeur de  $\omega_Q$  et ( $\omega_{Q21}, \omega_{Q22}$ ) ("ordre"=2) en tenant compte de la rotation de
l'échantillon. Le système est considéré indépendant du temps pendant la durée  $\Delta t$  (ou tau).
Puis elle renvoie le résultat s[m] à la fonction appelante. *)
(*-----*)

(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ordre_, QCC_,  $\omega_{RF}$ _,  $\Delta t$ _, n_] :=

For [m = 1, m ≤ n, m++,
 $\omega_Q = \frac{QCC}{2\sqrt{6}} * ($ 
 $d_{1C} * \text{Cos}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{2C} * \text{Cos}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
 $+ d_{1S} * \text{Sin}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{2S} * \text{Sin}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}] );$ 

 $\omega_{Q21} = 0; \quad \omega_{Q22} = 0;$ 
If [ordre == 2, {
 $W_{20} = d_{21C} * \text{Cos}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{22C} * \text{Cos}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
 $+ d_{21S} * \text{Sin}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{22S} * \text{Sin}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}];$ 
 $W_{40} = a_{40}$ 
 $+ d_{44S} * \text{Sin}[(m-1) * 4 * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{44C} * \text{Cos}[(m-1) * 4 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
 $+ d_{43S} * \text{Sin}[(m-1) * 3 * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{43C} * \text{Cos}[(m-1) * 3 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
 $+ d_{42S} * \text{Sin}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{42C} * \text{Cos}[(m-1) * 2 * \Delta t * \omega_{rot}]$ 
 $+ d_{41S} * \text{Sin}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}] + d_{41C} * \text{Cos}[(m-1) * \Delta t * \omega_{rot}];$ 
 $\omega_{Q21} = \frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{-21}{2\sqrt{70}} * W_{40} + \frac{9}{2\sqrt{5}} * W_{00} \right);$ 
 $\omega_{Q22} = \frac{-1}{\omega_0} * \frac{QCC^2}{36} * \left( \frac{27}{2\sqrt{70}} * W_{40} + \frac{6}{\sqrt{14}} * W_{20} - \frac{3}{2\sqrt{5}} * W_{00} \right);$ 
}]; (* Fin de "f" *)
```

Listing II- 7 (1/3) : Feuille de calcul « cristal_MAS.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans un cristal en rotation MAS. ($D_E = 2$ s).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

Ha = 
$$\begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix};$$


(HT, Tp) = Eigensystem[N[Ha]];          T = Transpose[Tp];
n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i*Δt*HT]];
ρ1 = T.n1.Tp;      ρ2 = T.Conjugate[n1].Tp;      ρ0 = ρ1.ρ0.ρ2;
s[m] = ρ0;
]; (* Fin de la boucle For m *)

); (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

(* Déut de la fonction principale cristalMAS *)
cristalMAS[ordre_, ω0MHz_, QCCMHz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, ad_, βd_, γd_, quanta_] := {

ω0 = ω0MHz * 2 * π * 103;      QCCbis = QCCMHz * 2 * π * 103;      ωbRFbis = ωRFkHz * 2 * π;
ωrot = VrotkHz * 2 * π;      Δt = tau * 10-3;      ns = tf / tau;
α = ad * π / 180;      β = βd * π / 180;      γ = γd * π / 180;
(* α ∈ [0, 2π[ *)      (* β ∈ [0, π[ *)      (* γ ∈ [0, 2π[ *)
W00 = (√5 / 10) (3 + η2);

(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
For[i = 0, i ≤ ns, i++, h[i] = 0;]; (* Initialisation du tableau h *)
ρ0 = DiagonalMatrix[{3/2, 1/2, -1/2, -3/2}]; (* Etat initial de la matrice densité *)

(*-----*)
cα = Cos[α];  sα = Sin[α];  c2α = Cos[2α];  s2α = Sin[2α];  c4α = Cos[4α];
cβ = Cos[β];  sβ = Sin[β];  c2β = Cos[2β];  s2β = Sin[2β];  c4β = Cos[4β];  s4β = Sin[4β];
cγ = Cos[γ];  sγ = Sin[γ];  c2γ = Cos[2γ];  s2γ = Sin[2γ];  c3γ = Cos[3γ];  s3γ = Sin[3γ];
c4γ = Cos[4γ];  s4γ = Sin[4γ];

(* Coefficients ai, bi, dhS et dhC impliqués dans V(2,0) *)
a1 = -η * s2α * sβ / √3;      b1 = -(3 + η * c2α) s2β / (2√3);
a2 = -η * cβ * s2α / √6;      b2 = -(η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2) / (4√6);
d2S = a2 * c2γ + b2 * s2γ;      d1S = a1 * cγ + b1 * sγ;
d2C = a2 * s2γ - b2 * c2γ;      d1C = a1 * sγ - b1 * cγ;

```

Listing II-7 (2/3) : Feuille de calcul « cristal_MAS.nb ».

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

```

If[ordre == 2, {
  (* Coefficients a2i, b2i, d2ns et d2nc impliqués dans W(2,0) *)
  a22 = -√2/7 η * cβ * s2α;          b22 = -(η * c2α (3 + c2β) + sβ2 (-3 + η2)) / (2 √14);
  a21 = -(2/√7) η * sβ * s2α;          b21 = (-3 - 2 c2α * η + η2) s2β / (2 √7);
  d22s = a22 * c2γ + b22 * s2γ;          d21s = a21 * cγ + b21 * sγ;
  d22c = a22 * s2γ - b22 * c2γ;          d21c = a21 * sγ - b21 * cγ;
  (* Coefficients a4i, b4i, d4ns et d4nc impliqués dans W(4,0) *)
  a40 = -√7/10 / 2304 ((18 + η2) (9 + 20 c2β + 35 c4β) + 240 η c2α (5 + 7 c2β) sβ2 + 280 η2 c4α sβ4);
  a41 = (√5/7 / 72) η * s2α * sβ (15 + 21 c2β + 14 η * c2α * sβ2);
  b41 = (√5/7 / 288) ((-18 - η2 - 12 η * c2α + 7 η2 * c4α) s2β - 7 (-3 + η * c2α)2 s4β);
  a42 = -(√5/14 / 18) η * cβ * s2α (-9 + 21 c2β + 14 η * c2α * sβ2);
  b42 = -1/72 √5/14 (3 η * c2α (5 + 4 c2β + 7 c4β) + (7 η2 * c4α (3 + c2β) + (18 + η2) (5 + 7 c2β)) * sβ2);
  a43 = -(√35/72) η (-3 - 9 c2β + η * c2α * (5 + 3 * c2β)) * s2α * sβ;
  b43 = -(√35/288) (-18 - η2 - 12 η * c2α + 7 η2 * c4α + 2 (-3 + η * c2α)2 * c2β) s2β;
  a44 = -(√35/2 / 72) η * cβ * s2α (η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2);
  b44 = -√35/2 / 2304 (η2 * c4α (35 + 28 c2β + c4β) + 48 η * c2α (3 + c2β) sβ2 + 8 (18 + η2) sβ4);
  d41s = a41 * cγ + b41 * sγ;    d41c = a41 * sγ - b41 * cγ;    d42s = a42 * c2γ + b42 * s2γ;
  d42c = a42 * s2γ - b42 * c2γ;    d43s = a43 * c3γ + b43 * s3γ;    d43c = a43 * s3γ - b43 * c3γ;
  d44s = a44 * c4γ + b44 * s4γ;    d44c = a44 * s4γ - b44 * c4γ;
}]; (* Fin de "If" *)

(*-----*)
f[ordre, QCCbis, ωbRFbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)
For[i = 1, i ≤ ns, i++,
  If[quanta == 1, s[i] = Im[s[i][[3, 2]]]]; (* Intensité de la transition centrale *)
  If[quanta == 3, s[i] = Im[s[i][[4, 1]]]]; (* Intensité des transitions -3Q *)
  h[i] = s[i]]; (* Fin de la boucle For i *)

(*----- Tableau de valeurs t=f (Intensité) -----*)
Print["*****"];
For[a = 0, a ≤ ns, a++, time[a] = a * tau];
cristalMAS = Chop[Table[{tt, time[tt], NumberForm[h[tt], 10]}, {tt, 0, ns}]];
Print[TableForm[cristalMAS, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];
(*----- GRAPHIQUE -----*)
Print["*****"];
ListPlot[Table[{tt * tau, h[tt]}, {tt, 0, ns}], PlotJoined -> True, PlotLabel -> "Int=f(t)",
  AxesLabel -> {"t(μs)", "Int. (U.A)"},
  PlotStyle -> {Hue[0.1]}, TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
]; (* Fin de la fonction principale cristalMAS *)

cristalMAS[ 2 , 105.8731007, 6 , 100 , 10 , 40 , 1 , 1 , 75 , 75 , 75 , 3 ];
(* cristalMAS[ordre, ω0Mhz, QCCMhz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, ad, βd, γd, quanta] *)
(* Execution de la fonction *)

Remove[ordre, ω0Mhz, QCCMhz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, ad, βd, γd, quanta, QCCbis,
  ωbRFbis, ns, α, β, γ, i, h, f, a, cristalMAS, n, s, m, ωQ, Ha, T, Tp, HT, ωQ21, ωQ22]

```

Listing II-7 (3/3) : Feuille de calcul « cristal_MAS.nb ».

II.4.2.a. Comparaison entre « cristal_MAS.nb » et « cristalmas_simp »

Nous avons testé la feuille de calcul « cristal_MAS.nb » en réalisant plusieurs simulations et en variant tous les paramètres expérimentaux.

Les valeurs numériques de ces simulations sont identiques à celles obtenues avec le script SIMPSON « cristalmas_simp » (Tab.II- 2) avec une précision de 10^{-9} . Un exemple de comparaison est présenté dans le Tab.II- 3 ^(s). Nous avons choisi de présenter des valeurs numériques plutôt que des courbes de corrélation. Puisqu'il est possible d'obtenir un coefficient de corrélation $R^2 = 1$ avec seulement une précision de 10^{-3} . Pour obtenir une précision de 10^{-9} , nous avons calculé la fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (II. 29) avec les valeurs des rapports gyromagnétiques γ utilisés par SIMPSON (système IUPAC, annexe §-A.5).

Le résultat de ces comparaisons confirme l'exactitude des expressions du tenseur sphérique $V_{(2,0)}$ et la justesse de notre programmation. Il montre également que les expressions des tenseurs sphériques $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ que nous avons déterminées précédemment (§-II.1.2.a page 86 et II.1.2.b page 91) sont correctes.

^(s) Nous présentons ici qu'un seul exemple de comparaison entre les simulations issues de la feuille de calcul MATHEMATICA « cristal_MAS » et le programme de SIMPSON « cristalmas_simp ».

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

Tab.II- 3 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues de la feuille de calcul « cristal_MAS.nb » et « cristalmas_simp ». Les paramètres de simulation sont : ^{87}Rb ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 131,3745531$ MHz) avec une durée d'impulsion t (0 à 20 μs et $\tau = 0,5 \mu\text{s}$), un champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi = 140$ kHz, une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi = 8$ MHz ($H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$), $\eta_{\text{simp}} = -\eta = 0,5$, $\alpha = \beta = \gamma = 30^\circ$ et une vitesse de rotation de 15 kHz.

Intensité de la raie centrale (U.A.)			Intensité de la cohérence –3Q (U.A.)	
t(us)	cristal_MAS	cristalmas_simp	cristal_MAS	cristalmas_simp
0,00	0,000000000	0,000000000	0,000000000	0,000000000
0,50	0,383514219	0,383514219	0,014197200	0,014197200
1,00	0,502838401	0,502838401	0,010585592	0,010585592
1,50	0,246375721	0,246375721	0,028034335	0,028034335
2,00	-0,186084254	-0,186084254	0,046073831	0,046073832
2,50	-0,458750513	-0,458750513	0,030790342	0,030790342
3,00	-0,434414667	-0,434414667	0,063998811	0,063998811
3,50	-0,081339510	-0,081339510	0,069562227	0,069562227
4,00	0,325721586	0,325721585	0,096085674	0,096085674
4,50	0,486373733	0,486373733	0,127706257	0,127706257
5,00	0,344842582	0,344842581	0,119071316	0,119071316
5,50	-0,082219760	-0,082219760	0,170797281	0,170797281
6,00	-0,396536004	-0,396536004	0,169331470	0,169331470
6,50	-0,438319888	-0,438319888	0,178317496	0,178317496
7,00	-0,188137873	-0,188137873	0,235664722	0,235664722
7,50	0,213244831	0,213244831	0,316175646	0,316175646
8,00	0,463783715	0,463783715	0,427265183	0,427265183
8,50	0,464628692	0,464628692	0,524019209	0,524019208
9,00	0,340544287	0,340544287	0,554778513	0,554778513
9,50	0,267493981	0,267493981	0,502345955	0,502345955
10,00	0,361637688	0,361637688	0,351531328	0,351531328
10,50	0,586346321	0,586346321	0,084909332	0,084909332
11,00	0,692680789	0,692680789	-0,260253053	-0,260253053
11,50	0,337907279	0,337907279	-0,542232681	-0,542232681
12,00	-0,519371752	-0,519371752	-0,602365573	-0,602365573
12,50	-1,268404946	-1,268404950	-0,485169102	-0,485169102
13,00	-1,133075144	-1,133075140	-0,406871868	-0,406871868
13,50	-0,212851847	-0,212851847	-0,379050050	-0,379050050
14,00	0,796387008	0,796387007	-0,319785759	-0,319785759
14,50	1,319267631	1,319267630	-0,251229916	-0,251229916
15,00	0,861645833	0,861645833	-0,133823233	-0,133823233
15,50	-0,111414926	-0,111414926	-0,162504317	-0,162504317
16,00	-1,107432602	-1,107432600	-0,042460456	-0,042460456
16,50	-1,251928422	-1,251928420	0,009282548	0,009282549
17,00	-0,533298706	-0,533298706	0,116723530	0,116723530
17,50	0,606023340	0,606023339	0,192958458	0,192958458
18,00	1,290015337	1,290015340	0,291081613	0,291081613
18,50	1,070663749	1,070663750	0,327986177	0,327986177
19,00	0,045486159	0,045486159	0,396566479	0,396566480
19,50	-1,002232481	-1,002232480	0,441914007	0,441914007
20,00	-1,301147763	-1,301147760	0,460548551	0,460548551

II.4.2.b. Effet de l'interaction quadripolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$

Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS.nb », dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$ et $\omega_0 / 2\pi = 105,873$ MHz, Fig.II- 14) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire.

La Fig.II- 14 montre que plus la constante de couplage quadripolaire QCC est élevée plus l'intensité de la cohérence $-3Q$ est faible.

- Dans le cas d'une constante de couplage quadripolaire faible ($QCC / 2\pi \leq 0,9$ MHz), la Fig.II- 14-A montre que les deux courbes, ▲ (sans) et ■ (avec $H_Q^{(2)}$), sont confondues : l'effet de l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$ est nulle.
- Pour des valeurs intermédiaires du couplage quadripolaire ($1,8 \text{ MHz} \leq QCC / 2\pi \leq 2,4$ MHz) (Fig.II- 14-B et C) la contribution de $H_Q^{(2)}$ est faible.

Cette contribution devient très importante pour les couplages quadripolaires forts ($QCC / 2\pi \geq 3,8$ MHz) ^[17].

Plus l'interaction quadripolaire est faible plus la durée à partir de laquelle cette interaction se manifeste est grande : ($t \geq 22 \mu\text{s}$, $QCC / 2\pi = 2,4$ MHz) et ($t \geq 15 \mu\text{s}$, $QCC / 2\pi = 8$ MHz). Ceci est dû au fait que la matrice densité $\rho(t)$ (II. 17) est régie par le produit $H^{(a)} t$ (t étant la durée de l'impulsion) et que le poids de l'interaction quadripolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$ dans l'expression de l'hamiltonien $H^{(a)}$ (II. 18) est petit.

II.4. Intensités de la raie centrale et de la cohérence – 3Q d'un cristal ...

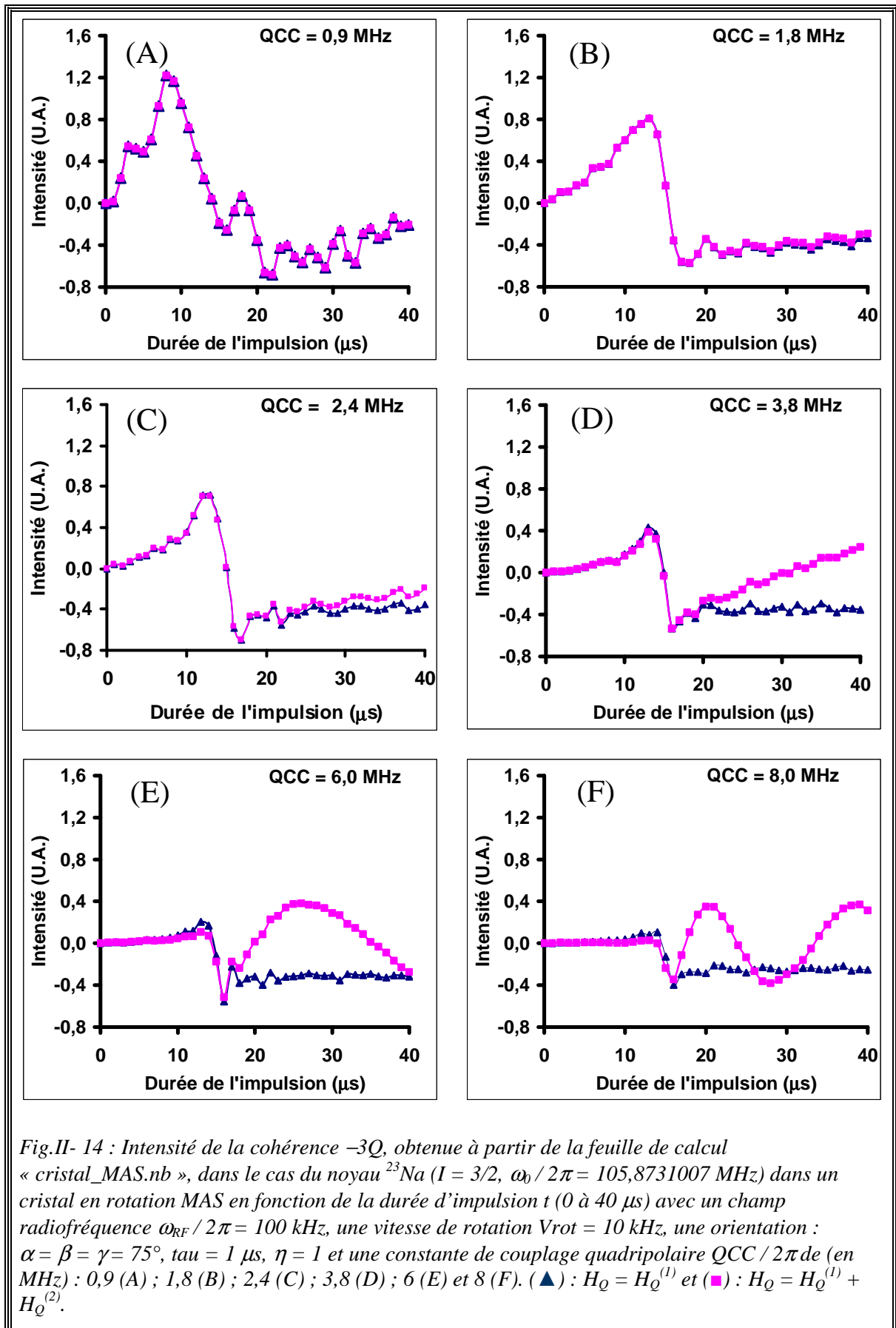


Fig.II- 14 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « cristal_MAS.nb », dans le cas du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 105,8731007$ MHz) dans un cristal en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t (0 à 40 μs) avec un champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz, une vitesse de rotation $V_{rot} = 10$ kHz, une orientation : $\alpha = \beta = \gamma = 75^\circ$, $\tau = 1$ μs, $\eta = 1$ et une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi$ de (en MHz) : 0,9 (A) ; 1,8 (B) ; 2,4 (C) ; 3,8 (D) ; 6 (E) et 8 (F). (▲) : $H_Q = H_Q^{(1)}$ et (■) : $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$.

II.5. Intensité de la cohérence $-3Q$ d'une poudre en rotation MAS

Dans le cas d'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 . Ainsi le signal détecté, dans le cas d'un échantillon en rotation MAS, doit être moyenné sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ (Fig.II- 3) de l'axe de la turbine par rapport à chaque référentiel Σ^{PAS} pour une mesure à l'angle magique. L'intensité normalisée du signal détecté d'une poudre est donnée par :

$$S(t) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \int_0^{2\pi} S_c(t, (\alpha, \beta, \gamma)) \sin \beta \, d\gamma \quad , \quad (\text{II. 30})$$

où $S_c(t, (\alpha, \beta, \gamma))$ est le signal détecté d'un cristal se trouvant dans une turbine ayant une orientation donnée par rapport référentiel Σ^{PAS} .

Il n'existe pas de solution analytique de la triple intégrale (II. 30). Cependant, en simulation numérique [18,19], elle est traditionnellement transformée en une somme :

$$S(t) = \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{c=0}^{R-1} S_c(t, (\alpha_j, \beta_k, \gamma_c)) \sin \beta_k \quad , \quad (\text{II. 31})$$

où M, N et R sont respectivement le nombre de valeurs des angles α , β et γ .

II.5.1. Feuille de calcul « poudre_MAS.nb »

Nous avons modifié la feuille de calcul « cristal_MAS.nb » (Listing II- 7) afin de déterminer l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence $-3Q$ d'un spin 3/2 dans **une poudre**, excité par une impulsion +X et soumis à l'interaction quadripolaire. La nouvelle feuille de calcul est appelée « poudre_MAS.nb » et donnée dans le Listing II- 8.

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

La fonction principale, appelée « poudreMAS », de cette feuille de calcul évalue l'expression (II. 31) en préparant la valeur numérique des coefficients :

- d_{nS} et d_{nC} du tenseur sphérique $V_{(2,0)}$ (II. 12),
- et ceux des tenseurs sphériques $W_{(2,0)}$ (d_{2nS} , d_{2nC}) (II. 14) et $W_{(4,0)}$ (d_{4nS} , d_{4nC}) (II. 15). Dans ce cas « ordre » = 2.

Et ceci pour différentes orientations spatiales (α , β et γ) :

$$\alpha = \frac{2 \times j \times \pi}{\max \alpha} \quad j = 0, \dots, \max \alpha - 1 \quad ,$$

$$\beta = \frac{k \times \pi}{\max \beta} \quad k = 0, \dots, \max \beta \quad ,$$

et
$$\gamma = \frac{2 \times g \times \pi}{\max \gamma} \quad g = 0, \dots, \max \gamma - 1 \quad .$$

$\max \alpha$, $\max \beta$ et $\max \gamma$ sont respectivement les nombres de valeurs des angles α , β et γ . Pour couvrir l'ensemble des orientations nous prenons : $\max \alpha \geq 10$, $\max \beta \geq 10$ et $\max \gamma \geq 5$.

La fonction auxiliaire « f » exécute les mêmes instructions que celles réalisées par la fonction « f » de la feuille « cristal_MAS.nb » (Listing II- 7).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(*-----*)
(* La fonction "poudreMAS" détermine l'intensité de la raie centrale (quanta=1) ou celle de la
transition "-3Q" (quanta=3) d'un spin 3/2 soumis à l'interaction quadripolaire HQ
(HQ=HQ(1) si "ordre"=1 et HQ=HQ(1)+HQ(2) si "ordre"=2) et excité par une impulsion +X. Cette
intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCMHz (en MHz), de la vitesse
de rotation VrotkHz (en kHz), du paramètre d'asymétrie η, de la fréquence de Larmor ω0MHz
(en MHz) du noyau étudié ("ordre"=2) et du champ radiofréquence ωRFkHz (en kHz) appliqué de 0
à tf (μs) par pas de tau (μs). Les entiers "maxα", "maxβ" et "maxγ" sont respectivement les
nombres de pas d'intégration pour les angles α, β et γ. Le rapport tf/tau doit être un
entier.

Cette fonction prépare la valeur numérique des coefficients (d1S,d1C), (d2NS,d2nC) et (d4NS,d4nC)
pour différentes orientations spatiales.

La fonction auxiliaire "f" détermine la valeur numérique de la matrice densité ρ(t) en
calculant la valeur de ωQ et (ωQ21, ωQ22) ("ordre"=2) en tenant compte de la rotation de l'
échantillon. Le système est considéré indépendant du temps pendant la durée Δt (ou tau).
Puis elle renvoie le résultat s[m] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ordre_, QCC_, ωRF_, Δt_, n_] :=

For [m = 1, m ≤ n, m++,
  ωQ =  $\frac{QCC}{2\sqrt{6}}$  * (
    d1C * Cos[(m-1) * Δt * ωrot] + d2C * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
    + d1S * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d2S * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot] );

  ωQ21 = 0; ωQ22 = 0;
  If[ordre == 2, {
    W20 = d21C * Cos[(m-1) * Δt * ωrot] + d22C * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
      + d21S * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d22S * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot];
    W40 = a40
      + d44S * Sin[(m-1) * 4 * Δt * ωrot] + d44C * Cos[(m-1) * 4 * Δt * ωrot]
      + d43S * Sin[(m-1) * 3 * Δt * ωrot] + d43C * Cos[(m-1) * 3 * Δt * ωrot]
      + d42S * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot] + d42C * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
      + d41S * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d41C * Cos[(m-1) * Δt * ωrot];
    ωQ21 = (-21 * A4 * W40 + 9 * A0 * W00);
    ωQ22 = (27 * A4 * W40 + A2 * W20 - 3 * A0 * W00);
  }]; (* Fin de "If" *)

```

Listing II- 8 (1/4) : Feuille de calcul « poudre_MAS.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. ($D_E = 62$ s).

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

Ha = 
$$\begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix};$$


{HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]];          T = Transpose[Tp];
n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i*Δt*HT]];
ρ1 = T.n1.Tp;      ρ2 = T.Conjugate[n1].Tp;      ρ0 = ρ1.ρ0.ρ2;
s[m] = ρ0;
]; (* Fin de la boucle For m *)

); (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

(* Début de la fonction principale poudreMAS *)
poudreMAS[ordre_, ω0Mhz_, QCCMHz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, maxα_, maxβ_, maxγ_, quanta_] :=
(
ω0 = ω0Mhz * 2 * π * 103;          QCCbis = QCCMHz * 2 * π * 103;          ωbRFbis = ωRFkHz * 2 * π;
wrot = VrotkHz * 2 * π;          Δt = tau * 10-3;          ns = tf / tau;
W00 = (√5 / 10) (3 + η2);

(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
For[i = 0, i ≤ ns, i++, h[i] = 0]; (* Initialisation du tableau h *)

(* Début de "If ordre == 1" *)
If[ordre == 1, {
For[j = 0, j < maxα, j++, Print[j]; (* Intégration sur l'angle α, α ∈ [0, 2π[ *)
cα = Cos[ $\frac{2\pi j}{\max\alpha}$ ];      sα = Sin[ $\frac{2\pi j}{\max\alpha}$ ];      c2α = 2 * cα2 - 1;      s2α = 2 * cα * sα;

For[k = 0, k ≤ maxβ, k++,          (* Intégration sur l'angle β, β ∈ [0, π[ *)
cβ = Cos[ $\frac{\pi k}{\max\beta}$ ];      sβ = Sin[ $\frac{\pi k}{\max\beta}$ ];      c2β = 2 * cβ2 - 1;      s2β = 2 * cβ * sβ;

For[g = 0, g < maxγ, g++, {          (* Intégration sur l'angle γ, γ ∈ [0, 2π[ *)
cγ = Cos[ $\frac{2\pi g}{\max\gamma}$ ];      sγ = Sin[ $\frac{2\pi g}{\max\gamma}$ ];      c2γ = 2 * cγ2 - 1;      s2γ = 2 * cγ * sγ;
ρ0 = DiagonalMatrix[ $\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}$ ]; (* Etat initial de la matrice densité *)
(*-----*)
(* Coefficients ai, bi, dns et dnc impliqués dans V(2,0) *)
a1 = -η * s2α * sβ / √3;          b1 = -(-3 + η * c2α) s2β / (2√3);
a2 = -η * cβ * s2α / √6;          b2 = -(η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2) / (4√6);
d2s = a2 * c2γ + b2 * s2γ;          d1s = a1 * cγ + b1 * sγ;
d2c = a2 * s2γ - b2 * c2γ;          d1c = a1 * sγ - b1 * cγ;
(*-----*)
f[ordre, QCCbis, ωbRFbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)
For[i = 1, i ≤ ns, i++,
If[quanta == 1, s[i] = Im[s[i][[3, 2]]], s[i] = Im[s[i][[4, 1]]]]; (* Intensité de la transition *)
h[i] = h[i] + sβ * s[i];
}]; (* Fin de la boucle for g *)
]; (* Fin de la boucle for k *)
]; (* Fin de la boucle for j *)
}]; (* Fin de "If ordre == 1" *)
)

```

Listing II-8 (2/4) : Feuille de calcul « poudre_MAS.nb ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(* Début de "If ordre == 2 " *)
If[ordre == 2, {
  (* Coefficients A4, A2, A0 impliqués dans H0(2) *)
  A4 =  $\frac{-1}{72\sqrt{70}\omega_0} * QCCbis^2$ ;   A2 =  $\frac{-1}{6\sqrt{14}\omega_0} * QCCbis^2$ ;   A0 =  $\frac{-1}{72\sqrt{5}\omega_0} * QCCbis^2$ ;
  For[j = 0, j < max $\alpha$ , j++, Print[j]; (* Intégration sur l'angle  $\alpha$ ,  $\alpha \in [0, 2\pi[$  *)
    c $\alpha$  = Cos[ $\frac{2\pi j}{max\alpha}$ ];   s $\alpha$  = Sin[ $\frac{2\pi j}{max\alpha}$ ];   c $_{2\alpha}$  = 2 * c $\alpha^2$  - 1;   s $_{2\alpha}$  = 2 * c $\alpha$  * s $\alpha$ ;   c $_{4\alpha}$  = 2 * c $_{2\alpha}^2$  - 1;

    For[k = 0, k ≤ max $\beta$ , k++, (* Intégration sur l'angle  $\beta$ ,  $\beta \in [0, \pi[$  *)
      c $\beta$  = Cos[ $\frac{\pi k}{max\beta}$ ];   s $\beta$  = Sin[ $\frac{\pi k}{max\beta}$ ];   c $_{2\beta}$  = 2 * c $\beta^2$  - 1;   s $_{2\beta}$  = 2 * c $\beta$  * s $\beta$ ;
      c $_{4\beta}$  = 1 - 8 * c $\beta^2$  * (1 - c $\beta^2$ );   s $_{4\beta}$  = 4 * c $\beta$  * c $_{2\beta}$  * s $\beta$ ;

      For[g = 0, g < max $\gamma$ , g++, (* Intégration sur l'angle  $\gamma$ ,  $\gamma \in [0, 2\pi[$  *)
        c $\gamma$  = Cos[ $\frac{2\pi g}{max\gamma}$ ];   s $\gamma$  = Sin[ $\frac{2\pi g}{max\gamma}$ ];   c $_{2\gamma}$  = 2 * c $\gamma^2$  - 1;   s $_{2\gamma}$  = 2 * c $\gamma$  * s $\gamma$ ;
        c $_{3\gamma}$  = c $\gamma$  * (4 * c $\gamma^2$  - 3);   s $_{3\gamma}$  = s $\gamma$  * (4 * c $\gamma^2$  - 1);   c $_{4\gamma}$  = 2 * c $_{2\gamma}^2$  - 1;   s $_{4\gamma}$  = 4 * c $\gamma$  * c $_{2\gamma}$  * s $\gamma$ ;
         $\rho_0$  = DiagonalMatrix[ $\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}$ ]; (* Etat initial de la matrice densité *)
        (*-----*)
        (* Coefficients ai, bi, dns et dnc impliqués dans V(2,0) *)
        a $_1$  = - $\eta * s_{2\alpha} * s_{\beta} / \sqrt{3}$ ;   b $_1$  = -(-3 +  $\eta * c_{2\alpha}$ ) s $_{2\beta} / (2\sqrt{3})$ ;
        a $_2$  = - $\eta * c_{\beta} * s_{2\alpha} / \sqrt{6}$ ;   b $_2$  = -( $\eta * c_{2\alpha} * (3 + c_{2\beta}) + 6s_{\beta}^2$ ) / (4 $\sqrt{6}$ );
        d $_{2s}$  = a $_2 * c_{2\gamma} + b_2 * s_{2\gamma}$ ;   d $_{1s}$  = a $_1 * c_{\gamma} + b_1 * s_{\gamma}$ ;
        d $_{2c}$  = a $_2 * s_{2\gamma} - b_2 * c_{2\gamma}$ ;   d $_{1c}$  = a $_1 * s_{\gamma} - b_1 * c_{\gamma}$ ;
        (* Coefficients a2i, b2i, d2ns et d2nc impliqués dans W(2,0) *)
        a $_{22}$  = - $\sqrt{2/7} \eta * c_{\beta} * s_{2\alpha}$ ;   b $_{22}$  = -( $\eta * c_{2\alpha} (3 + c_{2\beta}) + s_{\beta}^2 (-3 + \eta^2)$ ) / (2 $\sqrt{14}$ );
        a $_{21}$  = -(2 /  $\sqrt{7}$ )  $\eta * s_{\beta} * s_{2\alpha}$ ;   b $_{21}$  = (-3 - 2 c $_{2\alpha} * \eta + \eta^2$ ) s $_{2\beta} / (2\sqrt{7})$ ;
        d $_{22s}$  = a $_{22} * c_{2\gamma} + b_{22} * s_{2\gamma}$ ;   d $_{21s}$  = a $_{21} * c_{\gamma} + b_{21} * s_{\gamma}$ ;
        d $_{22c}$  = a $_{22} * s_{2\gamma} - b_{22} * c_{2\gamma}$ ;   d $_{21c}$  = a $_{21} * s_{\gamma} - b_{21} * c_{\gamma}$ ;
        (* Coefficients a4i, b4i, d4ns et d4nc impliqués dans W(4,0) *)
        a $_{40}$  =  $\frac{-\sqrt{7/10}}{2304} ((18 + \eta^2) (9 + 20 c_{2\beta} + 35 c_{4\beta}) + 240 \eta c_{2\alpha} (5 + 7 c_{2\beta}) s_{\beta}^2 + 280 \eta^2 c_{4\alpha} s_{\beta}^4)$ ;
        a $_{41}$  = ( $\sqrt{5/7} / 72$ )  $\eta * s_{2\alpha} * s_{\beta} (15 + 21 c_{2\beta} + 14 \eta * c_{2\alpha} * s_{\beta}^2)$ ;
        b $_{41}$  = ( $\sqrt{5/7} / 288$ ) ((-18 -  $\eta^2$  - 12  $\eta * c_{2\alpha} + 7 \eta^2 * c_{4\alpha}$ ) s $_{2\beta} - 7 (-3 + \eta * c_{2\alpha})^2 s_{4\beta}$ );
        a $_{42}$  = -( $\sqrt{5/14} / 18$ )  $\eta * c_{\beta} * s_{2\alpha} (-9 + 21 c_{2\beta} + 14 \eta * c_{2\alpha} * s_{\beta}^2)$ ;
        b $_{42}$  =  $\frac{-1}{72} \sqrt{5/14} (3 \eta * c_{2\alpha} (5 + 4 c_{2\beta} + 7 c_{4\beta}) + (7 \eta^2 * c_{4\alpha} (3 + c_{2\beta}) + (18 + \eta^2) (5 + 7 c_{2\beta})) * s_{\beta}^2)$ ;
        a $_{43}$  = -( $\sqrt{35/72}$ )  $\eta (-3 - 9 c_{2\beta} + \eta * c_{2\alpha} * (5 + 3 * c_{2\beta})) * s_{2\alpha} * s_{\beta}$ ;
        b $_{43}$  = -( $\sqrt{35/288}$ ) (-18 -  $\eta^2$  - 12  $\eta * c_{2\alpha} + 7 \eta^2 * c_{4\alpha} + 2 (-3 + \eta * c_{2\alpha})^2 * c_{2\beta}$ ) s $_{2\beta}$ ;
        a $_{44}$  = -( $\sqrt{35/2} / 72$ )  $\eta * c_{\beta} * s_{2\alpha} (\eta * c_{2\alpha} * (3 + c_{2\beta}) + 6 s_{\beta}^2)$ ;
        b $_{44}$  = - $\frac{\sqrt{35/2}}{2304} (\eta^2 * c_{4\alpha} (35 + 28 c_{2\beta} + c_{4\beta}) + 48 \eta * c_{2\alpha} (3 + c_{2\beta}) s_{\beta}^2 + 8 (18 + \eta^2) s_{\beta}^4)$ ;
        d $_{41s}$  = a $_{41} * c_{\gamma} + b_{41} * s_{\gamma}$ ;   d $_{41c}$  = a $_{41} * s_{\gamma} - b_{41} * c_{\gamma}$ ;   d $_{42s}$  = a $_{42} * c_{2\gamma} + b_{42} * s_{2\gamma}$ ;
        d $_{42c}$  = a $_{42} * s_{2\gamma} - b_{42} * c_{2\gamma}$ ;   d $_{43s}$  = a $_{43} * c_{3\gamma} + b_{43} * s_{3\gamma}$ ;   d $_{43c}$  = a $_{43} * s_{3\gamma} - b_{43} * c_{3\gamma}$ ;
        d $_{44s}$  = a $_{44} * c_{4\gamma} + b_{44} * s_{4\gamma}$ ;   d $_{44c}$  = a $_{44} * s_{4\gamma} - b_{44} * c_{4\gamma}$ ;
        (*-----*)
        f[ordre, QCCbis, wbrFbis,  $\Delta t$ , ns]; (* Appel de la fonction auxiliaire f *)
        For[i = 1, i ≤ ns, i++,
          If[quanta == 1, s[i] = Im[s[i]][[3, 2]], s[i] = Im[s[i]][[4, 1]]]; (* Intensité de la transition *)
          h[i] = h[i] + s $\beta$  * s[i];
        ]; (* Fin de la boucle for g *)
      ]; (* Fin de la boucle for k *)
    ]; (* Fin de la boucle for j *)
  }; (* Fin de "If ordre == 2 " *)

```

Listing II-8 (3/4) : Feuille de calcul « poudre_MAS.nb ».

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

(*----- Tableau de valeurs t=f (Intensité) -----*)
Print["*****"];
For[a = 0, a ≤ ns, a++, time[a] = a*tau];
poudreMAS = Chop[Table[{tt, time[tt], NumberForm[h[tt], 10]}, {tt, 0, ns}]];
Print[TableForm[poudreMAS, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];
(*----- GRAPHIQUE -----*)
Print["*****"];
ListPlot[Table[{tt*tau, h[tt]}, {tt, 0, ns}], PlotJoined -> True, PlotLabel -> "Int=f(t)",
  AxesLabel -> {"t(μs)", "Int. (U.A)"},
  PlotStyle -> {Hue[0.1]}, TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
); (* Fin de la fonction principale poudreMAS *)

poudreMAS[ 2 , 132.3413759, 6 , 80 , 8 , 40 , 1.0 , 0.7, 12 , 12 , 10 , 3 ];
(* poudreMAS[ordre_ , ω0Mhz_ , QCCMhz_ , ωRFkHz_ , VrotkHz_ , tf_ , tau_ , η_ , maxα_ , maxβ_ , maxγ_ , quanta_ ] *)
(* Execution de la fonction *)

Remove[ordre, ω0Mhz, QCCMhz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, maxα, maxβ, maxγ, QCCbis, ωbRFbis,
  ns, α, β, γ, i, j, k, c, h, f, a, poudreMAS, n, s, m, ωQ, Ha, T, Tp, HT, n1, ωQ21, ωQ22]

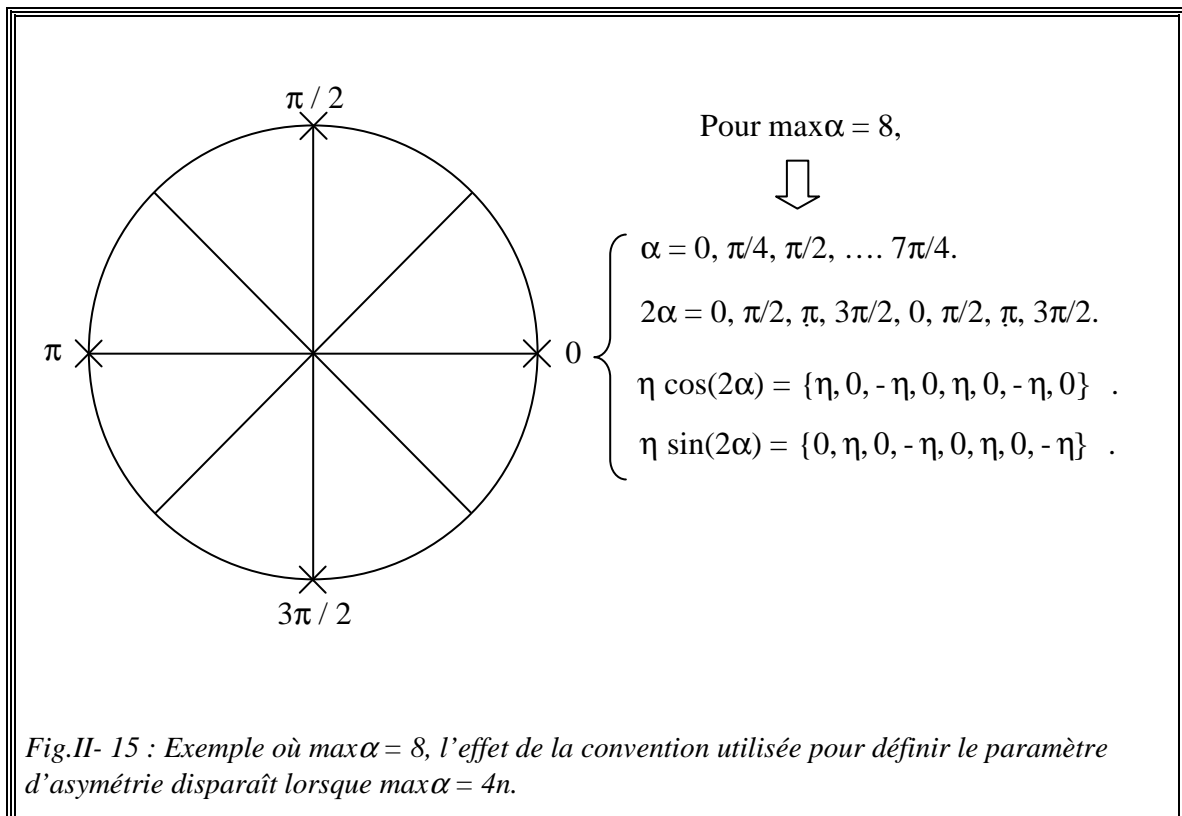
```

Listing II-8 (4/4) : Feuille de calcul « poudre_MAS.nb ».

II.5.2. Comparaison entre « poudre_MAS » et « poudremas_simp »

Nous avons testé la feuille de calcul « poudre_MAS.nb » (Listing II- 8) en réalisant plusieurs simulations. Nous avons varié tous les paramètres expérimentaux : la fréquence de Larmor du spin $I = 3/2$ étudié, la constante de couplage quadripolaire, la vitesse de rotation, le champ radiofréquence appliqué et le paramètre d'asymétrie.

Signalons que l'effet de la convention utilisée pour définir le paramètre d'asymétrie disparaît lorsque $\max\alpha$ est un multiple de 4. En effet, les expressions des composantes $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ (§-II.1) du tenseur de gradient de champ électrique pour un échantillon en rotation (VAS et MAS) montrent que le paramètre d'asymétrie η est toujours associé soit à la fonction trigonométrique cosinus soit à la fonction trigonométrique sinus de l'angle 2α ($\eta \cos 2\alpha$ ou $\eta \sin 2\alpha$). Donc, si $\max\alpha = 4n$ alors nous obtenons pour chaque fonction $\cos 2\alpha$ et $\sin 2\alpha$, $2n$ couples de valeurs opposées. Par conséquent quelque soit le signe du paramètre d'asymétrie η , nous avons les mêmes valeurs des termes $\eta \cos 2\alpha$ et $\eta \sin 2\alpha$ (Fig.II- 15). **Ceci est aussi valable dans le cas d'une poudre statique.**



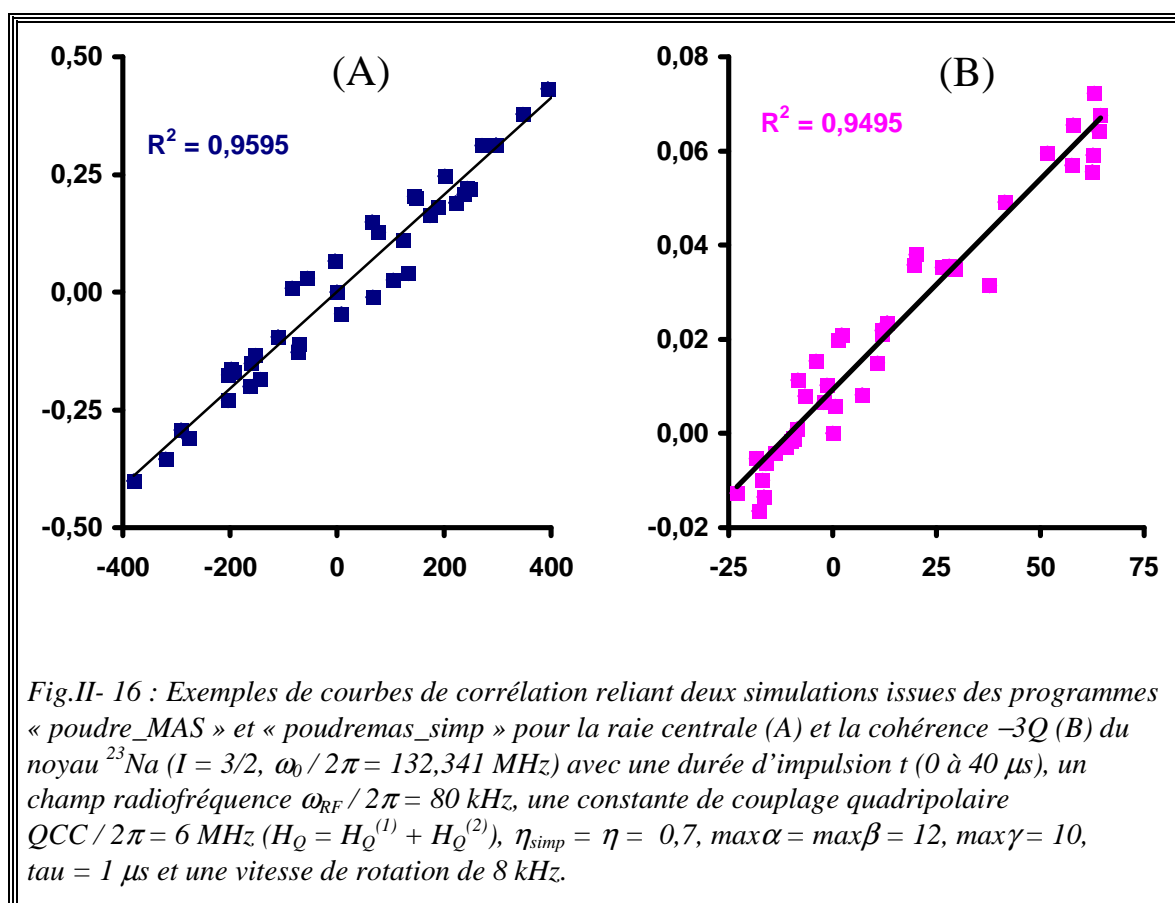
II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d’une poudre en rotation MAS

Ainsi nous obtenons avec la feuille de calcul « poudre_MAS.nb » le même résultat quelque soit le signe du paramètre d’asymétrie quand $\max\alpha$ est un multiple de 4.

La valeur attribuée au paramètre d’asymétrie η de la feuille « poudre_MAS.nb » est égale à η_{simp} ($0 \leq \eta_{\text{simp}} \leq 1$). La comparaison des valeurs numériques des simulations issues de la feuille de calcul « poudre_MAS » et du script « poudremas_simp » (Tab.II- 4) donne un coefficient de corrélation R^2 :

$$0,7 \leq R^2 < 1$$

(Fig.II- 16)^(t)



^(t) Nous présentons dans ce manuscrit qu’un seul exemple de corrélation entre les simulations issues de la feuille de calcul « poudre_MAS » et le programme de SIMPSON « poudremas_simp ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Tab.II- 4 : Script SIMPSON « *poudremas_simp* » qui calcule numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ soumis à $H_0 = H_0^{(1)} + H_0^{(2)}$ et excité par une impulsion $+X$ dans une poudre en rotation MAS.

```
# poudremas_simp.in

spinsys      {
  channels      23Na
  nuclei        23Na
  quadrupole    1 2 2.4e6  0.7 0 0 0
}
par          {
  spin_rate     8000
  variable tsw  1.0
  sw            1.0e6/tsw
  np            41
  crystal_file  rep100
  gamma_angles  10
  start_operator I1z
  proton_frequency 400e6
  variable rf    100000
  verbose       1101
}
proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt $par(tsw)

  matrix set detect elements {{2 3}}
  # matrix set detect elements {{1 4}}

  acq
  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    acq -y }
}
proc main {} {
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 23Na: "
  puts [resfreq 23Na $par(proton_frequency)]
}
```

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

Ces valeurs de coefficients de corrélation s'expliquent par le fait que notre approche (II. 31) pour moyenner le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ (Fig.II- 3) est différente de celle utilisée par SIMPSON. En effet, cette approche est la suivante :

$$S(t) = \sum_{m=1}^M \sum_{c=0}^{R-1} S_c(t, (\alpha_m, \beta_m, \gamma_c)) \frac{w_m}{N}, \quad (\text{II. 32})$$

où R est le nombre de valeurs attribuées à l'angle γ et M est le nombre de paires de valeurs d'angles α et β pondérées par le poids w_m avec $\sum_{m=1}^M w_m = 1$.

SIMPSON utilise des fichiers préenregistrés de type Repulsion « **repX.cry** »^[20] ou « **zcwX.cry** »^[21-23] (initiales des auteurs Zaremba, Conroy et Wolfsberg) qui donnent les paires de valeurs d'angles α et β . Par exemple, le fichier « **rep100.cry** »^(u) contient 100 paires de valeurs de (α et β). Par contre, avec les feuilles MATHEMATICA, les valeurs des angles α et β sont générées à chaque simulation.

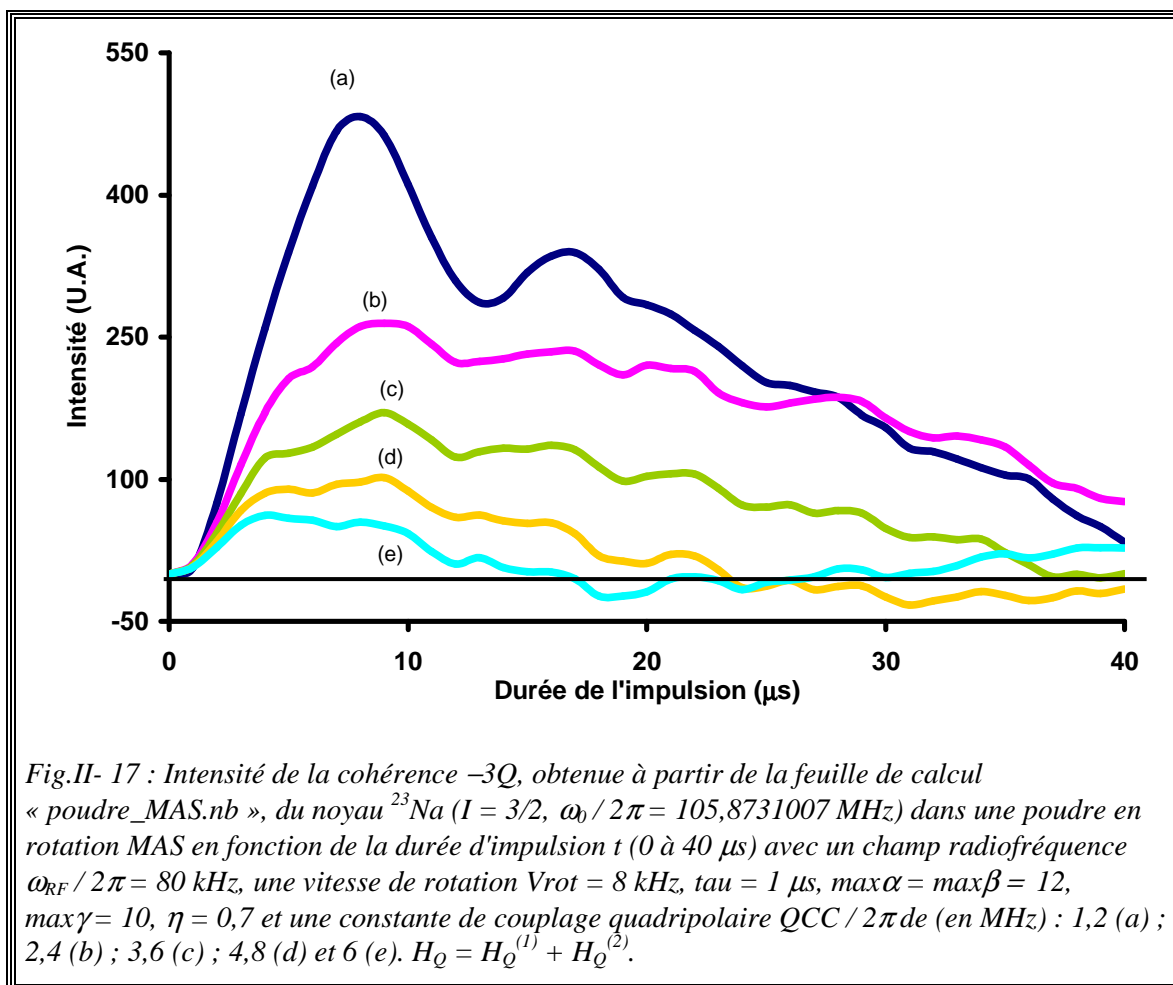
Compte tenu des valeurs du coefficient de corrélation obtenues précédemment, nous allons modifier la feuille de calcul « poudre_MAS.nb » de façon à pouvoir utiliser les fichiers « **repX** » et appliquer l'approche utilisée par SIMPSON (II. 32). Puis nous comparerons les simulations issues de ce programme et des nouvelles feuilles de calcul. Ceci fera l'objet du paragraphe II.5.7.

^(u) rep100.cry est un fichier composé de 101 lignes. La première ligne comporte la valeur 100. Le reste des lignes sont composées de trois colonnes : la première contient les valeurs de l'angle α , la seconde celles de l'angle β et la dernière la valeur de la probabilité de présence (w_i) du couple (α et β).

II.5.3. Effet de la constante de couplage quadripolaire QCC

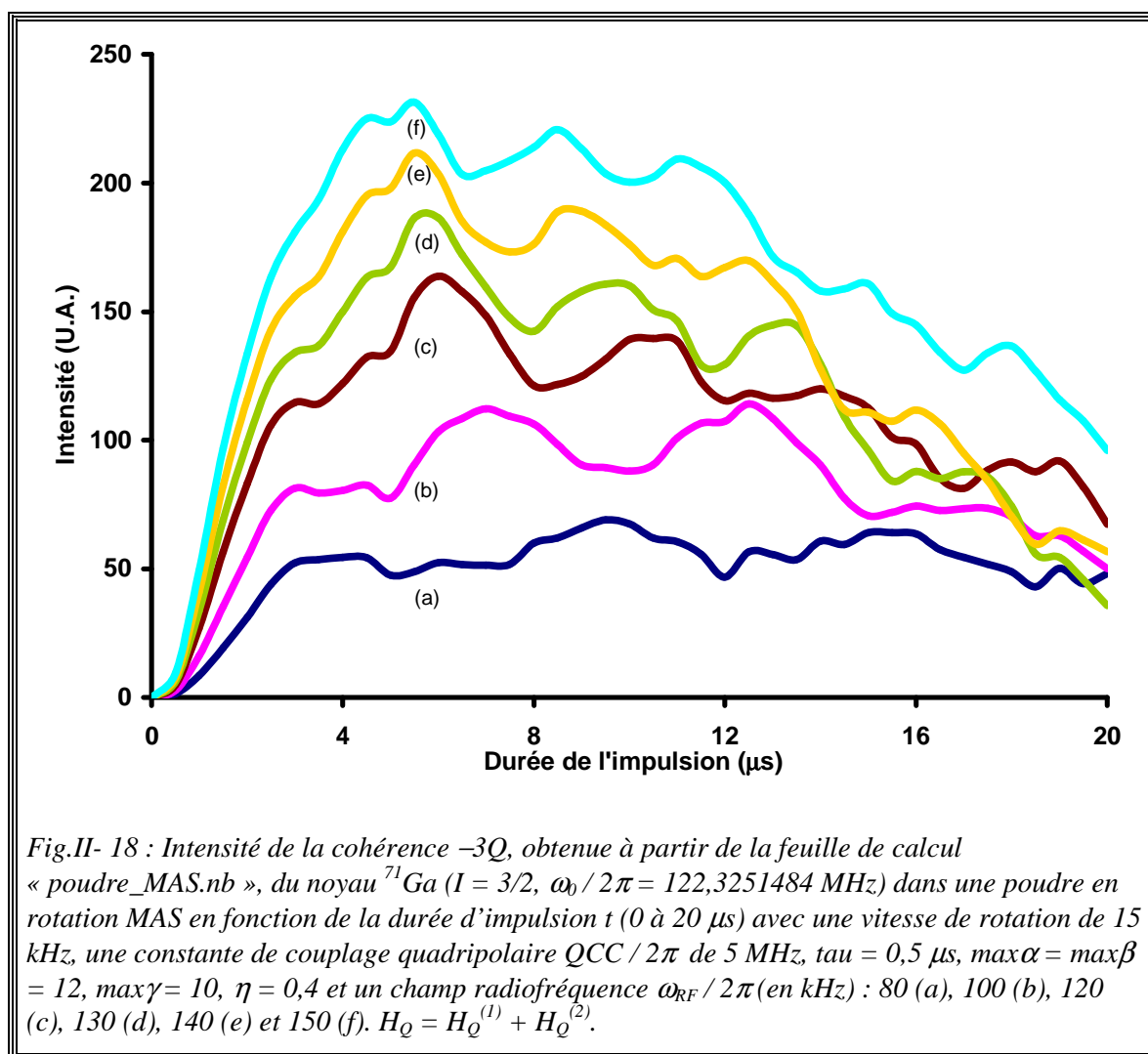
Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$ et $\omega_0 / 2\pi = 105,8731007$ MHz) (Fig.II- 17) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de constante de couplage quadripolaire.

La Fig.II- 17 montre que plus la constante de couplage quadripolaire QCC est importante plus l'intensité de la cohérence $-3Q$ est faible [3,24,25]. Pour les deux premières valeurs de la constante QCC / 2π (1,2 et 2,4 MHz), l'intensité du signal (courbes a et b) reste toujours positive. Le maximum du signal est indépendant de la constante QCC puisque pour les cinq courbes, il est obtenu pour une durée d'impulsion de 9 μs .



II.5.4. Effet du champ radiofréquence

Dans ce paragraphe, nous représentons l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{71}Ga ($I = 3/2$ et $\omega_0 / 2\pi = 122,3251484$ MHz) (Fig.II- 18) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs du champ radiofréquence.

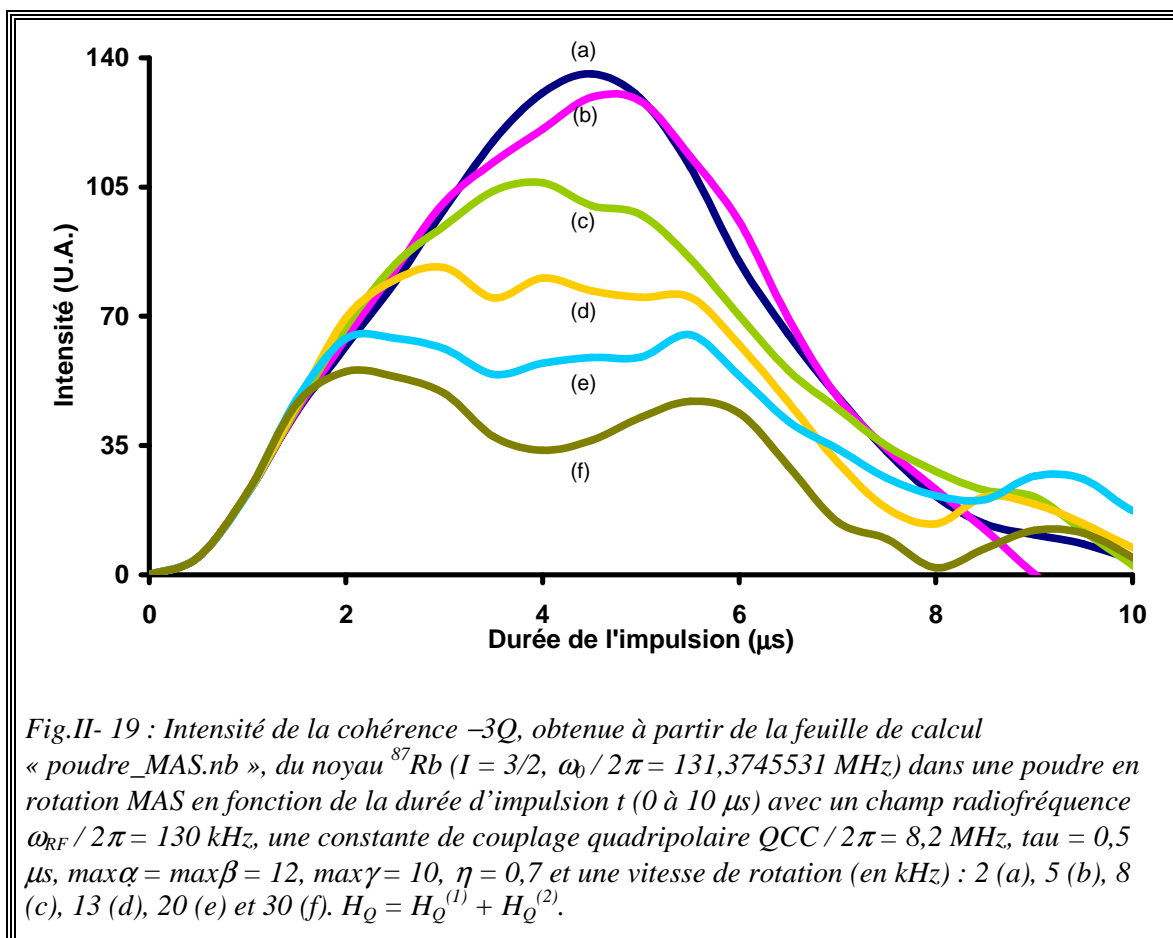


La Fig.II- 18 montre que, contrairement à la constante de couplage quadripolaire plus le champ radiofréquence ω_{RF} appliqué sur l'échantillon est fort, meilleure est la sensibilité de la cohérence $-3Q$ [13,26,27].

II.5.5. Effet de la vitesse de rotation

Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$ et $\omega_0 / 2\pi = 131,3745531$ MHz) (Fig.II- 19) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de vitesse de rotation.

La Fig.II- 19 montre que plus la vitesse de rotation MAS est importante plus l'intensité de la cohérence $-3Q$ est faible [28]. Pour des vitesses de rotation MAS faible (≤ 8 kHz, courbes a, b et c), le maximum du signal est obtenu pour une durée d'impulsion de $4,5 \mu\text{s}$. Cette durée augmente ($5,5 \mu\text{s}$) pour des vitesses de rotation MAS élevées (≥ 20 kHz, courbes e et f). Cette figure montre également que l'intensité la cohérence $-3Q$ est indépendante de la vitesse de rotation pour les faibles valeurs de t ($\leq 2 \mu\text{s}$). Cette observation est similaire à celle obtenue dans le cas d'un cristal en rotation MAS (Fig.II- 12-B).



II.5.6. Effet de la fréquence de Larmor

Nous allons représenter l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$) (Fig.II- 20) en fonction de la durée d'impulsion t , pour plusieurs valeurs de la fréquence de Larmor du noyau ^{23}Na .

La Fig.II- 20 montre que l'intensité du signal est indépendante de ω_0 pour les faibles valeurs de t ($\leq 3\mu\text{s}$), puisque les cinq courbes sont confondues. Contrairement à la constante de couplage quadripolaire et à la vitesse de rotation et comme pour le champ radiofréquence ω_{RF} appliqué sur l'échantillon, plus la fréquence de Larmor du spin étudié est élevée, meilleure est la sensibilité de la cohérence $-3Q$. En effet, l'interaction quadripolaire au 2nd ordre $H_Q^{(2)}$ est inversement proportionnel à la fréquence de Larmor du noyau étudié (II. 2). Sa contribution diminue quand la fréquence de Larmor augmente. Notons que à haut champ, l'amplitude de la variation de l'intensité de la cohérence $-3Q$ est beaucoup plus faible.

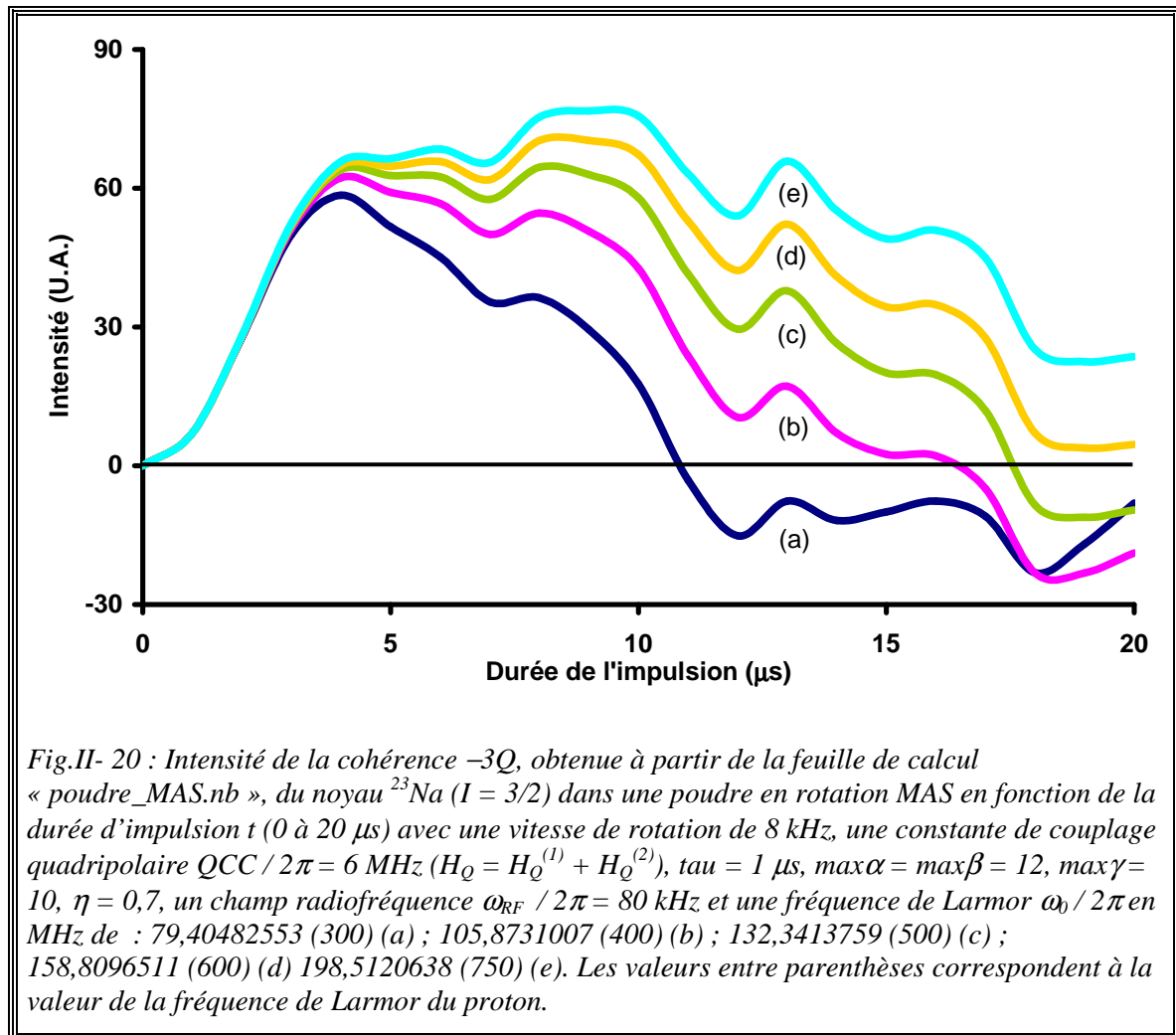


Fig.II- 20 : Intensité de la cohérence $-3Q$, obtenue à partir de la feuille de calcul « poudre_MAS.nb », du noyau ^{23}Na ($I = 3/2$) dans une poudre en rotation MAS en fonction de la durée d'impulsion t (0 à 20 μs) avec une vitesse de rotation de 8 kHz, une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi = 6$ MHz ($H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$), $\tau = 1$ μs , $\max\alpha = \max\beta = 12$, $\max\gamma = 10$, $\eta = 0,7$, un champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi = 80$ kHz et une fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ en MHz de : 79,40482553 (300) (a) ; 105,8731007 (400) (b) ; 132,3413759 (500) (c) ; 158,8096511 (600) (d) 198,5120638 (750) (e). Les valeurs entre parenthèses correspondent à la valeur de la fréquence de Larmor du proton.

L'étude de l'ensemble des paramètres expérimentaux : la constante de couplage quadripolaire (QCC), le champ radiofréquence appliqué (ω_{RF}), la vitesse de rotation et la fréquence de Larmor du spin étudié (ω_0 , liée à la valeur du champ statique du spectromètre), dans le cas de la cohérence triple quanta ($-3Q$) d'un système de spins $I = 3/2$, indique que l'intensité de cette cohérence :

- augmente avec le champ radiofréquence et la fréquence de Larmor,
- par contre, elle diminue avec la constante QCC et la vitesse de rotation.

Dans la pratique, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'ensemble de ces paramètres. Par exemple, pour un échantillon possédant une forte constante QCC, il faut utiliser des vitesses de rotation élevées afin de réduire la largeur des raies. N'oublions pas qu'une vitesse élevée diminue l'intensité. Pour compenser la faible réponse de la cohérence $-3Q$, il est nécessaire dans la mesure du possible d'appliquer des champs radiofréquences forts et de travailler à des champs statiques B_0 élevés.

II.5.7. Utilisation d'un fichier d'angle d'Euler de type REPULSION

Dans le paragraphe (§-II.5.1) et pour moyenniser le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ (Fig.II- 3) dans le cas d'une poudre, nous avons appliqué l'approche (II. 31) :

$$S(t) = \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^N \sum_{c=0}^{R-1} S_c(t, (\alpha_j, \beta_k, \gamma_c)) \sin \beta_k \quad ,$$

avec

$$\alpha = \frac{2 \times j \times \pi}{M} \quad j = 0, \dots, M-1 \quad ,$$

$$\beta = \frac{k \times \pi}{N} \quad k = 0, \dots, N \quad .$$

Cette dernière est différente de celle utilisée par le programme SIMPSON (II. 32) :

$$S(t) = \sum_{m=1}^M \sum_{c=0}^{R-1} S_c(t, (\alpha_m, \beta_m, \gamma_c)) \frac{w_m}{N} \quad ,$$

avec

$$\sum_{m=1}^M w_m = 1 \quad m = 1, \dots, M \quad .$$

Pour les deux approches, l'angle γ est défini de la même façon :

$$\gamma = \frac{2 \times c \times \pi}{R} \quad c = 0, \dots, R-1 \quad .$$

Pour la première approche, les valeurs des angles d'Euler α et β sont générées à chaque simulation. Par contre pour la deuxième approche, ces valeurs ont été déterminées auparavant et sont enregistrées dans des fichiers (« repX.cry » ou « zcwX.cry » ou « bcr.cry ») fournis avec le programme.

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

La comparaison des simulations obtenues avec ces deux approches donne un coefficient de corrélation R^2 qui peut être inférieur à 1 ($R^2 = 0,7$). Dans ce paragraphe, nous appliquerons la deuxième approche et nous utiliserons les fichiers REPULSION pour les angles d'Euler α et β afin de déterminer l'intensité simulée de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ excités par une impulsion $+X$ et soumis à l'interaction quadripolaire et ceci dans le cas d'un échantillon sous forme poudre en rotation MAS. Puis nous comparerons les simulations issues du logiciel MATHEMATICA et du programme SIMPSON.

Signalons que l'approche utilisée pour moyenniser le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ change légèrement les intensités mais les variations globales en fonction des différents paramètres restent inchangées.

II.5.7.a. Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb »

Nous avons modifié la feuille de calcul « poudre_MAS.nb » (Listing II- 8) afin d'appliquer la deuxième approche pour moyenniser le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ . Les valeurs des deux premiers angles sont appelées à partir d'un fichier « repX_simp » ($X = 100$, annexe §-A.6 ou 320)^(v). La nouvelle feuille de calcul est appelée « poudre_MAS_rep.nb » et donnée dans le Listing II- 9.

La fonction principale « poudreMAS » et la fonction auxiliaire « f » exécutent les mêmes instructions que celles réalisées par ces mêmes fonctions de la feuille « poudre_MAS.nb » (Listing II- 8).

^(v) Les fichiers « repX_simp » sont obtenus à partir des fichiers « repX.cry » dans lesquels nous avons supprimé la première ligne. Cette dernière contient la valeur de X. SIMPSON propose plusieurs fichiers REPULSION mais nous nous sommes limités à deux ($X = 100$ et 320).

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

(*-----*)
(* La fonction "poudreMAS" détermine l'intensité de la raie centrale (quanta=1) ou celle de la
transition "-3Q" (quanta=3) d'un spin 3/2 soumis à l'interaction quadripolaire HQ
(HQ=HQ(1) si "ordre"=1 et HQ=HQ(1)+HQ(2) si "ordre"=2) et excité par une impulsion +X. Cette
intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCMHz (en MHz), de la vitesse
de rotation VrotkHz (en kHz), du paramètre d'asymétrie η, de la fréquence de Larmor ω0MHz
(en MHz) du noyau étudié ("ordre"=2) et du champ radiofréquence ωRFkHz (en kHz) appliqué de 0 à
tf (μs) par pas de tau (μs). Le rapport tf/tau doit être un entier.
Les valeurs des angles sont données par les fichiers "rep100_simp" ou "rep320_simp".
L'entier "maxy" est le nombre de pas d'intégration pour l'angle γ.
Cette fonction prépare la valeur numérique des coefficients (d1s,d1c), (d2ns,d2nc) et (d4ns,d4nc)
pour différentes orientations spatiales.

La fonction auxiliaire "f" détermine la valeur numérique de la matrice densité ρ(t) en
calculant la valeur de ωQ et (ωQ21, ωQ22) ("ordre"=2) en tenant compte de la rotation de l'
échantillon. Le système est considéré indépendant du temps pendant la durée Δt (ou tau).
Puis elle renvoie le résultat s[m] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ordre_, QCC_, ωRF_, Δt_, n_] :=

For [m = 1, m ≤ n, m++,
  ωQ =  $\frac{QCC}{2\sqrt{6}}$  * (
    d1c * Cos[(m-1) * Δt * ωrot] + d2c * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
    + d1s * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d2s * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot] );

  ωQ21 = 0; ωQ22 = 0;
  If[ordre == 2, {
    W20 = d21c * Cos[(m-1) * Δt * ωrot] + d22c * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
      + d21s * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d22s * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot];
    W40 = a40
      + d44s * Sin[(m-1) * 4 * Δt * ωrot] + d44c * Cos[(m-1) * 4 * Δt * ωrot]
      + d43s * Sin[(m-1) * 3 * Δt * ωrot] + d43c * Cos[(m-1) * 3 * Δt * ωrot]
      + d42s * Sin[(m-1) * 2 * Δt * ωrot] + d42c * Cos[(m-1) * 2 * Δt * ωrot]
      + d41s * Sin[(m-1) * Δt * ωrot] + d41c * Cos[(m-1) * Δt * ωrot];
    ωQ21 = (-21 * A4 * W40 + 9 * A0 * W00);
    ωQ22 = (27 * A4 * W40 + A2 * W20 - 3 * A0 * W00);
  }]; (* Fin de "If" *)

```

Listing II- 9 (1/3) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence -3Q d'un système de spins I = 3/2 soumis soit à H_Q⁽¹⁾ soit à H_Q⁽¹⁾ et H_Q⁽²⁾ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. (D_E = 62 s).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

Ha = 
$$\begin{pmatrix} \omega_Q + \omega_{Q21} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & -\omega_Q + \omega_{Q22} & -\omega_{RF} & 0 \\ 0 & -\omega_{RF} & -\omega_Q - \omega_{Q22} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \omega_{RF} & \omega_Q - \omega_{Q21} \end{pmatrix};$$


{HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]];      T = Transpose[Tp];
n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i*Δt*HT]];
ρ1 = T.n1.Tp;      ρ2 = T.Conjugate[n1].Tp;      ρ0 = ρ1.ρ0.ρ2;
s[m] = ρ0;
]; (* Fin de la boucle For m *)

); (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

(* Début de la fonction principale poudreMAS *)
poudreMAS[rep_, ordre_, ω0Mhz_, QCCMhz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, maxy_, quanta_] := (
ω0 = ω0Mhz * 2 * π * 103;      QCCbis = QCCMhz * 2 * π * 103;      ωbRFbis = ωRFkHz * 2 * π;
ωrot = VrotkHz * 2 * π;      Δt = tau * 10-3;      ns = tf / tau;
W00 = (√5 / 10) (3 + η2);

(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
For[i = 0, i ≤ ns, i++, h[i] = 0]; (* Initialisation du tableau h *)

crystalfile = ReadList[rep, {Number, Number, Number}];
longueur = Length[crystalfile]; Print["crystalFile: rep", longueur, "_simp"];

(* Début de "If ordre == 1" *)
If[ordre == 1, {
For[j = 1, j ≤ longueur, j++, {Print[j]; (* Intégration sur les angles α ∈ [0, 2π[ et β ∈ [0, π[ *)
alphangle = crystalfile[[j, 1]] * (π / 180);
betangle = crystalfile[[j, 2]] * (π / 180);
proba = crystalfile[[j, 3]];
c2α = Cos[2 * alphangle];      s2α = Sin[2 * alphangle];
cβ = Cos[betangle];      sβ = Sin[betangle];      c2β = Cos[2 betangle];      s2β = Sin[2 betangle];

For[g = 0, g < maxy, g++, {(* Intégration sur l'angle γ ∈ [0, 2π[ *)
ρ0 = DiagonalMatrix[{{3/2, 1/2, -1/2, -3/2}}]; (* Etat initial de la matrice densité *)
cγ = Cos[2 g π / maxy];      sγ = Sin[2 g π / maxy];      c2γ = 2 * cγ2 - 1;      s2γ = 2 * cγ * sγ;
(*-----*)
(* Coefficients a1, b1, dNS et dNC impliqués dans V(2,0) *)
a1 = -η * s2α * sβ / √3;      b1 = -(-3 + η * c2α) s2β / (2 √3);
a2 = -η * cβ * s2α / √6;      b2 = -(η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2) / (4 √6);
d2S = a2 * c2γ + b2 * s2γ;      d1S = a1 * cγ + b1 * sγ;
d2C = a2 * s2γ - b2 * c2γ;      d1C = a1 * sγ - b1 * cγ;
(*-----*)
f[ordre, QCCbis, ωbRFbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction f *)
For[k = 1, k ≤ ns, k++,
If[quanta == 1, s[k] = Im[s[k][[3, 2]]], s[k] = Im[s[k][[4, 1]]]]; (* Intensité de la transition *)
h[k] = h[k] + proba * s[k];
}]; (* Fin de la boucle for g *)
}]; (* Fin de la boucle for j *)
For[i = 1, i ≤ ns, i++, h[i] = h[i] / maxy];

}]; (* Fin de "If ordre == 1" *)

```

Listing II-9 (2/3) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb ».

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```
(* Début de "If ordre == 2 " *)
If[ordre == 2, {
  (* Coefficients A4, A2, A0 impliqués dans H0(2) *)
  A4 =  $\frac{-1}{72\sqrt{70}\omega_0} * QCCbis^2$ ;   A2 =  $\frac{-1}{6\sqrt{14}\omega_0} * QCCbis^2$ ;   A0 =  $\frac{-1}{72\sqrt{5}\omega_0} * QCCbis^2$ ;
  For[j = 1, j ≤ longueur, j++, {Print[j]; (* Intégration sur les angles α ∈ [0,2π[ et β ∈ [0,π] *)
    alphangle = crystalfile[[j, 1]] * (π/180);
    betangle = crystalfile[[j, 2]] * (π/180);
    proba = crystalfile[[j, 3]];
    c2α = Cos[2*alphangle];   s2α = Sin[2*alphangle];   c4α = 2*c2α2 - 1;
    cβ = Cos[betangle];       sβ = Sin[betangle];       c2β = Cos[2 betangle];   s2β = Sin[2 betangle];
    c4β = 1 - 8*cβ2*(1 - cβ2);   s4β = 4*cβ*c2β*sβ;
    For[g = 0, g < maxy, g++, {(* Intégration sur l'angle γ ∈ [0,2π[ *)
      ρ0 = DiagonalMatrix[{{ $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{3}{2}$ }}]; (* Etat initial de la matrice densité *)
      cγ = Cos[ $\frac{2g\pi}{maxy}$ ];   sγ = Sin[ $\frac{2g\pi}{maxy}$ ];   c2γ = 2*cγ2 - 1;   s2γ = 2*cγ*sγ;
      c3γ = cγ*(4*cγ2 - 3);   s3γ = sγ*(4*cγ2 - 1);   c4γ = 2*c2γ2 - 1;   s4γ = 4*cγ*c2γ*sγ;
      (*-----*)

      (* Coefficients ai, bi, dns et dnc impliqués dans V(2,0) *)
      a1 = -η*s2α*sβ/√3;   b1 = -(-3+η*c2α)s2β/(2√3);
      a2 = -η*cβ*s2α/√6;   b2 = -(η*c2α*(3+c2β)+6sβ2)/(4√6);
      d2s = a2*c2γ+b2*s2γ;   d1s = a1*cγ+b1*sγ;
      d2c = a2*s2γ-b2*c2γ;   d1c = a1*sγ-b1*cγ;
      (* Coefficients a2i, b2i, d2ns et d2nc impliqués dans W(2,0) *)
      a22 = -√2/7 η*cβ*s2α;   b22 = -(η*c2α*(3+c2β)+sβ2(-3+η2))/(2√14);
      a21 = -(2/√7) η*sβ*s2α;   b21 = (-3-2c2α*η+η2)s2β/(2√7);
      d22s = a22*c2γ+b22*s2γ;   d21s = a21*cγ+b21*sγ;
      d22c = a22*s2γ-b22*c2γ;   d21c = a21*sγ-b21*cγ;
      (* Coefficients a4i, b4i, d4ns et d4nc impliqués dans W(4,0) *)
      a40 =  $\frac{-\sqrt{7/10}}{2304} ((18+\eta^2)(9+20c_{2\beta}+35c_{4\beta})+240\eta c_{2\alpha}(5+7c_{2\beta})s_{\beta}^2+280\eta^2 c_{4\alpha} s_{\beta}^4)$ ;
      a41 = (√5/7/72) η*s2α*sβ(15+21c2β+14η*c2α*sβ2);
      b41 = (√5/7/288) ((-18-η2-12η*c2α+7η2*c4α)s2β-7(-3+η*c2α)2s4β);
      a42 = -(√5/14/18) η*cβ*s2α(-9+21c2β+14η*c2α*sβ2);
      b42 =  $\frac{-1}{72} \sqrt{5/14} (3\eta*c_{2\alpha}(5+4c_{2\beta}+7c_{4\beta})+(7\eta^2*c_{4\alpha}(3+c_{2\beta})+(18+\eta^2)(5+7c_{2\beta}))s_{\beta}^2$ ;
      a43 = -(√35/72) η(-3-9c2β+η*c2α*(5+3*c2β))*s2α*sβ;
      b43 = -(√35/288) (-18-η2-12η*c2α+7η2*c4α+2(-3+η*c2α)2*c2β)s2β;
      a44 = -(√35/2/72) η*cβ*s2α(η*c2α*(3+c2β)+6sβ2);
      b44 =  $-\frac{\sqrt{35/2}}{2304} (\eta^2*c_{4\alpha}(35+28c_{2\beta}+c_{4\beta})+48\eta*c_{2\alpha}(3+c_{2\beta})s_{\beta}^2+8(18+\eta^2)s_{\beta}^4)$ ;
      d41s = a41*cγ+b41*sγ;   d41c = a41*sγ-b41*cγ;   d42s = a42*c2γ+b42*s2γ;
      d42c = a42*s2γ-b42*c2γ;   d43s = a43*c3γ+b43*s3γ;   d43c = a43*s3γ-b43*c3γ;
      d44s = a44*c4γ+b44*s4γ;   d44c = a44*s4γ-b44*c4γ;
      (*-----*)
      f[ordre, QCCbis, wbrfbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction f *)
      For[k = 1, k ≤ ns, k++,
        If[quanta == 1, s[k] = Im[s[k][[3, 2]]], s[k] = Im[s[k][[4, 1]]]; (* Intensité de la transition *)
        h[k] = h[k] + proba*s[k];
      ]]; (* Fin de la boucle for g *)
    ]]; (* Fin de la boucle for j *)
  For[i = 1, i ≤ ns, i++, h[i] = h[i] / maxy];
}]; (* Fin de "If ordre == 2 " *)
```

Listing II-9 (3/3) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```
(*----- Tableau de valeurs t=f(Intensité) -----*)
Print["*****"];
For[a = 0, a ≤ ns, a++, time[a] = a * tau];
poudreMASrep = Chop[Table[{tt, time[tt], NumberForm[h[tt], 10]}, {tt, 0, ns}]];
Print[TableForm[poudreMASrep, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];
(*----- GRAPHIQUE -----*)
Print["*****"];
ListPlot[Table[{tt * tau, h[tt]}, {tt, 0, ns}], PlotJoined -> True, PlotLabel -> "Int=f(t)",
  AxesLabel -> {"t(μs)", "Int.(U.A)"},
  PlotStyle -> {Hue[0.1]}, TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
); (* Fin de la fonction principale poudreMAS *)

poudreMAS["rep100_simp", 2, 105.8731007, 20, 100, 10, 20, 0.5, -1, 10, 3];
(* poudreMAS[ rep_ ,ordre_ , ω0Mhz_ , QCCMHz_ ,ωRFkHz_ ,VrotkHz_ ,tf_ , tau_ , η_ ,maxy_ ,quanta_ ] *)
(* Execution de la fonction *)

Remove[ordre, ω0Mhz, QCCMHz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, maxy, QCCbis, ωbRFbis, ns,
  α, β, i, j, k, c, h, f, a, poudreMASrep, n, s, m, ωQ, Ha, T, Tp, HT, n1, ωQ21, ωQ22]
```

Listing II-9 (3/3) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb ».

II.5.7.b. Comparaison entre « poudre_MAS_rep » et « poudre_mas_simp »

Nous avons testé la feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » (Listing II- 9) en réalisant plusieurs simulations. Nous avons fait varier tous les paramètres : l'ordre de l'interaction quadripolaire, la fréquence de Larmor du spin $I = 3/2$ étudié, la constante de couplage quadripolaire, la vitesse de rotation, le champ radiofréquence appliqué pour différentes durées d'impulsion (t), le paramètre d'asymétrie et le nombre de valeurs d'angle γ .

Rappelons que deux conventions différentes ont été utilisées pour définir le paramètre d'asymétrie η (conventions (II. 23) pour SIMPSON et (Tab.II- 1) dans ce manuscrit). La première approche (II. 30), où $\alpha = \frac{2 \times j \times \pi}{\max \alpha}$ et $\beta = \frac{k \times \pi}{\max \beta}$, permet de s'affranchir de l'effet des conventions utilisées si $\max \alpha = 4n$ (Fig.II- 15). Par contre, l'application de la deuxième approche (II. 31) ne le permet pas puisque les fichiers d'angles de SIMPSON ne fournissent pas $2n$ paires d'angles de valeurs opposées de l'angle α .

Donc, pour comparer le résultat d'une simulation issue des deux programmes, le paramètre d'asymétrie η affecté au programme « poudre_MAS_rep » doit être égale à l'opposé de η_{simp} ($0 \leq \eta_{\text{simp}} \leq 1$)^(w).

Les valeurs numériques des simulations issues du logiciel MATHEMATICA : « poudre_MAS_rep » et du programme SIMPSON : « poudre_mas_simp » (Tab.II- 4) sont identiques avec une précision de 10^{-9} (Tab.II- 5)^(x). Ceci confirme les remarques exposées précédemment, à savoir la justesse d'une part des expressions des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ que nous avons déterminées (II.1.2.a page 86 et II.1.2.b page 91) et d'autre part notre programmation.

^(w) Il existe une autre méthode qui permet au programme de simulation d'adopter la convention (Tab.II- 1), utilisée dans ce manuscrit pour définir la paramètre d'asymétrie η . Elle est exposée dans le paragraphe III.3.3.

^(x) Nous présentons dans ce manuscrit qu'un seul exemple de corrélation entre les simulations issues de la feuille de calcul « poudre_MAS_rep » et le programme de SIMPSON « poudre_mas_simp ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

Tab.II- 5 : Comparaison des valeurs numériques des simulations issues de la feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » et « poudremas_simp ». Les paramètres de simulation sont : ^{23}Na ($I = 3/2$, $\omega_0 / 2\pi = 105,8731007$ MHz) avec une durée d'impulsion t (0 à 10 μs), un champ radiofréquence $\omega_{RF} / 2\pi = 100$ kHz, une constante de couplage quadripolaire $QCC / 2\pi = 20$ MHz ($H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$), $\eta_{simp} = -\eta = 1$, $\tau = 0,5$ μs et une vitesse de rotation de 10 kHz. $\max\gamma = 10$, pour les angles α et β le fichier « rep100_simp » a été utilisé.

Intensité de la raie centrale (U.A.)			Intensité de la cohérence -3Q (U.A.)	
t(μs)	poudre_MAS_rep	poudremas_simp	poudre_MAS_rep	poudremas_simp
0,00	0,000000000	0,000000000	0,000000000	0,000000000
0,50	0,265297739	0,265297739	0,001016489	0,001016489
1,00	0,322993848	0,322993848	0,001547221	0,001547221
1,50	0,222214939	0,222214939	-0,002698875	-0,002698875
2,00	0,081851122	0,081851122	-0,008503370	-0,008503370
2,50	-0,066169218	-0,066169218	-0,010791351	-0,010791351
3,00	-0,175353609	-0,175353609	-0,005131225	-0,005131225
3,50	-0,187345284	-0,187345284	0,003077608	0,003077608
4,00	-0,120840969	-0,120840969	0,006340932	0,006340932
4,50	-0,013967674	-0,013967675	-0,000861999	-0,000861999
5,00	0,108413957	0,108413956	-0,009286696	-0,009286696
5,50	0,187810683	0,187810683	-0,008653239	-0,008653239
6,00	0,175988791	0,175988791	-0,000399709	-0,000399709
6,50	0,108220438	0,108220438	0,004934931	0,004934931
7,00	0,032402980	0,032402980	0,006179661	0,006179661
7,50	-0,049269126	-0,049269126	-0,001212356	-0,001212356
8,00	-0,110896488	-0,110896488	-0,007468460	-0,007468460
8,50	-0,103851658	-0,103851658	-0,004203483	-0,004203483
9,00	-0,035301888	-0,035301888	0,000970434	0,000970434
9,50	0,034068463	0,034068463	0,001008130	0,001008130
10,00	0,087955284	0,087955284	-0,000314864	-0,000314864

II.5.8. Utilisation des matrices rotation active positive de Wigner

Jusqu'à présent nous avons toujours introduit dans les feuilles de calcul MATHEMATICA les **expressions des tenseurs sphériques** $V_{(2,0)}$, $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ pour exprimer l'interaction quadripolaire H_Q . Ces expressions (II. 3), (II. 4), (II. 10) et (II. 12) ont été déterminées précédemment au paragraphe (§-II.1) en utilisant les matrices rotation de Wigner (annexes §-A.1 et §-A.2) afin d'effectuer le changement de référentiel suivant : passage du référentiel des axes principaux Σ^{PAS} de l'interaction quadripolaire H_Q au référentiel laboratoire Σ^{LAB} .

Dans l'éventualité d'introduire une ou plusieurs interactions internes λ ($\lambda = H_{\text{CSA}}, H_J$ ou H_D) subie par un système de spins, il faut alors réaliser pour chacune d'elles ces changements de référentiels : $\Sigma_{\lambda}^{\text{PAS}} \rightarrow \Sigma^{\text{LAB}}$. Dans ce cas, il est plus judicieux d'inclure dans les feuilles de simulation les matrices rotation de Wigner afin de réaliser ces opérations pour l'ensemble des interactions internes prises en compte.

Maintenant, nous allons réaliser ces changements de référentiels dans la feuille de calcul utilisée pour déterminer l'intensité simulée de la raie centrale et de la cohérence $-3Q$ d'un système de spins $I = 3/2$ excités par une impulsion $+X$ et soumis à l'interaction quadripolaire et ceci dans le cas d'un échantillon sous forme d'une poudre en rotation MAS. Puis nous comparerons les simulations issues de ces deux méthodes.

II.5.8.a. Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb »

Nous avons modifié la feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » (Listing II- 9) afin de réaliser le changement de référentiel suivant : passage du référentiel des axes principaux Σ^{PAS} de l'interaction quadripolaire H_Q au référentiel laboratoire Σ^{LAB} et en utilisant les matrices rotation active positive de Wigner. La nouvelle feuille de calcul appelée « poudre_MAS_rep_num.nb » est donnée dans le Listing II- 10.

La fonction principale, appelée « poudreMAS », de cette feuille de calcul évalue l'équation (II. 31) en préparant les valeurs numériques :

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

- du tenseur $V_{(2,0)}^{VAS}$ (II. 9).
- et celles des tenseurs $W_{(2x,0)}^{VAS}$ ($x = 1$ et 2) (II. 11). Dans ce cas « ordre » = 2.

Et ceci en réalisant le changement de référentiels suivant : passage du référentiel des axes principaux du gradient de champ électrique Σ^{PAS} au référentiel de la turbine Σ^{VAS} , pour différentes orientations spatiales (α , β et γ).

La fonction auxiliaire « f » effectue le changement de référentiel suivant : passage du référentiel de la turbine à l'angle magique Σ^{MAS} au référentiel laboratoire Σ^{LAB} ($V_{(2,0)}^{MAS} \rightarrow V_{(2,0)}$ (II. 10) et $W_{(2x,0)}^{MAS} \rightarrow W_{(2x,0)}$ (II. 12)) afin de déterminer la valeur numérique de la matrice densité $\rho(t)$ (II. 17) avec :

- $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)}$ si le paramètre « ordre » est égal à 1,
- $H^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$ si le paramètre « ordre » est égal à 2.

Puis elle renvoie le résultat « x[m] » à la fonction principale.

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

(*-----*)
(* La fonction "poudreMAS" détermine l'intensité de la raie centrale (quanta=1) ou celle de la
transition "-3Q" (quanta=3) d'un spin 3/2 soumis à l'interaction quadripolaire  $H_Q$ 
( $H_Q=H_Q^{(1)}$  si "ordre"=2  $H_Q=H_Q^{(1)}+H_Q^{(2)}$  si "ordre"=2) et excité par une impulsion +X. Cette
intensité dépend de la constante de couplage quadripolaire QCCMHz (en MHz), de la vitesse de
rotation VrotkHz (en kHz), du paramètre d'asymétrie  $\eta$ , de la fréquence de Larmor  $\omega_0$ MHz
(en MHz) du noyau étudié ("ordre"=2) et du champ radiofréquence  $\omega_{RF}$ kHz (en kHz) appliqué de 0
à tf ( $\mu$ s) par pas de tau ( $\mu$ s). Le rapport tf/tau doit être un entier. Les valeurs des angles
sont données par les fichiers "rep100_simp" ou "rep320_simp".
L'entier "maxy" est le nombre de pas d'intégration pour l'angle  $\gamma$ .

Cette fonction prépare la valeur numérique des tenseurs  $v_{20\text{VAS}}$  et  $(W_{20\text{VAS}}, W_{40\text{VAS}})$  ("ordre"=2)
en réalisant le changement de référentiel suivant:  $\Sigma^{\text{PAS}} \rightarrow \Sigma^{\text{turb}}$ .

La fonction auxiliaire "f" détermine la valeur numérique de la matrice densité  $\rho(t)$  en
calculant la valeur tenseurs  $v_{20\text{LAB}}$  et  $(W_{20\text{LAB}}, W_{40\text{LAB}})$  ("ordre"=2) en passant du référentiel
de la turbine au référentiel LAB et en tenant compte de la rotation de l'échantillon. Le
système est considéré indépendant du temps pendant la durée  $\Delta t$  (ou tau). Puis elle renvoie
le résultat x[m] à la fonction appelante. *)
(*-----*)
(* Début de la fonction auxiliaire f *)

f[ordre_, QCC_,  $\omega_{RF}$ _,  $\Delta t$ _, n_] :=
(
For [m = 1, m <= n, m++,
(*  $D_{2k0}$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2 réduite, à 5 lignes / 1 colonne *)
 $v_{m2} = \text{Exp}[-2 * i * (m - 1) * \Delta t * \omega_{\text{rot}}]$ ;
 $v_{m1} = \text{Exp}[-i * (m - 1) * \Delta t * \omega_{\text{rot}}]$ ;
 $v_{p2} = \text{Conjugate}[v_{m2}]$ ;
 $v_{p1} = \text{Conjugate}[v_{m1}]$ ;
 $d2k0 = \sqrt{3/8} \{ \{ \text{si}^2 v_{m2} \}, \{ -2 \text{co si } v_{m1} \}, \{ \sqrt{2/3} (-1 + 3 \text{co}^2) \}, \{ 2 \text{co si } v_{p1} \}, \{ \text{si}^2 v_{p2} \} \}$ ;

 $v_{20\text{LAB}} = v_{20\text{VAS}} \cdot d2k0$ ; (* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{\text{VAS}}$  au  $\Sigma^{\text{LAB}}$  *)
 $\omega_Q = \text{QCC} * \frac{\sqrt{6}}{12} * \text{Re}[v_{20\text{LAB}}[[1, 1]]]$ ;
 $\omega_{Q21} = 0$ ;  $\omega_{Q22} = 0$ ;
)

```

Listing II- 10 (1/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb » qui détermine numériquement l'intensité de la raie centrale et de la cohérence -3Q d'un système de spins $I = 3/2$ soumis soit à $H_Q^{(1)}$ soit à $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ et excité par une impulsion +X dans une poudre en rotation MAS. ($D_E = 100$ s).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

If[ordre == 2, {
  (* D4k0 matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 9 lignes / 1 colonne *)
  v_m4 = Exp[-4 * i * (m - 1) * Δt * ωrot];
  v_m3 = Exp[-3 * i * (m - 1) * Δt * ωrot];
  v_p4 = Conjugate[v_m4];
  v_p3 = Conjugate[v_m3];

  D4k0 = 1/4 * { { 1/2 * sqrt(35/2) * v_m4 * si^4, {-sqrt(35) * v_m3 * co * si^3, {sqrt(5/2) * v_m2 * (-1 + 7 * co^2) * si^2},
    {-sqrt(5) * v_m1 * co * (-3 + 7 * co^2) * si}, {1/2 * (3 - 30 * co^2 + 35 * co^4)},
    {sqrt(5) * v_p1 * co * (-3 + 7 * co^2) * si}, {sqrt(5/2) * v_p2 * (-1 + 7 * co^2) * si^2},
    {sqrt(35) * v_p3 * co * si^3}, {1/2 * sqrt(35/2) * v_p4 * si^4}}};

  (* Changement de référentiel, passage du Σ^VAS au Σ^LAB *)
  w20_LAB = w20_VAS . d2k0;      w40_LAB = w40_VAS . D4k0;
  w20 = Re[w20_LAB[[1, 1]]];    w40 = Re[w40_LAB[[1, 1]]];

  ωQ21 = (-21 * A4 * w40 + 9 * A0 * w00);
  ωQ22 = (27 * A4 * w40 + A2 * w20 - 3 * A0 * w00);
}]; (* Fin de "If" *)

Ha = {
  ωQ + ωQ21, -sqrt(3)/2 * ωRF, 0, 0
  -sqrt(3)/2 * ωRF, -ωQ + ωQ22, -ωRF, 0
  0, -ωRF, -ωQ - ωQ22, -sqrt(3)/2 * ωRF
  0, 0, -sqrt(3)/2 * ωRF, ωQ - ωQ21
};

{HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]];      T = Transpose[Tp];
n1 = DiagonalMatrix[Exp[-i * Δt * HT]];
ρ1 = T . n1 . Tp;      ρ2 = T . Conjugate[n1] . Tp;      ρ0 = ρ1 . ρ0 . ρ2;
x[m] = ρ0;
]; (* Fin de la boucle For m *)

]; (* Fin de la fonction auxiliaire f *)

```

Listing II-10 (2/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb ».

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

(* Début de la fonction principale poudreMAS *)
poudreMAS[xtalfile_, ordre_, ω0Mhz_, QCCMHz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, maxy_, quanta_] :=
(
ω0 = ω0Mhz * 2 * π * 103;      QCCbis = QCCMHz * 2 * π * 103;      ωbRFbis = ωRFkHz * 2 * π;
ωrot = VrotkHz * 2 * π;      Δt = tau * 10-3;      ns = tf / tau;
co = Cos[ArcCos[1/√3]];      si = Sin[ArcCos[1/√3]];      v20pas = ( η / 2 * √(3/2) * η / 2 );
W00 = (√5 / 10) (3 + η2);      W20pas = ( √(3/7) η * η2-3 / √14 * √(3/7) η );      W40pas = ( η2 / 4 * 3η / (2√7) * 9η2 / (2√70) * 3η / (2√7) * η2 / 4 );

(* Le tableau h contient l'intensité du signal pour chaque durée d'impulsion *)
For[i = 0, i ≤ ns, i++, h[i] = 0]; (* Initialisation du tableau h *)

crystalfile = ReadList[xtalfile, {Number, Number, Number}];
longueur = Length[crystalfile]; Print["crystalFile: rep", longueur, "_simp"];
d22jk = Table[0, {3}, {5}];
d42jk = Table[0, {5}, {9}];

(* Début de "If ordre == 1" *)
If[ordre == 1, {
For[j = 1, j ≤ longueur, j++, Print[j];
α = crystalfile[[j, 1]] * (π / 180);
β = crystalfile[[j, 2]] * (π / 180);
proba = crystalfile[[j, 3]];
c = Cos[β];
s = Sin[β];
p = 1 + c;
r = 1 - c;

(*-----*)
(* D22jk(α,β) matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, réduite à 3 lignes / 5 colonnes *)
am2 = Exp[-2 * i * α]; ap2 = Exp[2 * i * α];
m1[j] = { am2 { 1/4 p2, -1/2 p s, √(3/8) s2, -1/2 r s, 1/4 r2 },
          { √(3/8) s2, √(3/2) c s, 1/2 (-1 + 3 c2), -√(3/2) c s, √(3/8) s2 },
          ap2 { 1/4 r2, 1/2 r s, √(3/8) s2, 1/2 p s, 1/4 p2 } };

For[g = 0, g < maxy, g++,
ρ0 = DiagonalMatrix[{3/2, 1/2, -1/2, -3/2}]; (* Etat initial de la matrice densité *)
γ = 2 * g * π / maxy;
(*-----*)
(* D22jk(α,β,γ) matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, réduite à 3 lignes / 5 colonnes *)
For[lig = 1, lig ≤ 3, lig++,
For[col = 1, col ≤ 5, col++,
d22jk[[lig, col]] = m1[j][[lig, col]] * Exp[i (col - 3) * γ];
]; (* Fin de la boucle For lig *) ]; (* Fin de la boucle For col *)

```

Listing II-10 (3/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb ».

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

```

(* Changement de référentiel, passage du  $\Sigma^{\text{PAS}}$  au  $\Sigma^{\text{VAS}}$  *)
v20vas = v20pas . d22jk;
(*-----*)
f[ordre, QCCbis,  $\omega$ bRFbis,  $\Delta t$ , ns]; (* Appel de la fonction f *)
For[k = 1, k ≤ ns, k++,
  If[quanta == 1, x[k] = Im[x[k][[3, 2]]], x[k] = Im[x[k][[4, 1]]]]; (* Intensité du signal *)
  h[k] = h[k] + proba * x[k];
]; (* Fin de la boucle for g *)
]; (* Fin de la boucle for j *)
For[i = 1, i ≤ ns, i++, h[i] = h[i] / maxy];
]]; (* Fin de "If ordre == 1 " *)

(* Début de "If ordre == 2 " *)
If[ordre == 2, {
  (* Coefficients A4, A2, A0 impliqués dans  $H_0^{(2)}$  *)
  A4 =  $\frac{-1}{72 \sqrt{70} \omega_0} * \text{QCCbis}^2$ ;
  A2 =  $\frac{-1}{6 \sqrt{14} \omega_0} * \text{QCCbis}^2$ ;
  A0 =  $\frac{-1}{72 \sqrt{5} \omega_0} * \text{QCCbis}^2$ ;

  For[j = 1, j ≤ longueur, j++, Print[j];
     $\alpha = \text{crystalfile}[[j, 1]] * (\pi / 180)$ ;
     $\beta = \text{crystalfile}[[j, 2]] * (\pi / 180)$ ;
    proba = crystalfile[[j, 3]];
    c = Cos[ $\beta$ ];
    s = Sin[ $\beta$ ];
    p = 1 + c;
    r = 1 - c;

    (*-----*)
    (*  $D_{22jk}(\alpha, \beta)$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, réduite à 3 lignes / 5 colonnes *)
    am2 = Exp[-2 *  $\alpha$ ]; a_p2 = Exp[2 *  $\alpha$ ];
    m1[j] = {am2 {  $\frac{1}{4} p^2$ ,  $-\frac{1}{2} p s$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} s^2$ ,  $-\frac{1}{2} r s$ ,  $\frac{1}{4} r^2$  },
      {  $\sqrt{\frac{3}{8}} s^2$ ,  $\sqrt{\frac{3}{2}} c s$ ,  $\frac{1}{2} (-1 + 3 c^2)$ ,  $-\sqrt{\frac{3}{2}} c s$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} s^2$  },
      a_p2 {  $\frac{1}{4} r^2$ ,  $\frac{1}{2} r s$ ,  $\sqrt{\frac{3}{8}} s^2$ ,  $\frac{1}{2} p s$ ,  $\frac{1}{4} p^2$  }};

    (*  $D_{42jk}(\alpha, \beta)$  matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, réduite à 5 lignes / 9 colonnes *)
    am4 = Exp[-4 *  $\alpha$ ]; a_p4 = Exp[4 *  $\alpha$ ];
    m2[j] =  $\frac{1}{8}$  {
      am4 {  $\frac{p^4}{2}$ ,  $-\sqrt{2} p^3 s$ ,  $\sqrt{7} p^2 s^2$ ,  $-\sqrt{14} p s^3$ ,  $\frac{\sqrt{70}}{2} s^4$ ,  $-\sqrt{14} r s^3$ ,  $\sqrt{7} r^2 s^2$ ,  $-\sqrt{2} r^3 s$ ,  $\frac{r^4}{2}$  },
      am2 {  $\sqrt{7} p^2 s^2$ ,  $-\sqrt{14} p^2 (1 - 2 c) s$ ,  $2 p^2 (7 c^2 - 7 c + 1)$ ,  $-\sqrt{2} p (14 c^2 - 7 c - 1) s$ ,
         $\sqrt{10} (7 c^2 - 1) s^2$ ,  $-\sqrt{2} r (14 c^2 + 7 c - 1) s$ ,  $2 r^2 (7 c^2 + 7 c + 1)$ ,  $-\sqrt{14} r^2 (1 + 2 c) s$ ,  $\sqrt{7} r^2 s^2$  },
      {  $\frac{\sqrt{70}}{2} s^4$ ,  $2 \sqrt{35} c s^3$ ,  $\sqrt{10} (7 c^2 - 1) s^2$ ,  $2 \sqrt{5} (7 c^2 - 3) c s$ ,  $(35 c^4 - 30 c^2 + 3)$ ,
         $-\sqrt{5} 2 (7 c^2 - 3) c s$ ,  $\sqrt{10} (7 c^2 - 1) s^2$ ,  $-2 \sqrt{35} c s^3$ ,  $\frac{\sqrt{70}}{2} s^4$  },
      a_p2 {  $\sqrt{7} r^2 s^2$ ,  $\sqrt{14} r^2 (1 + 2 c) s$ ,  $2 r^2 (7 c^2 + 7 c + 1)$ ,  $\sqrt{2} r (14 c^2 + 7 c - 1) s$ ,
         $\sqrt{10} (7 c^2 - 1) s^2$ ,  $\sqrt{2} p (14 c^2 - 7 c - 1) s$ ,  $2 p^2 (7 c^2 - 7 c + 1)$ ,  $\sqrt{14} p^2 (1 - 2 c) s$ ,  $\sqrt{7} p^2 s^2$  },
      a_p4 {  $\frac{r^4}{2}$ ,  $\sqrt{2} r^3 s$ ,  $\sqrt{7} r^2 s^2$ ,  $\sqrt{14} r s^3$ ,  $\frac{\sqrt{70}}{2} s^4$ ,  $\sqrt{14} p s^3$ ,  $\sqrt{7} p^2 s^2$ ,  $\sqrt{2} p^3 s$ ,  $\frac{p^4}{2}$  }};
  }
}

```

Listing II-10 (4/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb ».

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

```

For [g = 0, g < maxy, g++,
  rho = DiagonalMatrix[{{3/2, 1/2, -1/2, -3/2}}]; (* Etat initial de la matrice densité *)
  y = 2 * g * pi / maxy;
  (*-----*)
  (* D22jk (alpha,beta,y) matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2, reduite à 3 lignes / 5 colonnes *)
  For[lig = 1, lig <= 3, lig++,
    For[col = 1, col <= 5, col++,
      d22jk[[lig, col]] = m1[j][[lig, col]] * Exp[i (col - 3) * y];
    ]; (* Fin de la boucle For lig *) ]; (*Fin de la boucle For col *)

  (* D42jk (alpha,beta,y) matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4, reduite à 5 lignes / 9 colonnes *)
  For[lig = 1, lig <= 5, lig++,
    For[col = 1, col <= 9, col++,
      d42jk[[lig, col]] = m2[j][[lig, col]] * Exp[i (col - 5) * y];
    ]; (* Fin de la boucle For lig *) ]; (*Fin de la boucle For col *)

  (* Changement de référentiel, passage du ΣPAS au ΣVAS *)
  v20VAS = v20pas . d22jk;
  w20VAS = w20pas . d22jk;
  w40VAS = w40pas . d42jk;
  (*-----*)
  f[ordre, QCCbis, wbrFbis, Δt, ns]; (* Appel de la fonction f *)
  For[k = 1, k <= ns, k++,
    If[quanta == 1, x[k] = Im[x[k][[3, 2]]], x[k] = Im[x[k][[4, 1]]]]; (* Intensité du signal *)
    h[k] = h[k] + proba * x[k];
  ]; (* Fin de la boucle for g *)
  ]; (* Fin de la boucle for j *)
  For[i = 1, i <= ns, i++, h[i] = h[i] / maxy];
  ]]; (* Fin de "If ordre == 2 " *)

(*----- Tableau de valeurs t=f(Intensité) -----*)
Print["*****"];
For[a = 0, a <= ns, a++, time[a] = a * tau];
poudreMASrepnum = Chop[Table[{tt, time[tt], NumberForm[h[tt], 10]}, {tt, 0, ns}]];
Print[TableForm[poudreMASrepnum, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];
(*----- GRAPHIQUE -----*)
Print["*****"];
ListPlot[Table[{tt * tau, h[tt]}, {tt, 0, ns}], PlotJoined -> True, PlotLabel -> "Int=f(t)",
  AxesLabel -> {"t(μs)", "Int. (U.A)"},
  PlotStyle -> {Hue[0.1]}, TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
]; (* Fin de la fonction principale poudreMAS *)

poudreMAS["rep100_simp", 2, 105.8731007, 20, 100, 10, 20, 0.5, -1, 10, 3];
(* poudreMAS[ rep_, ordre_, ω0Mhz_, QCCMhz_, ωRFkHz_, VrotkHz_, tf_, tau_, η_, maxy_, quanta_] *)
(* Execution de la fonction *)

Remove[ordre, ω0Mhz, QCCMhz, ωRFkHz, VrotkHz, tf, tau, η, maxy, QCCbis, wbrFbis, ns, α, β, i, j, k, c,
  h, m1, m2, d22jk, d42jk, lig, col, f, a, poudreMAS, n, s, m, Ha, T, Tp, HT, n1, ωQ21, ωQ22, p, r]

```

Listing II-10 (5/5) : Feuille de calcul « poudre_MAS_rep_num.nb ».

II.5.8.b. Comparaison entre « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudre_mas_simp »

Pour s'assurer de la validité des modifications apportées à la feuille de calcul « poudre_MAS_rep.nb » (Listing II- 9), nous comparerons les simulations issues de cette feuille avec celles de la feuille « poudre_MAS_rep_num.nb » (Listing II- 10), où nous utilisons les matrices rotation active positive de Wigner pour déterminer les valeurs numériques des tenseurs sphérique $V_{(2,0)}$ (II. 10) et $W_{(2x,0)}^{VAS}$ (II. 12).

Les valeurs numériques des simulations issues de ces deux feuilles de calcul sont identiques (Tab.II- 6 et Tab.II- 7) ^(y).

Tab.II- 6 : Comparaison des valeurs numériques des simulation, issues des feuilles de calcul « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudre_mas_simp », de l'intensité de la raie centrale. Les paramètres de simulation sont identiques à ceux utilisés dans le Tab.II- 5.

Intensité de la raie centrale (U.A.)			
t(μs)	poudre_MAS_rep	poudre_MAS_rep_num	poudre_mas_simp
0,00	0,000000000	0,000000000	0,000000000
0,50	0,265297739	0,265297739	-0,265297739
1,00	0,322993848	0,322993848	-0,322993848
1,50	0,222214939	0,222214939	-0,222214939
2,00	0,081851122	0,081851122	-0,081851122
2,50	-0,066169218	-0,066169218	0,066169218
3,00	-0,175353609	-0,175353609	0,175353609
3,50	-0,187345284	-0,187345284	0,187345284
4,00	-0,120840969	-0,120840969	0,120840969
4,50	-0,013967674	-0,013967674	0,013967675
5,00	0,108413957	0,108413957	-0,108413956
5,50	0,187810683	0,187810683	-0,187810683
6,00	0,175988791	0,175988791	-0,175988791
6,50	0,108220438	0,108220438	-0,108220438
7,00	0,032402980	0,032402980	-0,032402980
7,50	-0,049269126	-0,049269126	0,049269126
8,00	-0,110896488	-0,110896488	0,110896488
8,50	-0,103851658	-0,103851658	0,103851658
9,00	-0,035301888	-0,035301888	0,035301888
9,50	0,034068463	0,034068463	-0,034068463
10,00	0,087955284	0,087955284	-0,087955284

^(y) Nous présentons dans ce manuscrit qu'un seul exemple de comparaison entre les simulations issues des feuilles de calcul « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et le programme de SIMPSON « poudre_mas_simp ».

II.5. Intensité de la cohérence – 3Q d'une poudre en rotation MAS

Tab.II- 7 : Comparaison des valeurs numériques des simulations, issues des feuilles de calcul « poudre_MAS_rep.nb », « poudre_MAS_rep_num.nb » et « poudremas_simp », de l'intensité de la cohérence $-3Q$. Les paramètres de simulation sont identiques à ceux utilisés dans le Tab.II- 5.

Intensité de la cohérence $-3Q$ (U.A.)			
t(μ s)	poudre_MAS_rep	poudre_MAS_rep_num	poudremas_simp
0,00	0,000000000	0,000000000	0,000000000
0,50	0,265297739	0,265297739	-0,265297739
1,00	0,322993848	0,322993848	-0,322993848
1,50	0,222214939	0,222214939	-0,222214939
2,00	0,081851122	0,081851122	-0,081851122
2,50	-0,066169218	-0,066169218	0,066169218
3,00	-0,175353609	-0,175353609	0,175353609
3,50	-0,187345284	-0,187345284	0,187345284
4,00	-0,120840969	-0,120840969	0,120840969
4,50	-0,013967674	-0,013967674	0,013967675
5,00	0,108413957	0,108413957	-0,108413956
5,50	0,187810683	0,187810683	-0,187810683
6,00	0,175988791	0,175988791	-0,175988791
6,50	0,108220438	0,108220438	-0,108220438
7,00	0,032402980	0,032402980	-0,032402980
7,50	-0,049269126	-0,049269126	0,049269126
8,00	-0,110896488	-0,110896488	0,110896488
8,50	-0,103851658	-0,103851658	0,103851658
9,00	-0,035301888	-0,035301888	0,035301888
9,50	0,034068463	0,034068463	-0,034068463
10,00	0,087955284	0,087955284	-0,087955284

II.6. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons mis au point des feuilles de calcul MATHEMATICA qui déterminent automatiquement les expressions analytiques des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ ($x = 1$ et 2), pour un échantillon statique et en rotation VAS et MAS. Ces feuilles de calcul utilisent les matrices rotation active positive de Wigner. Puis nous avons également mis au point des feuilles de calcul pour simuler l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence $-3Q$ d'un spin $I = 3/2$ excité par une impulsion et soumis à l'interaction quadripolaire H_Q et ceci dans quatre cas :

- cristal statique,
- poudre statique,
- cristal MAS,
- poudre MAS.

Contrairement au chapitre I où seule l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ est prise en compte, nous avons introduit le deuxième ordre $H_Q^{(2)}$. Nous avons utilisé les expressions des tenseurs sphériques déterminées précédemment pour exprimer les deux hamiltoniens $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$.

Nous avons présenté le programme SIMPSON (structure d'un script, les commandes, les référentiels, les approches et les conventions appliquées). Nous avons aussi présenté les procédures qui permettent de passer d'une convention à l'autre pour définir le paramètre d'asymétrie η . Notre approche pour moyenniser le signal sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ dans le cas d'une poudre en rotation est différente de celle utilisée par SIMPSON. Cependant, elle permet lorsque le nombre d'angles α utilisé est multiple de 4 d'obtenir le même résultat pour les deux conventions.

L'utilisation du programme SIMPSON nous a permis de valider l'ensemble de nos feuilles de calcul MATHEMATICA. En effet, lorsque les deux programmes adoptent les mêmes conventions, utilisent les mêmes approches et effectuent les mêmes changements de référentiels, alors leurs simulations sont identiques avec une précision de 10^{-9} (précision maximale donnée par le programme SIMPSON). Cela signifie que :

- Les expressions des tenseurs sphériques $V_{(2,0)}$ et $W_{(2x,0)}$ ($x = 1$ et 2) déterminées au paragraphe (§-II.1) sont justes.
- La mise au point des feuilles de calcul MATHEMATICA est également juste.

Nous disposons également d'une série de méthodes pour vérifier l'exactitude d'une expression analytique obtenue avec MATHEMATICA. Par exemple, l'intensité simulée d'un signal ne doit pas dépendre de la convention utilisée pour définir le paramètre d'asymétrie η .

Nous avons décrit et illustré de manière détaillée l'évolution de la cohérence triple quanta $-3Q$, dans une poudre en rotation MAS, en fonction de différents paramètres expérimentaux tels que : la constante de couplage quadripolaire QCC, le champ radiofréquence appliqué ω_{RF} , la vitesse de rotation et la fréquence de Larmor. Rappelons que l'intensité de cette cohérence augmente avec le champ radiofréquence et la fréquence de Larmor. Par contre, elle diminue avec la constante QCC et la vitesse de rotation. L'étude de cette cohérence nous permettra d'aborder les séquences MQMAS, basées sur les transitions multi quanta et la rotation MAS, qui feront l'objet du chapitre III.

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes limité au cas **d'un spin $I = 3/2$** excité par **une seule impulsion**. Toutes les opérations répétitives, nécessaires pour simuler **l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence $-3Q$** , ont été exposées dans des feuilles de calcul différentes. En effet, notre objectif est d'être le plus clair possible et de permettre aux lecteurs de suivre et de vérifier l'ensemble de ces opérations. Par conséquent, nos feuilles de calcul ont une taille importante. Maintenant, il faut simplifier ces feuilles de calcul de façon à ce qu'elles ne contiennent que les paramètres nécessaires pour réaliser les simulations. Il faut également pouvoir d'une part étudier les autres spins quadripolaires demi-entiers ($I = 5/2, 7/2$ et $9/2$) avec toutes les cohérences disponibles et d'autre part exciter le spin par plusieurs impulsions. Ceci nous permettra de simuler l'intensité d'un spin quadripolaire excité par les séquences MQMAS présentées au chapitre III.

Références du chapitre II

- (1) AMOUREUX J. P., "*High-resolution solid-state NMR for spin 3/2 and 9/2: the multi-quantum transitions method*", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2** 83-8 (1993).
- (2) HODGKINSON P., EMSLEY L., "*Numerical simulation of solid-state NMR experiments*", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **36** 201-39 (2000).
- (3) BAK M., RASMUSSEN J. T., NIELSEN N. C., "*SIMPSON. A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy*", *J. Magn. Reson.* **147** 296-330 (2000).
- (4) MILLOT Y., "Nouvelles applications des noyaux quadripolaires en RMN :
- Gradient de champ électrique dans la zéolithe Y ;
- Dynamique des spins : Précession, nutation et rotation." UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI), PARIS, 2001.
- (5) MARICQ M. M., WAUGH J. S., "*NMR in rotating solids*", *J. Chem. Phys.* **70** 3300-16 (1979).
- (6) JERSCHOW A., "*From nuclear structure to the quadrupolar NMR interaction and high-resolution spectroscopy*", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **46** 63-78 (2005).
- (7) AJOY G., RAMAKRISHNA J., BAHCELI S., KLINOWSKI J., "*Powder MAS NMR lineshapes of quadrupolar nuclei in the presence of second-order quadrupole interaction*", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16** 305-38 (2000).
- (8) MAN P. P., KLINOWSKI J., TROKINER A., ZANNI H., PAPON P., "*Selective and nonselective NMR excitation of quadrupolar nuclei in the solid state*", *Chem. Phys. Lett.* **151** 143-50 (1988).
- (9) SMITH M. E., VAN ECK E. R. H., "*Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei*", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34** 159-201 (1999).
- (10) WOO A. J., HAN D.-Y., YANG K. H., "*¹¹B nutation NMR study of powdered borosilicates*", *Bull. Korean Chem. Soc.* **19** 519-24 (1998).

- (11) MAN P. P., "Quadrupole coupling in nuclear magnetic resonance, general" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A. (Ed.). J. Wiley and Sons, Chichester, p. 12224-65, 2000.
- (12) MAN P. P., "Quadrupolar interactions" in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Grant D.M., Harris R.K. (Ed.). Chichester, p. 3838-48, 1996.
- (13) CHARPENTIER T., "Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadrupolaires dans les solides", Doctorat de l'Université Paris XI Orsay, Orsay, 1998.
- (14) GAN Z., SRINIVASAN P., QUINE J. R., STEUERNAGEL S., KNOTT B., "Third-order effect in solid-state NMR of quadrupolar nuclei", Chem. Phys. Lett. **367** 163-69 (2003).
- (15) NIELSEN N. C., BILDSOE H., JAKOBSEN H. J., "Finite RF pulse excitation in MAS NMR of quadrupolar nuclei. Quantitative aspects and multiple-quantum excitation", Chem. Phys. Lett. **191** 205-12 (1992).
- (16) NIELSEN N. C., BILDSOE H., JAKOBSEN H. J., "Multiple-quantum MAS nutation NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei", J. Magn. Reson. **97** 149-61 (1992).
- (17) LIPPMAA E., SAMOSON A., MAGI M., "High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates", J. Am. Chem. Soc. **108** 1730-5 (1986).
- (18) EDEN M., LEVITT M. H., "Computation of orientational averages in solid-state NMR by Gaussian spherical quadrature", J. Magn. Reson. **132** 220-39 (1998).
- (19) EDEN M., "Computer simulations in solid-state NMR. Part III. Powder averaging", Concepts Magn. Reson. A **18** 24-55 (2003).
- (20) BAK M., NIELSEN N. C., "REPULSION, a novel approach to efficient powder averaging in solid-state NMR", J. Magn. Reson. **125** 132-39 (1997).
- (21) ZAREMBA S. K., "Good lattice points, discrepancy, and numerical integration", Ann. Mat. Pura Appl. **4** 5307-18 (1966).
- (22) CONROY H., "Molecular Schroedinger equation. VII. Properties of the energy variance function. Estimation of energy eigenvalues", J. Chem. Phys. **47** 930-8 (1967).

Chapitre II : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} et au 2nd ordres

- (23) CHENG V. B., SUZUKAWA H. H., JR., WOLFSBERG M., "*Investigations of a nonrandom numerical method for multidimensional integration*", J. Chem. Phys. **59** 3992-9 (1973).
- (24) AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C., FRYDMAN L., "*Optimized multiple-quantum magic-angle spinning NMR experiments on half-integer quadrupoles*", Chem. Phys. Lett. **259** 347-55 (1996).
- (25) GOLDBOURT A., MADHU P. K., "*Multiple-quantum magic-angle spinning: high-resolution solid state NMR spectroscopy of half-integer quadrupolar nuclei*", Monatsh. Chem. **133** 1497-534 (2002).
- (26) AMOUREUX J. P., FERNANDEZ C., "*Triple, quintuple and higher order multiple quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson. **10** 211-23 (1998).
- (27) AMOUREUX J.-P., 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** 339-43 (2000).
- (28) AMOUREUX J. P., PRUSKI M., LANG D. P., FERNANDEZ C., "*The effect of RF power and spinning speed on MQMAS NMR*", J. Magn. Reson. **131** 170-75 (1998).

Chapitre III :

Spectroscopie MQMAS : Spectre haute résolution 2D pour noyau quadripolaire demi entier

Les interactions internes telles que le déplacement chimique, les couplages J et dipolaires subies par un système de spins sont responsables de la forme des spectres (nombres de raies, leur position et leur allure). Les noyaux dits quadripolaires (possédant un spin $I > 1/2$) sont soumis à une interaction interne supplémentaire appelée interaction quadripolaire. Elle provient de l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau (dû au fait que la distribution des charges électriques à l'intérieur du noyau n'est pas sphérique) et le gradient de champ électrique créé par les charges qui l'entourent. Pour ces noyaux, la contribution de l'interaction quadripolaire est la plus importante. Cette interaction conduit à un élargissement important des raies voire un déplacement de leurs positions, ce qui rend les spectres RMN difficilement exploitables.

L'objectif de la RMN haute résolution est d'éliminer ces effets en moyennant à zéro l'hamiltonien quadripolaire $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$. L'écart en fréquence $\omega_{r,c}$ entre deux niveaux d'énergie $|r\rangle$ et $|c\rangle$ d'un spin I, dû à cette interaction, est défini par ^(z) :

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

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

et
$$\omega_{r,c}^{(2)} = -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 (r-c) \left\{ \frac{1}{2\sqrt{70}} W_{(4,0)} A^{(4)}(I, r, c) + \frac{1}{2\sqrt{14}} W_{(2,0)} A^{(2)}(I, r, c) - \frac{1}{\sqrt{5}} W_{(0,0)} A^{(0)}(I, r, c) \right\} .$$

La rotation de l'échantillon à l'angle magique MAS ($\theta_{VAS} = \theta_{MAS} = 54,73^\circ$) permet d'annuler l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre $H_Q^{(1)}$ et de réduire partiellement celle au second ordre $H_Q^{(2)}$. En effet les termes $V_{(2,0)}$ et $W_{(2,0)}$ sont proportionnels au

^(z) Les expressions des hamiltoniens quadripolaires sont données dans le paragraphe P.2 du chapitre Préliminaire.

polynôme de Legendre de rang 2, $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$. Le terme $W_{(4,0)}$ est quant à lui proportionnel au polynôme de Legendre de rang 4,

$P_4(\cos \theta) = (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)/8$. Malheureusement ces polynômes n'ont pas de racines communes. Pour remédier à ce problème il existe deux méthodes basées sur la rotation de l'échantillon autour de deux axes différents, soit simultanément (DOR ^[1,2]) soit successivement (DAS ^[3,4]). Ces deux techniques nécessitent une sonde spécifique.

En 1995, Frydman et Harwood ^[5] ont proposé une méthode qui a révolutionné la RMN des noyaux quadripolaires : **MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning)**. Cette méthode (§-III.1) manipule à la fois la partie spatiale des hamiltoniens $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ par la rotation MAS ($P_2(\cos \theta_{\text{MAS}}) = 0$) et la partie spin $A^{(4)}$ de l'hamiltonien $H_Q^{(2)}$ en utilisant les transitions **multi quanta (MQ)** symétriques des noyaux quadripolaires. Cette technique permet d'obtenir des spectres RMN 2D haute résolution de noyaux quadripolaires. Un spectre MQMAS représente une corrélation des cohérences MQ dans la dimension indirecte (F1) avec des cohérences à un quantum dans la dimension directe (F2). Le long de cette dernière, un spectre de poudre est observé. Après une éventuelle transformation par cisaillement (ou shearing), un spectre isotrope est obtenu le long de la dimension F1. Cette technique détermine le nombre de sites cristallographiques d'un composé et permet l'étude de la symétrie de leurs environnements.

Pour réaliser une expérience MQMAS il est nécessaire d'appliquer un cyclage de phase adéquat. Ce dernier est une procédure incontournable en RMN. En effet, il permet de sélectionner les signaux désirés tout en éliminant les autres. Le paragraphe (§-III.2) est consacré à cette procédure. Au travers de quatre exemples, nous exposerons la démarche à suivre et les contraintes à prendre en compte pour déterminer l'ensemble des étapes d'un cyclage de phase *classique*, qui sélectionne le ou les signaux désirés ^[6,7]. Nous présenterons également deux autres façons existantes pour réaliser un cyclage de phase : ce sont les cyclages de phase Cogwheel ^[8] et Multiplex ^[9]. Ces deux méthodes présentent l'avantage de réduire dans certains cas la durée de l'expérience. Etant donné que le MQMAS est une expérience bidimensionnelle, nous introduirons dans le paragraphe (§-III.3.1) la méthode d'acquisition States qui permet de reproduire la détection en quadrature dans la dimension indirecte F1.

Depuis sa découverte, le MQMAS connaît un vif succès. Plusieurs groupes ont proposé de nouvelles séquences (impliquant au moins trois impulsions). Nous présenterons dans ce chapitre certaines des premières séquences MQMAS : celles à deux et à trois impulsions (§-III.4) et ceci afin d'illustrer les étapes à suivre pour déterminer le cyclage de phase qui sélectionne le ou les chemins de cohérences désirés. Nous proposons aussi une séquence constituée de deux impulsions et basée sur l'approche split- t_1 (§-III.4.4).

En 2004, Gan et Kwak ^[10] ont suggéré de **sélectionner plusieurs chemins de cohérence afin d'améliorer le rapport S/B en MQMAS**. Pour cela, ils ont proposé deux méthodes : une basée sur le cyclage de phase Multiplex et une autre appelée SPAM (Soft Pulse Added Mixing) qui consiste à acquérir séparément l'écho et l'anti-écho. Dans la littérature ^[10,11] concernant cette dernière méthode, les phases (0° ou 180°) préconisées pour la troisième impulsion dans le cas de l'écho (ou de l'anti-écho) sont différentes. Nous allons mener une étude par simulation numérique puis une étude expérimentale pour éclaircir cette différence (§-III.5). Enfin nous détaillerons chacune de ces deux méthodes. Nous présenterons également les versions Multiplex des séquences SPAM et z-filter ^[12] et nous détaillerons les précautions à suivre pour pouvoir extraire à partir du même fichier d'acquisition des spectres 2D ± 3 QMAS et ± 5 QMAS d'un spin $I = 5/2$ par exemple. Nous comparerons le gain en rapport S/B des séquences Multiplex z-filter, SPAM et Multiplex SPAM par rapport à la séquence z-filter.

Avant d'effectuer une expérience MQMAS, il est nécessaire d'ajuster la durée des impulsions pour obtenir la meilleure sensibilité possible. Afin d'anticiper ces optimisations expérimentales, nous avons mis au point une nouvelle génération de feuilles de calcul MATHEMATICA (§-III.6) pour calculer l'intensité de la raie centrale obtenue par nutation pour des spins quadripolaires demi-entiers excités par une séquence MQMAS. Nous nous limiterons à quatre séquences (§-III.7) :

- séquence à deux impulsions,
- split- t_1 avec deux impulsions,
- z-filter,
- SPAM.

Ces nouvelles feuilles de calcul se distinguent de celles présentées dans les chapitres I et II par leur présentation simple et courte (uniquement la description du noyau étudié (spin, QCC et η) et les paramètres expérimentaux tels que la fréquence de Larmor, la vitesse de rotation ...). En effet, les nouvelles feuilles de calcul font appel à des fonctions auxiliaires enregistrées dans un fichier nommé « QUADRUPOLE ». Ces fonctions auxiliaires effectuent toutes les opérations mathématiques répétitives nécessaires pour déterminer l'expression de la matrice densité $\rho(t)$ et l'intensité du signal.

La comparaison de nos simulations avec celles obtenues avec « SIMPSON » (Simulation Program for Solid-State NMR ^[13], version 1.1.0) conduit à un **coefficient de corrélation de 1**, c'est-à-dire que les valeurs de ces simulations sont identiques avec une précision de 10^{-9} . Les feuilles de calcul MATHEMATICA et les scripts SIMPSON sont disponibles en libre accès à l'adresse suivante :

<http://www.pascal-man.com>.

Pour vérifier la validité de ces programmes, nous comparerons les simulations avec des optimisations expérimentales. **Toutes les expériences RMN présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE-400 avec une sonde commerciale dédiée MQMAS et équipée d'un rotor 4 mm.**

Enfin nous appliquerons quelques séquences MQMAS aux différents spins demi-entiers (§-III.8) : $I = 3/2$ (^{87}Rb dans une poudre de RbNO_3), $I = 5/2$ (^{27}Al dans des catalyseurs Al-SBA-15 et dans la zéolithe TEABEA-11) et $I = 7/2$ (^{51}V dans des catalyseurs Vx-SiBEA). Avec la zéolithe TEABEA-11, nous allons réaliser l'expérience Multiplex SPAM avec des paramètres adéquats de façon à pouvoir extraire des spectres 2D Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ à partir du même fichier d'acquisition. Ceci nous permettra de mettre en évidence l'intérêt des cohérences $\pm 5\text{Q}$ qui offrent une meilleure résolution.

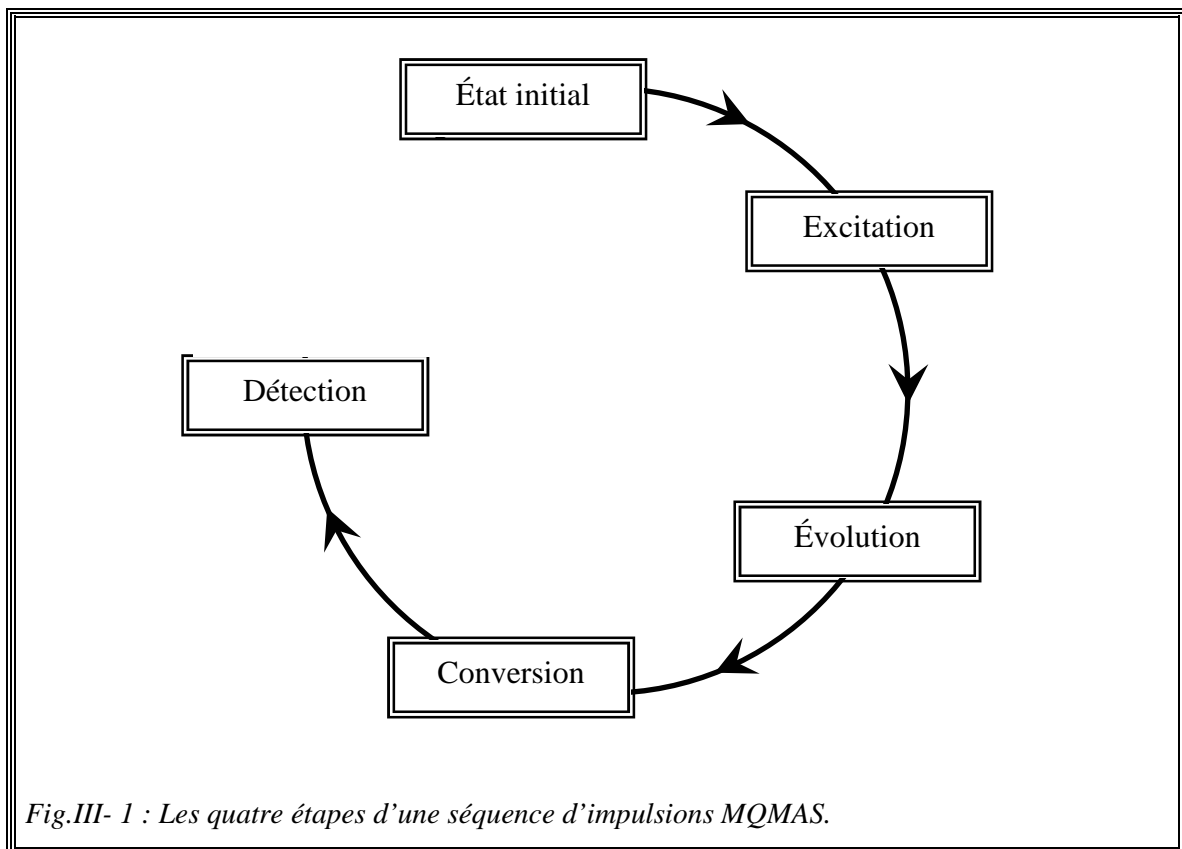
Nous présenterons en annexe, l'aspect pratique du traitement des données expérimentales pour obtenir un spectre 2D MQMAS ainsi que la graduation de l'axe F1 (annexe A.16).

III.1. Principe de la spectroscopie MQMAS

L'interaction quadripolaire conduit à un élargissement important des raies, ce qui rend les spectres RMN difficilement exploitables. Le MQMAS, qui est basé sur les transitions MQ symétriques et sur la rotation MAS de l'échantillon, permet d'obtenir des spectres RMN haute résolution de noyaux quadripolaires.

Une séquence MQMAS est composée de quatre étapes : excitation, évolution, conversion et détection (Fig.III- 1).

- **Excitation** du système de spins et sélection des cohérences MQ désirées. Selon la valeur du spin $I = 3/2, 5/2, 7/2$ ou $9/2$, l'ordre des cohérences MQ (§-P3) prend plusieurs valeurs $p = \pm 3, \pm 5, \pm 7$ et ± 9 . Signalons que seules les cohérences MQ symétriques sont utilisées puisqu'elles ne subissent pas l'influence de l'interaction $H_Q^{(1)}$ et qu'elles sont faciles à exciter de manière efficace.



- **Evolution** de ces cohérences MQ pendant la durée t_1 . Les cohérences évoluent librement ou sont modifiées par une ou plusieurs impulsions.
- **Conversion** des cohérences MQ en une cohérence $-1Q$, seule observée en détection en quadrature.
- **Détection** ou acquisition du signal pendant la durée t_2 . Elle commence après la dernière impulsion.

Un chemin de cohérence est un moyen de visualiser l'évolution d'un système de spins, depuis son état d'équilibre (cohérence d'ordre 0) jusqu'à la détection du signal RMN (cohérence d'ordre -1). Il est représenté par :

$$0Q \rightarrow pQ \rightarrow -1Q \quad ,$$

pour une séquence à deux impulsions, p étant l'ordre de la cohérence MQ choisie, ou par :

$$0Q \rightarrow pQ \rightarrow \dots \rightarrow p_i Q \rightarrow \dots \rightarrow -1Q \quad ,$$

dans le cas d'une séquence composée de plus de deux impulsions.

Pour sélectionner un chemin de cohérence, il est nécessaire d'appliquer un cyclage de phase sur chacune des impulsions de la séquence ainsi que sur le récepteur. Ces aspects sont traités dans le paragraphe (§-III.2).

Dans une expérience MQMAS, il est primordial d'acquérir un spectre 2D en mode pure absorption. En effet, dans le cas d'une expérience RMN 1D, la détection en quadrature qui est réalisée avec les outils électroniques du spectromètre ^[14] permet de séparer la partie réelle de la partie imaginaire du FID. Par contre, dans le cas d'une expérience RMN 2D, cette détection n'est réalisable que dans la dimension F2. Cependant, il existe deux méthodes qui permettent de reproduire la détection en quadrature dans la dimension F1. Ce sont les méthodes d'acquisition States ^[15] et TTPI ^[16]. La première, dite aussi SRH ou méthode hypercomplexe, consiste à utiliser deux fichiers entrelacés pour acquérir deux signaux déphasés de $\pi/2|p|$ où p est l'ordre de la cohérence MQ sélectionnée. Ces signaux sont des combinaisons linéaires du signal de l'écho et de celui de l'anti-écho. La deuxième méthode n'utilise qu'un seul fichier

d'acquisition où les phases de la première impulsion sont incrémentées de $\pi/2|p|$ à chaque nouvelle valeur de t_1 . Pour la méthode States, les FID successifs sont enregistrés en mode simultané. Par contre, pour la méthode TPPI, les FID successifs sont enregistrés en mode séquentiel. Seule la première méthode sera détaillée dans ce manuscrit (§-III.3.1).

III.2. Cyclage de phase

Le cyclage de phase est une procédure incontournable pour réaliser une expérience RMN. En effet, il permet de sélectionner les signaux RMN désirés tout en éliminant les autres. Dans ce paragraphe, nous présentons les bases de cette procédure pour pouvoir déterminer :

- les chemins de cohérence pour un cyclage de phase donné,
- le cyclage de phase associé à une expérience RMN.

Un cyclage composé de M phases est réalisé en M étapes. Il consiste à varier à chaque étape les phases des n impulsions ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$) de la séquence ainsi que celle du récepteur (ϕ_R). La phase de chaque impulsion est déterminée par la relation suivante :

$\phi_i = \frac{2k_i\pi}{N_i}, \quad \text{avec } k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \text{ et } N_i \text{ étant un entier }^{[7]}.$	(III. 1)
---	----------

Le nombre d'étapes M nécessaire pour sélectionner le(s) chemin(s) de cohérence désiré(s) correspond au produit des nombres de phases de chaque impulsion de la séquence RMN.

$$M = N_1 \times N_2 \times \dots \times N_n \quad . \quad \text{(III. 2)}$$

Le nombre total d'accumulations expérimentales (NS) pour réaliser une expérience RMN doit être un multiple de M .

Le signal RMN détecté est la somme des M signaux correspondants à chacune des étapes du cyclage de phase. Son expression est :

$s(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} s(t, m) \quad .$	(III. 3)
---	----------

Le signal $s(t, m)$ est celui de l'étape m du cyclage de phase. Son expression est donnée par :

$$s(t, m) = s(t, 0) \exp[-i\phi_m] ,$$

où $s(t, 0)$ correspond au signal lorsque l'ensemble des phases ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i$ et ϕ_R) sont nulles. On appelle ϕ la phase globale du chemin de cohérence. Elle est définie^(aa) par :

$\phi = \sum_i \Delta p_i \phi_i + \phi_R ,$	(III. 4)
--	----------

avec $\Delta p_i = p_{i+} - p_{i-}$, p_{i+} et p_{i-} sont respectivement les ordres de cohérence après et avant la $i^{\text{ème}}$ impulsion. **En effet, tout changement d'ordre de cohérence est réalisé par une impulsion alors que les ordres de cohérence sont conservés entre deux impulsions.**

<p style="text-align: center;">Puisque tous les chemins de cohérence commencent par 0Q (état initial) et se terminent par -1Q (détection), la somme des sauts d'ordre de cohérences, $\Sigma \Delta p_i$, est toujours égale à -1. Par conséquent, la phase d'une des impulsions de la séquence peut être fixée à zéro.</p>	(III. 5)
---	----------

Nous allons illustrer ces propriétés par quatre exemples adaptés de ceux proposés par **Levitt (p600 [17])**.

^(aa) Dans certains ouvrages et publications, il apparaît une phase supplémentaire, notée ϕ_{dig} . Selon les spectromètres, cette phase peut être appliquée à la sortie du convertisseur analogique/digital.

III.2.1. Exemple 1 : Détermination des chemins de cohérence à partir d'un cyclage de phase

Considérons une séquence RMN composée de deux impulsions (P1, P2) et associée au cyclage de phase suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = \frac{2k_1\pi}{3} \\ \phi_2 = 0 \\ \phi_R = 0 \end{array} \right. \text{ avec } k_1 = 0, 1 \text{ et } 2 \quad . \quad (\text{III. 6})$$

Pour un chemin de cohérence donné, la phase globale à chaque étape (III. 4) s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi_{k_1} &= \Delta p_1 \phi_1 + \Delta p_2 \phi_2 + \phi_R \\ &= \Delta p_1 \phi_1 \\ &= \frac{2k_1\pi}{3} \Delta p_1 \quad . \end{aligned}$$

A la fin des trois étapes de ce cyclage de phase, le signal RMN est :

$$\begin{aligned} s(t) &= \frac{1}{3} \sum_{k_1=0}^2 s(t, k_1) \\ &= \frac{1}{3} s(t, 0) \sum_{k_1=0}^2 \exp[-i \phi_{k_1}] \\ &= \frac{1}{3} s(t, 0) \sum_{k_1=0}^2 \exp\left[-i \frac{2\pi}{3} k_1 \Delta p_1\right] \quad . \end{aligned}$$

Comme
$$\sum_{h=0}^{L-1} \exp\left[-i \frac{2\pi h}{L} q\right] = \begin{cases} 0 & \text{si } q \neq L \times \text{entier} \\ L & \text{si } q = L \times \text{entier (qui peut être nul)} \end{cases} ,$$

l'expression de s(t) devient donc :

$$s(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \Delta p_1 \neq 3 \times \text{entier} \\ s(t,0) & \text{si } \Delta p_1 = 3 \times \text{entier} \end{cases} \quad (\text{III. 7})$$

Ainsi seuls les signaux issus d'un chemin de cohérence dont le saut Δp_1 est un multiple de 3 seront sélectionnés. L'entier peut être nul. Dans ce cas, il n'y a pas de sauts d'ordre de cohérence. En effet, nous avons la propriété suivante :

<p>L'application de N_i phases à une impulsion i ne sélectionne pas uniquement le saut d'ordre de cohérence désiré Δp_i mais tout saut d'ordre de cohérence Δp qui vérifie la relation suivante :</p> $\Delta p = \Delta p_i + N_i \times n \quad , \quad n \text{ est un entier (Levitt p610 }^{[17]}).$	(III. 8)
--	----------

<p>De cette formule (III. 8), on déduit qu'un cyclage de phase effectué sur une impulsion i et sélectionnant plusieurs chemins de cohérence entre deux impulsions i et $i+1$ peut être déterminé en considérant un seul de ces chemins de cohérence.</p>	(III. 9)
--	----------

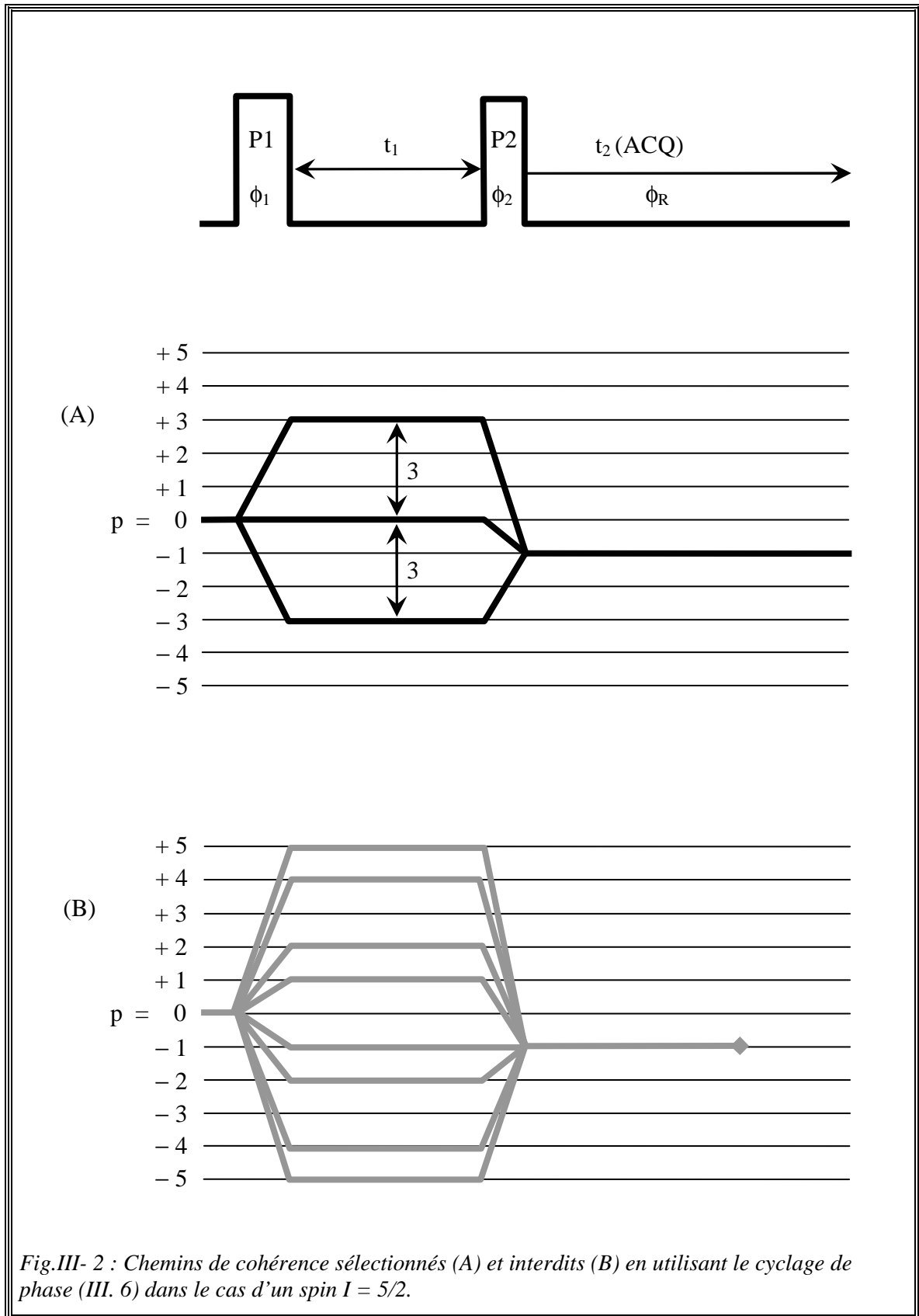
Le nombre N_i doit donc être choisi suffisamment grand pour sélectionner le saut d'ordre de cohérence désiré et éliminer les autres.

La condition $\Delta p_1 = 3 \times \text{entier}$ de l'expression (III. 7) permet de déduire la propriété suivante :

<p>La phase globale ϕ_{k_i} de chaque étape du cyclage de phase doit être égale à zéro modulo 2π.</p>	(III. 10)
---	-----------

Prenons le cas pratique où l'état initial du système de spins est décrit par des cohérences $0Q$ et que $\Delta p_1 = 0$, le cyclage de phase (III. 6) permet de sélectionner tous les chemins de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q$ avec $\Delta p = p_1 - 0 = 0, \pm 3, \pm 6, \pm 9, \dots$ **Il est à noter que l'écart en cohérence entre les chemins sélectionnés est de 3 (Fig.III-2-A). Ceci est la conséquence du nombre d'étapes de cyclage de phase : 3.**

Pour les trois phases précédentes (III. 6), les sauts d'ordre de cohérence sélectionnés sont : $\Delta p_1 = 0, \pm 3, \pm 6, \pm 9, \dots$ et les sauts d'ordre de cohérences éliminés sont : $\Delta p_1 = \pm 1, \pm 2, \pm 4, \pm 5, \dots$ (Fig.III- 2- B). Donc, pour un spin $I = 5/2$ ($-5 \leq p \leq 5$), ces trois phases sont nécessaires et suffisantes pour sélectionner les sauts d'ordre de cohérence 0 et ± 3 (Fig.III- 2- A). Par contre pour un spin $I = 7/2$ ($-7 \leq p \leq 7$) et $9/2$ ($-9 \leq p \leq 9$), ce même nombre de phase n'est plus suffisant puisqu'il sélectionne aussi les sauts d'ordre de cohérence $\Delta p_1 = \pm 6$ et ± 9 (III. 8). Ces sauts d'ordre de cohérence, ± 6 et ± 9 , correspondent respectivement aux cohérences $\pm 6Q$ et $\pm 9Q$.



III.2.2. Exemple 2 : Détermination du cyclage de phase d'un chemin de cohérence donné

Supposons qu'on veut détecter le signal qui provient du chemin de cohérence associé à une expérience d'écho de Hahn :

$$0Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q \quad .$$

Quel est le cyclage de phase associé ?

La phase globale ϕ (III. 4) de ce chemin de cohérence est donnée par :

$$\begin{aligned} \phi &= \Delta p_1 \phi_1 + \Delta p_2 \phi_2 + \phi_R \\ &= \phi_1 - 2\phi_2 + \phi_R \quad . \end{aligned}$$

En prenant $\phi_2 = 0$ ou $\phi_2 = \pi$ (III. 5), l'expression de ϕ devient :

$$\phi = \phi_1 + \phi_R \quad .$$

Nous allons maintenant appliquer quatre phases à la première impulsion.

D'après la propriété (III. 10) la phase globale ϕ à chaque étape doit être nulle. Ceci est obtenu en attribuant à la phase du récepteur ϕ_R l'opposé de celle de la première impulsion ϕ_1 , c'est-à-dire que : $\phi_R = -\phi_1$. Dans ce cas, le signal du chemin de cohérence $0Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$ est sélectionné. Le cyclage de phase est donné ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = \quad 0 \quad \frac{\pi}{2} \quad \pi \quad \frac{3\pi}{2} \\ \phi_2 = \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\ \phi_R = \quad 0 \quad -\frac{\pi}{2} \quad -\pi \quad -\frac{3\pi}{2} \\ \phi = \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \end{array} \right\} \quad .$$

Dans une expérience d'écho de Hahn, la phase du récepteur est l'opposée de celle de la première impulsion. Alternier la phase de la deuxième impulsion ne change pas les phases du récepteur donc ne change pas le signe de l'écho.

Toutes les phases doivent être exprimées dans l'intervalle $[0, 2\pi [$. D'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \quad \frac{\pi}{2} \quad \pi \quad \frac{3\pi}{2} \\ \phi_2 = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\ \phi_R = 0 \quad \frac{3\pi}{2} \quad \pi \quad \frac{\pi}{2} \\ \phi = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \end{array} \right\} \cdot \quad (\text{III. 11})$$

De façon générale, pour satisfaire la propriété (III. 10) la phase du récepteur ϕ_R est donnée par l'expression suivante :

$\phi_R = -\sum_i \Delta p_i \phi_i \quad \cdot$	(III. 12)
--	-----------

La propriété (III. 8) montre que les quatre phases appliquées à la première impulsion vont sélectionner tous les sauts d'ordre de cohérence suivants :

$$\Delta p = \Delta p_1 + 4 n = 1 + 4 n$$

soit

$$\Delta p = p_1 - 0 = \dots, -7, -3, 1, 5, 9, \dots$$

Autrement dit, le signal détecté ne sera pas issu uniquement du chemin de cohérence $0Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$.

Pour un spin $I = 5/2$ ou en négligeant les cohérences p_1 d'ordre $|p_1| \geq 6$, les chemins de cohérences permis et interdits dans le cas du cyclage de phase (III. 11) sont respectivement représentés dans les Fig.III- 3-A et B.

Il est à noter que l'écart en cohérence entre les chemins sélectionnés est de 4 mais cette fois-ci par rapport à la cohérence d'ordre $p_1 = +1$ (Fig.III- 3-A).

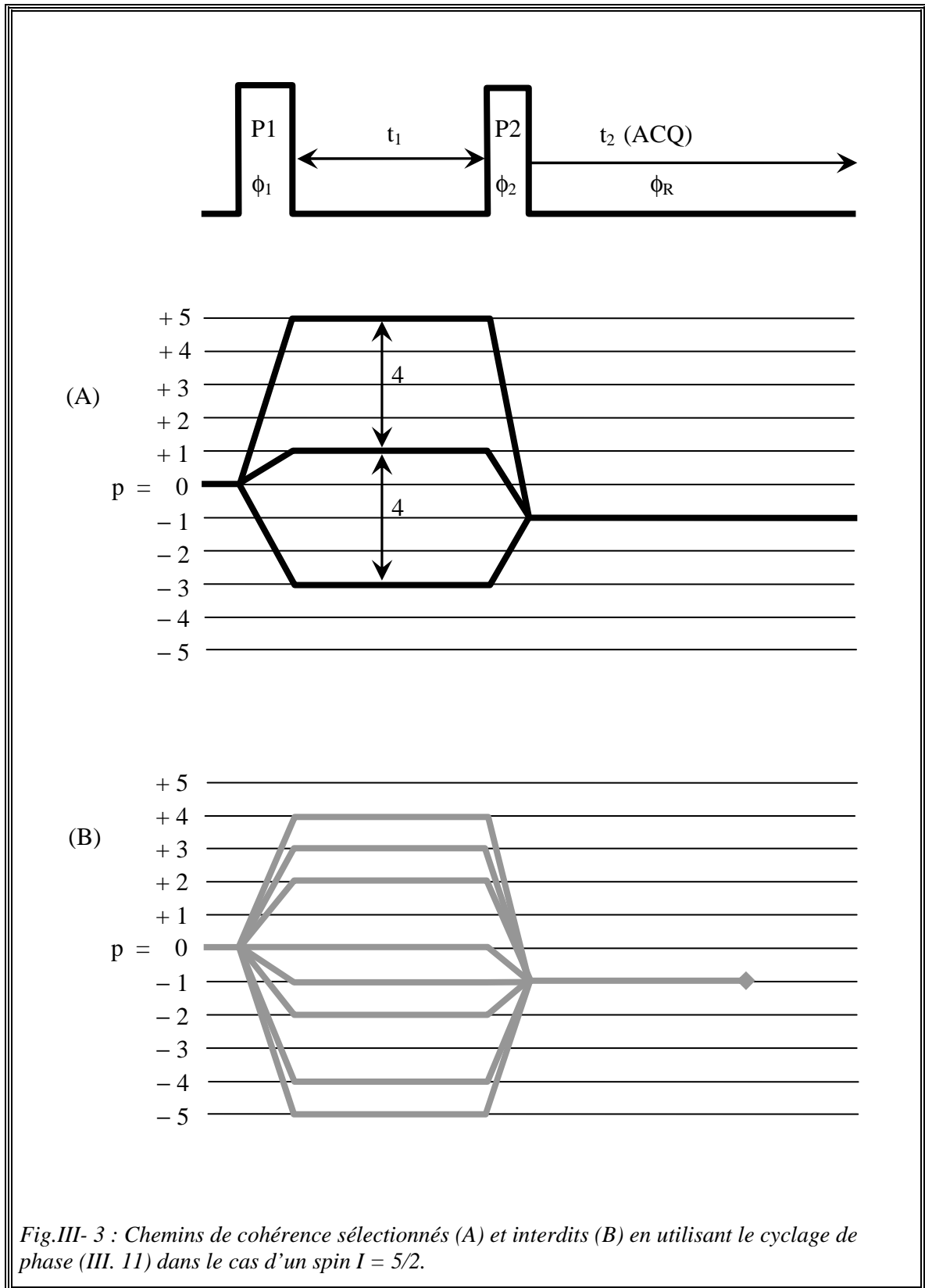


Fig.III- 3 : Chemins de cohérence sélectionnés (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase (III. 11) dans le cas d'un spin $I = 5/2$.

On peut choisir une seconde approche : la sélection du chemin de cohérence $0Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$ est obtenue en fixant la phase de la première impulsion à zéro ($\phi_1 = 0$) et en cyclant cette fois sur celle de la deuxième impulsion. Dans ce cas, l'expression de la phase globale ϕ (III. 4) est :

$$\phi = \Delta p_2 \phi_2 + \phi_R \quad ,$$

avec $\Delta p_2 = -1 -1$, $\phi = -2\phi_2 + \phi_R \quad .$

Lorsque la condition (III. 12) est remplie, c'est-à-dire $\phi_R = 2 \phi_2$, le chemin de cohérence $0Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$ sera sélectionné. Le cyclage de phase est donné ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\ \phi_2 = 0 \quad \frac{\pi}{2} \quad \pi \quad \frac{3\pi}{2} \\ \phi_R = 0 \quad \pi \quad 0 \quad \pi \\ \phi = 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \end{array} \right\} . \quad \text{(III. 13)}$$

Ce cyclage de phase est différent de celui décrit par (III. 11) mais la Fig.III- 3 reste toujours valable.

Les deux cyclages de phase (III. 11) et (III. 13) sélectionnent simultanément plusieurs chemins de cohérences $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q$ avec $p_1 = -7, -3, 1, 5, 9$. Pour que ces cyclages de phase soient plus sélectifs, il faut appliquer plus de phases. Par exemple, pour un spin $I = 3/2$, il faut au moins cinq phases.

III.2.3. Exemple 3 : Détermination du cyclage de phase pour sélectionner un seul chemin de cohérence

Considérons toujours une séquence RMN composée de deux impulsions (P1, P2). Maintenant, nous souhaitons détecter dans le cas d'un spin $I = 5/2$ un signal issu **uniquement** du chemin de cohérence suivant :

$$0Q \rightarrow -2Q \rightarrow -1Q \quad . \quad \text{(III. 14)}$$

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Appliquer quatre phases soit sur la première impulsion (P1) soit sur la deuxième impulsion (P2) n'est pas suffisant pour sélectionner sélectivement le chemin de cohérence (III. 14). En effet, la propriété (III. 8) montre que les sauts d'ordre de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q$ sélectionnés sont : $p_1 = -6, -2, 2$ et 6 . Donc, pour détecter le signal provenant **uniquement** du chemin de cohérence (III. 14), il est nécessaire d'appliquer plus de phase. Ceci est obtenu en appliquant **8 phases** soit sur la première impulsion (P1) soit sur la deuxième impulsion (P2). Dans ce cas, les sauts d'ordre de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q$ sélectionnés sont : $p_1 = -2$ et ± 6 (III. 8). Les cohérences $\pm 6Q$ ne sont pas disponibles dans le cas d'un spin $I = 5/2$. Le Tab.III- 1 regroupe les cyclages de phase dans les deux cas de figures. Les chemins de cohérences permis et interdits sont respectivement représentés dans les Fig.III- 4-A et B.

Tab.III- 1 : Cyclages de phase permettant de sélectionner uniquement le chemin de cohérence $0Q \rightarrow -2Q \rightarrow 0Q$ dans le cas d'un spin $I = 5/2$.

	<u>Cycler sur P1</u>	<u>Cycler sur P2</u>
Phase globale (ϕ)	$\phi = -2\phi_1 + \phi_R$	$\phi = \phi_2 + \phi_R$
Phase du récepteur (ϕ_R)	$\phi_R = 2\phi_1$	$\phi_R = -\phi_2$
Cyclage de phase	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = \frac{k_1\pi}{4} \\ \phi_2 = 0 \\ \phi_R = \frac{k_1\pi}{2} \\ \phi = 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ \phi_2 = \frac{k_1\pi}{4} \\ \phi_R = -\frac{k_1\pi}{4} \\ \phi = 0 \end{array} \right.$
	$k_1 = 0, 1, \dots, 7$	

Signalons que le cyclage de phase sur P2 (avec $\phi_1 = 0$) est techniquement difficile à mettre en œuvre puisque tous les spectromètres commerciaux n'admettent pour la phase du récepteur que des valeurs qui sont multiple de $\pi / 2$. Par contre avec les phases numériques utilisées par la méthode Multiplex (§-III.2.6.b), cette contrainte n'a pas lieu d'être.

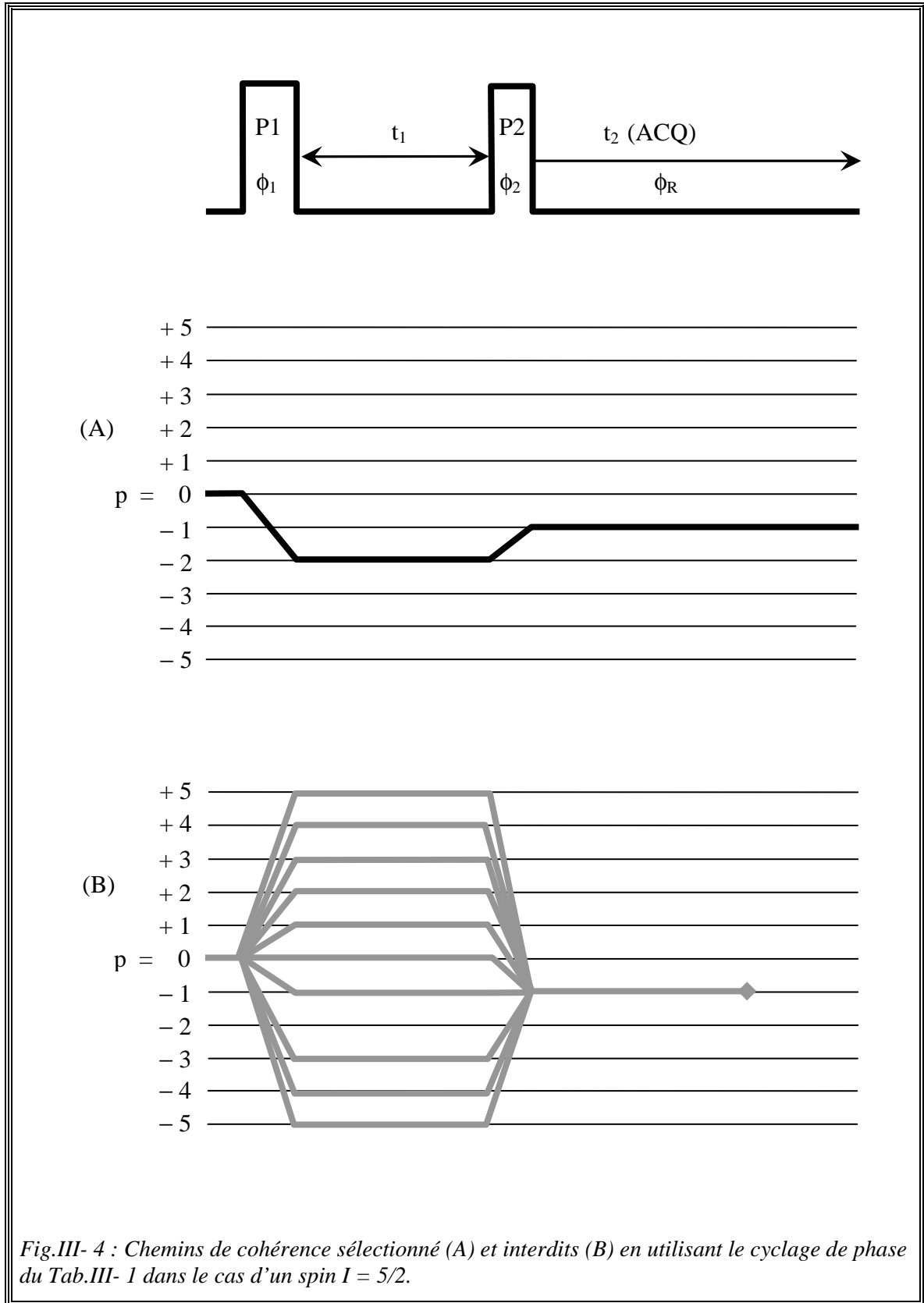


Fig.III- 4 : Chemins de cohérence sélectionné (A) et interdits (B) en utilisant le cyclage de phase du Tab.III- 1 dans le cas d'un spin $I = 5/2$.

III.2.4. Exemple 4 : Détermination du cyclage de phase pour sélectionner simultanément deux chemins de cohérence

Nous allons traiter le cas où l'on souhaite sélectionner simultanément deux chemins de cohérence différents. Prenons par exemple ces deux chemins de cohérence :

$$\begin{cases} 0Q \rightarrow +2Q \rightarrow -1Q & \text{Chemin (1)} \\ 0Q \rightarrow -2Q \rightarrow -1Q & \text{Chemin (2)} \end{cases} \quad . \quad (\text{III. 15})$$

<p>De manière générale, deux sauts d'ordre de cohérence, $\Delta p_i^{(1)}$ et $\Delta p_i^{(2)}$, sont sélectionnés simultanément pendant une impulsion P_i, si le nombre de phases appliquées à cette impulsion est égale à l'écart entre ces sauts d'ordre de cohérence :</p> $N_i = \left \Delta p_i^{(1)} - \Delta p_i^{(2)} \right .$ <p>Lorsqu'il s'agit de deux chemins de cohérence symétriques :</p> $N_i = 2 \left p_i \right .$	<p>(III. 16)</p>
--	------------------

Dans notre cas (III. 15), l'écart entre les deux chemins est :

$$\left| \Delta p_1^{(1)} - \Delta p_1^{(2)} \right| = \left| \Delta p_2^{(1)} - \Delta p_2^{(2)} \right| = 4 ,$$

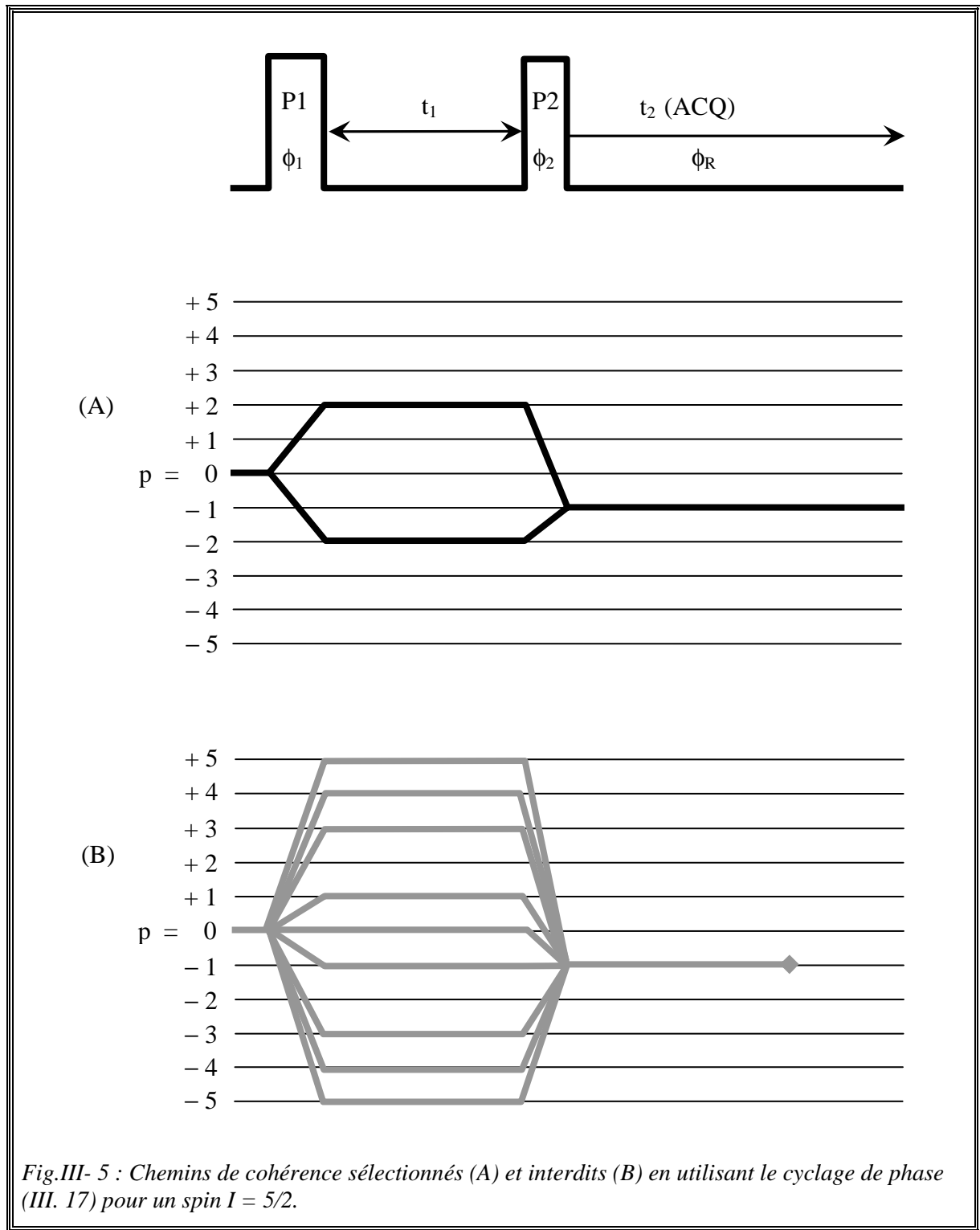
car $\Delta p_1^{(1)} = -\Delta p_1^{(2)} = 2$, $\Delta p_2^{(1)} = -3$ et $\Delta p_2^{(2)} = 1$.

Donc un cyclage de phase composé de quatre étapes permet d'obtenir un signal issu de ces deux chemins.

Comme un cyclage de phase sélectionnant plusieurs chemins de cohérence est déterminé à partir d'un de ces chemins de cohérence (III. 9), nous considérons pour cet exemple, le chemin de cohérence suivant : $0Q \rightarrow -2Q \rightarrow -1Q$. Les expressions de la phase globale et celle du récepteur sont :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Cyclage sur P1} & & \text{Cyclage sur P2} \\
 \left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = 0 \\ \phi = -2\phi_1 + \phi_R = 0 \\ \phi_R = 2\phi_1 \end{array} \right. & \text{ou} & \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ \phi = \phi_2 + \phi_R = 0 \\ \phi_R = -\phi_2 \end{array} \right. , \\
 \\
 \left. \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2} \\ \phi_2 = 0 \\ \phi_R = 0, \pi, 0, \pi \\ \phi = 0 \end{array} \right. \right\} & \text{ou} & \left. \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ \phi_2 = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2} \\ \phi_R = 0, \frac{3\pi}{2}, \pi, \frac{\pi}{2} \\ \phi = 0 \end{array} \right. \right\} . \quad (\text{III. 17})
 \end{array}$$

Ces cyclages de phase sont équivalents mais ne sont pas complètement sélectifs, puisque d'après la propriété (III. 8), l'ensemble des chemins de cohérence sélectionnés sont : $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q$ avec $p_1 = \pm 2, \pm 6, \pm 10 \dots$. Autrement dit, ces cyclages de phase ne sont sélectifs que pour les spins $I \leq 5/2$ ($-5 \leq p \leq 5$). Les chemins de cohérences permis et interdits sont respectivement représentés dans les Fig.III- 5-A et B.



III.2.5. Résumé

Dans ce paragraphe, nous résumons à partir des quatre exemples précédents la procédure à suivre pour déterminer le cyclage de phase nécessaire afin de sélectionner un ou plusieurs chemins de cohérence. Rappelons que les ordres de cohérence sont modifiés par une impulsion alors qu'ils restent inchangés entre deux impulsions.

L'ensemble des étapes de cette procédure est donné ci-dessous :

- Etablir le ou les chemins de cohérence souhaités.

$$0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow \dots \rightarrow p_iQ \rightarrow \dots \rightarrow -1Q \quad .$$

- Exprimer la phase globale (III. 4) :

$$\phi = \sum_i \Delta p_i \phi_i + \phi_R \quad ,$$

avec $\Delta p_i = p_{i+} - p_{i-}$, p_{i+} et p_{i-} sont respectivement les ordres de cohérence après et avant la $i^{\text{ème}}$ impulsion. Lorsque plusieurs chemins de cohérence symétriques ou non sont pris en compte, la phase globale est déterminée par rapport à un de ces chemins de cohérence (III. 9).

- Fixer la phase globale ϕ du chemin de cohérence considéré à zéro, $\phi = 0$. Ceci permet de déterminer la phase du récepteur ϕ_R . Son expression est donnée par (III. 12) :

$$\phi_R = -\sum_i \Delta p_i \phi_i \quad .$$

- Déterminer le nombre de phases N_i et l'expression ϕ_i de chaque impulsion de la séquence RMN utilisée.

(1) N_i doit être choisi suffisamment grand pour sélectionner le saut de cohérence d'ordre Δp_i désiré et éliminer les autres sauts. En effet, ce nombre ne sélectionne pas uniquement le saut Δp_i mais tout saut Δp qui vérifie la relation (III. 8) :

$$\Delta p = \Delta p_i + N_i \times n \quad , \quad (n \text{ est un entier}) \quad .$$

(2) La phase de l'impulsion P_i est déterminée par la relation (III. 1) :

$$\phi_i = \frac{2k_i\pi}{N_i}, \quad \text{avec } k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad .$$

(3) La phase d'une des impulsions de la séquence est fixée à zéro (III. 5).

(4) Il faut s'assurer que l'ensemble des nombres N_i donnent des phases ϕ_i qui permettent d'avoir une phase du récepteur, définie par $\phi_R = \sum \Delta p_i \phi_i$, qui soit un multiple de $\pi/2$. Car tous les spectromètres commerciaux n'admettent pour cette phase que des valeurs $\phi_R = n \times \pi/2$. Par contre avec les phases numériques utilisées par la méthode Multiplex (§-III.2.6.b), cette contrainte n'a pas lieu d'être.

- Toutes les phases doivent être exprimées dans l'intervalle $[0, 2\pi[$.
- Le cyclage de phase est composé de M étapes (III. 2) :

$$M = N_1 \times N_2 \times \dots \times N_n \quad .$$

Le nombre total d'accumulations NS pour réaliser l'expérience RMN doit être un multiple de M .

III.2.6. Nouvelles méthodes de cyclage de phase

III.2.6.a. Cogwheel

En 2002, Levitt et al ^[8] ont proposé une nouvelle méthode pour construire un cyclage de phase permettant de détecter un signal issu d'un ou de plusieurs chemins de cohérence donnés. C'est le cyclage de phase **Cogwheel**. Cette méthode se distingue du cyclage de phase classique, où les phases des impulsions sont incrémentées successivement, par le fait que les phases soient incrémentées simultanément. Cette différence est illustrée ci-dessous. Considérons le chemin de cohérence suivant :

$$0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q \quad .$$

Dans cet exemple, nous fixons la phase de la première impulsion à zéro (III. 5), $\phi_1 = 0$.

Pour le **cyclage de phase classique**, les phases des impulsions P2 et P3 sont exprimées par (III. 1) :

$$\phi_i = \frac{2\pi}{N_i} k_i \quad \text{et} \quad k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad \text{avec} \quad i = 2 \text{ et } 3 \quad .$$

Les entiers N_2 et N_3 sont choisis suffisamment grands (III. 8) pour que les sauts d'ordre de cohérence $p_1Q \rightarrow p_2Q$ et $p_2Q \rightarrow -1Q$ soient aussi sélectifs que possible.

Dans le cas du **cyclage de phase Cogwheel**, les phases des impulsions sont définies comme suit :

$$\phi_i = \frac{2c_i\pi}{N} k \quad \text{et} \quad k = 0, 1, \dots, N - 1 \quad \text{avec} \quad i = 2 \text{ et } 3 \quad .$$

Il est à noter que les deux phases ϕ_2 et ϕ_3 dépendent du même nombre N et surtout qu'elles sont incrémentées simultanément. Les entiers c_2 , c_3 et N sont à déterminer de façon à ce que les sauts d'ordre de cohérence $p_1Q \rightarrow p_2Q$ et $p_2Q \rightarrow -1Q$ soient sélectionnés aussi sélectivement que possible. L'expression de la phase du récepteur est toujours (III. 12).

Dans plusieurs cas, le cyclage de phase Cogwheel permet de réduire le nombre d'étapes, c'est-à-dire $N < M = N_2 \times N_3$ (III. 2), tout en étant aussi sélectif que le cyclage de phase classique ^[18]. Cependant, les phases du récepteur ne sont pas toujours des multiples de $\pi/2$. Brauniger et al ^[19] ont associé ce cyclage de phase à la séquence MQMAS FAM.

III.2.6.b. Multiplex

Toujours en 2002, **Ivchenko et al** ^[9] ont mis au point une nouvelle stratégie pour réaliser un cyclage de phase. C'est le cyclage de phase **Multiplex**. Contrairement au cyclage de phase classique et Cogwheel, où un signal est enregistré à la fin du cycle, le Multiplex consiste à enregistrer individuellement un signal $s(t,m)$ à chaque fois que la phase de l'une des impulsions de la séquence utilisée est incrémentée. **Les M signaux acquis sont traités, une fois l'expérience RMN terminée**, selon l'équation suivante :

$s(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} s(t, m) \exp(-i\phi_{\text{num}}(m)) \quad .$	(III. 18)
--	-----------

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Cette expression est semblable à l'expression (III. 3) avec l'apparition du terme en exponentielle dépendant d'une nouvelle phase dite numérique : ϕ_{num} .

La phase globale d'un chemin de cohérence donné est exprimée de la même manière que dans (III. 4), c'est-à-dire :

$\phi = \sum_i \Delta p_i \phi_i + \phi_R + \phi_{\text{num}} \quad .$	(III. 19)
--	-----------

Pour qu'un chemin de cohérence soit sélectionné tout en éliminant les autres, la phase globale du chemin de cohérence sélectionné doit être maintenue constamment à zéro (III. 10). **Autrement dit, il faut que la phase numérique ϕ_{num} remplisse la condition suivante :**

$\phi_{\text{num}} = -\sum_i \Delta p_i \phi_i - \phi_R \quad .$	(III. 20)
--	-----------

L'avantage de cette méthode est de pouvoir extraire différents chemins de cohérences correspondants normalement à plusieurs expériences RMN en utilisant le même ensemble des M signaux $s(t,m)$ enregistrés. Par exemple pour les séquences MQMAS qui appliquent N_1 phases, avec $N_1 = 4I + 1$, à la première impulsion pour séparer toutes les cohérences p_1 disponibles d'un spin $I = 5/2$ ($-2I \leq p \leq 2I$), il est possible d'obtenir à partir du même fichier d'acquisition des spectres ± 3 QMAS et ± 5 QMAS. Dans certains cas, le cyclage de phase Multiplex permet de réduire la durée de l'expérience. **Car les phases numériques peuvent prendre des valeurs différentes d'un multiple de $\pi/2$.** Dans le cas d'une expérience RMN bidimensionnelle, ce cyclage de phase conduit à un spectre 2D en mode pure absorption.

Les deux méthodes Cogwheel et Multiplex présentent des avantages mais nous avons opté pour la deuxième qui sera détaillée par la suite.

III.3. Spectre 2D en mode pure absorption et haute résolution en F1

Dans le cas d'une expérience RMN à une dimension, le signal obtenu en détection en quadrature est un signal complexe, constitué de deux signaux déphasés de $\pi/2$ (Canet et al p94^[14], Levitt p600^[17]).

$$s(t) = s_A(t) + is_B(t) \propto \exp\{ (i\omega - \lambda)t \} . \quad (\text{III. 21})$$

La transformée de Fourier de $s(t)$ produit un spectre avec un seul pic. Dans un cas plus général, $s(t)$ (III. 21) est exprimé comme suit :

$$s(t) = \sum_k s_k(t) , \quad (\text{III. 22})$$

avec $s_k(t) = a_k \times \exp\{ (i\omega_k - \lambda_k)t \} , \quad (\text{III. 23})$

a_k, ω_k, λ_k représentent respectivement l'amplitude d'un pic, sa position en fréquence et sa largeur. Généralement, l'amplitude est un nombre complexe qui s'écrit :

$$a_k = |a_k| \exp(i\phi_k) , \quad (\text{III. 24})$$

$|a_k|$ est appelé l'intensité du signal et ϕ_k sa phase.

Après transformée de Fourier, un spectre est obtenu,

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} dt s(t) \exp(-i\omega t) , \quad (\text{III. 25})$$

$$S(\omega) = \sum_k S_k(\omega) , \quad (\text{III. 26})$$

avec $S_k(\omega) = a_k L(\omega; \omega_k, \lambda_k) . \quad (\text{III. 27})$

La fonction L est appelée lorentzienne complexe dont la partie réelle $\text{Re}\{ L(\omega_2 ; \omega, \lambda) \}$ représente la composante en absorption (A) et la partie imaginaire $\text{Im}\{ L(\omega_2 ; \omega, \lambda) \}$ est celle en dispersion (D) :

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

$$L = A + i D \quad . \quad (\text{III. 28})$$

Il est ainsi possible de séparer ces deux composantes et d'obtenir un spectre en mode de pure absorption.

Dans une expérience RMN à deux dimensions, la distinction de ces deux composantes se fait **uniquement dans la dimension directe (F2)**. En effet le signal étant le produit de deux nombres complexes, les parties imaginaires et réelles se mélangent.

$$s(t_1, t_2) = \sum_k s_k(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III. 29})$$

$$\text{avec} \quad s_k(t_1, t_2) = a_k \times \exp\left\{ \left(i\omega_k^{(1)} - \lambda_k^{(1)} \right) t_1 + \left(i\omega_k^{(2)} - \lambda_k^{(2)} \right) t_2 \right\} \quad . \quad (\text{III. 30})$$

Après transformée de Fourier, le spectre à deux dimensions est obtenu,

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 s(t_1, t_2) \exp\left\{ -i(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2) \right\} \quad ,$$

$$S(\omega_1, \omega_2) = \sum_k S_k(\omega_1, \omega_2) \quad ,$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad S_k(\omega_1, \omega_2) &= a_k L_1(\omega_1, \omega_2; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}, \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad (\text{III. 31}) \\ &= a_k L_1(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) L_2(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad . \end{aligned}$$

L'expression de la partie réelle de la lorentzienne complexe L à deux dimensions correspond à :

$$\begin{aligned} \text{Re}\{ L(\omega_1, \omega_2; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}, \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \} &= \text{Re}\{ L_1 \} \text{Re}\{ L_2 \} - \text{Im}\{ L_1 \} \text{Im}\{ L_2 \} \\ &= A(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) A(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \\ &\quad - D(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) D(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad . \quad (\text{III. 32}) \end{aligned}$$

Cette partie réelle est un mélange de parties en absorption et en dispersion.

L'expression de la partie imaginaire est donnée par :

$$\begin{aligned} \text{Im}\{ L(\omega_1, \omega_2; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}, \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \} &= \text{Re}\{ L_1 \} \text{Im}\{ L_2 \} + \text{Im}\{ L_1 \} \text{Re}\{ L_2 \} \\ &= A(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) D(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \\ &\quad + D(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) A(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad . \quad (\text{III. 33}) \end{aligned}$$

Cette partie est également un mélange de parties en absorption et en dispersion.

III.3. Spectre 2D en mode pure absorption et haute résolution en F1

Il est primordial de séparer l'absorption de la dispersion dans la dimension indirecte (F1) pour obtenir une meilleure résolution. Pour y parvenir, il existe deux méthodes d'acquisition, States ^[15] et TPPI ^[16], qui permettent de reproduire les effets de la détection en quadrature. Rappelons que la première méthode (States, S.R.H ou hypercomplexe) consiste à utiliser deux fichiers pour enregistrer deux signaux déphasés de $\pi/2$. La deuxième méthode, TPPI, n'utilise qu'un seul fichier d'acquisition où les phases de la première impulsion sont incrémentées de 90° à chaque nouvelle valeur de t_1 . L'échantillonnage des signaux est soit simultané (méthode States), soit séquentiel (méthode TPPI).

III.3.1. Méthode States

La méthode States utilise deux fichiers d'acquisition, un pour le signal dit « cosinus » et l'autre pour le signal appelé « sinus ». Leur expression sont données par :

$$S^{\text{COS}}(t_1, t_2) = \sum_k a_k \cos(\omega_k^{(1)} t_1) \exp(-\lambda_k^{(1)} t_1) \exp\{ (i\omega_k^{(2)} - \lambda_k^{(2)}) t_2 \} . \quad (\text{III. 34})$$

$$S^{\text{SIN}}(t_1, t_2) = \sum_k a_k \sin(\omega_k^{(1)} t_1) \exp(-\lambda_k^{(1)} t_1) \exp\{ (i\omega_k^{(2)} - \lambda_k^{(2)}) t_2 \} . \quad (\text{III. 35})$$

Ces équations montrent que les deux signaux sont **modulés en amplitude** par rapport à la période d'évolution t_1 , c'est-à-dire au fur et à mesure que t_1 augmente, l'amplitude du signal RMN va osciller mais sa phase reste inchangée.

La première transformée de Fourier par rapport à t_2 donne :

$$S^{\text{COS}}(t_1, \omega_2) = \sum_k a_k \cos(\omega_k^{(1)} t_1) \exp(-\lambda_k^{(1)} t_1) L(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) . \quad (\text{III. 36})$$

$$S^{\text{SIN}}(t_1, \omega_2) = \sum_k a_k \sin(\omega_k^{(1)} t_1) \exp(-\lambda_k^{(1)} t_1) L(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) . \quad (\text{III. 37})$$

La méthode States combine les parties réelles des fichiers $S^{\text{COS}}(t_1, \omega_2)$ et $S^{\text{SIN}}(t_1, \omega_2)$ pour générer un nouveau signal complexe, appelé $S^{\text{States}}(t_1, \omega_2)$:

$$S^{\text{States}}(t_1, \omega_2) = \text{Re}\{ S^{\text{COS}}(t_1, \omega_2) \} + i \text{Re}\{ S^{\text{SIN}}(t_1, \omega_2) \}$$

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

$$= \sum_k a_k \exp\left\{ (i \omega_k^{(1)} - \lambda_k^{(1)}) t_1 \right\} A(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad . \quad (\text{III. 38})$$

Une deuxième transformée de Fourier par rapport à t_1 donne un spectre de RMN à deux dimensions fréquentielles ω_1, ω_2 :

$$\begin{aligned} S^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2) &= \int_0^{\infty} dt_1 S_{\text{States}}(t_1, \omega_2) \exp(-i\omega_1 t_1) \\ &= \sum_k a_k L_1(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) A(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad . \end{aligned} \quad (\text{III. 39})$$

Maintenant la partie réelle du spectre est **en mode pure absorption** :

$\text{Re}\{S^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)\} = \sum_k a_k A(\omega_1; \omega_k^{(1)}, \lambda_k^{(1)}) A(\omega_2; \omega_k^{(2)}, \lambda_k^{(2)}) \quad .$	(III. 40)
---	-----------

La Fig.III- 6 résume le principe de cette technique.

La méthode States n'est applicable que si les deux conditions ci-dessous sont remplies :

- **Deux chemins de cohérence sont sélectionnés simultanément.**
- **Leurs amplitudes sont réelles et identiques.**

Cas d'une expérience MQMAS :

Pour obtenir un spectre 2D en mode pure absorption, la méthode States va acquérir deux signaux déphasés, non pas de $\pi/2$ mais de $\pi/(2|p|)$, où p est l'ordre de la cohérence multi quanta sélectionnée. Ces signaux sont des combinaisons linéaires du signal de l'écho et de celui de l'anti-écho.

III.3. Spectre 2D en mode pure absorption et haute résolution en F1

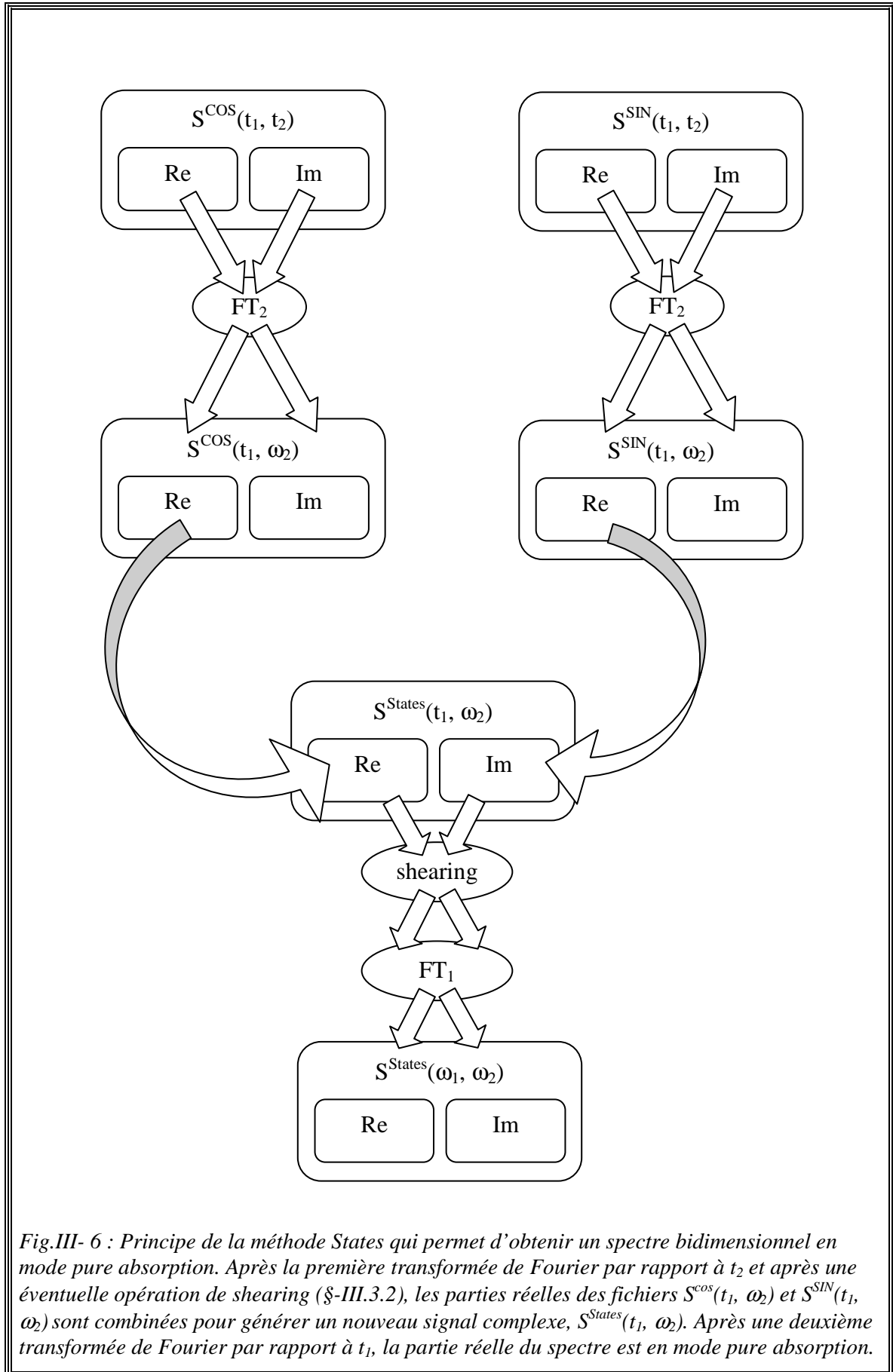


Fig.III- 6 : Principe de la méthode States qui permet d'obtenir un spectre bidimensionnel en mode pure absorption. Après la première transformée de Fourier par rapport à t_2 et après une éventuelle opération de shearing (§-III.3.2), les parties réelles des fichiers $S^{\text{COS}}(t_1, \omega_2)$ et $S^{\text{SIN}}(t_1, \omega_2)$ sont combinées pour générer un nouveau signal complexe, $S^{\text{States}}(t_1, \omega_2)$. Après une deuxième transformée de Fourier par rapport à t_1 , la partie réelle du spectre est en mode pure absorption.

III.3.2. Transformation par cisaillement ou « shearing »

La spectroscopie MQMAS corrèle des cohérences multi quanta MQ dans la dimension indirecte (F1) avec des cohérences à un quantum dans la dimension directe (F2). Les spectres 2D en mode pure absorption peuvent être obtenus avec deux types de séquences : soit en modulation d'amplitude, soit en modulation de phase. Pour le premier type de séquences, deux chemins de cohérences (écho et anti-écho) sont sélectionnés. Le signal de l'écho et celui de l'anti-écho sont respectivement détectés à la position $t_2 = k(I,p) \times t_1$ et $t_2 = -k(I,p) \times t_1$. Le second type de séquences, ne sélectionnant qu'un seul chemin de cohérence, est basé sur l'acquisition de la totalité de l'écho ou de l'anti-écho. Leur position respective dans la fenêtre d'acquisition est $t_2 = \tau + t_1 \times k(I,p)$ ou $t_2 = \tau - t_1 \times k(I,p)$.

Pour les deux types de séquence (hormis l'approche « split- t_1 »), le signal de l'écho et celui de l'anti-écho se déplacent dans la fenêtre d'acquisition respectivement par pas de $k(I,p) \times \Delta t_1$ et $-k(I,p) \times \Delta t_1$, à chaque fois que la durée d'évolution t_1 est incrémentée de Δt_1 . Les expressions de ces signaux après la transformée de Fourier par rapport à t_2 sont :

$$S^{\text{écho}}(t_1, \omega_2) = 2 \exp\{-it_1\omega_1\} \times \exp\{-ik\omega_2 t_1\} a_2^{\text{écho}}(\omega_2) \quad . \quad (\text{III. 41})$$

$$S^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2) = 2 \exp\{it_1\omega_1\} \times \exp\{ik\omega_2 t_1\} a_2^{\text{anti-écho}}(\omega_2) \quad . \quad (\text{III. 42})$$

Ces expressions montrent que la transformée de Fourier de ces signaux par rapport à t_1 va générer un spectre dans la dimension F1 qui dépend à la fois de la fréquence ω_1 et de la fréquence ω_2 . Ceci provoque l'inclinaison du spectre 2D.

Lorsqu'un spectre 2D présente plusieurs sites, sa représentation sous forme de corrélation de la dimension MAS (F2) avec la dimension MQ (F1) n'est pas commode pour extraire les paramètres expérimentaux (le couplage quadripolaire C_{Qn} et le déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso}). Il est beaucoup plus pratique de travailler sur un spectre corrélant la dimension MAS avec une dimension isotrope. Ceci est obtenu à l'aide de la transformation par cisaillement ou « shearing » ^[20-22].

III.3. Spectre 2D en mode pure absorption et haute résolution en F1

Cette transformation consiste à multiplier, **avant la transformée de Fourier par rapport à t_1 (Fig.III- 6), le signal de l'écho $S^{\text{écho}}(t_1, \omega_2)$ (III. 41) par $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$ pour annuler le terme $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ et celui de l'anti-écho $S^{\text{anti-écho}}(t_1, \omega_2)$ (III. 42) par $\exp\{-ik\omega_2 t_1\}$ pour annuler le terme $\exp\{ik\omega_2 t_1\}$.**

III.3.3. Synchronisation du rotor

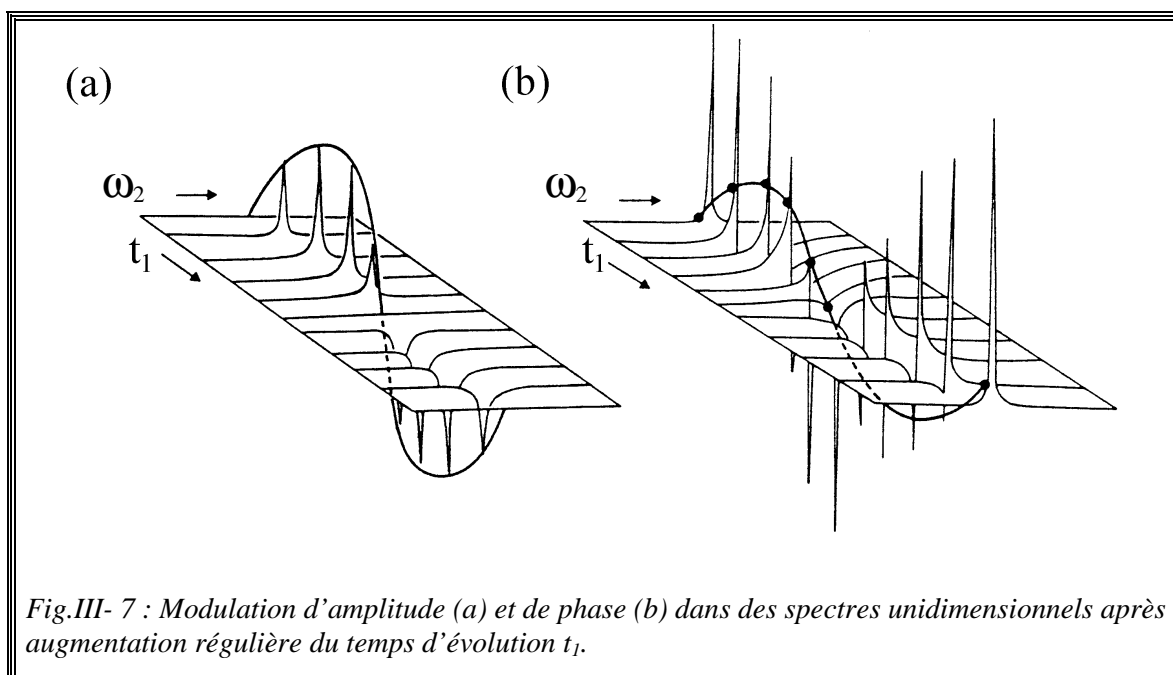
Cette méthode qui a été proposée par Massiot ^[23] consiste à fixer la fenêtre spectrale de la dimension indirecte F1 égale à la vitesse de rotation. L'avantage qui en résulte est l'augmentation du rapport signal/bruit puisque les bandes de rotations sont repliées sur la raie centrale. Cependant, cette méthode a une limitation : lorsque la vitesse maximale qui peut être atteinte avec la sonde utilisée est inférieure à l'écart entre les différents sites d'un échantillon dans la dimension F1. Dans ce cas le repliement des raies est inévitable.

III.4. Premières séquences MQMAS

Dans cette thèse, nous nous sommes limités aux séquences à deux ou à trois impulsions car nous souhaitons exposer la procédure du cyclage de phase permettant de sélectionner le ou les chemins de cohérence souhaités. Ces séquences peuvent être classées en deux catégories, selon qu'elles donnent des spectres 2D en mode de pure absorption dont les spectres $s(t_1, \omega_2)$ sont modulés

- en amplitude,
- ou en phase.

Dans le premier cas la phase du signal $s(t_1, \omega_2)$ reste fixe mais son amplitude varie avec t_1 . Par contre, dans le deuxième cas l'amplitude du signal $s(t_1, \omega_2)$ reste fixe mais sa phase varie avec t_1 (Fig.III- 7).



La première catégorie de séquences, dite en modulation d'amplitude (MA), consiste à sélectionner deux chemins de cohérence (écho + anti-écho). Par contre la seconde, dite en modulation de phase (MP), est basée sur la sélection d'un seul chemin de cohérence (mais en détectant la totalité de l'écho ou de l'anti-écho).

Le Tab.III- 2 regroupe les premières séquences MQMAS selon leur catégorie, la nécessité d'utiliser l'acquisition States (§-III.3.1) pour générer la détection en quadrature dans la dimension F1 et la transformation par shearing (§-III.3.2) pour obtenir un spectre isotrope dans la dimension F1.

Tab.III- 2 : Classification des premières séquences MQMAS. MA pour modulation d'amplitude et MP pour modulation de phase.

Séquences	MA	MP	States	Shearing
Deux impulsions (§-III.4.1)	X		X	X
Shifted-echo (§-III.4.2.b)	X		X	X
Shifted-echo (§-III.4.2.a)		X		X
Split-t ₁ (§-III.4.3)		X		
Split-t ₁ avec deux impulsions (§-III.4.4)		X		
Z-filter (§-III.4.5)	X		X	X

Les expériences avec les séquences split-t₁ sont les plus simples à effectuer mais leur réussite dépend du temps de relaxation T₂^{écho} du noyau observé. La méthode States doit être appliquée aux séquences en modulation d'amplitude.

Pour chacune de ces séquences nous donnerons le ou les chemins de cohérence sélectionnés et les cyclages de phase associés. **Pour toutes les séquences MQMAS présentées dans ce manuscrit, la phase de la deuxième impulsion P2 est fixée à zéro $\phi_2 = 0$ (III. 5), soit N₂ = 1.** La phase ϕ_n d'une impulsion Pn ou celle du récepteur ϕ_R est exprimée comme suit :

$$\phi_n = N (x^\circ), N (y^\circ), \dots, N (z^\circ)$$

$$\phi_R = N (x_1^\circ y_1^\circ z_1^\circ), \dots, N (x_i^\circ y_i^\circ z_i^\circ) .$$

Cela veut dire que chaque valeur de la phase ϕ_n ou chaque motif de ϕ_R est répété N fois.

III.4.1. Deux impulsions

La première séquence MQMAS a été proposée en 1995 par Frydman et Harwood [5]. Elle est composée de trois impulsions, dont les deux premières sont utilisées pour exciter les cohérences MQ. S'appuyant sur les travaux menés par Vega et Naor [24], plusieurs auteurs [25-27] ont proposé d'utiliser une seule impulsion au lieu de deux. La nouvelle séquence est composée de deux impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) (Fig.III- 8-A) : la première excite toutes les cohérences et par un cyclage de phase adéquat (Fig.III- 8-C) seules les cohérences MQ d'ordre $\pm p_1$ désirées sont sélectionnées et évolueront pendant la période t_1 . La deuxième impulsion va convertir ces cohérences MQ en une cohérence $-1Q$. Le signal de l'écho est alors détecté à la position $t_2 = k(I, p_1) \times t_1$ et celui de l'anti-écho à la position $t_2 = -k(I, p_1) \times t_1$. Les valeurs du paramètre k [20-22,28] en fonction du spin I et de l'ordre p_1 des cohérences MQ sont données dans la Fig.III- 8-D.

Le spectre 2D en mode pure absorption est obtenu en utilisant l'acquisition States (§-III.3.1). De plus, il faut appliquer la transformation par cisaillement ou shearing (§-III.3.2) pour observer un spectre isotrope le long de sa dimension F1.

Dans une expérience $\pm 3QMAS$ d'un spin $I = 3/2$,

le chemin de cohérence (Fig.III- 8-B)

$0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'anti-écho,

et $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'écho.

Pour les spins $I = 5/2, 7/2$ et $9/2$, l'attribution de ces chemins de cohérence est inversée, c'est-à-dire :

$0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'écho,

et $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'anti-écho (Tab.III- 3).

L'ensemble du cyclage de phase qui sélectionne ces deux chemins de cohérence est donné dans la Fig.III- 8-C. Il est obtenu de la façon suivante :

- Nous avons vu précédemment (III. 9) que lorsque deux chemins de cohérence sont sélectionnés simultanément, la phase globale est déterminée par rapport à un des deux chemins. Nous allons donc considérer le chemin de cohérence suivant : $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q$. Sa phase globale est exprimée par (III. 4) :

$$\begin{aligned}\phi &= -3\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_R \\ &= -3\phi_1 + \phi_R \quad .\end{aligned}\tag{III. 43}$$

- La phase du récepteur est obtenue à partir de la formule (III. 12) :

$$\phi_R = 3\phi_1 \quad .\tag{III. 44}$$

- Le nombre de phases appliqué à la première impulsion pour sélectionner simultanément les deux sauts d'ordre de cohérence $\Delta p_1 = p_1 - 0 = \pm 3$ est $N_1 = 2|p_1| = 6$ (III. 16). Ce nombre correspond à l'écart entre les cohérences $3Q$ et $-3Q$. La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_1 + N_1 \times n$, montre que ces six étapes sont parfaitement sélectives pour un spin $I \leq 7/2$, puisque les cohérences sélectionnées sont : $\pm 3, \pm 9, \dots$

Donc
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 5 \quad .\tag{III. 45}$$

Ce nombre de phase permet également d'avoir une phase du récepteur ϕ_R (III. 44) qui soit un multiple de $\pi/2$.

- $$NS = N_1 \times n = 6 \times n \quad .\tag{III. 46}$$

Un résultat identique sur le cyclage de phase est obtenu si on considère l'autre chemin de cohérence $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q$. En effet, bien que ϕ_R (III. 44) devienne $\phi_R = -3\phi_1$ et comme ϕ_1 est un multiple de $(\pi/3)$ nous obtenons les mêmes phases du récepteur.

Le chemin de cohérence $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q$ peut également être sélectionné en fixant cette fois-ci la phase de la première impulsion à zéro ($\phi_1 = 0$) et en appliquant six phases à la deuxième impulsion ($N_2 = 6$). L'expression de la phase du récepteur devient : $\phi_R = -2\phi_2$, mais dans ce cas ϕ_R est différente de $n \times \pi / 2$ (exemple III.2.3).

Le programme d'impulsions exécutable sur des spectromètres Bruker, qui permet d'enregistrer avec cette séquence des spectres 1D et 2D MQMAS, est donné en annexe A.7.1.

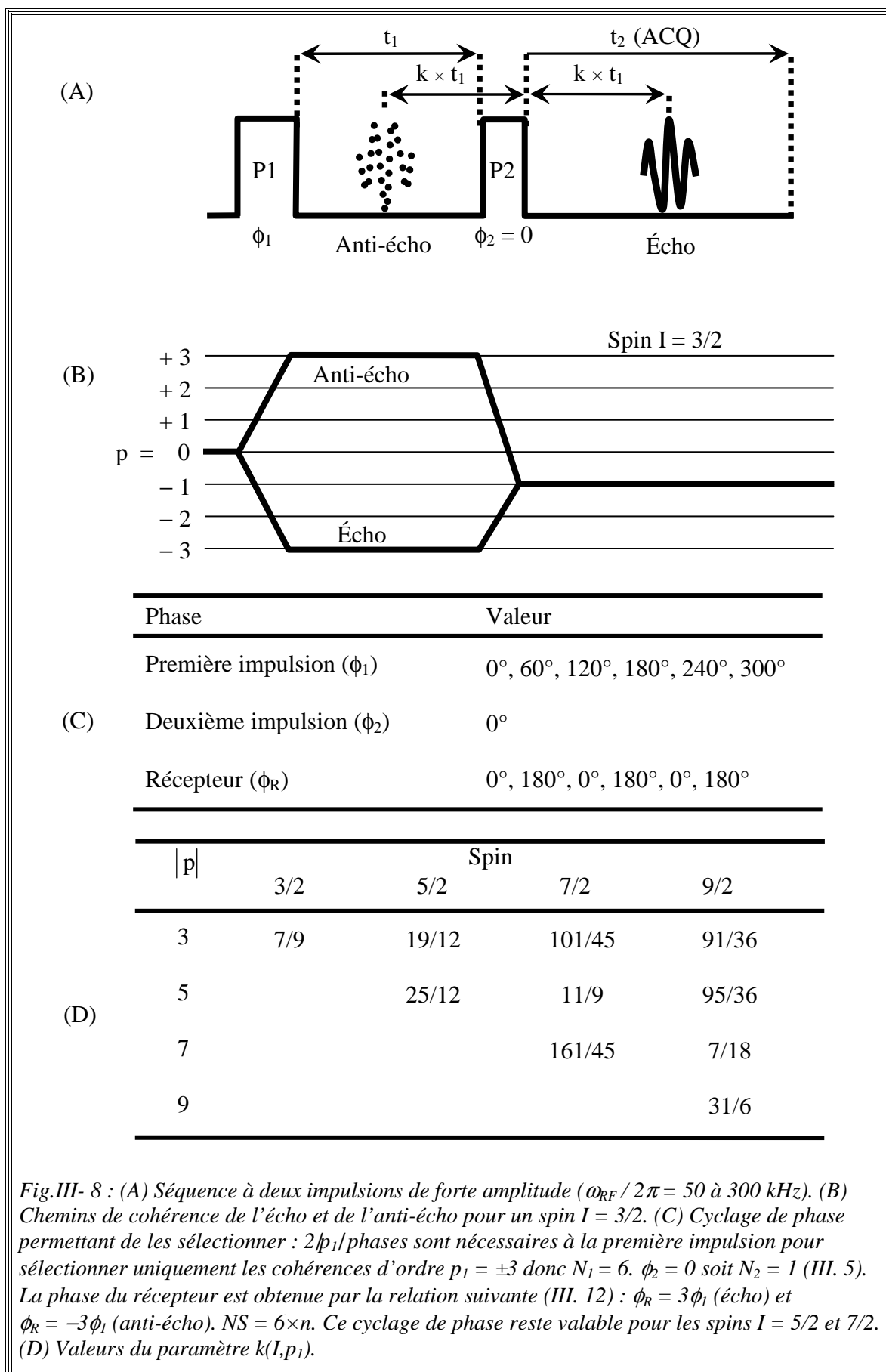


Fig.III- 8 : (A) Séquence à deux impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz). (B) Chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho pour un spin $I = 3/2$. (C) Cyclage de phase permettant de les sélectionner : $2|p_1|$ phases sont nécessaires à la première impulsion pour sélectionner uniquement les cohérences d'ordre $p_1 = \pm 3$ donc $N_1 = 6$. $\phi_2 = 0$ soit $N_2 = 1$ (III. 5). La phase du récepteur est obtenue par la relation suivante (III. 12) : $\phi_R = 3\phi_1$ (écho) et $\phi_R = -3\phi_1$ (anti-écho). $NS = 6 \times n$. Ce cyclage de phase reste valable pour les spins $I = 5/2$ et $7/2$. (D) Valeurs du paramètre $k(I, p_1)$.

III.4. Premières séquences MQMAS

Les cohérences $\pm 5Q$ disponibles dans le cas d'un spin $I \geq 5/2$, sont aussi utilisées pour obtenir un spectre 2D haute résolution, nous parlons alors d'une expérience $\pm 5QMAS$. Ces expériences offrent une meilleure résolution comparée à celle obtenue avec les spectres $\pm 3QMAS$ ^[25,29,30]. Cependant, les cohérences $\pm 5Q$ ont des amplitudes plus faibles que celles des cohérences $\pm 3Q$.

Pour un spin $I = 5/2$, le chemin de cohérence (Fig.III- 9-B)

$0Q \rightarrow +5Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'anti-écho,

et

$0Q \rightarrow -5Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'écho.

Pour les spins supérieurs, $I = 7/2$ et $9/2$, l'attribution des chemins de cohérence est inversée, c'est-à-dire :

$0Q \rightarrow +5Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'écho,

et

$0Q \rightarrow -5Q \rightarrow -1Q$ correspond à l'anti-écho (Tab.III- 3).

De façon générale, attribuer un chemin de cohérence revient à déterminer l'ordre des cohérences MQ sélectionnées. Le Tab.III- 3 donne, selon le spin étudié et les cohérences MQ désirées, l'attribution des chemins de cohérence.

Tab.III- 3 : Attribution des chemins de cohérence selon le spin étudié et les cohérences MQ sélectionnées.

Spin I	Cohérence MQ	Attribution
3/2	3	Anti-écho
	-3	Écho
5/2	-3 et 5	Anti-écho
	3 et -5	Écho
7/2	-3, -5, et 7	Anti-écho
	3, 5 et -7	Écho
9/2	-3, -5, -7 et 9	Anti-écho
	3, 5, 7 et -9	Écho

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Le cyclage de phase qui sélectionne ces deux chemins de cohérence, $0Q \rightarrow \pm 5Q \rightarrow -1Q$, est donné dans la Fig.III- 9-C.

- La phase globale est déterminée par rapport au chemin de cohérence $0Q \rightarrow -5Q \rightarrow -1Q$ (III. 9). Son expression est :

$$\begin{aligned}\phi &= -5\phi_1 + 4\phi_2 + \phi_R \\ &= -5\phi_1 + \phi_R \quad .\end{aligned}\tag{III. 47}$$

- La phase du récepteur, obtenue à partir de la formule (III. 12), est la suivante :

$$\phi_R = 5\phi_1 \quad .\tag{III. 48}$$

- Le nombre de phases appliqué à la première impulsion pour sélectionner simultanément les deux sauts d'ordre de cohérence $\Delta p_1 = p_1 - 0 = \pm 5$, est $N_1 = 2|p_1| = 10$ (III. 16). La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_1 + N_1 \times n$, montre que les dix étapes sont parfaitement sélectives pour les spins $I = 5/2, 7/2$ et $9/2$, puisque les cohérences sélectionnées sont : $\pm 5, \pm 15, \dots$

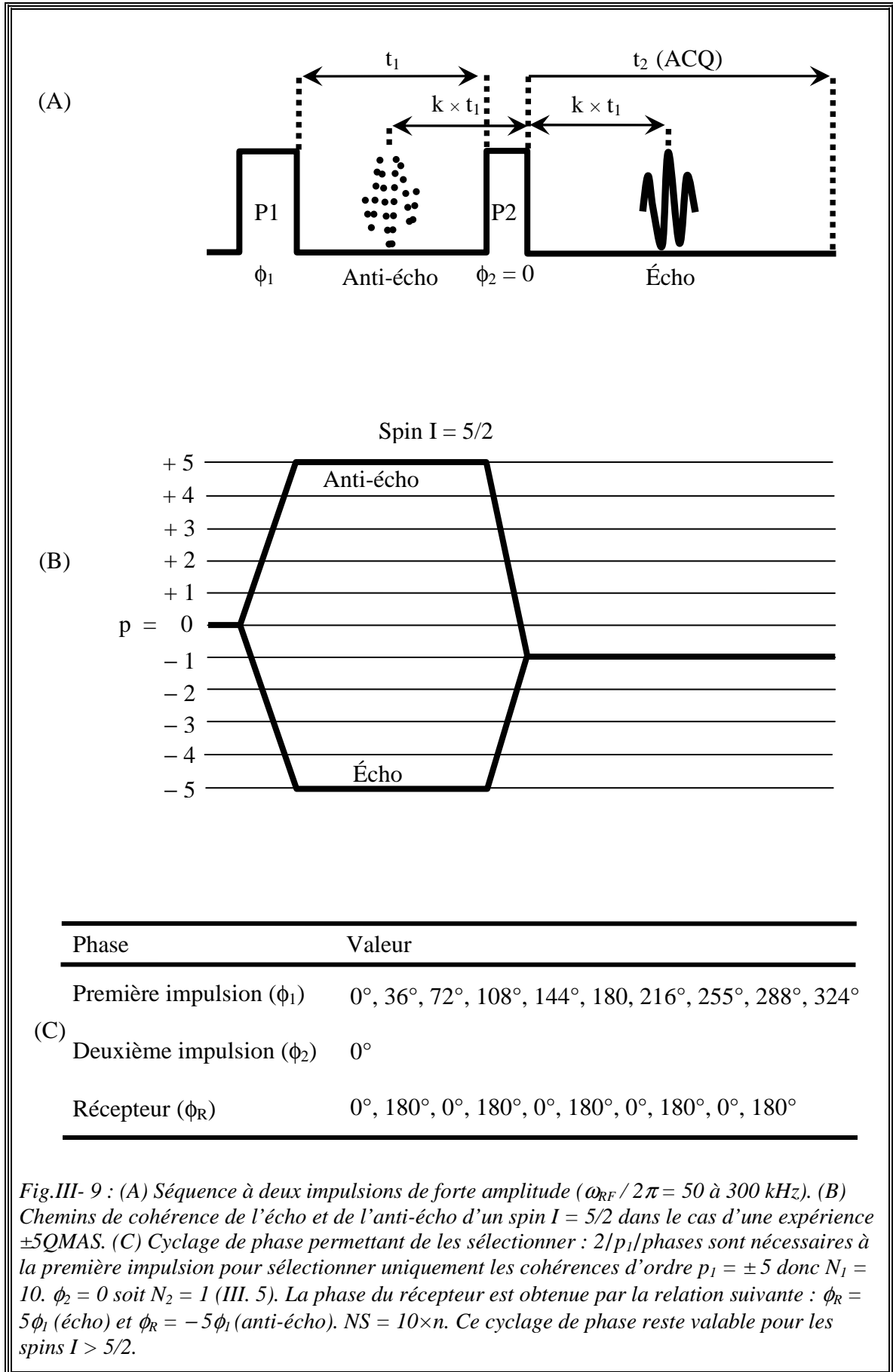
Donc
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, 9 \quad .\tag{III. 49}$$

Ce nombre de phase permet également d'avoir une phase du récepteur ϕ_R (III. 48) qui soit un multiple de $\pi/2$.

- $$NS = N_1 \times n = 10 \times n \quad .\tag{III. 50}$$

Comme dans le cas d'une expérience $\pm 3QMAS$, un résultat identique est obtenu si la phase globale est déterminée par rapport à l'autre chemin de cohérence $0Q \rightarrow +5Q \rightarrow -1Q$. Fixer $\phi_1 = 0$ et cycliser sur la deuxième impulsion, soit $N_2 = 10$, conduisent à des phases de récepteur différentes de $n \times \pi/2$:

$$\phi_R \neq n \times \pi/2 \quad (\text{exemple du sous paragraphe §-III.2.3}).$$



Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Rappelons que pour obtenir un spectre 2D en mode de pure absorption avec la méthode d'acquisition States (§-III.3.1), il est primordial de sélectionner simultanément deux chemins de cohérence ayant une amplitude réelle et identique. Dans le cas de la séquence MQMAS à deux impulsions ces conditions sont remplies. Cependant, les deux chemins de cohérence sélectionnés ne sont pas symétriques. En effet le saut Δp_2 lors de la deuxième impulsion est :

$\Delta p_2 = 2 (-3Q \rightarrow -1Q) \neq -4 (3Q \rightarrow -1Q) \text{ pour une expérience } \pm 3\text{QMAS}$ $\Delta p_2 = 4 (-5Q \rightarrow -1Q) \neq -6 (5Q \rightarrow -1Q) \text{ pour une expérience } \pm 5\text{QMAS}$	(III. 51)
---	-----------

Cette différence du saut Δp_2 entre les deux chemins de cohérence, provoque des distorsions du spectre 2D lorsque les durées d'évolution t_1 deviennent très longues ^[31]. Ceci est un désavantage majeur malgré la simplicité de cette séquence (uniquement deux impulsions) et un cyclage de phase court ($6 \times n$ ou $10 \times n$). Depuis, différentes équipes ont proposé de nouvelles séquences apportant des améliorations importantes sur différents points :

- Obtention d'un spectre 2D en mode de pure absorption sans utiliser la méthode d'acquisition States grâce à l'approche « shifted-echo » (§-III.4.2). Cette dernière est basée sur l'acquisition d'un écho ou d'un anti-écho en entier.
- S'affranchir de l'application du shearing grâce à l'approche « split- t_1 » (§-III.4.3 et §-III.4.4).
- Rendre les chemins de cohérence sélectionnés symétriques avec la séquence z-filter (§-III.4.5) pour éviter les distorsions du spectre 2D pour de longues durées d'évolution t_1 .
- Augmentation du rapport S/B en sélectionnant simultanément plusieurs chemins de cohérence (§-III.4.5) ou en améliorant l'efficacité des transferts de cohérences : FAM-I ^[32-34], FAM-II ^[35,36] (Fast Amplitude Modulated), DFS ^[37-39] (Double Frequency Sweep), RIACT ^[40-43] (Rotation Induced Adiabatic Coherence Transfer)... Ces dernières variantes ne seront pas étudiées dans ce manuscrit.

Signalons que cette séquence à deux impulsions n'est plus utilisée mais nous avons choisi de la présenter pour illustrer l'ensemble des étapes de son cyclage de phase.

III.4.2. Shifted-echo ou déplacement de l'écho

L'approche « shifted-echo » était utilisée en DAS ^[3,4] puis introduite en 1996 à la spectroscopie MQMAS par Massiot et al ^[44]. La séquence utilisant cette approche est composée de trois impulsions. Les cohérences MQ sélectionnées avec la première impulsion sont transformées par la deuxième impulsion en cohérences +1Q. Ces dernières sont converties, après une durée fixe τ , par une impulsion π sélective dans la cohérence -1Q.

Cette séquence existe en deux versions : une version *modulation de phase* (§-III.4.2.a) où un seul chemin de cohérence est sélectionné avec la détection du signal de l'écho ou celui de l'anti-écho. Une version *modulation d'amplitude* (§-III.4.2.b) qui sélectionne deux chemins de cohérence et détecte simultanément le signal de l'écho et celui de l'anti-écho.

Pour ces deux versions, les deux premières impulsions P1 et P2 doivent être de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) pour bien exciter les transitions MQ ($0Q \rightarrow p_1Q$) et assurer un bon transfert $p_1Q \rightarrow 1Q$. Par contre la dernière impulsion P3 peut être de forte ou de faible amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). La durée τ doit répondre aux deux critères suivants :

- Elle doit permettre d'observer selon la séquence utilisée la totalité de l'écho et/ou de l'anti-écho pour une durée d'évolution nulle ($t_1 = 0$). En pratique, la durée τ doit être plus longue que celle du signal FID obtenue après excitation du système par une seule impulsion.
- De plus, elle doit être égale à un multiple de la période de rotation τ_R du rotor afin d'éviter des déphasages supplémentaires entre les bandes de rotation.

$$\tau = n \times \tau_R = \frac{n}{\nu_{rot}} \quad . \quad (III. 52)$$

L'écho se forme à l'instant $t_2 = \tau + t_1 \times k(I, p_1)$ et l'anti-écho se forme à l'instant $t_2 = \tau - t_1 \times k(I, p_1)$. Lorsque la durée t_1 est incrémentée, le signal de l'écho s'éloigne de la dernière impulsion alors que celui de l'anti-écho s'en approche. Ceci implique l'**application de la transformation par cisaillement** (shearing, §-III.3.2) pour observer un spectre isotrope le long de la dimension F1.

La réussite de ces séquences dépend du temps de relaxation $T_2^{\text{écho}}$ de l'échantillon car la durée de stockage τ ne doit pas engendrer une diminution importante du signal qui est proportionnel au terme : $\exp(-2 \tau / T_2^{\text{écho}})$. Cette séquence ne peut être utilisée que sur des noyaux ayant un long $T_2^{\text{écho}}$.

Les programmes d'impulsions exécutables sur des spectromètres Bruker, qui permettent d'enregistrer avec les deux versions de cette séquence des spectres 1D et 2D MQMAS, sont donnés en annexe A.7.4.

III.4.2.a. Modulation de phase

Avec cette version de la séquence shifted-echo, un spectre 2D en mode pure absorption est obtenu **sans utiliser l'acquisition States**. En effet, la partie imaginaire de la transformée de Fourier d'un écho en entier est nulle.

III.4.2.a.1. Sélection du chemin de cohérence de l'écho d'un spin $I = 3/2$

L'ensemble du cyclage de phase qui sélectionne le chemin de cohérence de l'écho $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$ (Tab.III- 3) d'un spin $I = 3/2$ (Fig.III- 10-C) est donné dans la Fig.III- 10-D. Ce cyclage de phase est obtenu de la façon suivante :

- La phase globale est exprimée par (III. 4) :

$$\begin{aligned}\phi &= -3\phi_1 + 4\phi_2 - 2\phi_3 + \phi_R \\ &= -3\phi_1 - 2\phi_3 + \phi_R \quad .\end{aligned}\tag{III. 53}$$

- La phase du récepteur donnée par la formule (III. 12) est :

$$\phi_R = 3\phi_1 + 2\phi_3 \quad .\tag{III. 54}$$

- Le nombre de phases N_1 appliqué à la première impulsion doit satisfaire les deux conditions suivantes : (1) il doit permettre de sélectionner uniquement la cohérence $p_1 = -3$; (2) le produit $3\phi_1$ doit être un multiple de $\pi/2$ lorsque $\phi_3 = 0$ (III. 54). Ceci permet d'avoir $\phi_R = n \times \pi/2$. Ces deux conditions sont remplies quand $N_1 = 12$. La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_1 + N_1 \times n$, montre que ces douze

étapes sont parfaitement sélectives pour un spin $I \leq 7/2$, puisque tous les sauts sélectionnés Δp sont : $\Delta p = p_1 - 0 = -3$ et 9 .

Donc
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{12} \quad \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, 11 \quad . \quad (\text{III. 55})$$

- **Ne pas cycler sur les deux dernières impulsions, soit $N_2 = N_3 = 1$, autorise tous les transferts $-3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (Fig.III- 10-B traits gris).** Le choix des phases de l'impulsion P3 ainsi que celles du récepteur (III. 54) permet de sélectionner le saut $p_2Q \rightarrow -1Q$ désiré. C'est-à-dire le saut $1Q \rightarrow -1Q$. La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_3 + N_3 \times n$, montre que huit phases, soit $N_3 = 8$, sont suffisantes pour le sélectionner. En effet, tous les sauts Δp sélectionnés sont :

$$\Delta p = -2 + 8 \times n = \dots, -10, -2, 6, \dots$$

Ces sauts correspondent respectivement à la cohérence :

$$\begin{aligned} p_2 &= -1 - \Delta p \\ &= \dots, 9, 1, -7, \dots \end{aligned}$$

L'efficacité des transferts $9Q \rightarrow -1Q$ (uniquement disponible dans le cas d'un spin $I = 9/2$) et $-7Q \rightarrow -1Q$ (spins $I = 7/2$ et $9/2$) est faible. **Ce nombre de phase permet également d'avoir $\phi_R = n \times \pi/2$.** Donc

$$\phi_3 = \frac{2k_3\pi}{8} \quad \text{avec } k_3 = 0, 1, 2, \dots, 7 \quad . \quad (\text{III. 56})$$

- $$NS = (N_1 \times N_3) \times n = 96 \times n \quad . \quad (\text{III. 57})$$

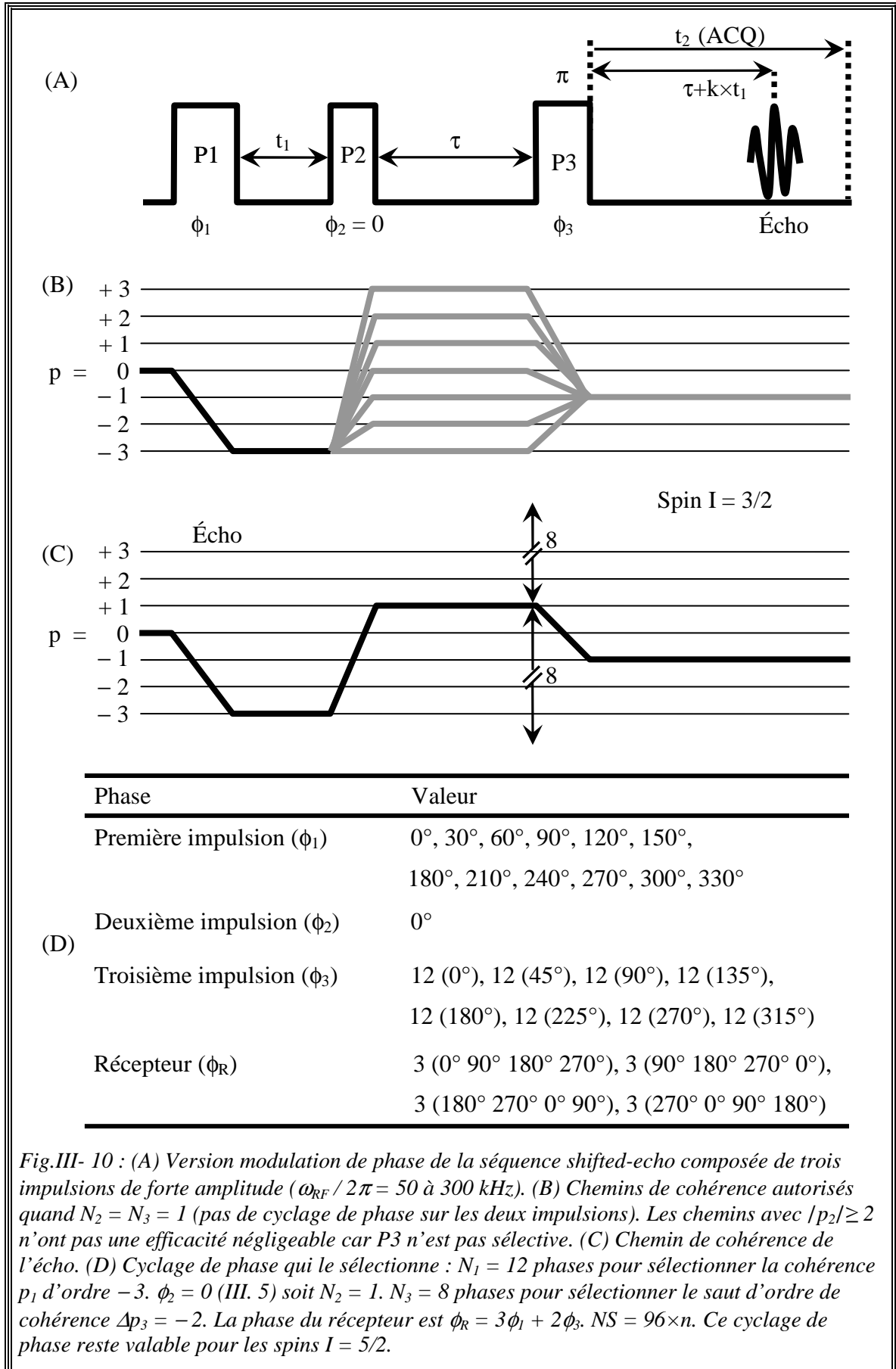


Fig.III- 10 : (A) Version modulation de phase de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz). (B) Chemins de cohérence autorisés quand $N_2 = N_3 = 1$ (pas de cyclage de phase sur les deux impulsions). Les chemins avec $|p_2| \geq 2$ n'ont pas une efficacité négligeable car P3 n'est pas sélective. (C) Chemin de cohérence de l'écho. (D) Cyclage de phase qui le sélectionne : $N_1 = 12$ phases pour sélectionner la cohérence p_1 d'ordre -3 . $\phi_2 = 0$ (III. 5) soit $N_2 = 1$. $N_3 = 8$ phases pour sélectionner le saut d'ordre de cohérence $\Delta p_3 = -2$. La phase du récepteur est $\phi_R = 3\phi_1 + 2\phi_3$. $NS = 96 \times n$. Ce cyclage de phase reste valable pour les spins $I = 5/2$.

Remarque :

Une **impulsion sélective** est une impulsion dont le champ radiofréquence a une amplitude très petite devant la constante de couplage quadripolaire du spin étudié ($\omega_{RF} \ll QCC$) [45,46]. Pour des valeurs typiques de QCC (de 0 à 6 MHz), l'amplitude $\omega_{RF} / 2\pi$ de l'impulsion sélective est compris entre 5 et 20 kHz. Dans la pratique nous baissons l'amplitude de l'impulsion jusqu'à ce que la courbe de nutation du solide adopte le même comportement que celui d'une solution aqueuse (dépourvue de couplage quadripolaire, $QCC = 0$). C'est-à-dire lorsque $t_{180} = 2 \times t_{90}$.

Quand il est possible d'utiliser une impulsion P3 sélective de faible amplitude, ($\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz, Fig.III- 11-A), par exemple :

- avec les générations de spectromètres commerciaux qui peuvent délivrer pendant la même expérience différentes amplitudes pour les impulsions de la séquence.
- Ou pour un échantillon où l'écart entre les différents sites est faible (< 20 kHz).

Dans ces cas, l'efficacité des transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ est négligeable (Fig.III- 11-B traits en pointillé). Autrement dit, seules les cohérences $p_2 = 0$ et ± 1 sont prises en compte (Fig.III- 11-B traits pleins). Par conséquent, la sélectivité de l'impulsion P3 est obtenue en lui appliquant moins de phases (< 8).

La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_3 + N_3 \times n$, montre que trois phases, soit $N_3 = 3$, sont suffisantes. En effet, tous les sauts Δp sélectionnés sont :

$$\begin{aligned} \Delta p &= -2 + 3 \times n \\ &= \dots, -5, -2, 1, \dots \end{aligned}$$

Ils correspondent aux ordres de cohérences p_2 telles que :

$$\begin{aligned} p_2 &= -1 - \Delta p \\ &= \dots, 4, 1, -2, \dots \end{aligned}$$

Cependant, ce nombre de phases ne peut pas être utilisé puisqu'il ne conduit pas à des phases de récepteur multiples de $\pi/2$ (III. 54). Cette condition est remplie lorsque $N_3 = 4$. D'où :

$$\phi_3 = \frac{2k_3\pi}{4} \quad \text{avec} \quad k_3 = 0, 1, 2, 3 \quad ,$$

et $NS = (N_1 \times N_3) \times n = 48 \times n$.

L'ensemble du cyclage de phase dans le cas d'une impulsion P3 de faible amplitude est donné dans la Fig.III- 11-D.

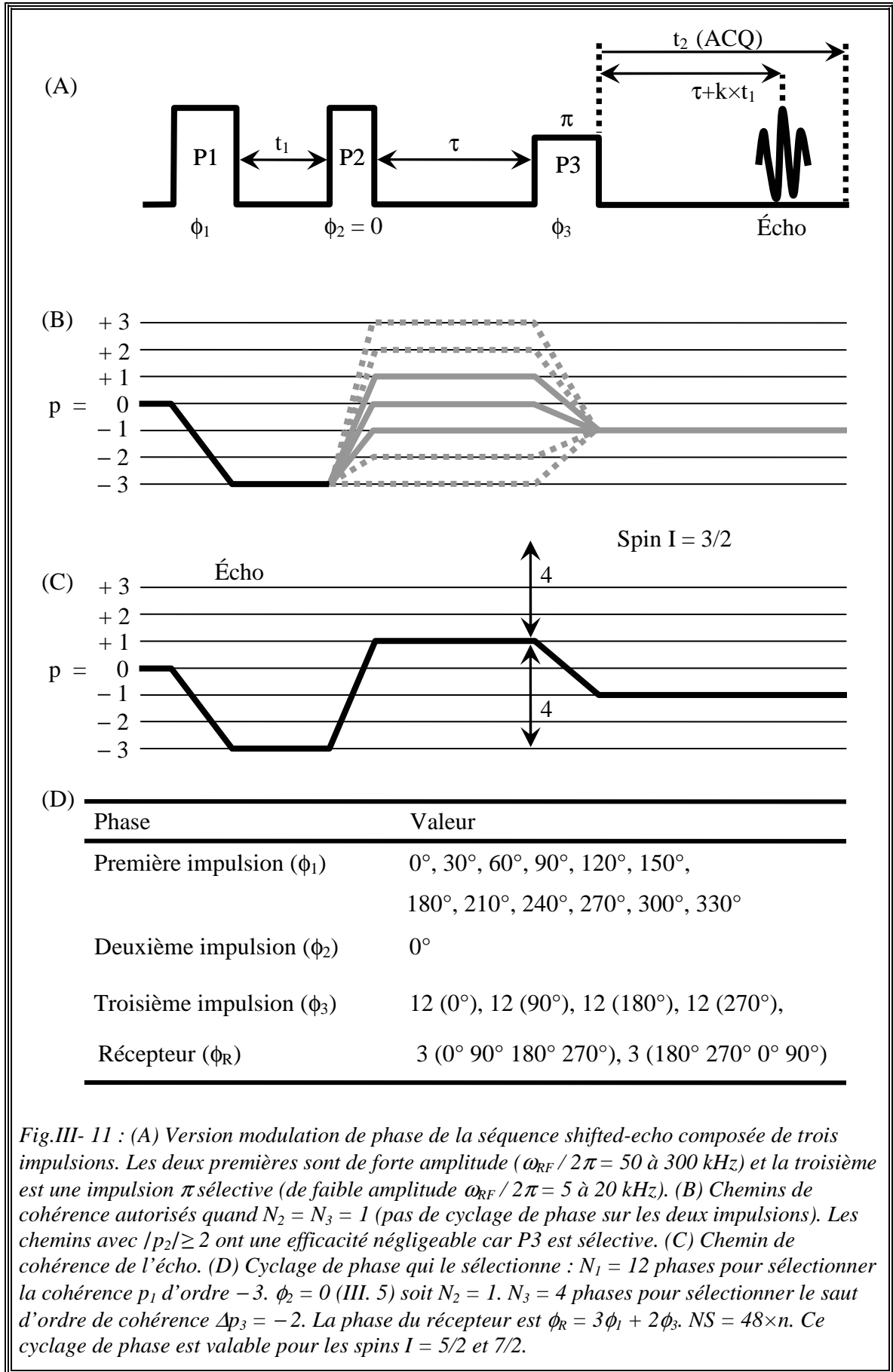


Fig.III- 11 : (A) Version modulation de phase de la séquence shifted-echo composée de trois impulsions. Les deux premières sont de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) et la troisième est une impulsion π sélective (de faible amplitude $\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). (B) Chemins de cohérence autorisés quand $N_2 = N_3 = 1$ (pas de cyclage de phase sur les deux impulsions). Les chemins avec $|p_2| \geq 2$ ont une efficacité négligeable car P3 est sélective. (C) Chemin de cohérence de l'écho. (D) Cyclage de phase qui le sélectionne : $N_1 = 12$ phases pour sélectionner la cohérence p_1 d'ordre -3 . $\phi_2 = 0$ (III. 5) soit $N_2 = 1$. $N_3 = 4$ phases pour sélectionner le saut d'ordre de cohérence $\Delta p_3 = -2$. La phase du récepteur est $\phi_R = 3\phi_1 + 2\phi_3$. $NS = 48 \times n$. Ce cyclage de phase est valable pour les spins $I = 5/2$ et $7/2$.

III.4. Premières séquences MQMAS

Nous allons maintenant illustrer par simulation et par un exemple expérimental l'effet de l'amplitude du champ radiofréquence de l'impulsion P3 de la séquence shifted-echo (modulation de phase) sur l'intensité du signal. Pour cela, nous avons simulé la variation de l'intensité de la raie centrale d'un spin $I = 3/2$ excité par cette séquence et nous avons réalisé une série d'expériences de nutation du rubidium-87 dans une poudre de nitrate de rubidium $RbNO_3$, pour trois champs radiofréquences :

- faible ($\omega_{RF} / 2\pi = 9,7$ kHz),
- moyen ($\omega_{RF} / 2\pi = 45$ kHz),
- fort ($\omega_{RF} / 2\pi = 140$ kHz).

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences et ces simulations est donné dans le Tab.III- 4.

Tab.III- 4 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{87}Rb dans une poudre de $RbNO_3$ (Fig.III- 12 et Fig.III- 13). Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de $RbNO_3$.

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{87}Rb à 400 MHz	130,9191439
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	0,25
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	48
Durée des impulsions P1 et P2 (μs)	3 et 1
Durée entre les impulsions P1 et P2, D0 (μs)	5
Durée entre les impulsions P2 et P3, D6 (s)	0,01
Champ radiofréquence ($\omega_{RF} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	140
Champ radiofréquence ($\omega_{RF} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	9,7 ; 45 et 140
<i>Durée de l'impulsion P3 (μs)</i>	<i>0 à 30 par pas de 0,5</i>
<i>Constante de couplage quadripolaire, $QCC / 2\pi$ (MHz)</i>	<i>2,33</i>
<i>quadrupoleorder</i>	<i>2</i>
<i>Paramètre d'asymétrie, $\eta_{MATHEMATICA}$</i>	<i>-1</i>
<i>powderFile</i>	<i>rep100_simp</i>
<i>numberOfGammaAngles</i>	<i>10</i>
<i>elements1</i>	<i>{{4,1}} $\rightarrow p_l = -3$</i>
<i>coherence2</i>	<i>1</i>

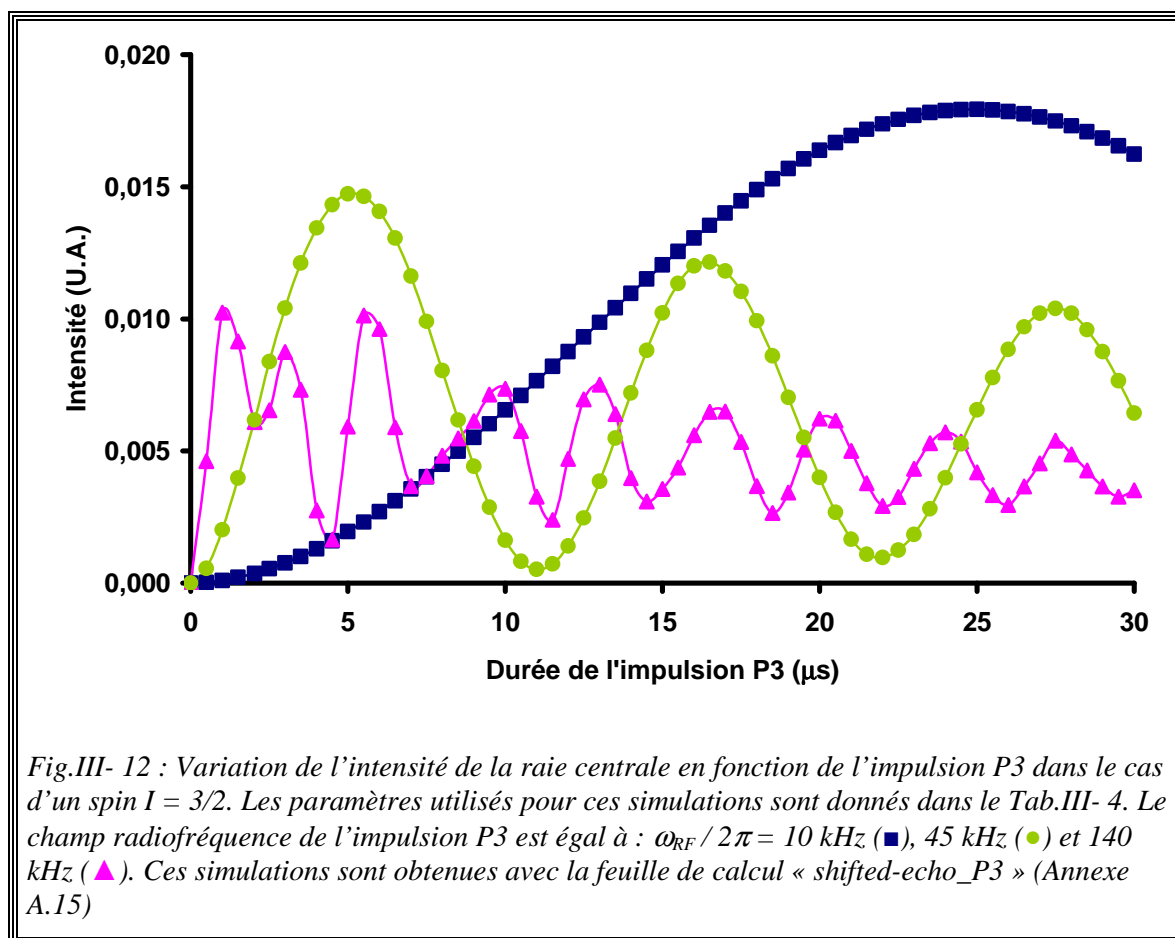
La Fig.III- 12 concerne le site Rb(1) (§-III.8.1) et montre que :

- La meilleure intensité est obtenue avec une impulsion P3 de faible amplitude.
- Plus le champ radiofréquence de l'impulsion augmente, plus les oscillations de l'intensité sont fréquentes et plus la durée t_{3max}

correspondant à l'intensité maximale diminue. En effet, ces durées sont :

$$t_{3\max}^{9,7\text{kHz}} = 24,5 \mu\text{s}, \quad t_{3\max}^{45\text{kHz}} = 5 \mu\text{s} \quad \text{et} \quad t_{3\max}^{140\text{kHz}} = 1 \mu\text{s}.$$

- L'utilisation d'une impulsion P3 de forte amplitude est désavantageuse puisqu'elle engendre une perte en intensité. Cependant, dans le cas d'un échantillon possédant des sites ayant des fréquences de résonances très distinguées, un champ radiofréquence élevé permet d'irradier efficacement ces différents sites.



Les nutations expérimentales de la Fig.III- 13 sont en accord avec les observations précédentes, à savoir : une diminution de l'intensité et de la durée maximales lorsque l'amplitude du champ radiofréquence appliqué à l'impulsion P3 augmente. La différence entre les durées $t_{3\max}^{\text{simulation}}$ issues de la simulation et celles obtenues expérimentalement $t_{3\max}^{\text{exp}}$ s'explique par le fait que nous avons simulé l'intensité d'un des trois sites rubidiums Rb(1) alors que l'intensité expérimentale est celle des trois sites rubidiums.

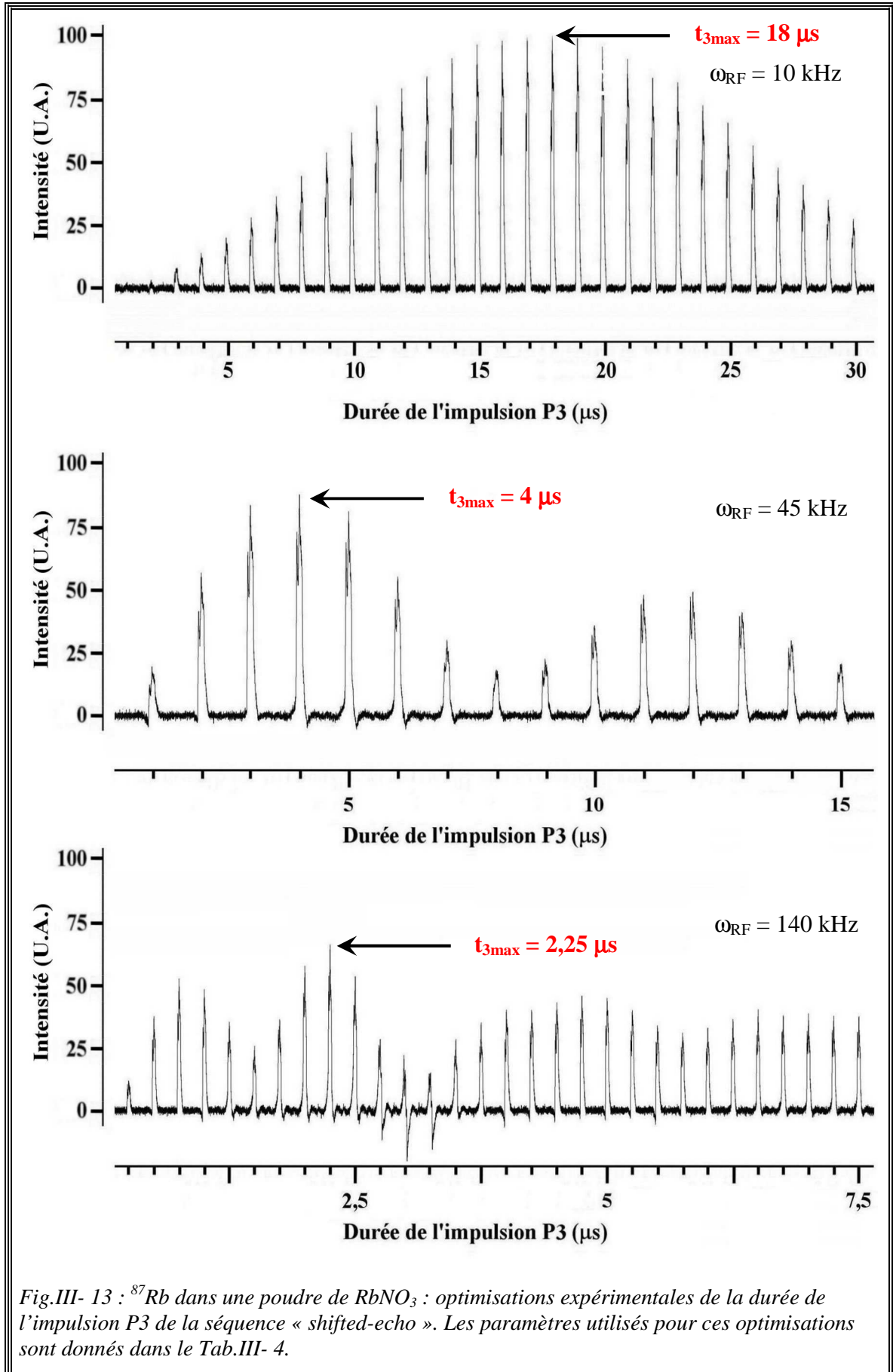


Fig.III- 13 : ^{87}Rb dans une poudre de RbNO_3 : optimisations expérimentales de la durée de l'impulsion P3 de la séquence « shifted-echo ». Les paramètres utilisés pour ces optimisations sont donnés dans le Tab.III- 4.

III.4.2.a.2. Sélection du chemin de cohérence de l'anti-écho d'un spin $I = 3/2$

Maintenant, pour sélectionner le chemin de cohérence $0Q \rightarrow 3Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$ de l'anti-écho (Tab.III- 3) d'un spin $I = 3/2$ (Fig.III- 14-B) rien ne change sauf la phase du récepteur, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} N_1 = 12 , N_2 = 1 , N_3 = 4 \\ \phi_R = -3\phi_1 + 2\phi_2 + 2\phi_3 \\ \quad = -3\phi_1 + 2\phi_3 \quad . \end{cases} \quad (\text{III. 58})$$

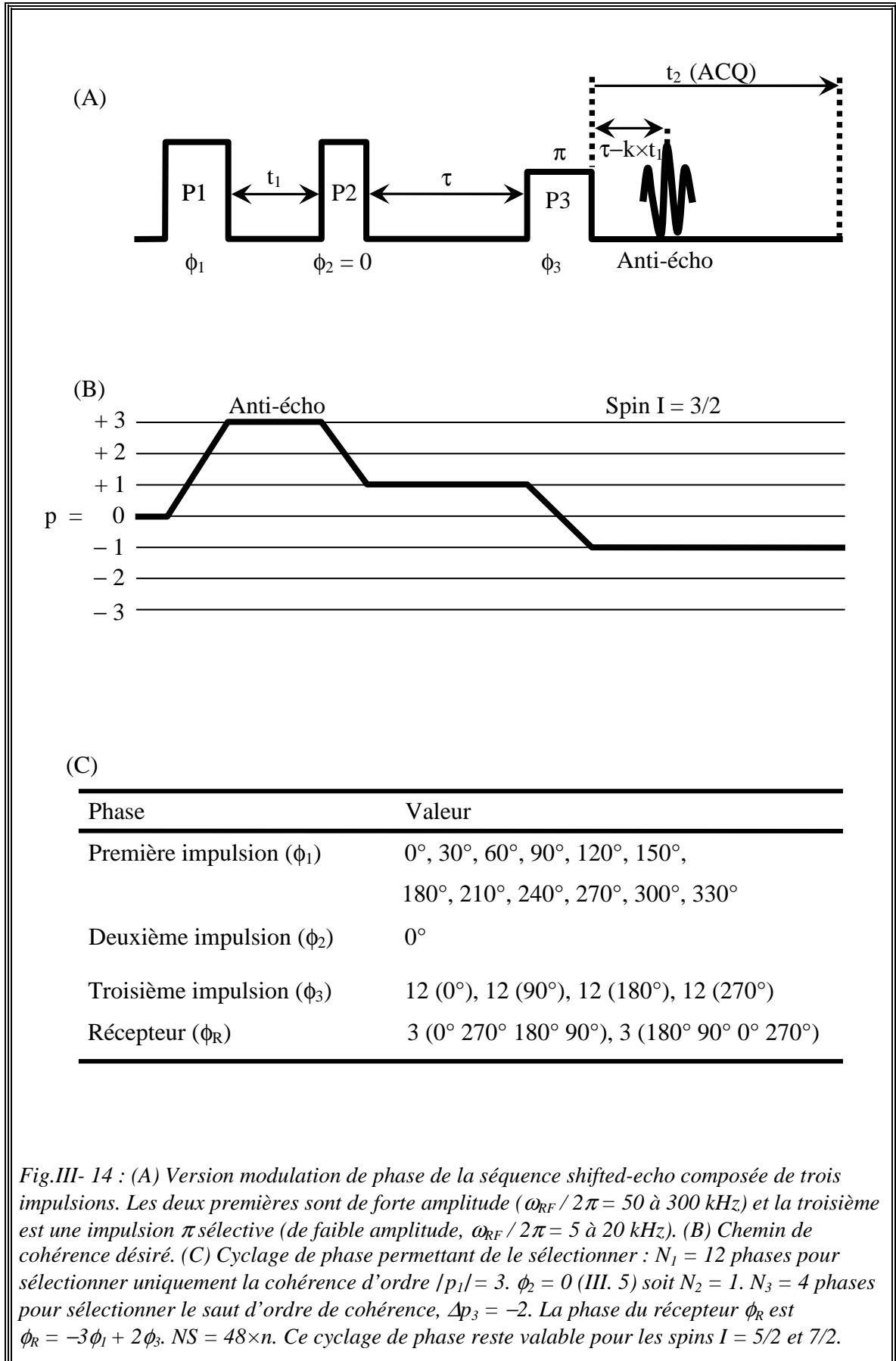
Comme pour la cohérence d'ordre -3 , la propriété (III. 8) montre que les douze phases appliquées à la première impulsion sont parfaitement sélectives pour un spin $I \leq 7/2$, puisque les cohérences p_1 sélectionnées sont : 3 et -9 . L'ensemble du cyclage de phase est donné dans la Fig.III- 14-C. **L'efficacité globale du chemin de cohérence de l'anti-écho, $\Delta p_2 = -2$, (Fig.III- 14-B) est meilleure par rapport à celle du chemin de cohérence de l'écho, $\Delta p_2 = 4$, (Fig.III- 11-C).** Car ce dernier possède le saut d'ordre de cohérence Δp_2 le plus élevé.

Remarques :

- Qu'il s'agit de l'écho ou de l'anti-écho, appliquer 12 phases à la deuxième impulsion (soit $N_2 = 12$) et fixer celle de la première impulsion à zéro, soit $\phi_1 = 0$, sont équivalents aux cyclages de phase des Fig.III- 11-D et Fig.III- 14-C. Cependant la phase du récepteur ($\phi_R = -4\phi_2 + 2\phi_3$ ou $-4\phi_2 + 2\phi_3$) est différente de $n \times \pi / 2$.
- Lorsque la troisième impulsion ne peut pas être de faible amplitude, autrement dit, l'efficacité des transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ n'est pas négligeable, le nombre de phases N_3 passe de 4 à 8, soit $N_3 = 8$. Dans ce cas, nous avons :

$$\begin{aligned} \phi_3 = & 12 (0^\circ), 12 (45^\circ), 12 (90^\circ), 12 (135^\circ) \\ & 12 (180^\circ), 12 (225^\circ), 12 (270^\circ), 12 (315^\circ) \quad , \\ \phi_R = & 3 (0^\circ \ 270^\circ \ 180^\circ \ 90^\circ), 3 (90^\circ \ 0^\circ \ 270^\circ \ 180^\circ) \\ & 3 (180^\circ \ 90^\circ \ 0^\circ \ 270^\circ), 3 (270^\circ \ 180^\circ \ 90^\circ \ 0^\circ) \end{aligned}$$

et $NS = 96 \times n \quad .$



III.4.2.b. Modulation d'amplitude

Il est possible d'obtenir un spectre 2D MQMAS en mode de pure absorption en combinant cette séquence avec la méthode d'acquisition States. Dans ce cas, deux chemins de cohérence sont sélectionnés (Fig.III- 15-B). L'avantage est un gain du signal d'un facteur $2^{1/2}$ par rapport à la modulation de phase où un seul chemin est sélectionné. Comme pour la version modulation de phase, il est nécessaire d'appliquer la transformation par cisaillement (shearing, §-III.3.2) pour observer un spectre isotrope le long de la dimension F1.

Le cyclage de phase qui sélectionne les deux chemins de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$ est donné dans la Fig.III- 15-C. Il est obtenu de la façon suivante :

- La phase globale est déterminée par rapport au chemin de cohérence de l'écho (Tab.III- 3) $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$. Son expression est (III. 4) :

$$\begin{aligned} \phi &= -3\phi_1 + 4\phi_2 - 2\phi_3 + \phi_R \\ &= -3\phi_1 - 2\phi_3 + \phi_R \end{aligned}$$

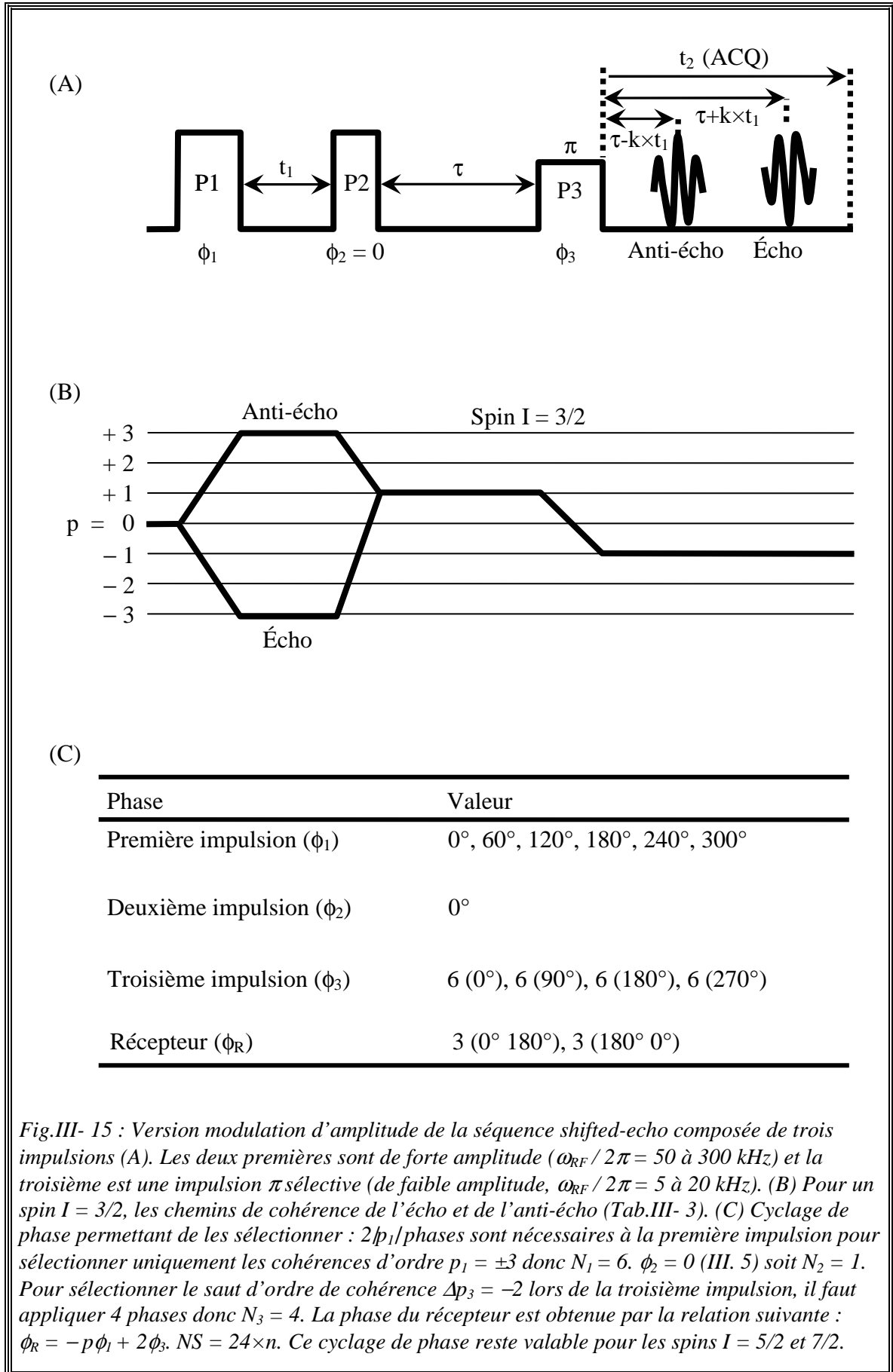
- La phase du récepteur est obtenue à partir de la formule (III. 12). Donc

$$\phi_R = 3\phi_1 + 2\phi_3 \quad . \quad (III. 59)$$

- Comme pour la séquence à deux impulsions (§-III.4.1), le nombre de phases appliqué à la première impulsion est égal à 6 soit $N_1 = 6$.
- Pour la troisième impulsion, le nombre de phase N_3 est identique à celui déterminé précédemment c'est-à-dire $N_3 = 4$.

- $$NS = (N_1 \times N_3) \times n = 24 \times n \quad . \quad (III. 60)$$

Un résultat similaire est obtenu si nous considérons l'autre chemin de cohérence pour déterminer l'expression de la phase globale.



Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Dans le cas d'une impulsion P3 de forte amplitude, le nombre de phases N_3 passe de 4 à 8, soit $N_3 = 8$. Car l'efficacité des transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ n'est plus négligeable. D'où :

$$\phi_3 = 6 (0^\circ), 6 (45^\circ), 6 (90^\circ), 6 (135^\circ)$$

$$6 (180^\circ), 6 (225^\circ), 6 (270^\circ), 6 (315^\circ) ,$$

$$\phi_R = 3 (0^\circ 180^\circ), 3 (90^\circ 270^\circ), 3 (180^\circ 0^\circ), 3 (270^\circ 90^\circ)$$

et

$$NS = 48 \times n .$$

Comme pour la séquence à deux impulsions (§-III.4.1), les deux chemins de cohérence sélectionnés ne sont pas symétriques. En effet le saut Δp_2 lors de la deuxième impulsion est : $\Delta p_2 = 2 (-3Q \rightarrow -1Q) \neq -4 (3Q \rightarrow -1Q)$. Cette différence provoque des distorsions du spectre 2D lorsque les durées d'évolution t_1 deviennent très longues. La séquence z-filter qui est présentée au paragraphe (§-III.4.5) résout ce problème puisqu'elle utilise des chemins de cohérence symétriques.

III.4.2.c. Exemple expérimental

Nous allons illustrer par un exemple expérimental les deux versions de la séquence MQMAS « shifted-echo » : modulation de phase (sélection d'un seul chemin de cohérence et détection de l'écho ou de l'anti-écho) et modulation d'amplitude (sélection de deux chemins de cohérence et détection de l'écho et de l'anti-écho simultanément).

La Fig.III- 16 montre les signaux du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$) dans une poudre RbNO_3 :

- écho + anti-écho,
- écho,
- anti-écho.

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences est donné dans le Tab.III- 5.

Tab.III- 5 : Paramètres expérimentaux utilisés pour enregistrer les FID de la Fig.III- 16. Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de RbNO_3 .

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{87}Rb à 400 MHz	130,9197011
Durée de la première impulsion P1 (μs)	4
Durée de la deuxième impulsion P2 (μs)	1,5
Durée de la troisième impulsion P3 (μs)	18
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	100
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	10
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	1
Durée entre les impulsions P1 et P2, D0 (s)	0,003
Durée entre les impulsions P2 et P3, D6 (s)	0,01
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	4800 ($p_1 = \pm 3$) et 9600 ($ p_1 = 3$)

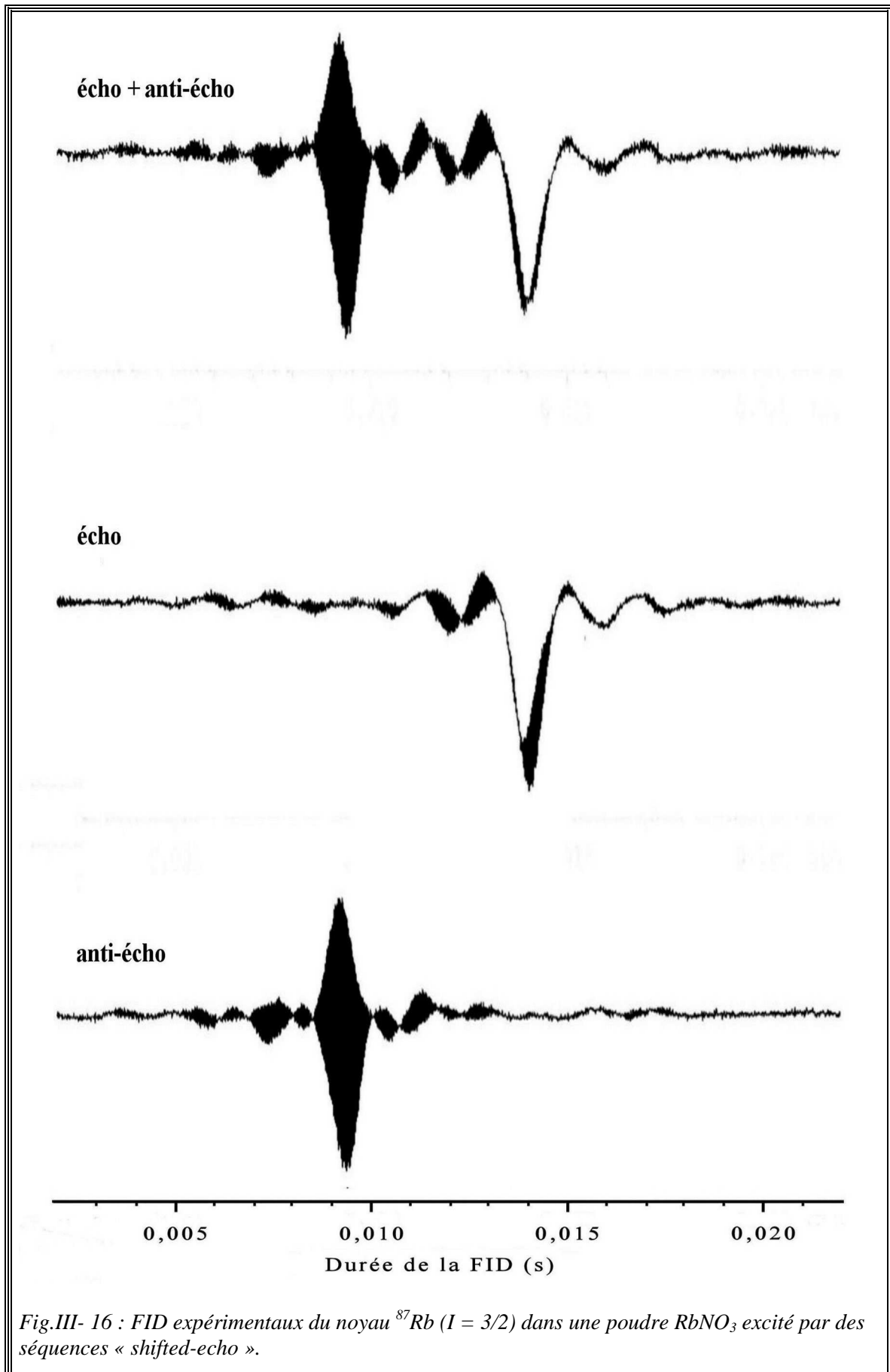
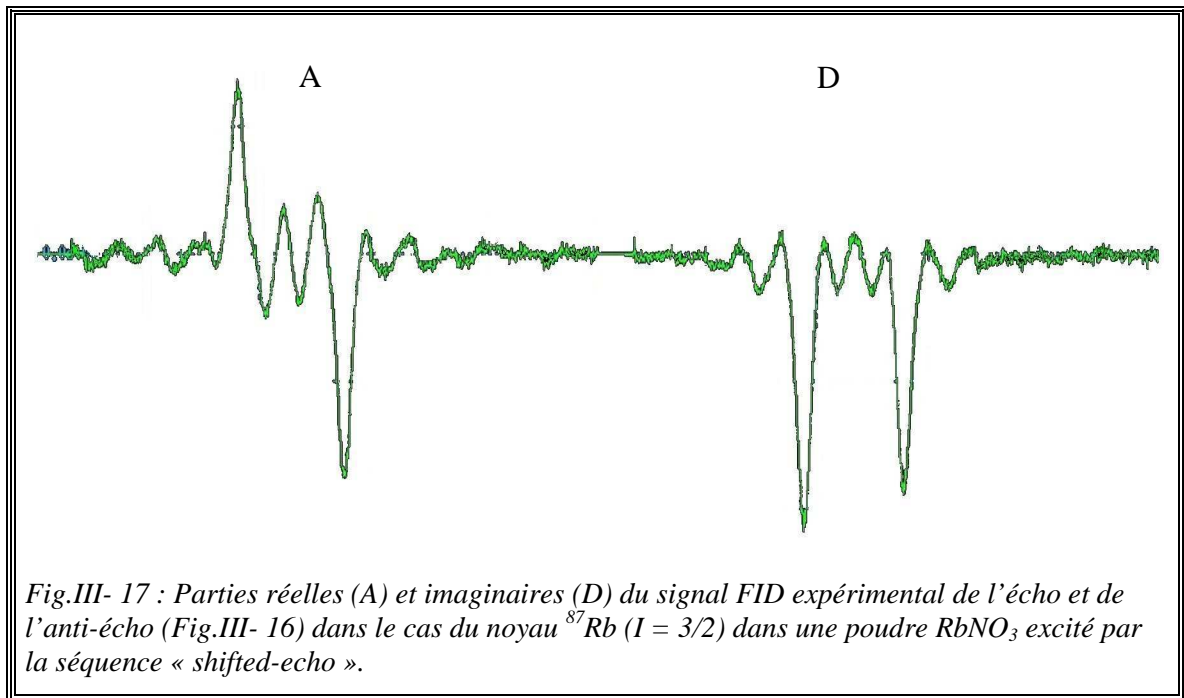


Fig.III- 16 : FID expérimentaux du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$) dans une poudre RbNO_3 excité par des séquences « shifted-echo ».

La Fig.III- 17 représente les parties réelles (A) et imaginaires (D) du signal FID expérimental de l'écho + l'anti-écho du noyau ^{87}Rb ($I = 3/2$) dans une poudre RbNO_3 (Fig.III- 16). La partie réelle montre que les deux chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow -3\text{Q} \rightarrow +1\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$ et $0\text{Q} \rightarrow +3\text{Q} \rightarrow +1\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$ ont des amplitudes de signes opposés. Cette observation sera très utile pour le paragraphe (§-III.5.4 page 271) qui traite la séquence Multiplex SPAM.



III.4.3. Split- t_1

Nous avons vu précédemment que la séquence shifted-echo donnant des signaux modulés en phase (§-III.4.2.a) permet d'obtenir un spectre 2D qui est :

- sans distorsion, car un seul chemin de cohérence est sélectionné et donc il n'y a pas de différence du saut Δp_2 .
- en mode pure absorption et ceci sans avoir recours à l'acquisition States puisque la totalité de l'écho ou celle de l'anti-écho est détectée même pour une valeur nulle de la durée d'évolution t_1 .

Cependant, du fait que la position de l'écho ou celle de l'anti-écho ne soit pas fixe dans la fenêtre d'acquisition, il est nécessaire d'appliquer un shearing (§-III.3.2) pour obtenir un spectre isotrope le long de la dimension F1. Cette contrainte peut être levée en utilisant l'approche « split- t_1 » introduite à la spectroscopie MQMAS par Brown et Wimperis ^[47] en 1997.

Cette technique d'acquisition associée à l'acquisition de la totalité d'un écho (shifted-echo) consiste à décomposer la durée d'évolution t_1 en deux parties :

une première période : $\frac{t_1}{1+k(I,p_1)}$ pour l'évolution des cohérences MQ (III. 61)

et une seconde période : $\frac{k(I,p_1)}{1+k(I,p_1)} t_1$ pour l'évolution des cohérences à 1Q. (III. 62)

Les valeurs du paramètre $k(I,p_1)$ sont données dans la Fig.III- 8-D.

Cette décomposition permet de refocaliser l'interaction quadripolaire au second ordre $H_Q^{(2)}$ à la fin de la durée d'évolution t_1 et rend la position de l'écho (ou de l'anti-écho) fixe (à la position τ) pendant la période d'acquisition t_2 pour toutes les valeurs de la durée t_1 . Ainsi, un spectre isotrope est obtenu le long de la dimension F1 d'un spectre 2D **sans avoir recours au shearing**. Cette dimension F1 peut être modulée soit en amplitude ^[48] soit en phase ^[47] (seul ce dernier cas sera présenté). Il en résulte un autre avantage qui est de pouvoir appliquer une fenêtre d'apodisation pour augmenter le rapport S/B.

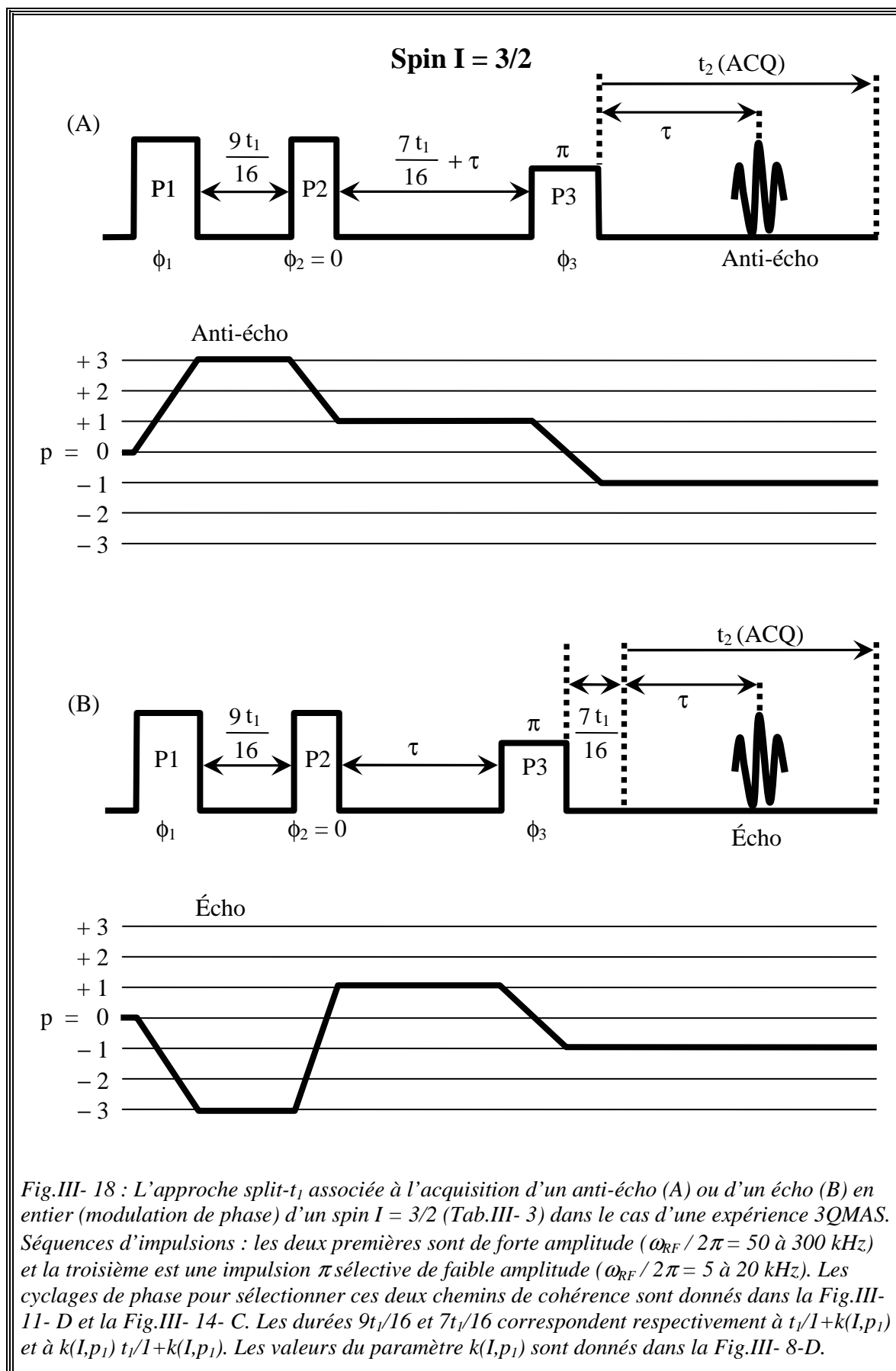
La décomposition de la durée d'évolution t_1 dépend du spin étudié et du chemin de cohérence sélectionné. Les séquences split- t_1 associées à l'acquisition de la totalité de l'écho ou de l'anti-écho d'un spin $I = 3/2$ et d'un spin $I > 3/2$ sont respectivement

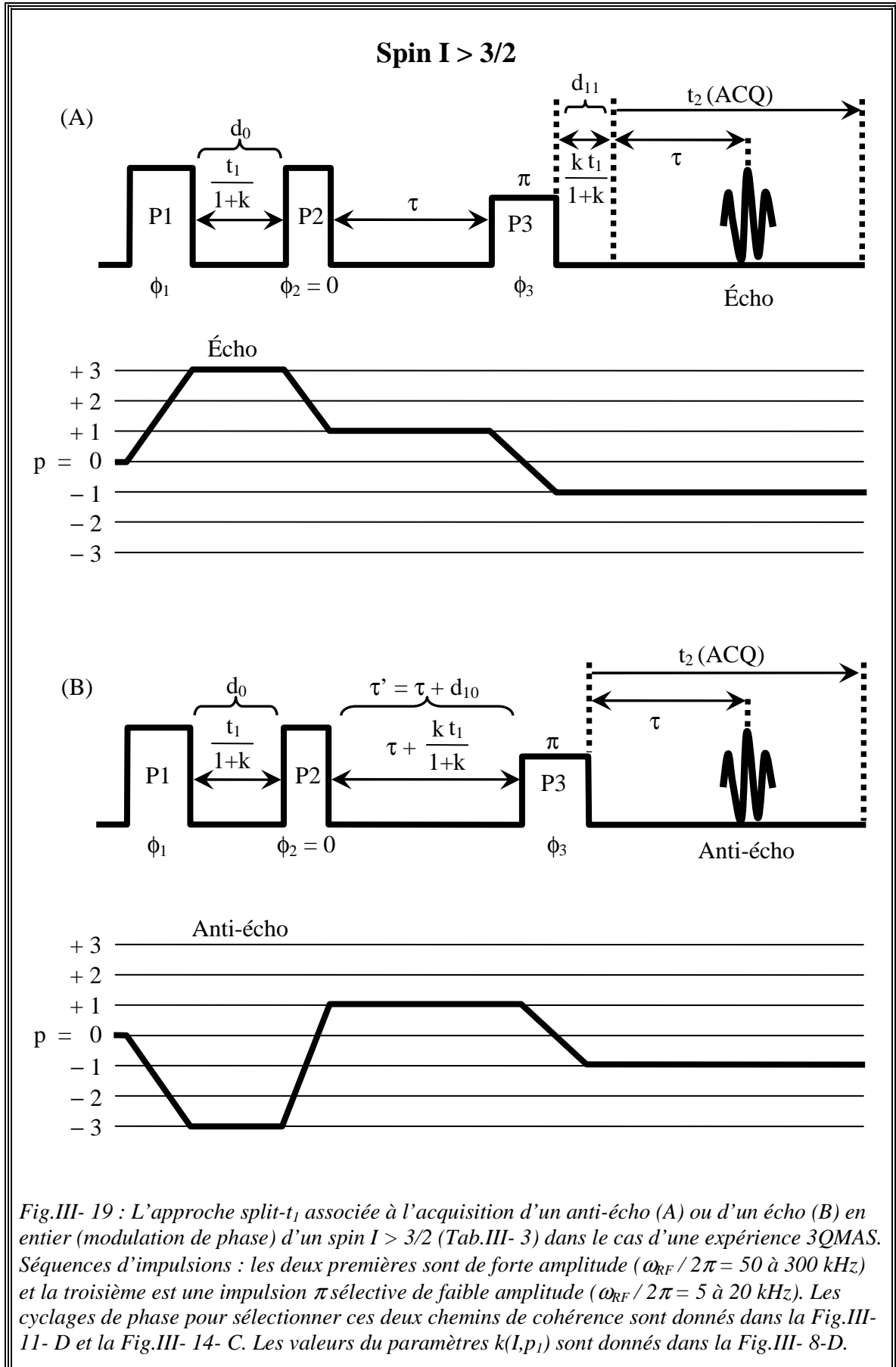
représentées dans la Fig.III- 18 et la Fig.III- 19. Pour chaque chemin de cohérence, le cyclage de phase est identique à celui de la séquence shifted-echo (Fig.III- 11- D et Fig.III- 14- C).

Malgré ses avantages, cette séquence a une limite : elle ne peut être utilisée que sur des noyaux ayant un long temps de relaxation $T_2^{\text{écho}}$ comme pour la séquence shifted-echo. En effet, la durée de stockage τ ne doit pas engendrer une diminution importante du signal qui est proportionnel au terme : $\exp(-2 \tau / T_2^{\text{écho}})$.

L'approche split- t_1 a été associée par d'autres groupes à différentes séquences MQMAS telles que : FAM-I ^[32-34], FAM-II ^[35,36] (Fast Amplitude Modulated), DFS ^[37-39] (Double Frequency Sweep)...

Le programme d'impulsions exécutable sur des spectromètres Bruker, qui permet d'enregistrer avec cette séquence des spectres 1D et 2D MQMAS en sélectionnant le chemin de cohérence $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$, est donné en annexe A.7.3.





Comment la position de l'écho et celle de l'anti-écho sont maintenues fixes ?

Prenons l'exemple d'un spin $I = 5/2$. Le chemin de l'écho est le suivant :

$$0Q \rightarrow +3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q.$$

Pour simplifier, nous allons noter d_0 la durée entre les deux premières impulsions $t_1 / (1+k)$ et la durée d_{11} juste avant la fenêtre d'acquisition $k \times t_1 / (1+k)$ (Fig.III- 19-A).

Pour une valeur donnée de d_0 , la position de l'écho dans la fenêtre d'acquisition va être $\tau + k \times d_0$. Si la durée d_0 est incrémentée par pas de in_0 , l'écho va se déplacer vers la droite par un pas de $k \times in_0$ et sa position sera $\tau + k (d_0 + in_0)$. En incrémentant la durée d_{11} par un pas de $k \times in_0$, la fenêtre d'acquisition est déplacée par le même pas ce qui permet à l'écho de retrouver sa position initiale $\tau + k \times d_0$. Autrement dit, la fenêtre d'acquisition va effectuer le même déplacement que l'écho. Ce dernier sera toujours observé à la même position.

Concernant l'anti-écho (Fig.III- 19-B), notons la durée $k \times t_1 / (1+k)$ entre les deux dernières impulsions par d_{10} et la durée totale $\tau + d_{10}$ par τ' . Pour une valeur donnée de d_0 , la position de l'anti-écho dans la fenêtre d'acquisition va être $\tau' - k \times d_0$. Quand la durée d_0 est incrémentée par un pas de in_0 , l'anti-écho va se déplacer vers la gauche par un pas de $k \times in_0$ et sa position deviendra $\tau' - k (d_0 + in_0)$. Par contre, si en même temps, la durée d_{10} est incrémentée par un pas de $k \times in_0$, la position de l'anti-écho sera identique à la précédente : $\tau' + k \times in_0 - k (d_0 + in_0) = \tau' - k d_0$.

III.4.4. Split- t_1 avec deux impulsions

La séquence MQMAS initiale est constituée de deux impulsions et les séquences suivantes (z-filter, shifted-echo et split- t_1) impliquent trois impulsions, introduisant un cyclage de phase plus long (24, 48 ou 96 phases) pour sélectionner les cohérences MQ désirées. Ce qui a pour effet d'augmenter la durée d'une expérience. Nous avons modifié la séquence à deux impulsions initiale pour qu'elle présente les mêmes propriétés que les séquences améliorées mais avec un cyclage de phase plus court.

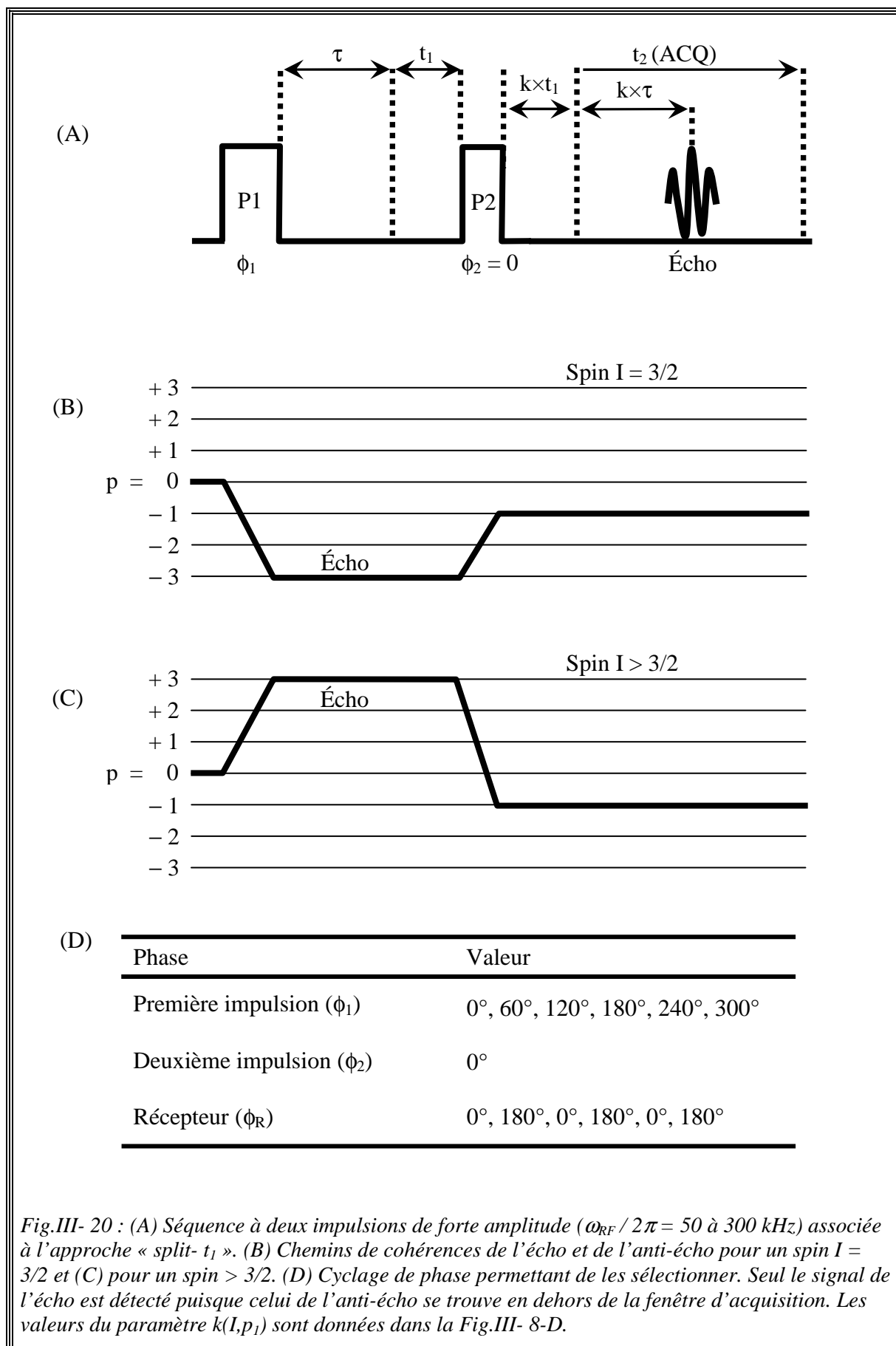
La nouvelle séquence à deux impulsions associée à l'approche split- t_1 est présentée dans la Fig.III- 20-A. Nous avons introduit une durée τ , avant la durée d'évolution t_1 des cohérences MQ, entre les deux premières impulsions. Pour chaque valeur de t_1 , l'acquisition débute après la durée $k \times t_1$. Ce qui permet de maintenir la position de l'écho fixe dans la fenêtre d'acquisition et de s'affranchir de la transformation shearing (§-III.3.2).

Comme pour les séquences « shifted-echo » et « split- t_1 », la durée τ doit permettre d'observer la totalité de l'écho même pour une durée d'évolution nulle ($t_1 = 0$). Elle doit aussi être égale à un multiple de la période de rotation ($\tau_R = 1 / \nu_{rot}$) afin d'éviter des déphasages supplémentaires entre les bandes de rotation.

Afin de sélectionner uniquement le chemin de cohérence de l'écho (Tab.III- 3) $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 1Q$ ($p_1 = -3$ pour un spin $I = 3/2$, Fig.III- 20-B et $+3$ pour un spin supérieur, Fig.III- 20-C), il faut appliquer normalement 12 phases à la première impulsion, c'est-à-dire :

$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{12} \quad \text{avec} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 11 \quad .$$

Dans ce cas, la phase du récepteur est exprimée par : $\phi_R = -p_1\phi_1$ et $NS = 12 \times n$. Le nombre d'étapes de ce cyclage de phase est inférieur à celui des autres séquences (24, 48 et 96). Cependant, nous pouvons réduire ces étapes à six et d'utiliser le cyclage de phase appliqué à la séquence à deux impulsions initiale (Fig.III- 20-D). Car bien que le chemin de cohérence de l'anti-écho soit sélectionné, ce dernier se trouve en dehors de la fenêtre d'acquisition. Autrement dit, seul le signal de l'écho est détecté.



Un spectre 2D en mode pure absorption peut être obtenu avec la séquence à deux impulsions associée à l'approche « split- t_1 ». Cette approche permet de s'affranchir de la transformation shearing. Malgré la simplicité de cette séquence et de son cyclage de phase court ($6 \times n$), elle souffre d'un manque de sensibilité (S/B) par rapport à la séquence à trois impulsions (§-III.4.3). Puisque dans cette dernière, la durée τ gouverne l'évolution des cohérences 1Q et non pas les cohérences MQ qui ont une décroissance plus importante.

Le programme d'impulsions exécutable sur des spectromètres Bruker, qui permet d'enregistrer avec cette séquence des spectres 1D et 2D MQMAS, est donné en annexe A.7.2.

III.4.5. Z-filter

Nous avons vu précédemment que les deux chemins de cohérence sélectionnés avec la séquence à deux impulsions (III. 51) (§-III.4.1) ne sont pas symétriques. Car le saut Δp_2 n'est pas le même (III. 51). Ce qui conduit à des distorsions du spectre lorsque la durée d'évolution t_1 devient longue. Pour remédier à ce problème, Amoureux et al ^[49] ont adapté en 1996 l'approche « z-filter », qui est utilisée en RMN du liquide, à la spectroscopie MQMAS. Cette séquence est constituée de trois impulsions (Fig.III- 21-A) où les cohérences MQ sélectionnées sont transformées en cohérences 0Q pendant une durée fixe τ , avant d'être transformées de nouveau, par une impulsion sélective $\pi/2$, en cohérence $-1Q$. **Ainsi, l'écho et l'anti-écho ont des chemins de cohérence symétriques.** La durée τ est de quelques dizaines de microsecondes. Comme pour la séquence à deux impulsions, le signal de l'écho se trouve à la position $t_2 = k(I, p_1) \times t_1$ et celui de l'anti-écho à la position $t_2 = -k(I, p_1) \times t_1$.

Cette séquence, associée à la méthode States (§-III.3.1), permet d'obtenir un spectre 2D en mode pure absorption. L'application de la transformation par cisaillement (§-III.3.2) est nécessaire pour obtenir un spectre isotrope le long de la dimension F1. Les deux premières impulsions doivent être de forte amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 50$ à 300 kHz) pour bien exciter les transitions MQ ($0Q \rightarrow \pm p_1 Q$) et assurer un bon transfert $\pm p_1 Q \rightarrow 0Q$. Par contre la dernière impulsion $\pi / 2$ peut être de forte ou de faible amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). L'influence du champ radiofréquence associé à cette impulsion sera discutée à la fin du sous paragraphe (§-III.4.5.a).

III.4.5.a. Expérience $\pm 3QMAS$

Pour une expérience $\pm 3QMAS$, les deux chemins de cohérence sélectionnés sont :

$$0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q \quad .$$

Afin de sélectionner simultanément ces deux chemins de cohérence, le cyclage de phase appliqué (Fig.III- 21-C) dans le cas d'une impulsion P3 de faible amplitude est déterminé de la façon suivante :

- Ce cyclage de phase est déterminé en considérant le chemin de cohérence de l'écho $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ (Tab.III- 3). Sa phase globale est exprimée par (III. 4) :

$$\begin{aligned}\phi &= -3\phi_1 + 3\phi_2 - \phi_3 + \phi_R \\ &= -3\phi_1 - \phi_3 + \phi_R .\end{aligned}$$

- La phase du récepteur est obtenue par la formule (III. 12) : $\phi_R = -\sum_i \Delta p_i \phi_i$.

Donc
$$\phi_R = 3\phi_1 + \phi_3 . \quad (\text{III. 63})$$

- Comme pour les séquences à deux impulsions (§-III.4.1) et shifted-echo modulation d'amplitude (§-III.4.2.b), le nombre de phases appliqué à la première impulsion pour ne sélectionner que les cohérences d'ordre $p_1 = \pm 3$ est de $2|p_1|$ (III. 16).

Donc
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec} \quad N_1 = 6 \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 5 .$$

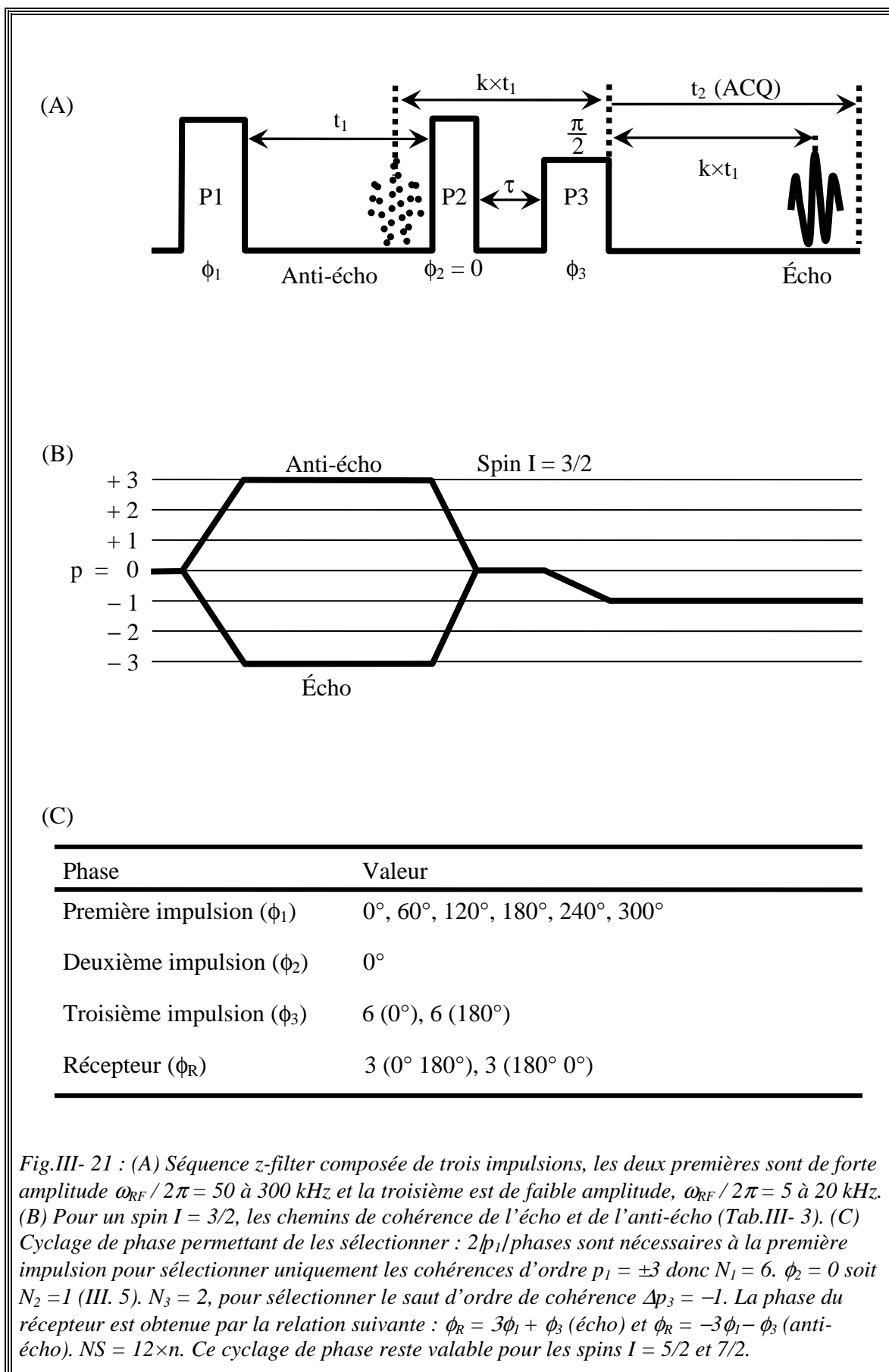
- Dans le cas d'une impulsion P3 de faible amplitude, l'efficacité des transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ est négligeable. Autrement dit, seules les cohérence $p_2 = 0$ et ± 1 sont prises en compte (Fig.III- 11-B). Pour sélectionner uniquement le saut $0Q \rightarrow -1Q$ désiré, il faut appliquer deux phases à cette impulsion.

Donc
$$\phi_3 = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec} \quad N_3 = 2 \quad \text{et} \quad k_3 = 0 \text{ et } 1 . \quad (\text{III. 64})$$

Signalons que ce nombre de phase N_3 permet d'avoir $\phi_R = n \times \pi/2$.

- $$NS = (N_1 \times N_3) \times n = 12 \times n . \quad (\text{III. 65})$$

Un résultat identique est obtenu si nous considérons le chemin de cohérence de l'anti-écho $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ (Tab.III- 3) pour déterminer le cyclage de phase.



Dans certains cas, il est nécessaire d'utiliser une impulsion P3 de forte amplitude, par exemple pour un échantillon où les écarts en fréquence de résonance sont importants entre les différents sites. Dans ce cas, l'efficacité des transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ n'est plus négligeable. Autrement dit, le nombre de phases N_3 appliqué précédemment n'est pas suffisant. Pour sélectionner uniquement le saut $0Q \rightarrow -1Q$, le nombre N_3 passe de deux à quatre, soit $N_3 = 4$. D'où :

$$\phi_3 = 6 (0^\circ), 6 (90^\circ), 6 (180^\circ), 6 (270^\circ)$$

$$\phi_R = 3 (0^\circ 180^\circ), 3 (90^\circ 270^\circ), 3 (180^\circ 0^\circ), 3 (270^\circ 90^\circ)$$

et $NS = 24 \times n$.

Remarque : Une seconde approche peut être appliquée : la sélection des chemins de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ est obtenue en fixant la phase de la première impulsion à zéro ($\phi_1 = 0$) et en cyclant cette fois sur celle de la deuxième impulsion ($N_2 = 6$). Dans ce cas, l'expression de la phase globale ϕ (III. 4) est :

$$\phi = -p_1\phi_2 - \phi_3 + \phi_R . \quad (\text{III. 66})$$

Celle de la phase du récepteur devient :

$$\phi_R = p_1\phi_2 + \phi_3 . \quad (\text{III. 67})$$

Les nouveaux cyclages de phase sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ \phi_2 = \frac{2k_2\pi}{6} \end{array} \text{ avec } k_2 = 0, 1, \dots, 5 \right\} ,$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} \phi_3 = \frac{2k_3\pi}{2} \text{ avec } k_3 = 0, 1 \\ \phi_R = 3 (0^\circ 180^\circ), 3 (180^\circ 0^\circ) \end{array} \right\}$ pour une impulsion P3 de faible amplitude,

ou $\left\{ \begin{array}{l} \phi_3 = \frac{2k_3\pi}{4} \text{ avec } k_3 = 0, 1, 2, 3 \\ \phi_R = 3 (0^\circ 180^\circ), 3 (90^\circ 270^\circ), 3 (180^\circ 0^\circ), 3 (270^\circ 90^\circ) \end{array} \right\}$ pour une impulsion

P3 de forte amplitude.

Ces cyclages de phase sont différents de celui décrit précédemment (Fig.III- 21-C).

Le programme d'impulsions exécutable sur des spectromètres Bruker, qui permet d'enregistrer avec cette séquence des spectres 1D et 2D MQMAS, est donné en annexe A.7.5.

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

Nous allons maintenant étudier l'effet de l'amplitude du champ radiofréquence appliqué à la troisième impulsion sur l'intensité de la raie centrale. Pour cela nous avons simulé l'intensité du noyau ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y et ceci pour quatre valeurs de champ radiofréquence : $\omega_{\text{RF}}/2\pi = 10 ; 29 ; 46$ et 92 kHz.

Ces simulations, obtenues avec la feuille de calcul « Zfilter_P3.nb » (Listing III- 5), seront comparées à des optimisations expérimentales. L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser les simulations et les expériences est donné dans le Tab.III- 6.

Tab.III- 6 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y (Fig.III- 22). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution molaire de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	12
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,2666686
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	0,25
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	192
Durée des impulsions P1 et P2 (μs)	4,5 et 1,75
Durée entre les impulsions P1 et P2, D0 (μs)	3
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	92
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	10, 29, 46 et 92
<i>QCC / 2π (MHz)</i>	<i>1,75</i>
<i>Paramètre d'asymétrie, $\eta_{\text{MATHEMATICA}}$</i>	<i>-0,5</i>
<i>powderFile</i>	<i>rep100_simp</i>
<i>numberOfGammaAngles</i>	<i>10</i>
<i>quadrupoleorder</i>	<i>2</i>
<i>element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	<i>{{2,5},{5,2}}</i>
<i>coherence2</i>	<i>0</i>

La Fig.III- 22 montre que :

- Les variations des intensités simulées sont très proches de celles obtenues expérimentalement.
- Quand $\omega_{\text{RF}}/2\pi = 10$ kHz l'intensité de la raie centrale adopte une variation sinusoïdale et ce champ donne la meilleure intensité maximale.
- Plus le champ radiofréquence de l'impulsion augmente, plus les oscillations de l'intensité sont fréquentes et plus la durée $t_{3\text{max}}$ correspondant à l'intensité maximale diminue. En effet, ces durées sont :

$$t_{3\text{max}}^{10\text{kHz}} = 8 \mu\text{s}, t_{3\text{max}}^{29\text{kHz}} = 2,25 \mu\text{s}, t_{3\text{max}}^{46\text{kHz}} = 1,25 \mu\text{s} \text{ et } t_{3\text{max}}^{92\text{kHz}} = 0,75 \mu\text{s}.$$

Il est judicieux d'utiliser, lorsqu'il est possible, une impulsion de faible amplitude.

III.4. Premières séquences MQMAS

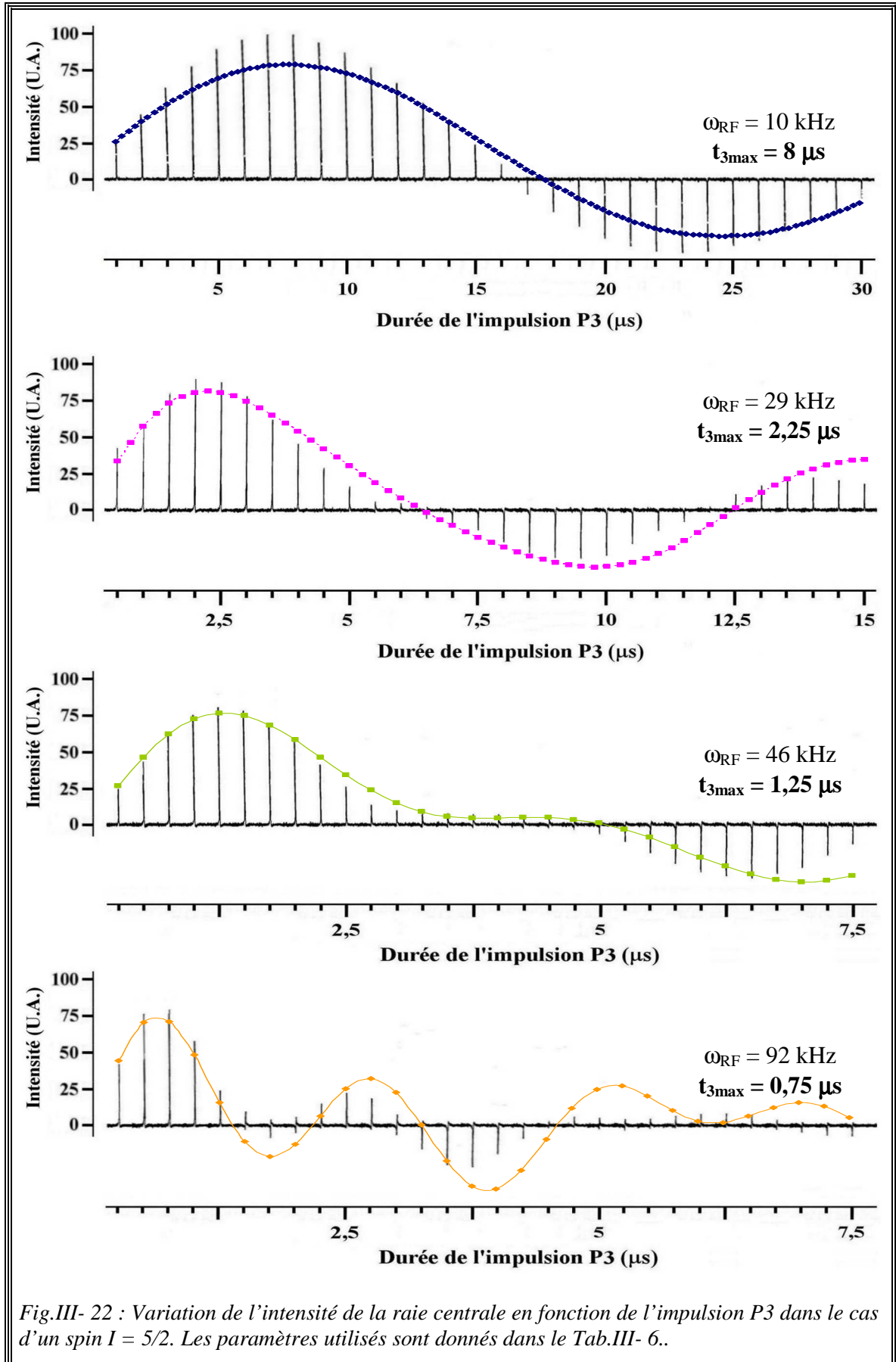


Fig.III- 22 : Variation de l'intensité de la raie centrale en fonction de l'impulsion P3 dans le cas d'un spin $I = 5/2$. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tab.III- 6..

III.4.5.b. Expérience ± 5 QMAS

Dans ce cas les chemins de cohérences de l'écho et de l'anti-écho (Tab.III- 3) sélectionnés sont :

$$0Q \rightarrow \pm 5Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q \quad .$$

Le cyclage de phase appliqué (Fig.III- 23-B) est déterminé de la façon suivante :

- La phase globale est déterminée par rapport au chemin de cohérence de l'écho (Tab.III- 3) $0Q \rightarrow -5Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$. Son expression est (III. 4) :

$$\begin{aligned} \phi &= -5\phi_1 + 5\phi_2 - \phi_3 + \phi_R \\ &= -5\phi_1 - \phi_3 + \phi_R \quad . \end{aligned}$$

- La phase du récepteur obtenue à partir de la formule (III. 12) est la suivante :

$$\phi_R = 5\phi_1 + \phi_3 \quad . \quad \text{(III. 68)}$$

- Comme pour la séquence à deux impulsions (§-III.4.1) le nombre de phases appliqué à la première impulsion pour sélectionner simultanément les cohérences d'ordre $p_1 = \pm 5$ est de $2|p_1|$.

Donc
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec} \quad N_1 = 10 \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 9 \quad .$$

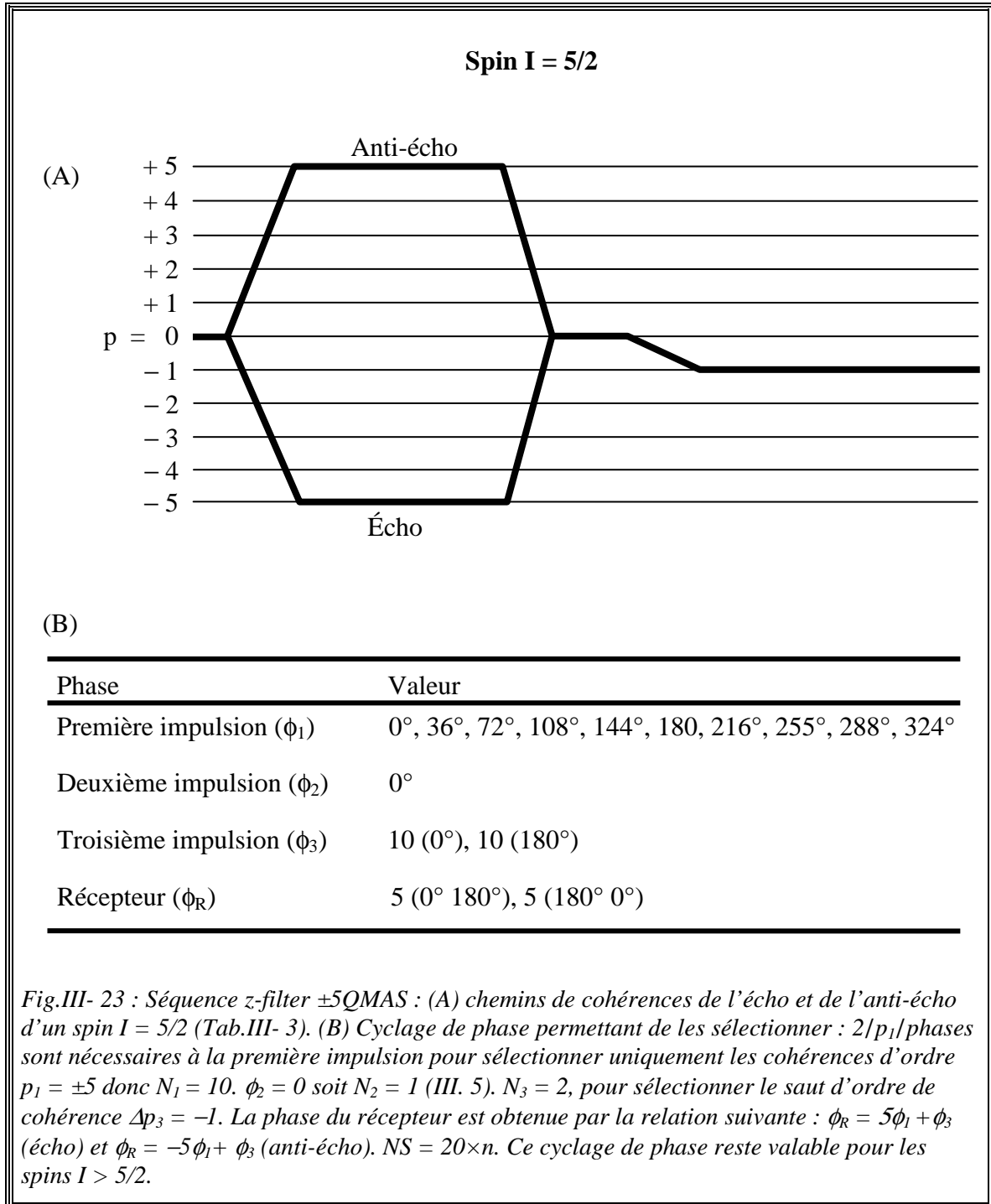
La propriété (III. 8), $\Delta p = \Delta p_1 + N_1 \times n$, montre que les dix étapes sont parfaitement sélectives pour les spins $I = 5/2, 7/2$ et $9/2$, puisque les cohérences sélectionnées sont : $p_1 = \pm 5, \pm 15, \dots$

- Comme pour l'expérience ± 3 QMAS, deux phases sont appliquées à la troisième impulsion de faible amplitude.

Donc
$$\phi_3 = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec} \quad N_3 = 2 \quad \text{et} \quad k_3 = 0 \text{ et } 1 \quad .$$

- $$NS = (N_1 \times N_3) \times n = 20 \times n \quad . \quad \text{(III. 69)}$$

Un résultat identique est obtenu si nous considérons le chemin de cohérence de l'anti-écho $0Q \rightarrow +5Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ (Tab.III- 3) pour déterminer le cyclage de phase.



Dans le cas d'une impulsion P3 de forte amplitude, le nombre de phases appliquées N_3 devient $N_3 = 4$. D'où

$$\phi_3 = 10 (0^\circ), 10 (90^\circ), 10 (180^\circ), 10 (270^\circ)$$

$$\phi_R = 5 (0^\circ 180^\circ), 5 (90^\circ 270^\circ), 5 (180^\circ 0^\circ), 5 (270^\circ 90^\circ)$$

et $NS = 40 \times n$.

III.5. Analyse de la séquence MQMAS : SPAM

En 2004, Gan et Kwak ^[10] ont proposé une stratégie pour augmenter le rapport S/B en MQMAS. Cette stratégie consiste à utiliser plusieurs chemins de cohérence pour l'obtention d'un spectre 2D MQMAS.

Les séquences présentées précédemment, par leur cyclage de phase, ne sélectionnent qu'un seul chemin de cohérence ($0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$, shifted-echo modulation de phase et split- t_1) ou que deux chemins symétriques ($0Q \rightarrow \pm p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$, z-filter et shifted-echo modulation en amplitude). Dans ces cas, seule un des deux sauts d'ordre de cohérence $1Q \rightarrow -1Q$ ou $0Q \rightarrow -1Q$ est sélectionnée pendant la dernière impulsion d'une séquence à trois impulsions. Gan et Kwak suggèrent de **sélectionner plus de sauts de cohérences pendant la dernière impulsion et d'ajouter correctement leurs contributions pour améliorer le rapport S/B en MQMAS**. Les chemins de cohérence mis en jeu deviennent :

$$\begin{cases} 0Q \rightarrow 3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q \\ 0Q \rightarrow -3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q \end{cases} \quad (\text{III. 70})$$

Trois ordres de cohérence avec $p_2 = 0, \pm 1$ sont sélectionnés entre les deux dernières impulsions.

Pour acquérir un signal à partir de ces différents chemins de cohérences, les auteurs préconisent deux méthodes :

La première utilise le cyclage de phase Multiplex (§-III.2.6), où des signaux de l'écho et de l'anti-écho sont enregistrés dans un fichier à chaque changement de la phase d'une impulsion particulière.

La deuxième méthode, appelée SPAM (Soft Pulse Added Mixing), consiste à sélectionner séparément les chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho.

Pour ces deux méthodes, la transformation par cisaillement ou shearing (§-III.3.2) est nécessaire pour obtenir un spectre isotrope le long de la dimension F1.

Lorsque Gan et Kwak ont proposé ces deux méthodes, aucun spectre 2D MQMAS expérimental n'a été présenté. En 2005, Amoureux et al ^[11] ont utilisé la méthode SPAM associée à **la technique d'acquisition Echo/Anti-écho**, notée

SPAM_{E/AE}, pour enregistrer des spectres 2D ± 3 QMAS des noyaux ^{23}Na ($I = 3/2$, dans $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), ^{27}Al ($I = 5/2$ dans $\text{AlPO}_4\text{-14}$) et ^{17}O ($I = 5/2$ dans un verre enrichi à environ 20% d'oxygène). Ces deux articles ne préconisent pas les mêmes phases (0° ou 180°) pour la troisième impulsion dans le cas de l'écho (ou de l'anti-écho). Le paragraphe ci-dessous est consacré à éclaircir cette différence.

III.5.1. Chemins de cohérence

Les chemins de cohérence mis en jeu sont représentés sur la Fig.III- 24.

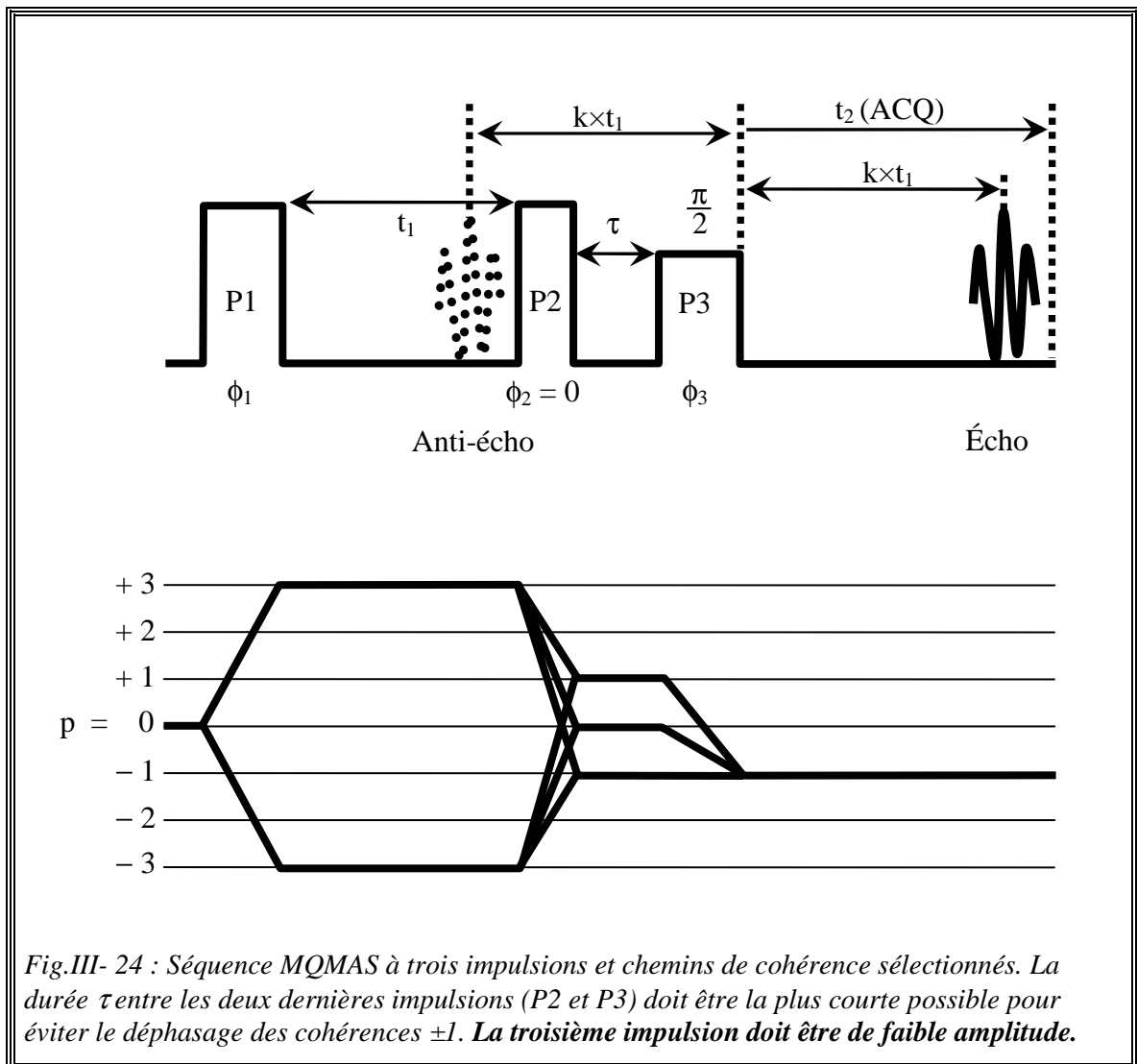


Fig.III- 24 : Séquence MQMAS à trois impulsions et chemins de cohérence sélectionnés. La durée τ entre les deux dernières impulsions (P2 et P3) doit être la plus courte possible pour éviter le déphasage des cohérences ± 1 . La troisième impulsion doit être de faible amplitude.

- Les durées des impulsions P1, P2 et P3 sont identiques à celles de la séquence z-filter (Fig.III- 21).

- Pour sélectionner, entre les impulsions P2 et P3, les trois ordres de cohérence p_2 :

$$\begin{cases} p_2 = +1 & \Rightarrow & \Delta p_3 = p_3 - p_2 = -2 \\ p_2 = 0 & \Rightarrow & \Delta p_3 = -1 \\ p_2 = -1 & \Rightarrow & \Delta p_3 = 0 \end{cases}, \quad (\text{III. 71})$$

il suffit d'appliquer à la troisième impulsion, qui doit être de faible amplitude, une seule phase soit $N_3 = 1$. En effet, dans le cas d'une impulsion $\pi/2$ parfaitement sélective sur la raie centrale, c'est-à-dire de faible amplitude (de 5 kHz à 20 kHz), les transferts de cohérences autres que : $(0Q, \pm 1Q) \rightarrow -1Q$ sont négligeables.

- **Pour pouvoir additionner constructivement les contributions des différents chemins de cohérences afin d'améliorer le rapport S/B, il est primordial d'étudier le signe de l'intensité issue de chacun de ces six chemins de cohérences en fonction de la phase de la troisième impulsion, ($\phi_3 = 0^\circ$ ou 180°).** Dans ce sens, nous avons mis au point plusieurs feuilles de calcul MATHEMATICA pour simuler l'intensité du signal d'un système de spins I dans une poudre en rotation MAS, excité par la séquence MQMAS de la Fig.III-24. Ces simulations seront complétées par une vérification expérimentale.

III.5.1.a. Simulation numérique

Pour les six chemins de cohérences, nous avons simulé l'évolution de l'intensité du signal obtenue avec la feuille de calcul « SPAM_P2.nb » (Listing III- 8, §-III.7.4), dans le cas du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une AlPO_4 -Berlinite, en fonction de la durée de la deuxième impulsion P2 et ceci dans les deux cas :

- $\phi_3 = 0^\circ$ (Fig.III- 25) ,
- $\phi_3 = 180^\circ$ (Fig.III- 26) .

Le système de spins est excité par la séquence MQMAS à trois impulsions (Fig.III- 24) et soumis à l'interaction quadripolaire $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$. L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces simulations est présenté dans le Tab.III- 7 sont identiques aux paramètres expérimentaux utilisés par Gan et Kwak ^[10]. **La phase du récepteur est identique dans ces douze simulations.**

Dans notre feuille de calcul « SPAM_P2.nb » (Listing III- 8), une impulsion ayant une phase de 180° ou une impulsion $-X$ est produite par un champ radiofréquence d'amplitude négative.

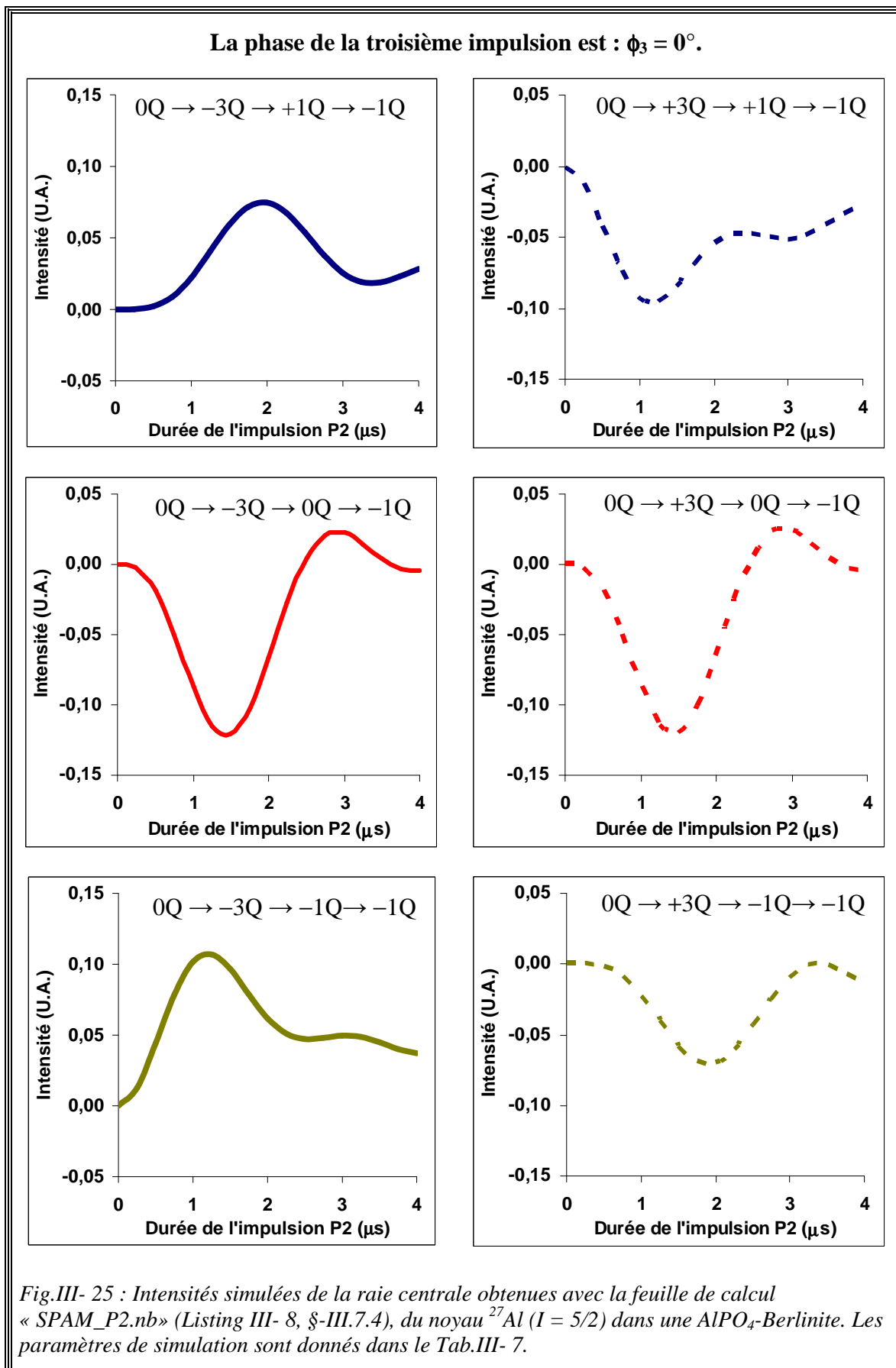
Tab.III- 7 : Paramètres utilisés pour les simulations des Fig.III- 25 et Fig.III- 26.

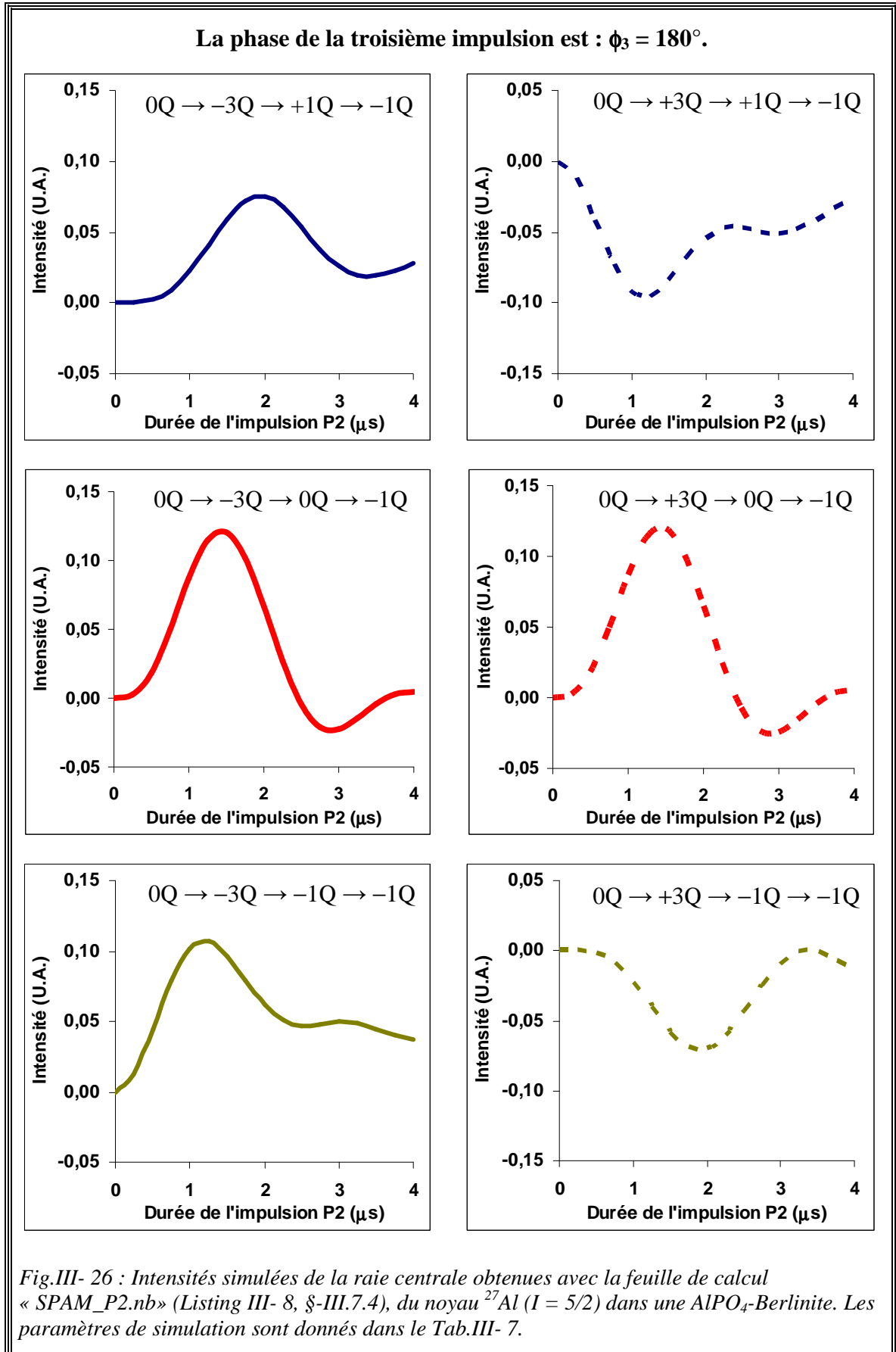
Paramètres	Valeurs
Constante de couplage quadripolaire, $QCC / 2\pi$ (MHz)	4,07
Paramètre d'asymétrie, η	0,35
Vitesse de rotation (kHz)	5
Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 800 MHz	208,6188997
Durée de la première impulsion P1 (μs)	4
Durée de la deuxième impulsion P2 (μs)	0 à 4 par pas de 0,25
Durée de la troisième impulsion P3 (μs)	9
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	90
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	9,3 (Fig.III- 25) et $-9,3$ (Fig.III- 26)
powderFile	rep100_simp
numberOfGammaAngles	10
elements1	{{5,2}} $\rightarrow p_1 = -3$ et {{2,5}} $\rightarrow p_1 = +3$
quadrupoleorder	2

Les Fig.III- 25 et Fig.III- 26 montrent que pour un spin $I = 5/2$:

- Les intensités de la raie centrale des chemins de cohérence $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $p_2 = \pm 1$ sont positives pour les deux valeurs de la phase ϕ_3 .
- Celles des chemins de cohérence $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $p_2 = \pm 1$ sont négatives pour les deux valeurs de la phase ϕ_3 .
- Celles des deux chemins de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ avec $p_1 = \pm 3$ sont identiques quand $\phi_3 = 0$ et elles changent de signe lorsque $\phi_3 = 180^\circ$. Ces deux chemins de cohérence sont ceux de la séquence z-filter.
- Quelle que soit la valeur de ϕ_3 , l'intensité double lorsque les intensités des chemins de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ sont additionnées. Par contre l'intensité devient pratiquement nulle lorsque les intensités des chemins de cohérence $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$ et $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q$ ou celles des chemins $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q$ et $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q$ sont additionnées.

L'ensemble de ces observations seront très utiles pour le reste de ce paragraphe (§- III.5).





Nous avons écrit le script pour SIMPSON, « SPAM_P2_simp » (annexe §-A.12), pour comparer les simulations obtenues avec notre feuille de calcul MATHEMATICA « SPAM_P2.nb » (Listing III- 8, §-III.7.4). Pour ces six chemins de cohérence et pour les deux phases $\phi_3 = 0$ et π , les feuilles de calcul MATHEMATICA et les scripts pour SIMPSON sont disponibles sur le site web :

<http://www.pascal-man.com/tensor-quadrupole-interaction>

III.5.1.b. Vérification expérimentale

Nous souhaitons vérifier expérimentalement les observations précédentes (III.5.1.a). Dans un premier temps, nous déterminerons les cyclages de phase nécessaires pour sélectionner séparément chacun de ces six chemins de cohérence :

$$\begin{cases} 0Q \rightarrow -3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q \\ 0Q \rightarrow +3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q \end{cases} \quad \text{avec} \quad p_2 = 0 \text{ ou } +1 \text{ ou } -1 \quad .$$

Puis dans un deuxième temps, nous réaliserons une série d'expériences de nutation de l'aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium.

Cyclages de phase :

Les cyclages de phase qui sélectionnent individuellement les six chemins de cohérence ci-dessus ont les mêmes phases pour les deux premières impulsions P1 et P2, c'est-à-dire :

$$N_1 = 12 \text{ et } N_2 = 1.$$

$$\text{Soit} \quad \phi_1 = \frac{2k_1\pi}{12} \quad \text{avec} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 11$$

$$\text{et} \quad \phi_2 = 0 \quad .$$

La phase de la troisième impulsion et celles du récepteur sont obtenues comme suit :

1) $\Delta p_3 = -2 : 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q$

Les cyclages de phase qui sélectionnent séparément ces deux chemins de cohérence ($p_1 = \pm 3$) sont ceux des séquences shifted-echo modulées en phase (§-III.4.2.a). Nous avons choisi les cyclages de phase *sursélectifs* qui satisfont aux conditions de simulation. Rappelons que :

- La phase du récepteur donnée par la formule (III. 12), $\phi_R = -\sum_i \Delta p_i \phi_i$, est :

$$\phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} = -p_1 \phi_1 + 2\phi_3^{1Q \rightarrow -1Q} \quad . \quad (\text{III. 72})$$

- Huit phases sont appliquées à la troisième impulsion pour sélectionner le saut d'ordre de cohérence $\Delta p_3 = -2$. Donc

$$\phi_3^{1Q \rightarrow -1Q} = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec} \quad N_3 = 8 \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 7 \quad . \quad (\text{III. 73})$$

Nous avons déjà montré que pour un spin $I = 5/2$, ce nombre de phases (8) est suffisant pour ne sélectionner pendant l'impulsion P3 que le saut de cohérence $p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $p_2 = 1Q$.

- $NS = (N_1 \times N_3) \times n = 96 \times n \quad .$

2) $\Delta p_3 = 0 : 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q$

Pour ce saut de cohérence rien ne change par rapport au cas ci-dessus ($\Delta p_3 = -2$) sauf la phase du récepteur, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \phi_R^{-1Q \rightarrow -1Q} = -p_1 \phi_1 \\ N_3 = 8 \\ NS = 96 \times n \end{cases} \quad . \quad (\text{III. 74})$$

La propriété (III. 9) montre que les autres sauts d'ordre de cohérence sélectionnés avec ces 8 phases sont : $\Delta p = \Delta p_3 + 8 \times n = \pm 8$. Ils correspondent respectivement aux transferts de cohérence $-9Q \rightarrow -1Q$ et $7Q \rightarrow -1Q$. Mais ces transferts de cohérences n'existent pas pour l'aluminium-27.

3) $\Delta p_3 = -1 : 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$

Pour ces deux chemins de cohérence,

- la phase du récepteur (III. 12) est exprimée par :

$$\phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 + \phi_3^{0Q \rightarrow -1Q} \quad . \quad (\text{III. 75})$$

- Comme pour la séquence z-filter (§-III.4.5), quatre phases vont être appliquées à la troisième impulsion. Donc

$$\phi_3^{0Q \rightarrow -1Q} = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec} \quad N_3 = 4 \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, 2, 3 \quad . \quad (\text{III. 76})$$

- $NS = (N_1 \times N_3) \times n = 48 \times n \quad .$

Nous déduisons des formules (III. 73) et (III. 76) que $\phi_3^{0Q \rightarrow -1Q} = 2 \phi_3^{1Q \rightarrow -1Q}$, d'où :

$$\phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = \phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} \quad . \quad (\text{III. 77})$$

L'ensemble de ces cyclages de phases est représenté dans le Tab.III- 8.

Il est très important de noter que les trois expressions de la phase du récepteur (III. 72), (III. 74) et (III. 75) montrent qu'en rajoutant 180° à la phase de la troisième impulsion, ϕ_3 , seules les intensités des signaux des deux chemins de cohérences $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ ($p_1 = \pm 3$) changent de signe puisque la phase du récepteur se trouve modifiée. En effet,

$$\phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = (-p_1\phi_1 + \phi_3^{0Q \rightarrow -1Q}) + 180^\circ \quad . \quad (\text{III. 78})$$

Cette expression est de signe opposé à celle de (III. 75).

Par contre la phase ϕ_R des autres chemins reste inchangée :

$$\phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 + 2(\phi_3^{1Q \rightarrow -1Q} + 180^\circ) = -p_1\phi_1 + 2\phi_3^{1Q \rightarrow -1Q} \quad ,$$

$$\phi_R^{-1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 \quad \forall \phi_3 \quad .$$

De ce fait, les signaux restent également inchangés.

En résumé, les signaux de ces quatre chemins de cohérence suivants ne changent pas de signe,

$$\begin{array}{l}
 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q \\
 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q
 \end{array}
 \quad \text{et} \quad
 \begin{array}{l}
 0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow 1Q \rightarrow -1Q \\
 0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q
 \end{array}$$

Par contre les signaux des deux chemins suivants changent de signe.

$$\begin{array}{l}
 0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q \\
 0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q
 \end{array}$$

Cette information sur la phase du récepteur, bien qu'elle ne puisse pas préciser le signe des intensités des signaux issus des chemins de cohérence, est en accord avec les résultats déterminés précédemment par simulation (Fig.III- 25 et Fig.III- 26).

Tab.III- 8 : Cyclages de phase sursélectifs associés aux six chemins de cohérences : $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ avec $p_1 = -3$ et 3 et $p_2 = 0, -1$ et $+1$.

Phase	Valeurs
ϕ_1	$0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ, 210^\circ, 240^\circ, 270^\circ, 300^\circ, 330^\circ$
ϕ_2	0°
$\phi_3 (\Delta p_3 = -2, 0)$	$\left\{ \begin{array}{l} 12 (0^\circ), 12 (45^\circ), 12 (90^\circ), 12 (135^\circ), \\ 12 (180^\circ), 12 (225^\circ), 12 (270^\circ), 12 (315^\circ) \end{array} \right.$
$\phi_3 (\Delta p_3 = -1)$	$12 (0^\circ), 12 (90^\circ), 12 (180^\circ), 12 (270^\circ)$
$\phi_R (\Delta p_3 = -2, -1)$	$p_1 = -3 \quad \left\{ \begin{array}{l} 3 (0^\circ \ 90^\circ \ 180^\circ \ 270^\circ), 3 (90^\circ \ 180^\circ \ 270^\circ \ 0^\circ), \\ 3 (180^\circ \ 270^\circ \ 0^\circ \ 90^\circ), 3 (270^\circ \ 0^\circ \ 90^\circ \ 180^\circ) \end{array} \right.$
	$p_1 = +3 \quad \left\{ \begin{array}{l} 3 (0^\circ \ 270^\circ \ 180^\circ \ 90^\circ), 3 (90^\circ \ 0^\circ \ 270^\circ \ 180^\circ), \\ 3 (180^\circ \ 90^\circ \ 0^\circ \ 270^\circ), 3 (270^\circ \ 180^\circ \ 90^\circ \ 0^\circ) \end{array} \right.$
$\phi_R (\Delta p_3 = 0)$	$p_1 = -3 \quad 3 (0^\circ \ 90^\circ \ 180^\circ \ 270^\circ)$
	$p_1 = +3 \quad 3 (0^\circ \ 270^\circ \ 180^\circ \ 90^\circ)$

Nutation de l'aluminium-27

Nous avons représenté l'évolution de l'intensité du signal du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium, excité par une séquence MQMAS à trois impulsions (Fig.III- 24) en fonction de la durée de la deuxième impulsion « P2 » (de 0,25 à 4 μs , par pas de 0,25 μs) pour les six chemins de cohérence :

- en utilisant les cyclages de phase du Tab.III- 8,
- en modifiant uniquement la phase ϕ_3 , en lui rajoutant 180° .

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences est donné dans le Tab.III- 9.

Tab.III- 9 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la nutation du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium. Les champs radiofréquences ont été déterminés avec une solution molaire de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,2615
Durée de la première impulsion P1 (μs)	4
Durée de la deuxième impulsion P2 (μs)	0,25 à 4 par pas de 0,25
Durée de la troisième impulsion P3 (μs)	9,25
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	90
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	9,6
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	5
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	48 ($p_2 = 0$) et 96 ($p_2 = \pm 1$)

La correction de phase de tous les spectres des courbes de nutation des Fig.III- 27 et Fig.III- 28 est identique à celle appliquée à un spectre obtenu par une impulsion sélective $\pi/2$.

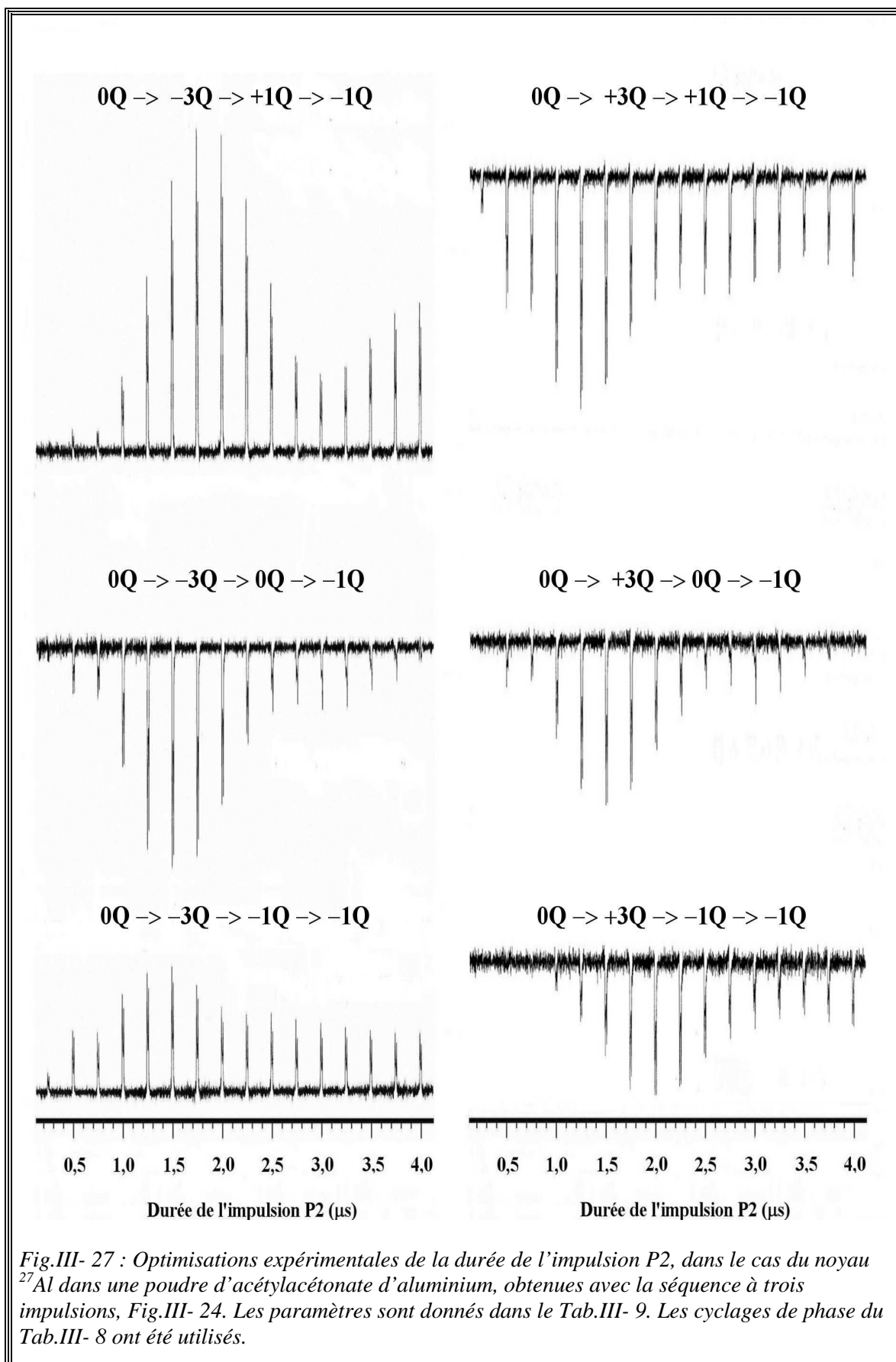
La Fig.III- 27 concerne $\phi_3 = 0$ et montre que :

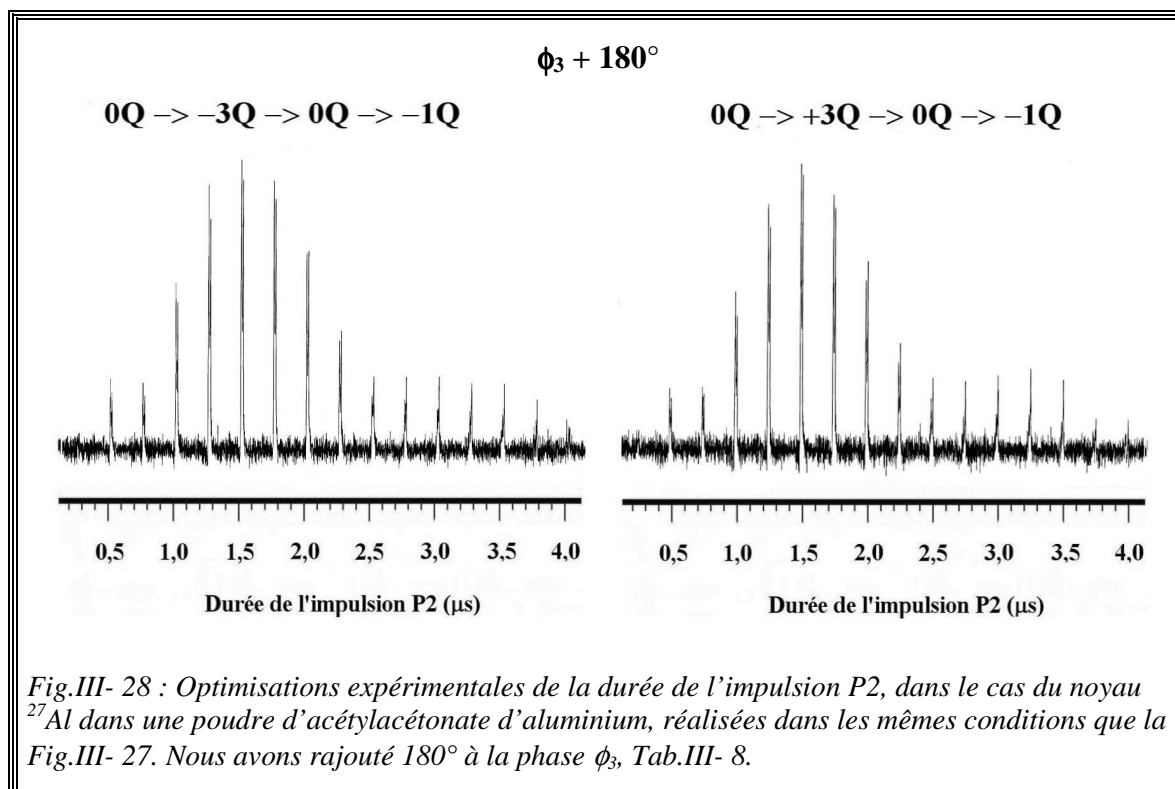
- les intensités des signaux des trois chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow +3\text{Q} \rightarrow p_2\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$, avec $p_2 = 0$ et ± 1 , ont le **même signe et sont négatives**.
- celles des chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow -3\text{Q} \rightarrow p_2\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$, avec $p_2 = 0$ et ± 1 **sont de signes opposés** : positive pour $p_2 = \pm 1$ et négative pour $p_2 = 0$.

La Fig.III- 28 concerne $\phi_3 = 180^\circ$ et montre que le signe des intensités des signaux des chemins de cohérence avec $p_2 = 0$ est inversé par rapport à la Fig.III- 27 ^(bb).

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus précédemment par simulation numérique (Fig.III- 25 et Fig.III- 26).

^(bb) Dans cette figure nous n'avons représenté que les courbes de nutation des chemins de cohérence dont le signe de l'intensité est modifié lorsqu'on rajoute 180° à ϕ_3 .





III.5.2. Cyclage de phase Multiplex

Avec cette méthode Gan et Kwak ^[10] suggèrent de **sélectionner simultanément l'écho et l'anti-écho**. Les six chemins de cohérence pris en compte sont :

$$0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q, \text{ avec } \begin{cases} p_1 = \pm 3 \\ p_2 = -1, 0, 1 \end{cases} .$$

Normalement le cyclage de phase Multiplex utilise une phase numérique ϕ_{num} , ainsi la phase globale de chaque chemin de cohérence est donnée par (III. 19) :

$$\begin{cases} \phi^{1Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 - 2\phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} & \text{pour } \Delta p_3 = -2 \\ \phi^{0Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 - \phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} & \text{pour } \Delta p_3 = -1 \\ \phi^{-1Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 + \phi_R + \phi_{\text{num}} & \text{pour } \Delta p_3 = 0 \end{cases} . \quad (\text{III. 79})$$

Or, dans cette version du cyclage de phase Multiplex, la phase numérique ϕ_{num} n'est pas utilisée puisqu'elle est fixée à zéro. Dans ce cas, les expressions de ϕ sont simplement :

$$\begin{cases} \phi^{1Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 - 2\phi_3 + \phi_R \\ \phi^{0Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 - \phi_3 + \phi_R \\ \phi^{-1Q \rightarrow -1Q} = p_1\phi_1 + \phi_R \end{cases} . \quad (\text{III. 80})$$

Lorsque $\phi = 0$, les phases du récepteur sont exprimées par :

$$\begin{cases} \phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 + 2\phi_3 \\ \phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 + \phi_3 \\ \phi_R^{-1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 \end{cases} . \quad (\text{III. 81})$$

Le cyclage de phase Multiplex est réalisé sur la troisième impulsion sans phase numérique, c'est-à-dire pour chaque valeur de la phase ϕ_3 un signal est enregistré, avec

$$\phi_3 = 0 \text{ ou } \pi \text{ soit } N_3 = 1 .$$

Dans le cas d'une impulsion P3 de faible amplitude parfaitement sélective sur la raie centrale, l'efficacité des transferts de cohérence $p_2Q \rightarrow -1Q$, avec $|p_2| \geq 2$, est négligeable.

Pour sélectionner simultanément les sauts d'ordre de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q$ par la première impulsion, il faut lui appliquer six phases (III. 16). Donc

$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec} \quad N_1 = 6 \quad \text{et} \quad k_1 = 0, 1, \dots, 5 \quad .$$

Il est possible d'utiliser **une seule définition de la phase du récepteur ϕ_R** pour acquérir les signaux issus des six chemins de cohérence. En effet, les équations (III. 81) montrent que :

- Lorsque $\phi_3 = 0$, les expressions (III. 81) deviennent :

$$\phi_R = \phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} = \phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = \phi_R^{-1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 \quad .$$

- Lorsque $\phi_3 = \pi$, les expressions (III. 81) deviennent :

$$\begin{cases} \phi_R^{1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 \\ \phi_R^{0Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 + \pi \\ \phi_R^{-1Q \rightarrow -1Q} = -p_1\phi_1 \end{cases} \quad .$$

En supprimant la valeur π de $\phi_R^{0Q \rightarrow -1Q}$, nous obtenons les mêmes phases du récepteur : $\phi_R = -p_1\phi_1$. Ceci n'affecte pas l'amplitude des signaux des intensités des chemins de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ mais inverse leur signe.

Dans ce cas, nous nous retrouvons dans les conditions de simulation des Fig.III-25 et Fig.III-26.

L'acquisition States (§-III.3.1) est utilisée pour obtenir un spectre 2D en mode pure absorption. Le cyclage de phase globale s'effectue en 24 étapes pendant lesquelles quatre signaux sont acquis :

$$S_{\phi_3=0}^{\cos}(t_1, t_2) \quad ,$$

$$S_{\phi_3=0}^{\sin}(t_1, t_2) \quad ,$$

$$S_{\phi_3=\pi}^{\cos}(t_1, t_2) \quad ,$$

et $S_{\phi_3=\pi}^{\sin}(t_1, t_2) \quad .$

Une fois l'acquisition terminée, ces signaux seront combinés pour générer quatre nouveaux signaux correspondant à la méthode hypercomplexe (Fig.III-6). D'après les Fig.III-25 à Fig.III-28, la soustraction et l'addition des signaux ci-dessus conduit à :

$$S_0^{\cos}(t_1, t_2) = S_{\phi_3=0}^{\cos}(t_1, t_2) - S_{\phi_3=\pi}^{\cos}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III. 82})$$

$$S_0^{\sin}(t_1, t_2) = S_{\phi_3=0}^{\sin}(t_1, t_2) - S_{\phi_3=\pi}^{\sin}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III. 83})$$

$$S_1^{\cos}(t_1, t_2) = S_{\phi_3=0}^{\cos}(t_1, t_2) + S_{\phi_3=\pi}^{\cos}(t_1, t_2) \quad , \quad (\text{III. 84})$$

et

$$S_1^{\sin}(t_1, t_2) = S_{\phi_3=0}^{\sin}(t_1, t_2) + S_{\phi_3=\pi}^{\sin}(t_1, t_2) \quad . \quad (\text{III. 85})$$

Les deux signaux (III. 82) et (III. 83) correspondent aux quatre chemins de cohérences de la séquence z-filter : $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ et les deux autres, (III. 84) et (III. 85), correspondent aux chemins de cohérences : $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$. Ces expressions diffèrent de celles proposées par ces auteurs^[10]. En effet, les Fig.III- 25 à Fig.III- 28 montre que lorsque la phase ϕ_3 passe de 0 à 180° :

- Les signaux des intensités des chemins de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ changent de signe. Autrement dit, il est nécessaire de soustraire leur contribution.
- Les signaux des intensités des chemins de cohérence $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$ conservent leurs signes. Autrement dit, il est nécessaire d'additionner leur contribution.

Deux spectres 2D MQMAS sont construits à partir de ces deux paires de signaux **qui ont nécessité qu'une seule expérience d'acquisition**. Le spectre final, obtenue par addition des deux spectres, présente un meilleur rapport S/B. Cependant, le gain réalisé est très faible puisque nous avons montré précédemment (Fig.III- 25 à Fig.III- 28) que pour chaque valeur de la phase ϕ_3 (0 et π), la somme des intensités des quatre chemins de cohérences $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$ est pratiquement nulle.

III.5.3. Soft Pulse Added Mixing Echo/Anti-echo ou SPAM_{E/AE}

Contrairement à la méthode Multiplex du paragraphe III.5.2 où les cohérences $\pm 3Q$ sont sélectionnées simultanément et sans phase numérique, la méthode appelée SPAM va les **séparer** pour les transférer individuellement vers les trois cohérences $0Q$, $\pm 1Q$.

La Fig.III- 29-A représente la séquence SPAM et les chemins de cohérence $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$. Nous avons montré précédemment que :

- Quand $\phi_3 = 0$, les signaux des trois chemins de cohérence, $p_2 = 0$ et ± 1 , ont des intensités de même signe (parties droites des Fig.III- 25 et Fig.III- 27).
- Quand $\phi_3 = 180^\circ$, le signal du chemin de cohérence avec $p_2 = 0$ et ceux avec $p_2 = \pm 1$ sont de signes opposés (parties droites des Fig.III- 26 et Fig.III- 28).

Donc pour additionner constructivement les signaux de ces chemins, il faut que la phase de la troisième impulsion soit égale à 0° .

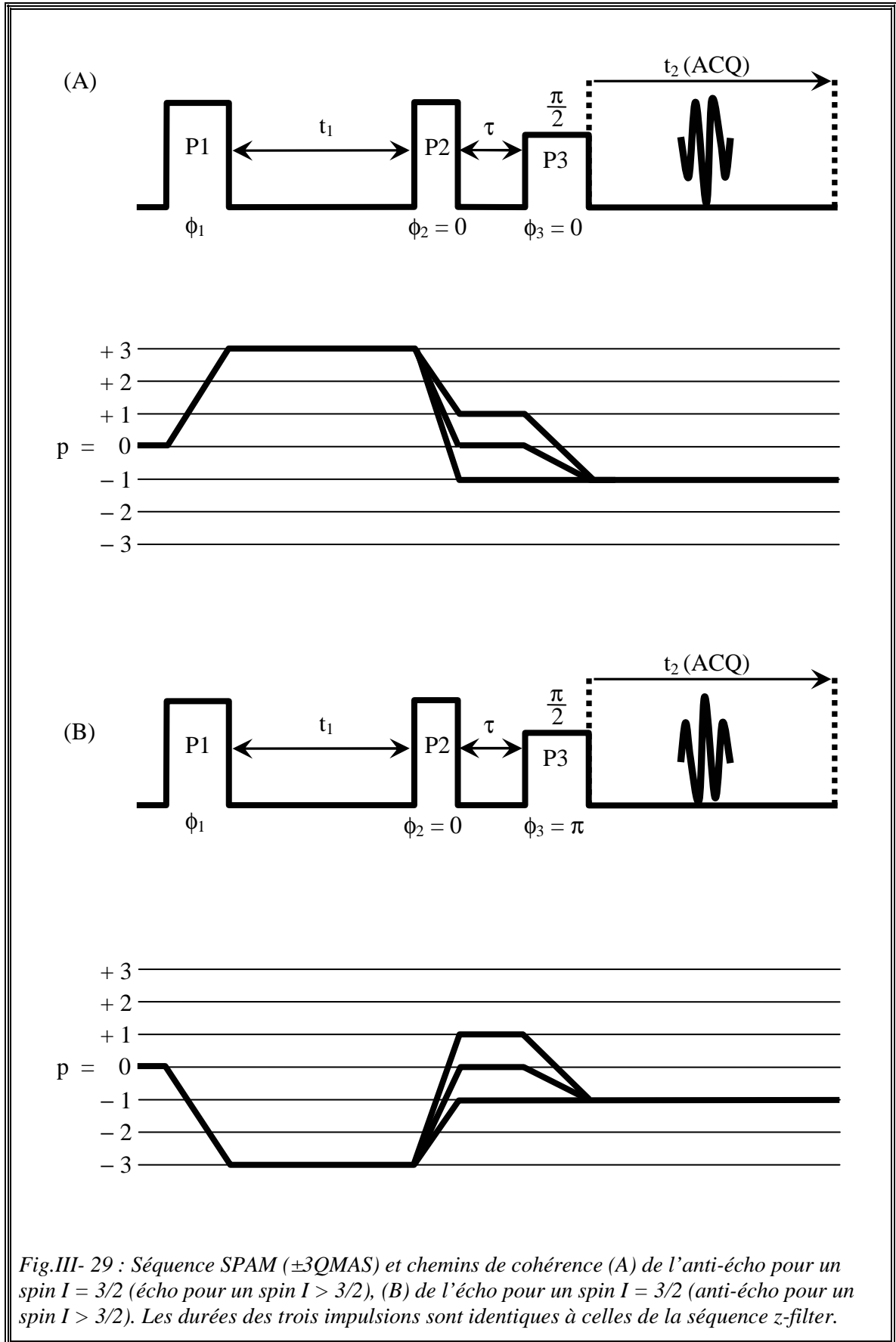
La Fig.III- 29-B représente la séquence SPAM et les chemins de cohérence $0Q \rightarrow -3Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ (Tab.III- 3. Les simulations numériques et l'étude expérimentale présentés précédemment ont montré que :

- Quand $\phi_3 = 0$, le signal du chemin de cohérence avec $p_2 = 0$ et ceux avec $p_2 = \pm 1$ sont de signes opposés (parties gauches des Fig.III- 25 et Fig.III- 27).
- Quand $\phi_3 = 180^\circ$, les signaux des trois chemins de cohérence, $p_2 = 0$ et ± 1 , ont des intensités de même signe (parties gauches des Fig.III- 26 et Fig.III- 28).

Donc pour additionner constructivement les signaux de ces chemins, il faut que la phase de la troisième impulsion soit égale à 180° .

Les valeurs de la phase ϕ_3 de la séquence SPAM (Fig.III- 29) sont :

- **en accord avec celles présentées par Amoureux et al ^[11],**
- **en désaccord avec celles données par Gan et Kwak ^[10].**



Amoureux et al ^[11] ont associé la méthode SPAM avec la technique d'acquisition Echo/Anti-écho, notée SPAM_{E/AE}, pour enregistrer des spectres 2D 3QMAS des noyaux ²³Na, ²⁷Al et ¹⁷O.

Comme pour la méthode Multiplex (§-III.5.2), la phase globale pour sélectionner les trois chemins de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ ($p_2 = 0, \pm 1$) est déterminée par rapport au chemin de cohérence avec $p_2 = -1$. Ceci permet d'éliminer la dépendance de ϕ par rapport à ϕ_3 . En effet, l'expression de ϕ est :

$$\phi = p_1\phi_1 + \phi_R \quad . \quad (\text{III. 86})$$

Dans ce cas, la phase du récepteur est exprimée par :

$$\phi_R = -p_1 \phi_1 \quad . \quad (\text{III. 87})$$

Pour le SPAM_{E/AE}, 12 phases sont appliquées à la première impulsion (Fig.III-29) pour séparer les cohérences $p_1 = 3$ et -3 (voir §-III.4.2.a). Donc

$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1}, \text{ avec } N_1 = 12 \text{ et } k_1 = 0, 1, \dots, 11 \quad .$$

L'avantage de l'acquisition Echo/Anti-écho est de pouvoir enregistrer un spectre 2D SPAM_{E/AE} d'un échantillon qui n'est pas bien cristallisé, avec peu ou pas de signal de l'anti-écho sans que la qualité du spectre soit diminuée (le spectre sera toujours en pure absorption). En effet, le signal de l'anti-écho disparaît de la fenêtre d'acquisition après quelques incréments de la durée d'évolution t_1 . Bien que la contribution de son chemin de cohérence à la partie absorption du spectre 2D soit faible, il peut être utilisé pour diminuer la partie dispersive de l'écho.

Les auteurs ont comparé le rapport S/B entre les séquences z-filter, SPAM_{E/AE}, FAM-I ^[32-36] (Fast Amplitude Modulated), DFS ^[37-39] (Double Frequency Sweep) et l'acquisition d'un écho en entier (ou d'un anti-écho) avec et sans le SPAM. Le meilleur gain (un facteur de $2\sqrt{2}$) est obtenu avec la séquence SPAM_{E/AE} tronquée, c'est-à-dire avec zéro ou peu d'anti-échos.

Le programme d'impulsions exécutable sur des spectromètres Bruker, qui permet d'enregistrer avec cette séquence des spectres 2D MQMAS, est donné en annexe A.7.6.

III.5.4. Multiplex SPAM

En 2005, Malicki et al ^[12] ont proposé une stratégie basée sur le cyclage de phase Multiplex pour réaliser une expérience MQMAS SPAM. Cette stratégie représentée dans la Fig.III- 30 consiste :

- A appliquer N_1 phases à la première impulsion P1 afin de sélectionner **individuellement toutes les cohérences disponibles du spin excité I**.
- Pour chaque valeur de la phase ϕ_1 , deux signaux sont enregistrés : un signal pour une phase nulle de la troisième impulsion ($\phi_3 = 0$) et un deuxième pour $\phi_3 = \pi$.

Autrement dit, pour chaque durée d'évolution t_1 , le cyclage de phase Multiplex est réalisé sur la première et sur la troisième impulsion avec l'acquisition de $2N_1$ signaux.

Une fois l'acquisition terminée, ces signaux seront traités selon l'équation (III. 18) :

$$s(t) = \frac{1}{2N_1} \sum_{m=0}^{2N_1-1} s(t, m) \exp(-i\phi_{\text{num}}(m)) \ .$$

Le signal $s(t)$ est modulé en phase. Le choix de la valeur de la phase numérique, ϕ_{num} , permet de sélectionner les chemins de cohérence désirés pour générer un spectre 2D en mode pure absorption et ceci sans avoir recours à l'acquisition States ou TPPI. La transformation par cisaillement ou shearing est nécessaire pour obtenir un spectre isotrope le long de la dimension F1.

L'ensemble du cyclage de phase de la séquence Multiplex SPAM est obtenu de la façon suivante :

- L'expression de la phase globale ϕ d'un des chemins de cohérence sélectionnés $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \phi &= p_1\phi_1 + \Delta p_2\phi_2 + \Delta p_3\phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} \\ &= p_1\phi_1 + \Delta p_3\phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} \ . \end{aligned}$$

- Dans cette version du cyclage de phase Multiplex, la phase du récepteur est fixée à zéro soit $\phi_R = 0$. Autrement dit, il n'y a pas de cyclage de phase pendant l'accumulation. Dans ce cas, la nouvelle expression de ϕ est :

$$\phi = p_1\phi_1 + \Delta p_3\phi_3 + \phi_{\text{num}} .$$

- Comme pour le cyclage de phase classique (§-III.2.5), le signal issu d'un chemin de cohérence est détecté lorsque la condition $\phi = 0$ est satisfaite. Ceci permet de déterminer l'expression de la phase numérique ϕ_{num} . D'où :

$\phi_{\text{num}} = -p_1\phi_1 - \Delta p_3\phi_3 .$	(III. 88)
---	-----------

L'avantage du cyclage de phase Multiplex est que la phase numérique ne subit pas la contrainte de ϕ_R , c'est-à-dire d'être un multiple de $\pi/2$. Il est également possible de cycler sur la deuxième impulsion et fixer la phase de la première à zéro ($\phi_1 = 0$).

- Lors de la première impulsion et pour pouvoir sélectionner **individuellement chaque cohérence p_1 disponible ($p_1 = -2I, \dots, 2I$) d'un spin I** il faut appliquer N_1 phases à cette impulsion. Ce nombre de phases doit satisfaire la condition suivante :

$$N_1 = 4 \times I + 1 . \quad \text{(III. 89)}$$

Soit
$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec} \quad k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 .$$

Signalons que le choix de N_1 n'est plus influencé par la contrainte $\phi_R = n \times \pi/2$. Prenons l'exemple du spin $I = 3/2$ pour lequel tous les sauts d'ordre de cohérence disponibles pendant la première impulsion sont : $\Delta p_1 = p_1 = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. D'après l'expression (III. 89), pour sélectionner individuellement chacun de ces sauts de cohérences, il faut appliquer 7 phases à la première impulsion.

$$N_1 = 7 .$$

En effet, la propriété (III. 9) montre que pour chaque saut de cohérences Δp_1 , le nombre de phases 7 est complètement sélectif. Car nous avons la relation suivante :

$$\forall \Delta p_1 \quad |\Delta p| > 3 \quad \text{avec} \quad \Delta p = \Delta p_1 + n N_1 .$$

III.5. Analyse de la séquence MQMAS : SPAM

Pour un spin $I = 5/2$, $N_1 = 11$ phases sont nécessaires pour séparer toutes les cohérences p_1 ($p_1 = \pm 5, \pm 4, \dots, 0$).

- Les phases de la troisième impulsion sont identiques à celle de la séquence SPAM, c'est-à-dire :

$$\phi_3 = 0 \text{ et } \pi .$$

Pour une impulsion P3 parfaitement sélective sur la raie centrale, les transferts $p_2Q \rightarrow -1Q$ autres que ceux avec $p_2 = 0$ et ± 1 ont une efficacité négligeable.

Quand $\phi_3 = 0$ (impulsion X),
$$\phi_{\text{num}}^{(0)} = -2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1} . \quad (\text{III. 90})$$

Pour $\phi_3 = \pi$ (impulsion -X),
$$\phi_{\text{num}}^{(\pi)} = -2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1} - \Delta p_3 \pi . \quad (\text{III. 91})$$

Ces deux expressions montrent que la phase ϕ_{num} peut prendre des valeurs différentes de $n \times \pi/2$.

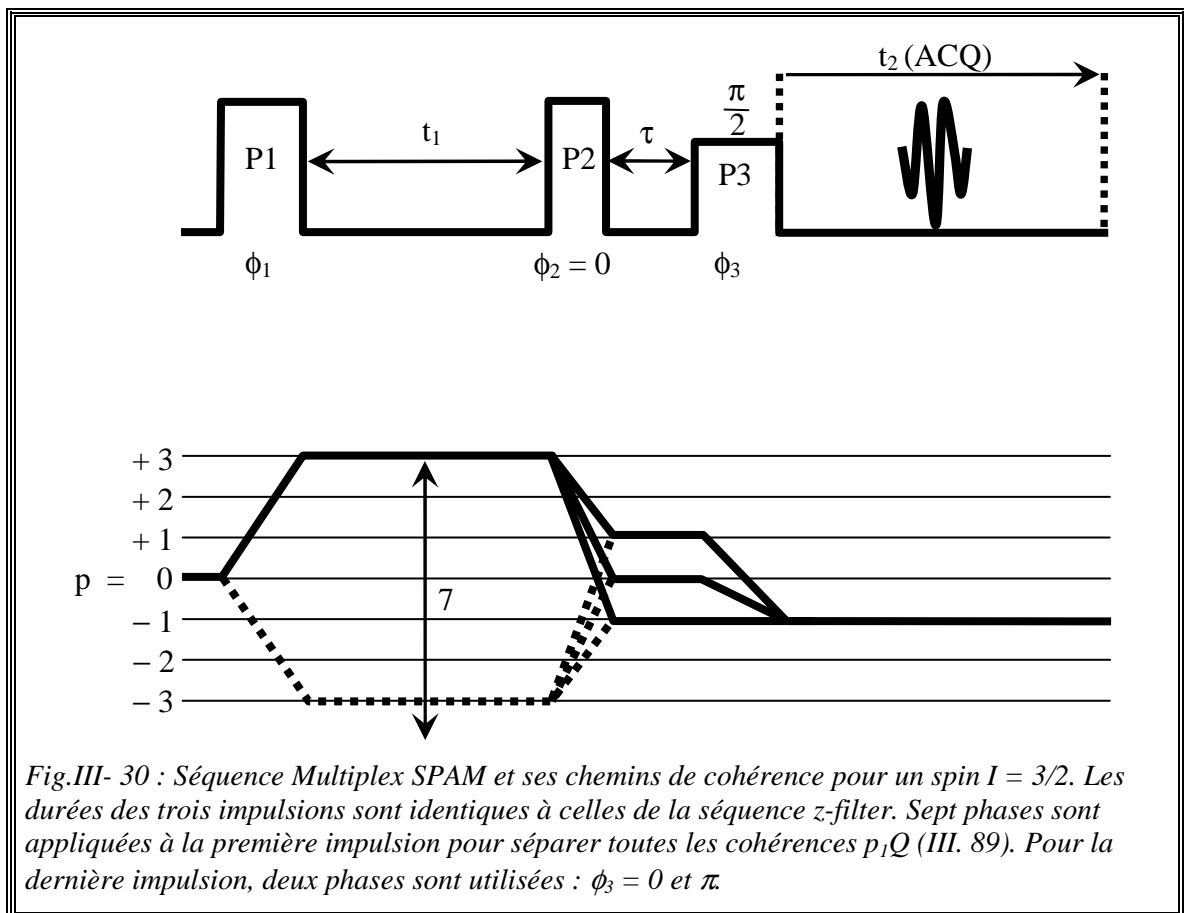


Fig.III- 30 : Séquence Multiplex SPAM et ses chemins de cohérence pour un spin $I = 3/2$. Les durées des trois impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter. Sept phases sont appliquées à la première impulsion pour séparer toutes les cohérences p_1Q (III. 89). Pour la dernière impulsion, deux phases sont utilisées : $\phi_3 = 0$ et π .

Traitement des signaux :

Pour chaque valeur de t_1 nous disposons de fichiers $s_{k_1,0}$ et $s_{k_1,\pi}$, avec k_1 qui varie de 0 à $N_1 - 1$. Ces signaux sont obtenus avec le cyclage de phase décrit ci-dessus :

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} & \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 . \\ \phi_2 = 0 . \\ \phi_3 = 0 \text{ et } \pi . \\ \phi_R = 0 . \end{cases}$$

D'après la formule (III. 18), l'expression du signal issu du chemin de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow p_2Q \rightarrow -1Q$ est la suivante :

$$\begin{aligned} S_{p_1,p_2}(t_1, t_2) &= \frac{1}{N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \frac{1}{2} \sum_{k_3=0,\pi} s_{k_1,k_3}(t_1, t_2) \exp(-i\phi_{\text{num}}) \\ &= \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) \exp(-i\phi_{\text{num}}^{(0)}) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \exp(-i\phi_{\text{num}}^{(\pi)}) \right\} . \end{aligned}$$

En remplaçant par les expressions de $\phi_{\text{num}}^{(0)}$ (III. 90) et $\phi_{\text{num}}^{(\pi)}$ (III. 91), le signal $S_{p_1,p_2}(t_1, t_2)$ devient :

$$S_{p_1,p_2}(t_1, t_2) = \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \exp(i\Delta p_3 \pi) \right\} \exp\left(i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) .$$

- **Pour $p_2 = 0$ ($\Delta p_3 = -1$) :** On considère le chemin $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$

$$S_{p_1,0}(t_1, t_2) = \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) - s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \right\} \exp\left(i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) . \quad (\text{III. 92})$$

L'expression $\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) - s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \}$ montre que les intensités de ces signaux complexes sont de signe opposé. Ceci est en accord avec nos simulations (Fig.III- 25 et Fig.III- 26) et résultats expérimentaux (Fig.III- 27 et Fig.III- 28). L'expression (III. 92) correspond au signal de l'écho.

Pour l'autre chemin de cohérence, $0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$, l'expression (III. 92) devient :

$$S_{-p_1,0}(t_1, t_2) = \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) - s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \} \exp\left(-i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) .$$

Elle correspond au signal de l'anti-écho.

Les signaux des chemins de cohérences symétriques $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ et $0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ ont des amplitudes identiques et **de même signe** ^[50,51] (Fig.III- 25 à Fig.III- 28). De ce fait, leur addition conduit au signal dit cosinus ^[50] $S_0^{\text{COS}}(t_1, t_2)$:

$$\begin{aligned} S_0^{\text{COS}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2} \left[S_{p_1,0}(t_1, t_2) + S_{-p_1,0}(t_1, t_2) \right] \\ &= \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) - s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \} \cos\left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) . \end{aligned} \quad (\text{III. 93})$$

Le signal dit sinus $S_0^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ est quant à lui obtenu par soustraction des deux signaux :

$$\begin{aligned} S_0^{\text{SIN}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2i} \left[S_{p_1,0}(t_1, t_2) - S_{-p_1,0}(t_1, t_2) \right] \\ &= \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) - s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \} \sin\left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) . \end{aligned} \quad (\text{III. 94})$$

Les deux signaux $S_0^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S_0^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ sont traités selon la procédure States (Fig.III- 6) pour générer un spectre 2D en mode pure absorption, $S_0^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)$.

- Pour $p_2 = \pm 1$ ($\Delta p_3 = 0, -2$) : On considère le chemin $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$

$$S_{p_1, \pm 1}(t_1, t_2) = \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \right\} \exp\left(i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right). \quad (\text{III. 95})$$

L'expression $\left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \right\}$ montre que les intensités de ces signaux complexes sont de même signe. Ceci est en accord avec nos simulations (Fig.III- 25 et Fig.III- 26) et résultats expérimentaux (Fig.III- 27 et Fig.III- 28). L'expression (III. 95) correspond au signal de l'écho.

Pour l'autre chemin de cohérence, $0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$, l'expression (III. 95) devient :

$$S_{-p_1, \pm 1}(t_1, t_2) = \frac{1}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \right\} \exp\left(-i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right).$$

Elle correspond au signal de l'anti-écho.

Les signaux des chemins de cohérences $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$ et $0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow \pm 1Q \rightarrow -1Q$ ont la même amplitude mais **de signe opposé** (Fig.III- 17, Fig.III- 25 à Fig.III- 28). C'est également le cas, pour les chemins de cohérence $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q$ et $0Q \rightarrow -p_1Q \rightarrow -1Q$ de la séquence à deux impulsions^[52]. Par conséquent, leur soustraction et addition conduisent respectivement aux signaux dits cosinus et sinus^[50].

$$\begin{aligned} S_{\pm 1}^{\text{COS}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2} \left[S_{p_1, \pm 1}(t_1, t_2) - S_{-p_1, \pm 1}(t_1, t_2) \right] \\ &= \frac{i}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1,0}(t_1, t_2) + s_{k_1,\pi}(t_1, t_2) \right\} \sin\left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right). \end{aligned} \quad (\text{III. 96})$$

$$\begin{aligned}
 S_{\pm 1}^{\text{SIN}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2i} \left[S_{p_1, \pm 1}(t_1, t_2) + S_{-p_1, \pm 1}(t_1, t_2) \right] \\
 \text{et} \qquad \qquad \qquad &= \frac{-i}{2N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \left\{ s_{k_1, 0}(t_1, t_2) + s_{k_1, \pi}(t_1, t_2) \right\} \cos \left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1} \right) . \quad (\text{III. 97})
 \end{aligned}$$

Ces deux expressions (III. 96) et (III. 97) sont en désaccord avec celles données par Malicki et al ^[12].

Après le traitement selon la procédure States (Fig.III- 6), les deux signaux $S_{\pm 1}^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S_{\pm 1}^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ génèrent un spectre 2D en mode pure absorption, $S_{\pm 1}^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)$.

Les deux spectres $S_0^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)$ et $S_{\pm 1}^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)$ sont par la suite additionnés pour donner les spectre 2D Multiplex SPAM.

Les auteurs ont présenté des spectres 2D Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ des noyaux ^{87}Rb ($I = 3/2$, dans RbNO_3), ^{27}Al ($I = 5/2$ dans une $\text{AlPO}_4\text{-14}$). Pour ce dernier, un spectre $\pm 5\text{QMAS}$ a été également présenté. Le gain en rapport S/B par rapport à la séquence z-filter est d'un facteur 1,7. Ce gain atteint 2,7 pour l'expérience $\pm 5\text{QMAS}$.

Le programme d'impulsions (§-A.7.7) exécutable sur des spectromètres Bruker et le programme appelé « MSM » qui traite le fichier d'acquisition pour générer les signaux $S_p^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S_p^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ ($p = 0$ et ± 1) sont disponibles à l'adresse suivante :

<http://www-lcs.ensicaen.fr>

Le protocole pour lancer une expérience Multiplex SPAM et son traitement sont présentés en annexe A.7.7.

III.5.4.a. Spectres 2D Multiplex SPAM ± 3 QMAS et ± 5 QMAS issus d'un seul fichier d'acquisition

Théoriquement, il est possible d'extraire à partir du même fichier d'acquisition des spectres qui correspondent à différentes expériences $\pm p_1$ QMAS. Par exemple pour un spin $I = 5/2$, pour chaque valeur $p_1 = 3$ et 5 le programme de traitement « MSM » va générer respectivement un spectre 2D Multiplex SPAM ± 3 QMAS et ± 5 QMAS. Dans la pratique, ceci n'est malheureusement pas aisé à obtenir puisqu'il existe des différences entre les cohérences MQ d'ordre ± 3 et celles d'ordre ± 5 . Premièrement, les durées des impulsions P1 ($0Q \rightarrow p_1Q$) et P2 ($p_1Q \rightarrow 0Q$) ne sont pas identiques pour ces deux cohérences. Une illustration de cette différence est présentée dans la Fig.III- 31.

Deuxièmement, la plus petite fenêtre spectrale de la dimension F1, notée $SWH_{F1}^{\min}(\pm 5Q)$, qui évite le repliement lors de l'acquisition d'un spectre 2D ± 5 QMAS est cinq fois plus grande que celle d'un spectre ± 3 QMAS $SWH_{F1}^{\min}(\pm 3Q)$. En effet, nous avons la relation suivante :

$$\begin{aligned} SWH_{F1}^{\min}(\pm 5Q) &= \left| \frac{k_{G,C1}^{\pm 5Q}}{k_{G,C1}^{\pm 3Q}} \right| \times SWH_{F1}^{\min}(\pm 3Q) \\ &= \left| \frac{k_{1,C1}^{\pm 5Q}}{k_{1,C1}^{\pm 3Q}} \right| \times SWH_{F1}^{\min}(\pm 3Q) \quad . \\ &= 5 \times SWH_{F1}^{\min}(\pm 3Q) \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres $k_{G,C1}$ et $k_{1,C1}$ sont données dans le Tab.III- 19 (page 342).

Troisièmement, l'intensité des cohérences $\pm 5Q$ décroît plus vite que celle des cohérences $\pm 3Q$. Autrement dit, le minimum d'incrément nécessaire pour acquérir correctement un spectre 2D ± 5 QMAS, c'est-à-dire avoir un signal pratiquement nul à la fin de l'acquisition, n'est pas suffisant pour une expérience ± 3 QMAS. Ceci provoque la troncature du signal pour cette dernière.

Donc, pour pouvoir extraire à partir du même fichier d'acquisition des spectres 2D ± 3 QMAS et ± 5 QMAS, il faut utiliser des paramètres d'acquisition qui répondent à la fois aux contraintes imposées par ces deux expériences.

Nous allons maintenant illustrer par simulation la différence des durées des impulsions P1 et P2 entre les deux cohérences $p_1 = \pm 3$ et ± 5 . Rappelons que les trois

III.5. Analyse de la séquence MQMAS : SPAM

durées d'impulsions P1, P2 et P3 de la séquence Multiplex SPAM sont identiques à celles de la séquence z-filter. D'ailleurs dans la pratique ces durées d'impulsions sont optimisées avec cette dernière. Pour réaliser cette illustration, nous avons pris le cas du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans une zéolithe NH_4Y . Nous avons simulé l'intensité de la raie centrale en fonction de chaque impulsion et ceci pour une expérience $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$.

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces simulations est donné dans le Tab.III- 10.

Tab.III- 10 : Paramètres des simulations de la Fig.III- 31. Le noyau étudié est l'aluminium-27 dans une zéolithe NH_4Y .

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	12
Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,3094499
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	90
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	10
QCC / 2π (MHz)	1,75
Paramètre d'asymétrie, $\eta_{\text{MATHEMATICA}}$	-0,5
powderFile	rep100_simp
numberofGammaAngles	10
quadrupoleorder	2
element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)	{{2,5},{5,2}}
element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 5$)	{{1,6},{6,1}}
detectelt (cohérence $-1Q$ de la raie centrale)	{{4,3}}

La Fig.III- 31 montre que :

- Les intensités en fonction des durées d'impulsions P3, P2 et P1 de l'expérience $\pm 5\text{QMAS}$ sont inférieures à celles de l'expérience $\pm 3\text{QMAS}$. Ceci est prévisible puisque les cohérences $\pm 5\text{Q}$ ont des amplitudes plus faibles que celles des cohérences $\pm 3\text{Q}$.
- L'allure de la variation de l'intensité en fonction de la durée de l'impulsion P3 est identique pour les deux expériences. De même pour la durée maximale $t_3(\text{max})$ correspondant à la meilleure intensité, $t_3(\text{max}) = 8 \mu\text{s}$. Ceci est également prévisible car cette impulsion réalise le même saut $0\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$ dans les deux expériences.

- Pour les impulsions P2 et P1 les durées maximales sont différentes :

$$t_2^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max}) = 1,5 \mu\text{s} \neq t_2^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max}) = 2,5 \mu\text{s}$$

et $t_1^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max}) = 4,5 \mu\text{s} \neq t_1^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max}) = 5,5 \mu\text{s}$.

De façon générale, les durées $t_2^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max})$ et $t_1^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max})$ sont respectivement supérieures aux durées $t_2^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max})$ et $t_1^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max})$.

- L'intensité de l'expérience $\pm 3\text{QMAS}$ diminue fortement ($\approx 80\%$) lorsqu'on se place dans les conditions idéales pour l'impulsion P2 de l'expérience $\pm 5\text{QMAS}$ c'est-à-dire à $t_2^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max})$. Par contre, elle baisse peu quand on se place à $t_1^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max})$.

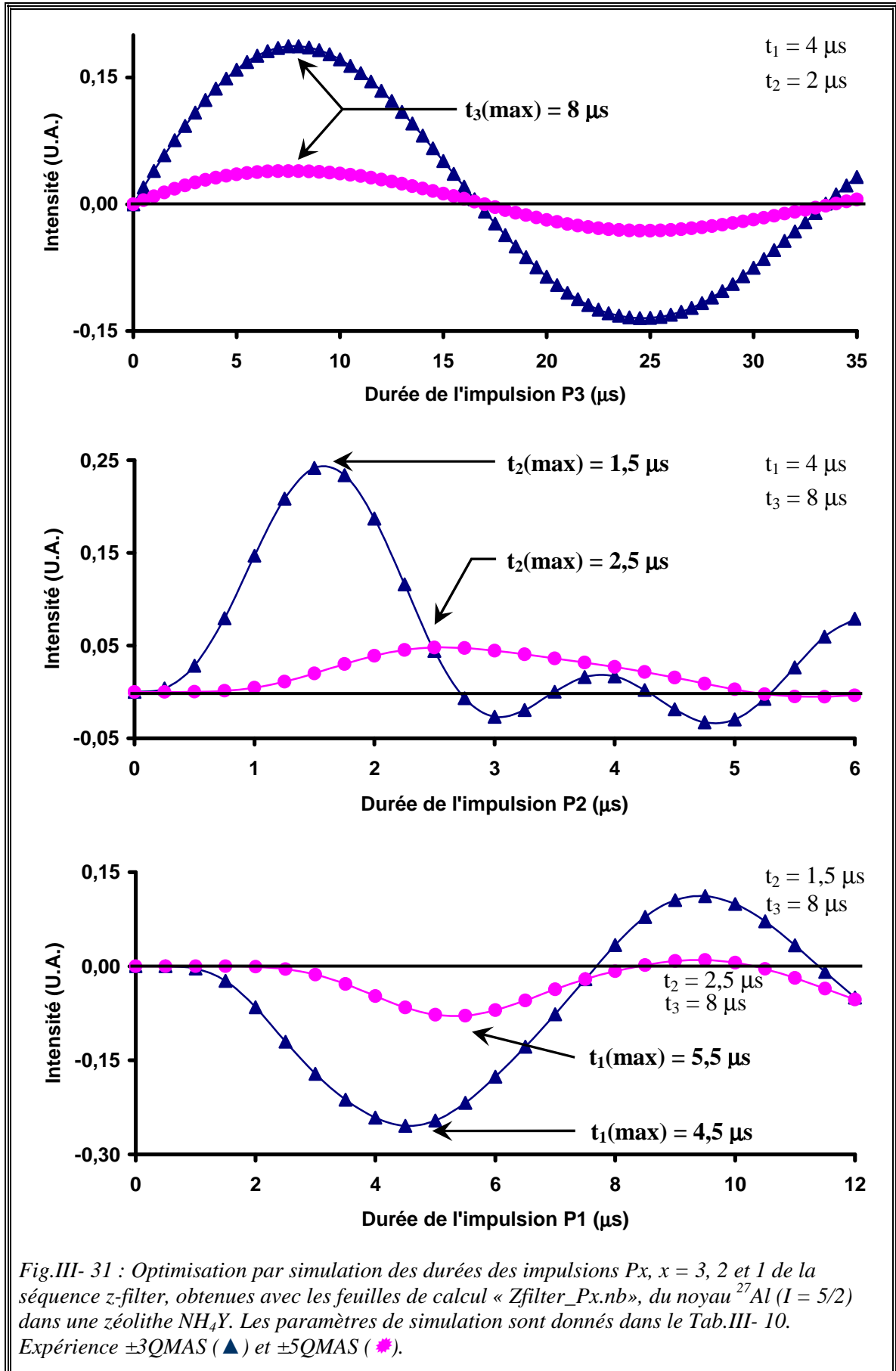
Finalement, concernant les durées des impulsions et pour pouvoir extraire à partir du même fichier d'acquisition des spectres 2D Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ il est préférable d'utiliser :

- une impulsion P1 de durée $t_1^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max})$.
- Une impulsion P2 d'une durée t_2 qui conviendra aux deux expériences.

Dans cet exemple, cette durée vaut : $t_2 = 2,125 \mu\text{s}$.

Dans le paragraphe (§-III.8.3) page 350, nous présentons un exemple dans lequel nous montrons qu'en prenant en compte l'ensemble de ces contraintes (durées des impulsions, largeur de la fenêtre spectrale de la dimension F1 et le nombre d'incrément) nous avons réussi à générer à partir du même fichier d'acquisition des spectres Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ du noyau ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11.

III.5. Analyse de la séquence MQMAS : SPAM



III.5.5. Multiplex z-filter

Malicki et al ^[12] ont également implémenté le cyclage de phase Multiplex dans la séquence z-filter (§-III.4.5) où la première impulsion est cyclé de la même façon que dans la séquence Multiplex SPAM, c'est-à-dire de façon à sélectionner séparément toute cohérence disponible du spin excité. Quatre phases sont appliquées à la troisième impulsion pour sélectionner la cohérence d'ordre zéro (Fig.III- 32). **La sélection d'un chemin de cohérence donné, c'est-à-dire quand la condition $\phi = 0$ est remplie, est régie par le choix de la valeur de la phase numérique ϕ_{num} et non pas par la phase du récepteur comme dans le cas du cyclage de phase classique et Cogwheel.**

Le cyclage de phase Multiplex est réalisé uniquement sur la première impulsion c'est-à-dire que pour chaque valeur de la phase ϕ_1 de la première impulsion un signal est enregistré. L'expression de la phase globale ϕ du chemin de cohérence sélectionné $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ est donnée par :

$$\begin{aligned}\phi &= p_1\phi_1 + \Delta p_2\phi_2 + \Delta p_3\phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} \\ &= p_1\phi_1 - \phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} .\end{aligned}\quad (\text{III. 98})$$

- L'expression de la phase numérique obtenue par (III. 20) est :

$$\phi_{\text{num}} = -p_1\phi_1 + \phi_3 - \phi_R . \quad (\text{III. 99})$$

- La phase de la première impulsion ϕ_1 est :

$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 .$$

Le nombre N_1 est donné par (III. 89) : $N_1 = 4 \times I + 1$.

- Les auteurs ^[12] préconisent d'utiliser une impulsion P3 sélective (de faible amplitude) et de lui appliquer quatre phases (soit $N_3 = 4$) pour sélectionner le saut $\Delta p_3 = -1$, c'est-à-dire le transfert $0Q \rightarrow -1Q$.

Donc
$$\phi_3 = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec } N_3 = 4 \quad \text{et } k_3 = 0, 1, \dots, 3. \quad (\text{III. 100})$$

Ces quatre phases sélectionnent tous les sauts Δp suivants :

$$\Delta p = -1 + 4 \times n = \dots, -9, -5, -1, 3, 7, \dots$$

Ils correspondent aux cohérences p_2 :

$$p_2 = -1 - \Delta p = \dots, 8, 4, \mathbf{0}, -4, -8.$$

Ceci constitue une sursélectivité car à faible amplitude l'efficacité des transferts $p_2 Q \rightarrow -1Q$ avec $|p_2| \geq 2$ est négligeable. Autrement dit, deux phases sont suffisantes, soit $N_3 = 2$ (III. 64).

- Pour simplifier l'expression de la phase ϕ_{num} (III. 99), la phase du récepteur ϕ_R est prise identique à celle de la troisième impulsion, $\phi_R = \phi_3$. La nouvelle expression de ϕ_{num} est :

$\phi_{\text{num}} = -p_1 \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 \quad .$	(III. 101)
--	------------

Cette expression montre que la phase numérique ne subit pas la contrainte de ϕ_R , c'est-à-dire d'être un multiple de $\pi/2$.

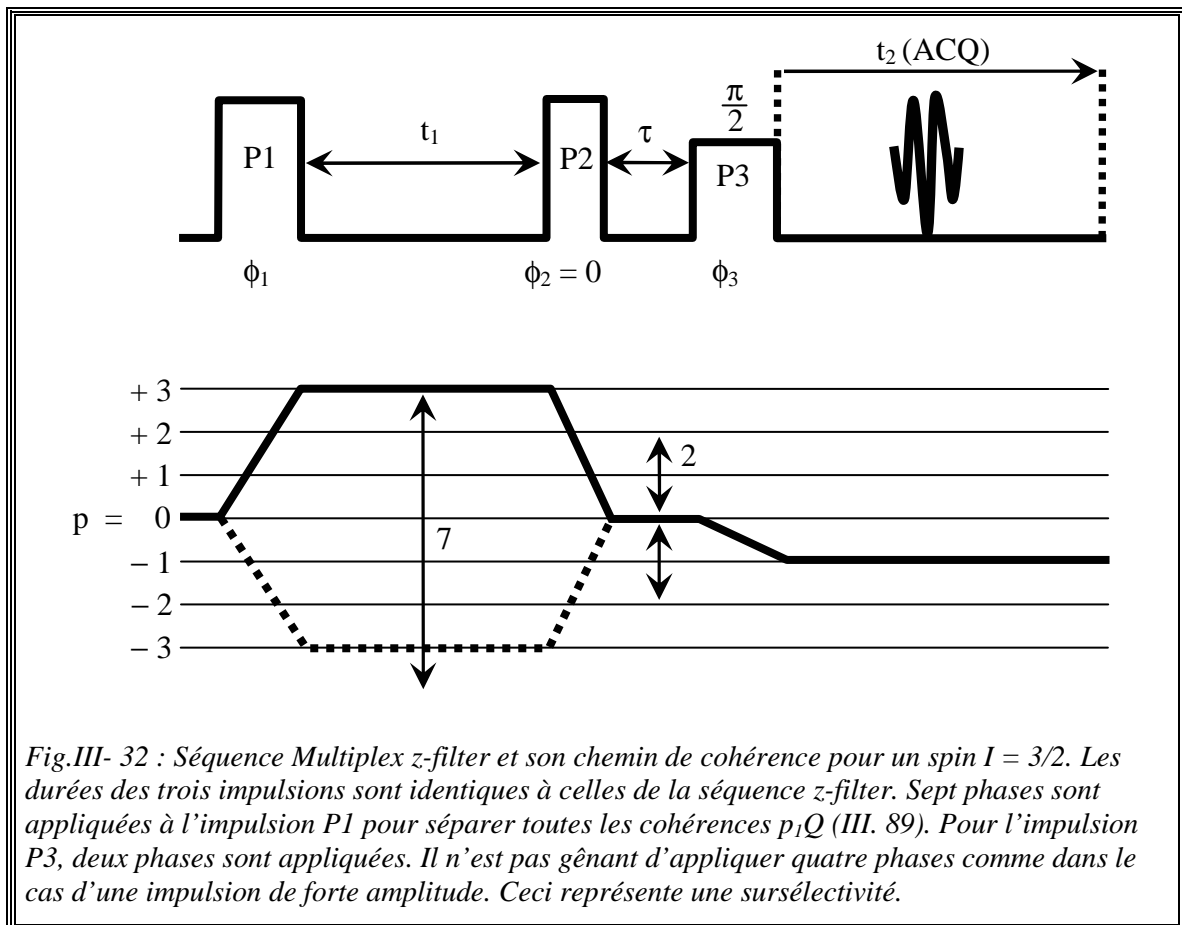


Fig.III- 32 : Séquence Multiplex z-filter et son chemin de cohérence pour un spin $I = 3/2$. Les durées des trois impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter. Sept phases sont appliquées à l'impulsion P1 pour séparer toutes les cohérences $p_1 Q$ (III. 89). Pour l'impulsion P3, deux phases sont appliquées. Il n'est pas gênant d'appliquer quatre phases comme dans le cas d'une impulsion de forte amplitude. Ceci représente une sursélectivité.

Traitement des signaux :

Pour chaque valeur de t_1 nous disposons de fichiers $s_{k_1,0}$ et $s_{k_1,\pi}$, avec k_1 qui varie de 0 à $N_1 - 1$. Ces signaux sont obtenus avec le cyclage de phase décrit ci-dessus :

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} & \text{avec } k_1 = 0, 1, \dots, N_1 - 1 \text{ .} \\ \phi_2 = 0 \text{ .} \\ \phi_3 = \frac{2k_3\pi}{N_3} & \text{avec } k_3 = 0, 1, \dots, N_3 - 1 \text{ .} \\ \phi_R = \phi_3 \text{ .} \end{cases}$$

L'expression du signal du chemin de cohérence sélectionné est donnée ci-dessous :

$$S_{p_1,0}(t_1, t_2) = \frac{1}{N_1} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} s_{k_1}(t_1, t_2) \exp(-i\phi_{\text{num}}) \quad , \quad (\text{III. 102})$$

avec
$$s_{k_1}(t_1, t_2) = \frac{1}{N_3} \sum_{k_3=0}^{N_3-1} s_{k_1,k_3}(t_1, t_2) \quad (\text{III. 103})$$

qui représente la somme des N_3 signaux issus du cyclage de phase appliqué à la troisième impulsion. Les expressions des signaux $S^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ sont :

$$\begin{aligned} S^{\text{COS}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2} \left[S_{p_1,0}(t_1, t_2) + S_{-p_1,0}(t_1, t_2) \right] \\ &= \frac{1}{2N_1} \frac{1}{N_3} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} s_{k_1}(t_1, t_2) \left[\exp\left(i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) + \exp\left(-i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) \right] \\ &= \frac{1}{N_1} \frac{1}{N_3} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} s_{k_1}(t_1, t_2) \cos\left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) \text{ .} \end{aligned} \quad (\text{III. 104})$$

$$\begin{aligned} S^{\text{SIN}}(t_1, t_2) &= \frac{1}{2i} \left[S_{p_1,0}(t_1, t_2) - S_{-p_1,0}(t_1, t_2) \right] \\ &= \frac{1}{2iN_1} \frac{1}{N_3} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} s_{k_1}(t_1, t_2) \left[\exp\left(i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) - \exp\left(-i2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) \right] \\ &= \frac{1}{N_1} \frac{1}{N_3} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} s_{k_1}(t_1, t_2) \sin\left(2\pi \frac{p_1 k_1}{N_1}\right) \text{ .} \end{aligned} \quad (\text{III. 105})$$

A partir de ces signaux, $S^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$, le traitement selon la procédure States (Fig.III- 6) génère un spectre 2D en mode pure absorption $S^{\text{States}}(\omega_1, \omega_2)$.

Les séquences z-filter et Multiplex z-filter conduisent au même rapport S/B. Cependant le cyclage de phase Multiplex permet de réduire le nombre total des phases appliquées et par conséquent la durée de l'expérience. En effet, pour la première séquence associée à la méthode d'acquisition States (Fig.III- 6), 12 phases ($N_1 \times N_3 = 6 \times 2$) sont nécessaires pour acquérir le signal dit cosinus et autant pour le signal sinus. Donc au total, 24 phases sont appliquées pour chaque incrément de la durée d'évolution t_1 . Par contre pour la deuxième méthode, seulement $2 \times N_1$ phases (pour un spin $I = 3/2$, $N_1 = 7$) sont utilisées pour obtenir un spectre 2D MQMAS en mode pure absorption, sans faire appel à la méthode d'acquisition States.

Le programme d'impulsion (§-A.7.8) de la séquence Multiplex z-filter et le programme de traitement, appelé « MMQ » qui traite le fichier d'acquisition pour générer les signaux $S^{\text{COS}}(t_1, t_2)$ et $S^{\text{SIN}}(t_1, t_2)$ sont également disponibles à l'adresse :

<http://www-lcs.ensicaen.fr>

Dans le programme d'impulsion, les auteurs ont pris la phase du récepteur telle que $\phi_R = -\phi_3$. Pourtant ces deux phases doivent être identiques pour remplir la condition $\phi = p_1\phi_1 - \phi_3 + \phi_R + \phi_{\text{num}} = 0$ quand $\phi_{\text{num}} = -p_1\phi_1$. Ceci a été signalé aux auteurs.

Le protocole pour réaliser cette expérience Multiplex z-filter et son traitement sont présentés en annexe A.7.8.

Comme pour la séquence Multiplex SPAM (§-III.5.4.a), il est possible d'extraire à partir du même fichier d'acquisition, des spectres 2D Multiplex z-filter $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ d'un spin $I = 5/2$ par exemple. Cependant, les paramètres d'acquisition utilisés doivent prendre en compte l'ensemble des contraintes imposées par les deux expériences. A savoir :

- les durées des impulsions P1 et P2,
- la largeur de la fenêtre spectrale de la dimension F1,
- et le nombre d'incrément.

III.5.6. Discussion

Dans ce paragraphe, nous allons dans un premier temps comparer le gain en rapport S/B par rapport à la séquence z-filter de chacune des séquences suivantes :

- Multiplex z-filter,
- Multiplex SPAM,
- SPAM_{E/AE},
- SPAM_{E/AE} tronquée.

Cette dernière séquence consiste à acquérir peu ou aucun anti-écho. Le premier cas est adapté aux échantillons ayant une distribution de sites et le second est adapté aux échantillons bien cristallisés. Dans les deux cas, la qualité du spectre 2D en terme d'absorption pure n'est pas altérée [11].

Dans un deuxième temps nous classerons selon différents critères l'ensemble des séquences à trois impulsions présentées précédemment (§-III.4 et §-III.5).

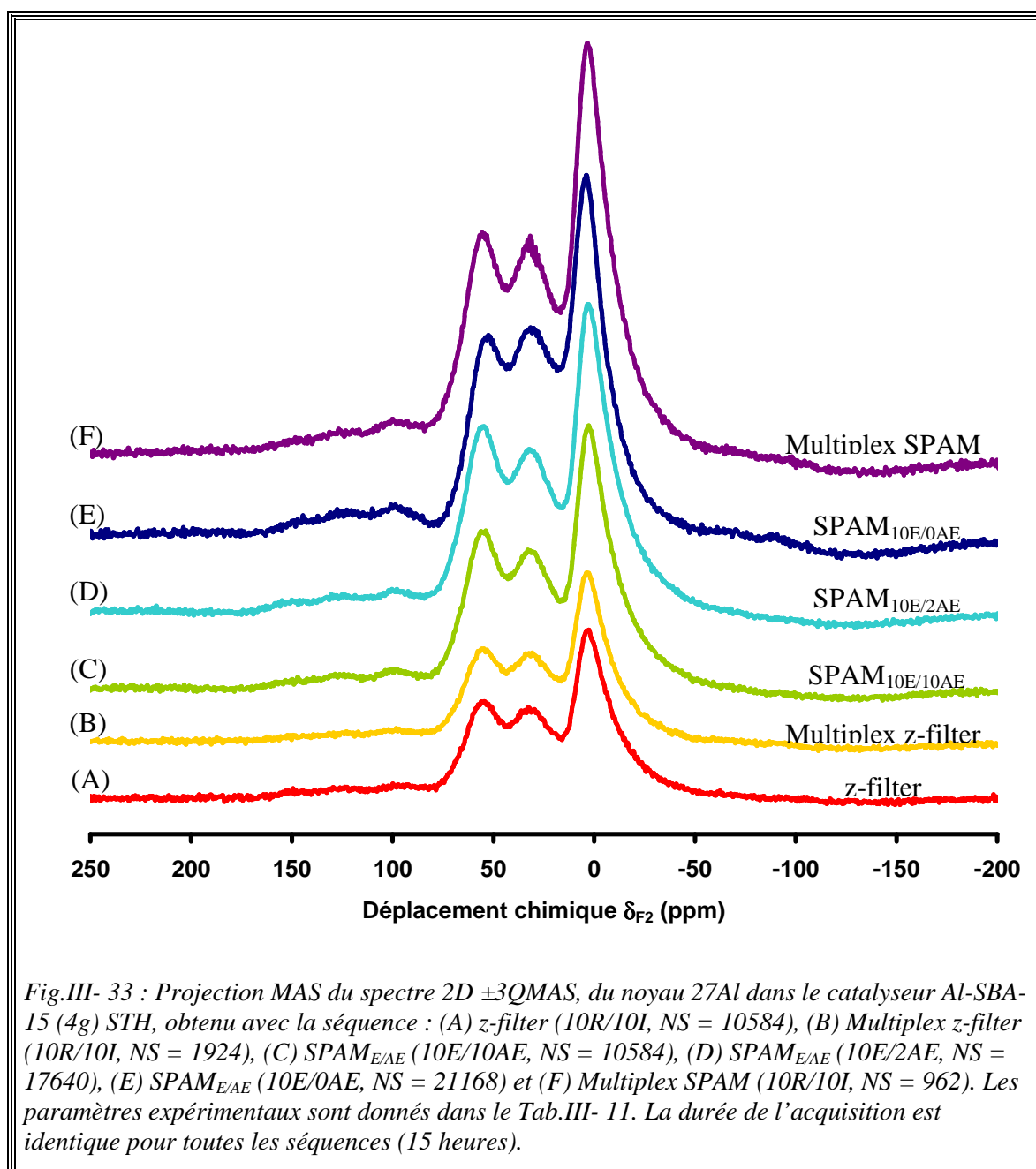
Pour comparer les différents rapports S/B nous avons enregistré des spectres 2D ± 3 QMAS du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans le catalyseur Al-SBA-15 (4g) STH (§-III.8.2). Les conditions expérimentales utilisées sont données dans le Tab.III- 11. Le champ radiofréquence des impulsions P1 et P2 est 92 kHz et celui de l'impulsion P3 est 20 kHz.

Tab.III- 11 : Paramètres d'acquisition des spectres 2D ± 3 QMAS du ^{27}Al dans le catalyseur Al-SBA-15 (4g) STH. La solution référence est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M), $\delta = 0$ ppm. (×) indique les paramètres des séquences Multiplex.

TD(F2)	1024	TD(F1)	20
TD(F3) (×)	1024	TD(F2) (×)	20
TD(F1) zfilter/ SPAM (×)	11/22	DE (μs)	10
SWH(F2) (kHz)	50	SWH(F1) (kHz)	25
DW (μs)	10	IN0 (μs)	40
D1 (s)	0,25	D0 (μs)	3
P1 (μs)	3,5	Vrot (kHz)	10
P2 (μs)	1,5	SFO1 (MHz)	104,26377
P3 (μs)	3	SR (Hz)	-791,22
O1 (Hz)	2345,58	Durée de l'expérience (h)	15

La Fig.III- 33 montre que :

- La séquence z-filter (A) et sa variante Multiplex (B) conduisent à des rapports S/B identiques.
- La séquence $SPAM_{10E/10AE}$ (C) améliore le rapport S/B d'un facteur 1,7.
- L'acquisition de quelques anti-échos ($SPAM_{10E/2AE}$) (D) ou que des échos ($SPAM_{10E/0AE}$) (E) améliore davantage le rapport S/B. En effet, le gain est respectivement de 2,3 et 2,7.
- La séquence Multiplex SPAM (F) permet d'atteindre un gain de 2,5.



Le comparatif précédent montre qu'il est très intéressant d'utiliser les séquences SPAM_{E/AE}. Ceci pour les raisons suivantes : premièrement, elles permettent un gain important en rapport S/B et particulièrement avec la séquence SPAM_{E/AE} tronquée. Donc, cette approche est bien adaptée pour les noyaux quadripolaires peu abondants ou de faible rapport gyromagnétique γ . Deuxièmement, pour leur simplicité puisque les durées des impulsions sont identiques à celles de la séquence z-filter et ne réclament aucune optimisation supplémentaire. Seuls les cyclages de phases diffèrent entre ces deux séquences. De ce fait, les séquences SPAM peuvent être implémentées sur les spectromètres commerciaux des différents constructeurs (Bruker, Varian, ...). Cependant, l'utilisateur doit avoir l'outil adéquat pour appliquer la transformation par cisaillement ou shearing qui est nécessaire pour obtenir un spectre isotrope le long de la dimension F1. L'approche SPAM présente un autre avantage qui est de pouvoir l'associer à d'autres expériences RMN de haute résolution. Amoureux et al ^[53] et Wiench et al ^[54] ont respectivement utilisé cette approche pour améliorer le rapport S/B des expériences STMAS ^[55] et 2D MQ-HETCOR ^[56,57].

Lorsqu'il n'est plus possible d'utiliser l'approche SPAM, autrement dit quand il n'est plus possible d'appliquer une impulsion P3 de faible amplitude, il faut se tourner vers la séquence z-filter qui est simple et robuste.

La version Multiplex de la séquence SPAM, en plus d'améliorer le rapport S/B d'un facteur 2,5, a le mérite de pouvoir générer à partir d'un seul fichier d'acquisition et sous certaines conditions des spectres ± 3 QMAS et ± 5 QMAS. Ce dernier point est aussi valable pour la séquence Multiplex z-filter. Cependant il faut disposer du programme qui réalise cette opération. Les programmes de traitement « MSM » et « MMQ » sont exécutables uniquement sur des spectromètres Bruker.

Pour les utilisateurs qui n'ont pas les outils pour effectuer la transformation par cisaillement peuvent utiliser les séquences basées sur l'acquisition de la totalité d'un écho (ou d'un anti-écho) et associées à l'approche spli-t₁. Rappelons que ces séquences peuvent être utilisées que sur des noyaux ayant un long T₂^{écho}.

Pour terminer, nous classons dans le Tab.III- 12 l'ensemble de ces séquences MQMAS selon différents critères : catégorie, la méthode d'acquisition, transformation par shearing, ...

Tab.III- 12 : Classification des séquences MQMAS. MA pour modulation d'amplitude et MP pour modulation de phase.

Séquences	Exp.	MA	MP	States	Shearing	Trait.
Z-filter (§-III.4.5)	2D	X		X	X	
Multiplex z-filter (§-III.5.5)	3D		X		X	MMQ
Multiplex SPAM (§-III.5.4)	3D		X		X	MSM
SPAM _{E/AE} (§-III.5.3)	2D	X			X	

Pour conclure sur l'ensemble des séquences à trois impulsions présentées dans les paragraphes (§-III.4) et (§-III.5), la différence majeure entre leurs cyclages de phase est le nombre de phases N_3 appliqué à la troisième impulsion. En effet, ce nombre de phases varie d'une séquence à l'autre :

- $N_3 = 4$ ou 8 pour les séquences shifted-echo et split- t_1 .
- $N_3 = 2$ ou 4 pour la séquence z-filter.
- $N_3 = 1$ pour la séquence SPAM.

Par contre, la phase de la deuxième impulsion est généralement nulle ($N_2 = 1$) et le nombre de phases N_1 appliqué à la première impulsion est égal à :

- $N_3 = 2 |p|$ pour sélectionner simultanément les deux cohérences d'ordre $+p$ et $-p$.
- $N_3 = 4 |p|$ pour sélectionner une seule des deux cohérences d'ordre $+p$ et $-p$.

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul

MATHEMATICA

Nous allons simuler l'**intensité** d'un signal provenant d'un système de spins quadripolaires demi-entiers ($I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$) **en rotation MAS** excités cette fois-ci par **une ou plusieurs impulsions**.

Dans les chapitres I et II, nous avons simulé l'intensité de la raie centrale et celle de la cohérence $-3Q$ d'un spin $I = 3/2$ dans un échantillon statique ou en rotation MAS, soumis à l'interaction quadripolaire et excité par une impulsion $+X$. Les deux cas, cristal et poudre, ont été traités séparément. **Dans le but d'être le plus clair possible nous avons exposé l'ensemble des étapes de la programmation dans nos feuilles de calcul MATHEMATICA.** Nous y avons intégré toutes les opérations nécessaires pour déterminer l'expression de la matrice densité $\rho(t)$ et l'intensité du signal, ce qui donnait à nos feuilles de calcul une taille importante.

Donc, par souci de présentation nous allons regrouper l'ensemble de ces opérations répétitives sous forme de fonctions auxiliaires dans un fichier nommé « QUADRUPOLE » (§-III.6.1). Ainsi les futures feuilles de calcul (§-III.6.2), qui feront appel à ces fonctions auxiliaires, deviendront plus simples et ne comporteront que la description du noyau étudié (spin, QCC et η) et les paramètres expérimentaux tels que la fréquence de Larmor, la vitesse de rotation....

Afin de valider ces nouvelles feuilles de calcul, nous avons écrit les scripts SIMPSON. Les valeurs numériques de simulations obtenues par les deux programmes sont identiques avec une précision de 10^{-9} (précision maximale donnée par le logiciel SIMPSON).

III.6.1. Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb »

La feuille de calcul appelée « QUADRUPOLE.nb » (Listing III- 1) regroupe l'ensemble des fonctions auxiliaires utilisées pour déterminer l'intensité du signal d'un spin I excité par une séquence d'impulsions.

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

Ces fonctions sont présentées ci-dessous:

- **run**

Elle effectue des changements d'unité (kHz ou MHz \rightarrow rad. μ s⁻¹), détermine l'expression de certains coefficients puis précise la nature de l'échantillon. Le paramètre « *numberOfGammaAngles* » est égal à un dans le cas d'un monocristal. Il doit être supérieur à un dans le cas d'une poudre.

- **radiofreq**

Elle détermine la représentation matricielle de l'hamiltonien radiofréquence

($H_{RF} = -\omega_{RF} I_x$). Cette matrice est de dimension (d, d) avec :

$$d = 2I + 1 \quad , \quad I \text{ est demi entier.} \quad (\text{III. 106})$$

- **pulse**

Elle génère une impulsion radiofréquence de durée fixe ou variable.

- **pulseFunction**

Elle détermine la matrice densité d'un spin I excité par une impulsion radiofréquence et soumis à l'interaction quadripolaire.

- **pulsevar et pulsefixe**

Elles représentent respectivement une impulsion à durée variable et une impulsion à durée fixe.

- **acq0 et acq**

Elles enregistrent la matrice densité ρ du spin I respectivement à l'état initial et à l'instant t de l'impulsion à durée variable. ρ est également de dimension (d, d).

- **store**

Elle sauvegarde l'état du système et la durée d'évolution écoulée depuis son état initial.

- **recall**

Elle fournit l'état du système enregistré précédemment par la fonction store.

- **filterElt et filtreCoh**

Ces deux fonctions génèrent une nouvelle matrice densité, la première avec les éléments souhaités de la matrice densité et la deuxième avec les éléments correspondants à la cohérence (ou aux cohérences) désirée (es).

<p>Dans la matrice densité, la position (ligne, colonne) de l'élément $\rho^{(lp, cp)}$ correspondant à une cohérence symétrique d'ordre p ($p > 0$) est déterminée de la manière suivante :</p> $lp = I - \frac{p}{2} + 1 \quad \text{et} \quad cp = lp + p .$ <p>L'élément $\rho^{(cp, lp)}$ qui représente la cohérence symétrique d'ordre $-p$ ($p > 0$) est le complexe conjugué de l'élément $\rho^{(lp, cp)}$.</p>	(III. 107)
---	------------

Exemples :

- (i) Pour un spin $I = 9/2$, la position de l'élément $\rho^{(1,10)}$ de la cohérence $9Q$ est :

$$\begin{cases} lp = 1 \\ cp = 10 \end{cases} .$$

L'élément $\rho^{(10,1)}$ représente la cohérence symétrique $-9Q$.

- (ii) Dans le cas d'un spin $I = 3/2$, la position de l'élément $\rho^{(2,3)}$ de la cohérence

symétrique $1Q$ est : $\begin{cases} lp = 2 \\ cp = 3 \end{cases} .$

L'élément $\rho^{(3,2)}$ représente la cohérence symétrique $-1Q$.

<p>Dans la matrice densité, les positions (ligne, colonne) de tous les éléments $\rho^{(lp, cp)}$ qui représentent les cohérences d'ordre p ($p > 0$) sont déterminées de la manière suivante :</p> $lp = 1, 2, \dots, x-1, x \quad \text{avec} \quad x = d - p = 2I + 1 - p .$ <p>Pour chaque valeur de lp, $cp = lp + p$.</p> <p>Les éléments $\rho^{(cp, lp)}$ correspondants aux cohérences d'ordre $-p$ ($p > 0$) sont les complexes conjugués des éléments $\rho^{(lp, cp)}$.</p>	(III. 108)
--	------------

Exemple : Pour un spin $I = 7/2$, les éléments $\rho^{(lp, cp)}$ qui décrivent les cohérences d'ordre $5Q$ sont $\rho^{(1, 6)}$, $\rho^{(2, 7)}$ et $\rho^{(3, 8)}$ car $x = 3$; $lp = 1, 2, 3$ et $cp = 6, 7, 8$. Les éléments $\rho^{(6, 1)}$, $\rho^{(7, 2)}$ et $\rho^{(8, 3)}$ représentent les cohérences d'ordre $-5Q$.

- **tabgraph[xxxx]**

Elle dresse le tableau des valeurs des intensités en fonction de la durée d'impulsion, l'enregistre dans le fichier « xxxx » puis trace la courbe associée.

- **crystal et powder**

Elles déterminent respectivement l'intensité du signal d'un cristal et d'une poudre. Pour une poudre, il faut moyenniser sur une distribution d'angles d'Euler α , β et γ de la turbine par rapport au référentiel Σ^{PAS} (voir chapitre II, Fig. II- 3). Nous appliquerons l'approche utilisée par le logiciel SIMPSON qui exprime le signal de la façon suivante :

$$S(t) = \sum_{m=1}^R \sum_{c=0}^{N-1} S_c(t, (\alpha_m, \beta_m, \gamma_c)) \frac{w_m}{N} .$$

Rappelons que les paires d'angles α et β sont fournies par les fichiers « rep », « bcr » ou « zcw » et que l'angle γ est défini par :

$$\gamma = \frac{2 \times c \times \pi}{N} \quad \text{avec} \quad c = 0, \dots, N-1 . \quad (\text{III. 109})$$

N est le nombre de valeurs attribuées à l'angle γ et R est le nombre de paires de valeurs d'angles α et β pondérées par le poids w_m ($\sum_{m=1}^R w_m = 1$).

- **coefv20Rot**

Elle calcule les coefficients d_{nS} et d_{nC} du tenseur sphérique d'ordre 2, $V_{(2,0)}$ (§-II.2.1).

- **coefwx0Rot**

Les coefficients d_{2nS} et d_{2nC} , d_{4nS} et d_{4nC} des tenseurs sphériques $W_{(2,0)}$ et $W_{(4,0)}$ (§-II.2.1) sont calculés par cette fonction.

La commande « *save ["QUADRUPOLE", run, ..., coefwx0Rot]* » enregistre l'ensemble de ces fonctions sur un fichier nommé « QUADRUPOLE ». Ce fichier est sauvegardé dans le répertoire où le logiciel MATHEMATICA est installé.

```

(*-----*)
(* Cette feuille de calcul contient différentes fonctions auxiliaires qui sont appelées par
   les feuilles de calcul utilisées pour les simulations numériques. *)
(*-----*)

(*---- Début de la fonction auxiliaire run ----*)
run := Module[{QCC, q, amplitude},
   $\omega_0 = 2 \pi * \text{larmorFrequencyMHz}$ ;
  dim = IntegerPart[2 quadrupoleSpin + 1];
  ms = Range[quadrupoleSpin, -quadrupoleSpin, -1];
  Iz = DiagonalMatrix[ms];
   $\omega_{rot} = 2 \pi \text{spinRatekHz} 10^{-3}$ ;
  QCC = 2  $\pi$  QCCMHz;
  q = 2 quadrupoleSpin (2 quadrupoleSpin - 1);

  (* Expression de A impliqué dans  $H_0^{(1)} = V_{20} * A$  *)
   $A = \frac{\sqrt{6}}{2q} \text{QCC} * \text{DiagonalMatrix}[(3 \text{ms}^2 - \text{quadrupoleSpin} (\text{quadrupoleSpin} + 1)) / 3]$ ;

  If[quadrupoleorder == 2, {
     $W_0 = \sqrt{5} (3 + \eta^2) / 10$ ;
    (* Coeulselicients A4, A2, A0 impliqués dans  $H_0^{(2)} = W_{00} * A_0 + W_{20} * A_2 + W_{40} * A_4$  *)
    amplitude =  $\frac{-1}{\omega_0} \frac{\text{QCC}^2}{q^2}$ ;
     $A_4 = \frac{\text{amplitude}}{2 \sqrt{70}} (18 \text{quadrupoleSpin} (\text{quadrupoleSpin} + 1) - 34 \text{ms}^2 - 5) \text{ms}$ ;
     $A_2 = \frac{\text{amplitude}}{2 \sqrt{14}} (8 \text{quadrupoleSpin} (\text{quadrupoleSpin} + 1) - 12 \text{ms}^2 - 3) \text{ms}$ ;
     $A_0 = \frac{\text{amplitude}}{\sqrt{5}} (\text{quadrupoleSpin} (\text{quadrupoleSpin} + 1) - 3 \text{ms}^2) \text{ms}$ ;
  }];

  If[numberofGammaAngles == 1, crystal[ $\alpha_{PR}$ ,  $\beta_{PR}$ ,  $\gamma_{PR}$ ], powder[powderFile, numberofGammaAngles]];

];

(*---- Début de la fonction auxiliaire radiofreq ----*)
radiofreq[ $\omega_{RF}$ _] := Module[{RF, ymax},
  HRF = Table[0, {dim}, {dim}];
   $RF = -\pi \omega_{RF} 10^{-3} \sqrt{(\text{quadrupoleSpin} (\text{quadrupoleSpin} + 1) - \text{ms} (\text{ms} - 1))}$ ;
  ymax = IntegerPart[quadrupoleSpin + 0.5];
  For[y = 1, y ≤ ymax, y++,
    (* Représentation matricielle de l'hamiltonien Radiofréquence  $H_{RF}$  *)
    HRF[[y, y + 1]] = HRF[[y + 1, y]] = HRF[[dim - y, dim - y + 1]] = HRF[[dim - y + 1, dim - y]] = RF[[y]];
  ];
];

```

Listing III- 1 (1/6) : Feuille de calcul MATHEMATICA « QUADRUPOLE.nb » qui comporte l'ensemble des fonctions auxiliaires qui sont appelées par les feuilles de calcul utilisées pour les simulations numériques.

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

```
(*---- Début de la fonction auxiliaire pulse ----*)
pulse[tau_, ωRF_] := (
  radiofreq[ωRF];
  nbPulseIncrement = IntegerPart[tau/Δt];
  If[nbPulseIncrement == 1, pulsevar, pulsefixe]; (* Choix de l'impulsion radiofréquence *)
);

(*---- Début de la fonction auxiliaire pulseFunction ----*)
pulseFunction[p_] := Module[{V20, W20, W40, frequence, HQ1, HQ2, Ha, HT, Tp, T, mat, ρ11, ρ22},
  (* Détermination de la matrice densité d'un système de spin I excité par une impulsion RF *)
  frequence = (p - 1) * Δt * ωrot;
  V20 = d1C * Cos[frequence] + d2C * Cos[2 frequence]
    + d1S * Sin[frequence] + d2S * Sin[2 frequence];

  HQ1 = V20 * A; HQ2 = 0;

  If[quadrupoleorder == 2, {
    W20 = d21C * Cos[frequence] + d22C * Cos[2 frequence]
      + d21S * Sin[frequence] + d22S * Sin[2 frequence];
    W40 = a40
      + d44S * Sin[4 frequence] + d44C * Cos[4 frequence]
      + d43S * Sin[3 frequence] + d43C * Cos[3 frequence]
      + d42S * Sin[2 frequence] + d42C * Cos[2 frequence]
      + d41S * Sin[ frequence] + d41C * Cos[ frequence];

    HQ2 = DiagonalMatrix[A4 * W40 + A2 * W20 - A0 * W0 ];
  }];
  Ha = HRF + HQ1 + HQ2;
  {HT, Tp} = Eigensystem[N[Ha]]; T = Transpose[Tp];
  mat = DiagonalMatrix[Exp[-i * Δt * HT]];
  ρ11 = T.mat.Tp; ρ22 = T.Conjugate[mat].Tp; ρ0 = ρ11.ρ0.ρ22;
];

(*---- Début de la fonction auxiliaire pulsevar, impulsion à durée variable ----*)
pulsevar := (
  coef4 += 1;
  pulseFunction[coef4];
);

(*---- Début de la fonction auxiliaire pulsefixe, pulse duree fixe ----*)
pulsefixe := Module[{pulseduration},
  For[b = 1, b ≤ nbPulseIncrement, b++, {
    pulseduration = b + coef4;
    pulseFunction[pulseduration];
  }];
  coef4 += nbPulseIncrement;
];

(*---- Fonction auxiliaire acquisition acq0 --*)
acq0 := (s[0] = ρ0); (* Acquisition du premier point du signal FID *)
```

Listing III-1 (2/6) : Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb ».

```

(*---- Fonction auxiliaire acquisition acq --*)
acq[z_] := (s[z] =  $\rho_0$ ); (* Acquisition du signal *)

(*---- Fonction auxiliaire store --*)
store[sr_] := (
  (* Sauvegarde de l'état du système de spin à la durée coef4 *)
  d[sr] =  $\rho_0$ ;
  indicRotor = coef4;
);

(*---- Fonction auxiliaire recall --*)
(* Rappel de l'état du système de spin enregistré précédemment *)
recall[r_] := (
   $\rho_0$  = d[r];
  coef4 = indicRotor;
);

(*---- Début de la fonction auxiliaire filtreElt ----*)
(* Détermination de la matrice densité avec les éléments souhaités *)
filtreElt[elements_] := Module[{ $\rho_6$ , long, elt1, elt2},
   $\rho_6$  = Table[0, {dim}, {dim}];
  long = Length[elements];
  For[i = 1, i  $\leq$  long, i++, {
    elt1 = elements[[i, 1]];
    elt2 = elements[[i, 2]];
     $\rho_6$ [[elt1, elt2]] =  $\rho_0$ [[elt1, elt2]];
  }];
   $\rho_0$  =  $\rho_6$ ;
];

(*---- Début de la fonction auxiliaire filtreCoh ----*)
(* Détermination de la matrice densité avec les cohérences souhaitées *)
filtreCoh[coh_] := Module[{ $\rho_6$ , quanta, qq, long, x, elt1, elt2},
   $\rho_6$  = Table[0, {dim}, {dim}];

  For[i = 1, i  $\leq$  Length[coh], i++, {
    quanta = coh[[i]];
    qq = Abs[quanta];
    long = dim - qq;
    x = Range[1, long];
    For[z = 1, z  $\leq$  long, z++, {
      If[quanta  $\geq$  0, {elt1 = x[[z]]; elt2 = x[[z]] + qq}, {elt2 = x[[z]]; elt1 = x[[z]] + qq}
    ];
     $\rho_6$ [[elt1, elt2]] =  $\rho_0$ [[elt1, elt2]];
  }];
];

   $\rho_0$  =  $\rho_6$ ;
];

```

Listing III-1 (3/6) : Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb ».

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

```
(*---- Début de la fonction auxiliaire tabgraph ----*)
tabgraph[nom_String] := (
  Print["*****"];
  For[a = 0, a ≤ np, a++, pas[a] = aΔt];

  (* Tableau de valeurs Intensité = f(t) *)
  tableau = Table[{t, pas[t], NumberForm[h[t], 10]}, {t, 0, np}];
  Print[TableForm[tableau, TableHeadings -> {None, {"Rang", "t(μs)", "intensité"}}]];

  (* Courbe qui représente Intensité = f(t) *)
  Print["*****"];
  ListPlot[Table[{pas[t], h[t]}, {t, 0, np}], PlotJoined -> True, AxesLabel -> {"t(μs)", "Int.(U.A)"},
    PlotStyle -> {Hue[0.1]}, TextStyle -> {FontFamily -> "Times", FontSize -> 12}];
  Print["*****"];

  (* Transfert du tableau vers EXCEL de MS *)
  Clear[excel];
  excel[data_List] :=
    Module[{file1 = OpenWrite[nom]},
      Scan[
        WriteString[file1, First[#]];
        Scan[
          WriteString[file1, "\t", #] &,
          Rest[#]
        ];
        WriteString[file1, "\n"]
      ] &,
      data
    ];
  excel[tableau];
);

(*---- Début de la fonction auxiliaire crystal ----*)
(* Détermination de l'intensité du signal dans le cas d'un cristal *)
crystal[αd_, βd_, γd_] := Module[{αangle, βangle, γangle, elt11, elt22},
  αangle = αd * π / 180;   βangle = βd * π / 180;   γangle = γd * π / 180;

  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = 0];

  elt11 = detectelt[[1, 1]]; elt22 = detectelt[[1, 2]];
  ρ₀ = startoperator; (* Etat initial *)

  coefv20Rot[αangle, βangle, γangle];
  If[quadrupoleorder == 2, coefwx0Rot[αangle, βangle, γangle]];

  coef4 = 0;          fsimulation; (* Appel de la fonction fsimulation *)

  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = N[Im[s[i][[elt11, elt22]]]] / numberOfGammaAngles];
];
```

Listing III-1 (4/6) : Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb ».

```

(*---- Début de la fonction auxiliaire powder ----*)
(* Détermination de l'intensité du signal dans le cas d'une poudre *)
powder[rep_, maxy_] := Module[{aangle, bangle, yangle, proba, elt11, elt22, fileSize, xtalFile},
  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = 0];

  elt11 = detectelt[[1, 1]]; elt22 = detectelt[[1, 2]];

  xtalFile = ReadList[rep, {Number, Number, Number}];
  fileSize = Length[xtalFile];
  Print["powderFile: rep", fileSize, "_simp"];

  For[j = 1, j ≤ fileSize, j++, {
    Print[j, "/", fileSize];
    aangle = xtalFile[[j, 1]] * π / 180;
    bangle = xtalFile[[j, 2]] * π / 180;
    proba = xtalFile[[j, 3]];

    For[g = 0, g < maxy, g++, {
      ρ0 = startoperator; (* Etat initial *)
      yangle =  $\frac{2 g \pi}{\text{maxy}}$ ;
      coefv20Rot[aangle, bangle, yangle];
      If[quadrupoleorder == 2, coefwx0Rot[aangle, bangle, yangle]];

      coef4 = 0;
      fsimulation; (* Appel de la fonction fsimulation *)

      For[k = 0, k ≤ np, k++, h[k] = h[k] + proba * s[k]];
    }];
  }];

  For[i = 0, i ≤ np, i++, h[i] = N[Im[h[i][[elt11, elt22]]]] / numberOfGammaAngles];
];

(*---- Début de la fonction auxiliaire coefv20Rot ----*)
coefv20Rot[aeuler_, beuler_, yeuler_] := Module[{a1, a2, b1, b2},
  c2α = Cos[2 aeuler]; s2α = Sin[2 aeuler];
  cβ = Cos[βeuler]; sβ = Sin[βeuler];
  c2β = Cos[2 βeuler]; s2β = Sin[2 βeuler];
  cγ = Cos[γeuler]; sγ = Sin[γeuler];
  c2γ = Cos[2 γeuler]; s2γ = Sin[2 γeuler];
  (* Coefficients ai, dnS et dnC impliqués dans V(2,0) *)
  a1 = -(η * s2α * sβ) / √3; b1 = -((-3 + η * c2α) s2β) / (2 √3);
  a2 = -(η * cβ * s2α) / √6; b2 = -(η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2) / (4 √6);
  d2S = (a2 * c2γ + b2 * s2γ); d1S = (a1 * cγ + b1 * sγ);
  d2C = (a2 * s2γ - b2 * c2γ); d1C = (a1 * sγ - b1 * cγ);
];

```

Listing III-1 (5/6) : Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb ».

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

```

(*---- Début de la fonction auxiliaire coefwx0Rot ----*)
coefwx0Rot[αeuler_, βeuler_, γeuler_] :=
Module[{a22, b22, a21, b21, a41, a42, a43, a44, b41, b42, b43, b44},
  c4α = Cos[4 αeuler];
  c2α = Cos[2 αeuler];   s2α = Sin[2 αeuler];

  c4β = Cos[4 βeuler];   s4β = Sin[4 βeuler];
  c2β = Cos[2 βeuler];   s2β = Sin[2 βeuler];
  cβ = Cos[βeuler];      sβ = Sin[βeuler];

  cγ = Cos[γeuler];      sγ = Sin[γeuler];
  c2γ = Cos[2 γeuler];   s2γ = Sin[2 γeuler];
  c3γ = Cos[3 γeuler];   s3γ = Sin[3 γeuler];
  c4γ = Cos[4 γeuler];   s4γ = Sin[4 γeuler];
  (* Coefficients a2i, d2nS et d2nC impliqués dans W(2,0) *)
  a22 = -√(2/7) η * cβ * s2α;   b22 = -(η * c2α (3 + c2β) + sβ2 (-3 + η2)) / (2 √14);
  a21 = -(2/√7) η * sβ * s2α;   b21 = ((-3 - 2 c2α * η + η2) s2β) / (2 √7);
  d22S = (a22 * c2γ + b22 * s2γ);   d21S = (a21 * cγ + b21 * sγ);
  d22C = (a22 * s2γ - b22 * c2γ);   d21C = (a21 * sγ - b21 * cγ);
  (* Coefficients a4i, d4nS et d4nC impliqués dans W(4,0) *)
  a40 = -√(7/10) / 2304 ((18 + η2) (9 + 20 c2β + 35 c4β) + 240 η c2α (5 + 7 c2β) sβ2 + 280 η2 c4α sβ4);
  a41 = (√(5/7) / 72) η * s2α * sβ (15 + 21 c2β + 14 η * c2α * sβ2);
  b41 = (√(5/7) / 288) ((-18 - η2 - 12 η * c2α + 7 η2 * c4α) s2β - 7 (-3 + η * c2α)2 s4β);
  a42 = -(√(5/14) / 18) η * cβ * s2α (-9 + 21 c2β + 14 η * c2α * sβ2);
  b42 = -1/72 √(5/14) (3 η * c2α (5 + 4 c2β + 7 c4β) + (7 η2 * c4α (3 + c2β) + (18 + η2) (5 + 7 c2β)) * sβ2);
  a43 = -(√(35) / 72) η (-3 - 9 c2β + η * c2α * (5 + 3 * c2β)) * s2α * sβ;
  b43 = -(√(35) / 288) (-18 - η2 - 12 η * c2α + 7 η2 * c4α + 2 (-3 + η * c2α)2 * c2β) s2β;
  a44 = -(√(35/2) / 72) η * cβ * s2α (η * c2α * (3 + c2β) + 6 sβ2);
  b44 = -√(35/2) / 2304 (η2 * c4α (35 + 28 c2β + c4β) + 48 η * c2α (3 + c2β) sβ2 + 8 (18 + η2) sβ4);
  d41S = (a41 * cγ + b41 * sγ);   d41C = (a41 * sγ - b41 * cγ);   d42S = (a42 * c2γ + b42 * s2γ);   d42C = (a42 * s2γ - b42 * c2γ);
  d43S = (a43 * c3γ + b43 * s3γ);   d43C = (a43 * s3γ - b43 * c3γ);
  d44S = (a44 * c4γ + b44 * s4γ);   d44C = (a44 * s4γ - b44 * c4γ);
];(*---- Début de la fonction auxiliaire coefwx0Rot ----*)

(* Toutes ces fonctions auxiliaires sont enregistrées dans la feuille MATHEMATICA "QUADRUPOLE" *)
Save["QUADRUPOLE", run, radiofreq, pulse, pulseFunction, pulsevar, pulsefixe, acq0, acq,
  store, recall, filtreElt, filtreCoh, tabgraph, crystal, powder, coefv20Rot, coefwx0Rot];

```

Listing III-1 (6/6) : Feuille de calcul « QUADRUPOLE.nb ».

III.6.2. Composition d'une feuille de calcul MATHEMATICA de nouvelle génération

Dans toutes les feuilles de calcul, la commande : « *Get ["QUADRUPOLE"];* » va inclure l'ensemble des fonctions enregistrées dans le fichier « QUADRUPOLE ». On trouve également les informations suivantes :

- Le noyau étudié est défini par son spin I, « *quadrupoleSpin* », et par sa fréquence de Larmor en MHz, « *larmorFrequencyMHz* ».

Cette fréquence est déterminée par la relation suivante :

$$\omega_0(X) = \omega_0(^1\text{H}) \times \frac{\gamma(X)}{\gamma(^1\text{H})} , \quad (\text{III. 110})$$

où $\gamma(X)$ et $\gamma(^1\text{H})$ sont respectivement le rapport gyromagnétique du noyau étudié X et du proton (annexe §-A.5). $\omega_0(^1\text{H})$ est la fréquence de Larmor du proton.

- L'interaction quadripolaire est déterminée par la constante de couplage quadripolaire en MHz « *QCCMHz* », le paramètre d'asymétrie « η » et par son ordre « *quadrupoleorder* ». Si ce dernier vaut 2 alors $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$, sinon $H_Q = H_Q^{(1)}$.

Rappelons que la convention utilisée pour définir η est la suivante :

$$\eta = (V_{XX} - V_{YY}) / V_{ZZ} \quad \text{avec} \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}| .$$

Cette convention est différente de celle utilisée par SIMPSON (§-II.3.3).

- (α_{PR} , β_{PR} et γ_{PR}) représentent les angles d'Euler de la turbine par rapport au référentiel Σ^{PAS} (voir figure II- 3 du chapitre II). Ces valeurs sont utilisées uniquement dans le cas d'un cristal.
- « *spinRatekHz* » indique la vitesse de rotation de la turbine exprimée en kHz.
- Les champs radiofréquences appliqués sont également exprimés en kHz.
- « *powderFile* » définit le fichier qui sera utilisé pour moyennner sur une distribution d'angles d'Euler (α_{PR} , β_{PR}). Nous avons limité le nombre des fichiers à deux : « *rep100_simp* » et « *rep320_simp* ».

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

- « *numberOfGammaAngles* » est un entier qui précise la nature de l'échantillon : 1 pour un cristal, autre (>1) pour une poudre. Dans ce dernier cas, il détermine le nombre de valeurs d'angles γ_{PR} .
- Δt , exprimée en μs , est la durée pendant laquelle le système est considéré statique. Les durées des impulsions doivent être exprimées en μs et doivent être un multiple de Δt .
- « *np* » représente le nombre d'incrément de l'impulsion radiofréquence de durée variable.
- Le bloc « *fsimulation* » réalise l'expérience RMN.

III.6.3. Feuille de calcul « OnePulse.nb »

Voici un exemple de ces nouvelles feuilles de calcul nommé « OnePulse.nb ». Elle détermine l'intensité d'une transition donnée d'un spin I dans un cristal ou une poudre en rotation MAS, soumis à l'interaction quadripolaire et excité par une impulsion +X de durée t_1 .

```
(*-----*)
(* Intensité du signal d'un spin I excité par une impulsion,
   en rotation MAS et soumis à l'interaction quadripolaire. *)
(*-----*)

Get["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus -----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499; }

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 6.00;     $\eta$  = -0.3;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
 $\alpha_{PR}$  = 30;     $\beta_{PR}$  = 60;     $\gamma_{PR}$  = 80;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
 $\omega_{RF}$ kHz = 80;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 20;
 $\Delta t$  = 0.5;
np = t1 /  $\Delta t$ ;

(*--- Pulse Sequence ---*)
detectelt = {{5, 2}};

fsimulation := (
  acq0;
  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[ $\Delta t$ ,  $\omega_{RF}$ kHz];
    acq[p];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "OnePulse" file ---*)
run;
tabgraph["OnePulse"];
(* ----- *)
```

Listing III- 2 : Feuille de calcul MATHEMATICA « OnePulse.nb ». Les paramètres de simulations sont donnés dans le Tab.III- 13.

III.6. Nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA

Afin de valider cette feuille de calcul, « OnePulse.nb », nous avons utilisé le logiciel SIMPSON avec les scripts « cristalmas_simp » (Tab.II- 2) et « poudreimas_simp » (Tab.II- 4). Nous présentons ci-dessous deux exemples de comparaison entre les simulations issues de la feuille de calcul et des scripts SIMPSON. **Les valeurs numériques de ces simulations sont identiques et cela quelque soit les paramètres utilisés.**

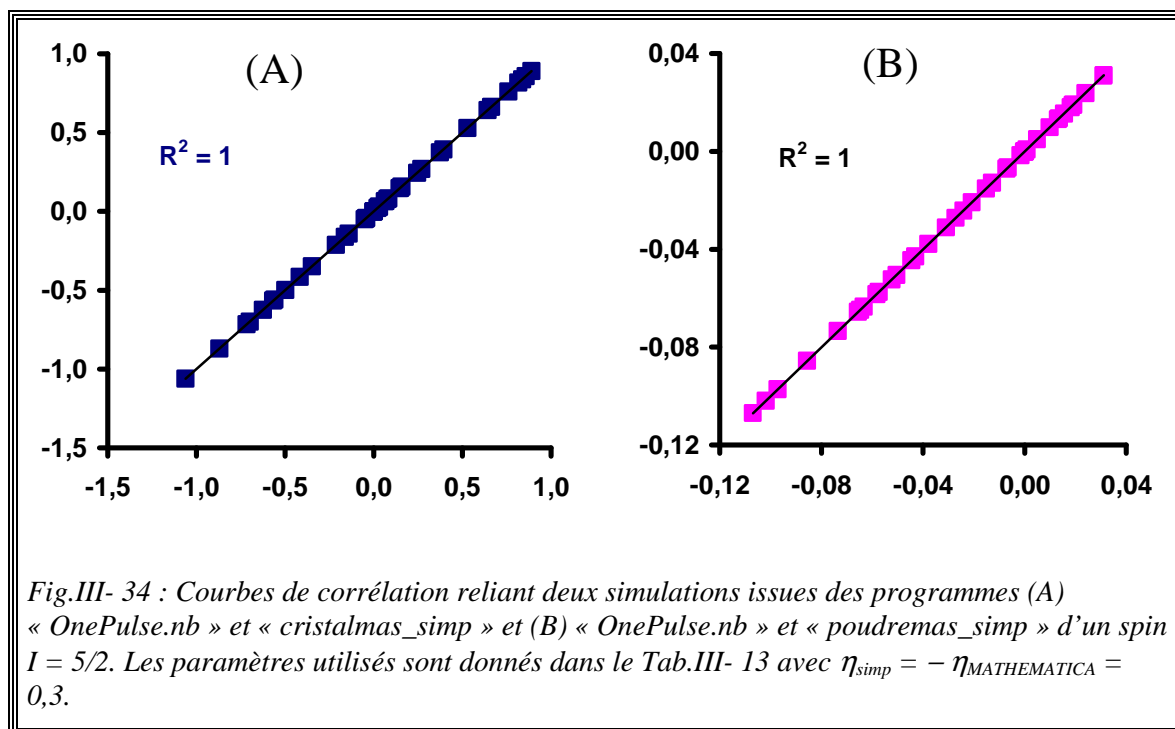


Fig.III- 34 : Courbes de corrélation reliant deux simulations issues des programmes (A) « OnePulse.nb » et « cristalmas_simp » et (B) « OnePulse.nb » et « poudreimas_simp » d'un spin $I = 5/2$. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tab.III- 13 avec $\eta_{simp} = -\eta_{MATHEMATICA} = 0,3$.

Tab.III- 13 : Paramètres utilisés pour les simulations de la Fig.III- 34. (×) indique les paramètres dans le cas du cristal (A).

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,3094499
Champ radiofréquence ($\omega_{RF} / 2\pi$) appliqué à l'impulsion P1 (kHz)	80
QCC / 2π (MHz)	6
quadrupoleorder	2
Paramètre d'asymétrie, $\eta_{SIMPSON} = -\eta_{MATHEMATICA}$	0,3
powderFile	Rep100_simp
numberofGammaAngles	10 ou 1 ^(×)
Angles d'Euler ($\alpha_{PR}, \beta_{PR}, \gamma_{PR}$) ^(×)	(30°, 60° et 80°) ^(×)
detectelt (cohérence MQ symétrique d'ordre -3)	{{5,2}}

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire excité par une séquence MQMAS

Avant d'effectuer l'enregistrement d'un spectre 2D MQMAS à l'aide d'une séquence, il est nécessaire d'ajuster la durée des impulsions pour obtenir le meilleur rapport S/B possible. Afin d'anticiper ces optimisations, nous avons mis au point des feuilles de calcul MATHEMATICA permettant de calculer l'intensité de la raie centrale obtenue par nutation pour des spins quadripolaires demi-entiers excités par une séquence MQMAS. Nous nous limiterons à quatre :

- deux impulsions,
- split- t_1 avec deux impulsions,
- z-filter,
- SPAM.

Rappelons que toutes ces séquences sont des séquences d'échos de spins.

Afin de valider ces feuilles de calcul, nous avons écrit les scripts SIMPSON. Les valeurs numériques de simulations obtenues par les deux programmes sont identiques avec une précision de 10^{-9} (précision maximale donnée par le logiciel SIMPSON). Pour vérifier la validité de ces programmes, nous comparerons les simulations avec des optimisations expérimentales. Toutes les expériences RMN présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE-400.

Signalons que les programmes de simulation (écrits avec MATHEMATICA ou en applets JAVA) sont disponibles en libre accès à l'adresse suivante :

<http://www.pascal-man.com>

Le signal de la raie centrale détecté à la fin d'une séquence correspond à :

$$\begin{aligned} S^{\text{TC1,TC2}}(t) &= \text{Tr}[\rho(t) I_y^{\text{TC1,TC2}}] \\ &= \text{Im}[\rho^{\text{TC2,TC1}}(t)] \quad , \end{aligned} \quad (\text{III. 111})$$

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

où $\rho(t)$ est la matrice densité qui décrit l'évolution du système de spins et l'élément de matrice $\rho^{TC2,TC1}$ représente la cohérence de la transition centrale (TC) $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Ce signal dépend des durées d'impulsions de la séquence appliquée.

1. Cas d'un échantillon statique

L'expression de la matrice densité $\rho(t)$ correspondant à une séquence d'échos de spins composée de n impulsions est :

avec	$\rho(t) = C_n \rho(0) D_n \quad ,$ $\begin{cases} C_n = \exp(-iH_n^{(a)}t_n) \times \exp(-iH_{n-1}^{(a)}t_{n-1}) \times \dots \times \exp(-iH_1^{(a)}t_1) \\ D_n = \exp(iH_1^{(a)}t_1) \times \exp(iH_2^{(a)}t_2) \times \dots \times \exp(iH_n^{(a)}t_n) \end{cases} .$	(III. 112)
------	---	------------

$\rho(0) \approx I_z$ représente l'équilibre thermodynamique du système de spins. Les matrices densités $\rho(t_j)$ décrivent l'évolution de ce système durant chaque impulsion P_j .

$H_j^{(a)}$ est l'hamiltonien qui décrit le système de spins excité par une impulsion de durée t_j et soumis à l'interaction quadripolaire. Son expression (§-I.1) est la suivante :

$$H_j^{(a)} = -\omega_{RF} I_x + H_Q \quad . \quad (III. 113)$$

L'hamiltonien $H_j^{(a)}$ n'étant pas diagonal, après diagonalisation (§-I.2 et §-I.3) son expression devient :

$$H_j^{(a)} = T_j H_T^j T_j^+ \quad .$$

H_T^j et T_j sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de cet hamiltonien. Dans ce cas, les expressions des éléments C_n et D_n (III. 112) deviennent :

$\begin{cases} C_n = T_n \exp(-iH_T^n t_n) T_n^+ \times T_{n-1} \exp(-iH_T^{n-1} t_{n-1}) T_{n-1}^+ \times \dots \times T_1 \exp(-iH_T^1 t_1) T_1^+ \\ D_n = T_1 \exp(iH_T^1 t_1) T_1^+ \times T_2 \exp(iH_T^2 t_2) T_2^+ \times \dots \times T_n \exp(iH_T^n t_n) T_n^+ \end{cases}$	(III. 114)
---	------------

L'expression de la matrice densité pour chaque impulsion est donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(t_1) &= T_1 \exp(-iH_T^1 t_1) T_1^+ \rho(0) T_1 \exp(iH_T^1 t_1) T_1^+ \quad (1^{\text{ère}} \text{ impulsion}), \\ \rho(t_2) &= T_2 \exp(-iH_T^2 t_2) T_2^+ \rho(t_1) T_2 \exp(iH_T^2 t_2) T_2^+ \quad (2^{\text{ème}} \text{ impulsion}), \\ &\dots \\ \rho(t_n) &= T_n \exp(-iH_T^n t_n) T_n^+ \rho(t_{n-1}) T_n \exp(iH_T^n t_n) T_n^+ \quad (\text{Dernière impulsion}). \end{aligned}$$

Ces expressions montrent que la matrice densité à la fin de l'impulsion P_{j-1} , $\rho(t_{j-1})$, représente l'état initial du système de spins au début de l'impulsion P_j , $\rho(t_j)$.

2. Cas d'un échantillon en rotation

Nous avons vu dans le paragraphe (§-P.5) du chapitre Préliminaire que lorsqu'il s'agit d'un échantillon en rotation, la durée de l'impulsion est découpée en M parties égales de durée Δt , durée pendant laquelle l'hamiltonien peut être considéré comme indépendant du temps autrement dit l'échantillon est supposé statique. Dans ce cas, l'expression de la matrice densité d'une séquence à une impulsion P1 est :

$$\rho(t) = A_{M-1} \times A_{M-2} \times \dots \times A_1 \times \rho(0) \times B_1 \times \dots \times B_{M-2} \times B_{M-1} \quad ,$$

avec $A_{k+1} = T_{t_k} \exp\{ -i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \} T_{t_k}^+$

et $B_{k+1} = T_{t_k} \exp\{ i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \} T_{t_k}^+ \quad .$

$H_T^{(t_k)}$ et T_{t_k} doivent être déterminés pour chaque durée t_k .

III.7.1. Deux impulsions

Nous avons vu précédemment (§-III.4.1) que la première impulsion de cette séquence excite toutes les cohérences et par un cyclage de phases adéquat, seules les cohérences MQ désirées ($\pm 3, \pm 5, \pm 7$ ou ± 9) sont sélectionnées. Après la période d'évolution, la deuxième impulsion va les convertir en cohérences $-1Q$.

Dans la pratique, l'optimisation des durées des impulsions P1 et P2 pour obtenir le meilleur rapport S/B possible se fait en deux étapes :

- La première étape consiste à maintenir la durée de la première impulsion fixe et d'enregistrer une série de spectres en augmentant la durée de la deuxième impulsion.
- La durée de l'impulsion P2 qui correspond au spectre ayant le meilleur rapport S/B sera utilisée lors de cette étape. Une série de spectres est enregistrée en incrémentant la durée de la première impulsion.

Quelle que soit la durée séparant les deux impulsions, l'amplitude de l'écho ne dépend que de la durée des deux impulsions si on néglige la relaxation $T_2^{\text{écho}}$. Pendant les optimisations expérimentales la durée entre les impulsions est de l'ordre de 3 μs à 10 μs .

Pour chaque impulsion, nous avons mis au point une feuille de calcul MATHEMATICA pour déterminer l'intensité de la raie centrale d'un spin quadripolaire demi entier I en évaluant l'équation (III. 111).

Les expressions des matrices densité $\rho(t_1)$ et $\rho(t_2)$ sont :

$$\rho(t_1) = A_{M1-1} \times A_{M1-2} \times \dots \times A_1 \times \rho(0) \times B_1 \times \dots \times B_{M1-2} \times B_{M1-1} \quad , \quad (\text{III. 115})$$

$$\rho(t_2) = A'_{M2-1} \times A'_{M2-2} \times \dots \times A'_1 \times \rho'(t_1) \times B'_1 \times \dots \times B'_{M2-2} \times B'_{M2-1} \quad , \quad (\text{III. 116})$$

avec

$$\begin{aligned} \rho(0) &= I_z \quad , \\ A_{k+1} &= T_{t_k} \exp\left\{ -i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+ \quad , \\ B_{k+1} &= T_{t_k} \exp\left\{ i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+ \quad , \\ A'_{g+1} &= T_{t_g} \exp\left\{ -i H_T^{(t_g+t_1)} \times \Delta t \right\} T_{t_g}^+ \quad , \end{aligned}$$

$$B'_{g+1} = T_{t_g} \exp\left\{ i H_T^{(t_g+t_1)} \times \Delta t \right\} T_{t_g}^+ .$$

La matrice densité $\rho'(t_1)$ n'est autre que $\rho(t_1)$ où seules les cohérences MQ désirées sont sélectionnées. Les entiers M_1 et M_2 sont définis par :

$$M_1 = \frac{t_1}{\Delta t} \quad \text{et} \quad M_2 = \frac{t_2}{\Delta t} . \quad (\text{III. 117})$$

Un exemple pour un spin $I = 5/2$ est présenté dans la Fig.III- 35.

Les scripts SIMPSON « TwoPulses_Px_simp » où $x = 2$ et 1 que nous avons écrits pour tester la validité de nos deux feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » (Listing III- 3, Listing III- 4) sont présentés en annexes (§-A.8 et §-A.9).

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

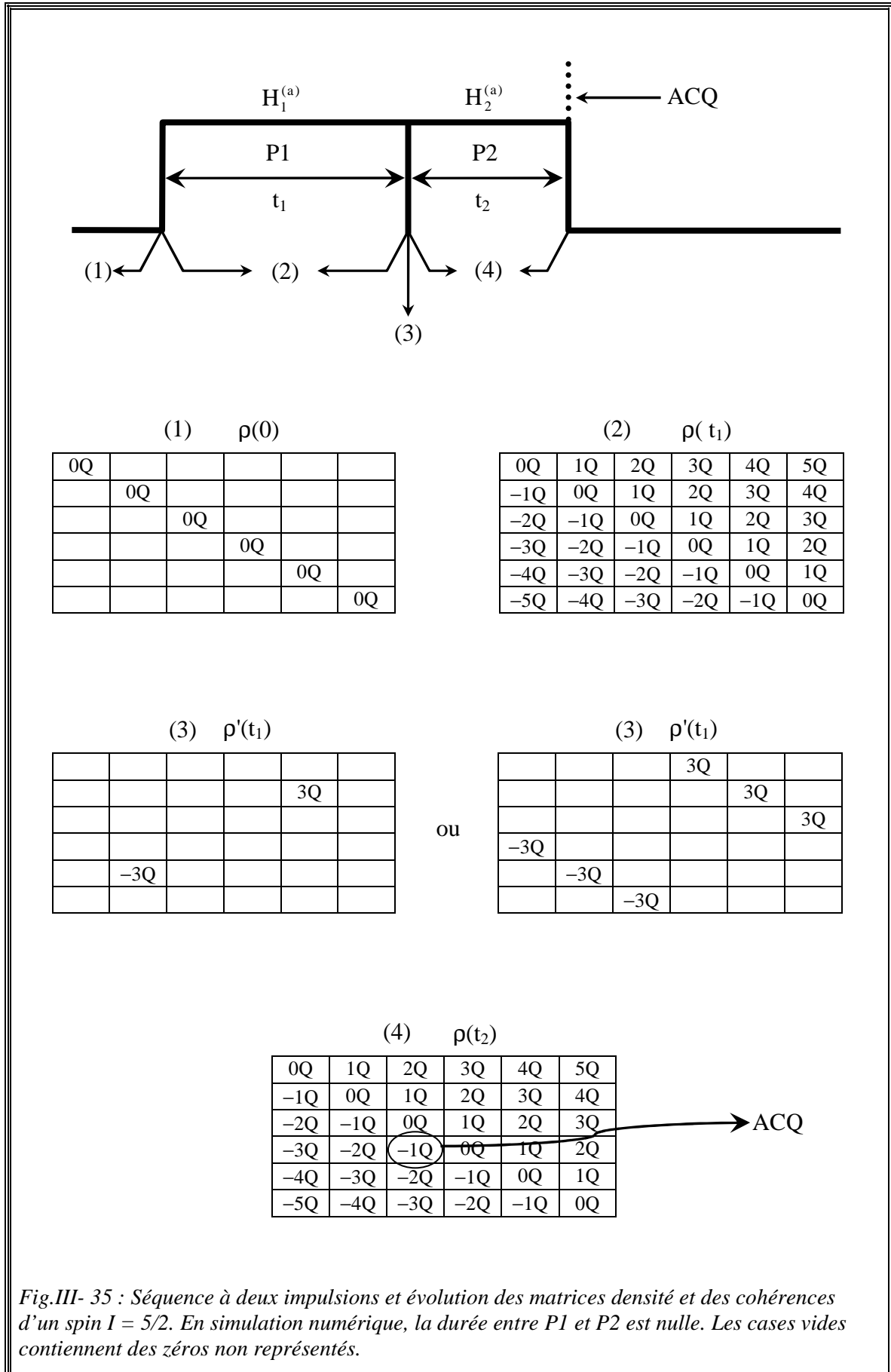


Fig.III- 35 : Séquence à deux impulsions et évolution des matrices densité et des cohérences d'un spin $I = 5/2$. En simulation numérique, la durée entre P1 et P2 est nulle. Les cases vides contiennent des zéros non représentés.

III.7.1.a. Feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » (x = 2 et 1)

Ces feuilles de calcul (Listing III- 3 et Listing III- 4) optimisent respectivement l'intensité de la raie centrale d'un spin quadripolaire demi entier, excité par la séquence à deux impulsions, en fonction de la durée de la deuxième impulsion P2 et celle de la première impulsion P1.

Dans ces exemples, les feuilles de calcul simulent l'intensité de la raie centrale du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans le cas d'une expérience $\pm 3\text{QMAS}$, c'est-à-dire que les deux chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow \pm 3\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$ sont sélectionnés.

Les commandes « *pulse[t1, ωRFkHz];* » et « *pulse[t2, ωRFkHz];* » génèrent respectivement une impulsion radiofréquence de durée fixe t_1 et de durée fixe t_2 .

« *FilterElt[element1];* » avec $element1 = \{\{2, 5\}, \{5, 2\}\}$ sélectionne les deux éléments $\rho^{(2,5)}(t_1)$ et $\rho^{(5,2)}(t_1)$ qui représentent les cohérences $\pm 3\text{Q}$ symétriques (III. 107) d'un spin $I = 5/2$. D'où :

$$\rho'(t_1) = \begin{pmatrix} & \rho^{(2,5)}(t_1) \\ & \\ \rho^{(5,2)}(t_1) & \end{pmatrix}. \quad (\text{III. 118})$$

Dans ce cas, tous les éléments $\rho^{(lp, cp)}(t_1)$ avec ($lp \neq 2, cp \neq 5$) et ($lp \neq 5, cp \neq 2$) sont nuls.

Pour sélectionner toutes les cohérences d'ordre ± 3 (III. 108), il est possible d'utiliser

soit la commande « *FilterElt[element1];* »

$$\text{avec } element1 = \{\{1, 4\}, \{2, 5\}, \{3, 6\}, \{4, 1\}, \{5, 2\}, \{6, 3\}\},$$

soit la commande « *FilterCoh[coherence1];* » avec $coherence1 = \{3, -3\}$.


```

(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS à deux
   impulsions, en fonction de la durée de la 2ème impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus -----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.2678375;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;    η = 0.5;

(*--- Rotor Euler angles in PAS ---*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 100;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 4;
t2 = 5;
Δt = 0.25;
np = t2 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}, {5, 2}};
coherencel = {3, -3};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (
  pulse[t1, ωRFkHz];
  filtreElt[elements1]; (* filtreCoh[coherencel]; *)
  acq0;

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRFkHz];
    acq[p];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "TwoPulses_P2" file ---*)
run;
tabgraph["TwoPulses_P2"];
(* ----- *)

```

Listing III- 3 : Feuille de calcul MATHEMATICA « TwoPulses_P2.nb ».

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

```
(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS à deux
   impulsions, en fonction de la durée de la 1ère impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus-----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.2678375;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;    η = 0.5;

(*--- Rotor Euler angles in PAS ---*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 100;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 10;
t2 = 1;
Δt = 0.5;
np = t1 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}, {5, 2}};
coherencel = {3, -3};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRFkHz];
    store[1];
    filtreElt[elements1]; (* filtreCoh[coherencel]; *)
    acq0;

    pulse[t2, ωRFkHz];
    acq[p];
    recall[1];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "TwoPulses_P1" file ---*)
run;
tabgraph["TwoPulses_P1"];
(* ----- *)
```

Listing III- 4 : Feuille de calcul MATHEMATICA « TwoPulses_P1.nb ».

III.7.1.b. Exemple : Aluminium-27 dans une zéolithe NH₄Y

Dans ce paragraphe, nous comparons des simulations obtenues avec les feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » où $x = 2$ et 1 avec des optimisations expérimentales dans le cas du noyau ^{27}Al ($I = 5/2$) dans la zéolithe NH₄Y ($QCC / 2\pi = 1,75$ MHz et $\eta = 0,5$ [23]). Ceci pour une expérience ± 3 QMAS et pour trois valeurs du champ radiofréquence associé aux deux impulsions : $\omega_{\text{RF}} / 2\pi = 80, 100$ et 120 kHz.

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences et ces simulations est donné dans le Tab.III- 14.

Tab.III- 14 : Paramètres expérimentaux et des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{27}Al dans la zéolithe NH₄Y (Fig.III- 36 et Fig.III- 37). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M).

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,2678375
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	0,25
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	96
Champs radiofréquences ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqués à P1 et P2 (kHz)	80, 100 et 120
<i>QCC / 2π (MHz)</i>	1,75
<i>Paramètre d'asymétrie, $\eta_{\text{MATHEMATICA}}$</i>	0,5
<i>powderFile</i>	rep320_simp
<i>numberOfGammaAngles</i>	10
<i>quadrupoleorder</i>	2
<i>element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	{{2,5},{5,2}}
<i>coherence1 (cohérences MQ d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	{3,-3}
<i>detectelt (cohérence $-1Q$ de la transition centrale)</i>	{{4,3}}

Les Fig.III- 36 et Fig.III- 37 montrent que :

- La variation de l'intensité simulée de la raie centrale en fonction des deux impulsions adopte la même allure lorsqu'on sélectionne, entre les deux impulsions P1 et P2, uniquement les deux cohérences MQ **symétriques (traits pleins)** d'ordre ± 3 ou toutes les cohérences du même ordre, ± 3 (pointillés).
- Ces variations sont très proches de celles obtenues expérimentalement.
- Plus le champ radiofréquence appliqué augmente, plus la durée $t_2(\text{max})$ de la deuxième impulsion correspondant à la meilleure intensité de la raie

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

centrale, $\text{Int}(\text{max})$, diminue. Ceci est aussi valable pour la première impulsion. En effet, nous avons :

$$\begin{aligned}\omega_{\text{RF}} / 2\pi = 80 \text{ kHz} &\Rightarrow t_2(\text{max}) = 1,25 \mu\text{s} & t_1(\text{max}) = 5,00 \mu\text{s} \\ \omega_{\text{RF}} / 2\pi = 100 \text{ kHz} &\Rightarrow t_2(\text{max}) = 1,00 \mu\text{s} & \text{et } t_1(\text{max}) = 4,50 \mu\text{s} \\ \omega_{\text{RF}} / 2\pi = 120 \text{ kHz} &\Rightarrow t_2(\text{max}) = 0,75 \mu\text{s} & t_1(\text{max}) = 4,00 \mu\text{s}\end{aligned}$$

- Rappelons que la première impulsion excite les cohérences MQ et que la deuxième impulsion convertit les cohérences MQ sélectionnées en une cohérence $-1Q$. Les durées $t_2(\text{max})$ sont très courtes par rapport aux durées $t_1(\text{max})$ [58].
- Les intensités de la raie centrale en fonction des durées des deux impulsions augmentent avec la valeur du champ radiofréquence.
- Plus le champ radiofréquence des deux impulsions P1 et P2 augmente, plus la variation de l'intensité de la raie centrale oscille **avec la présence de durées critiques t_2^{critique} et t_1^{critique} (ou t_2^{180} et t_1^{180}), durées pour lesquelles l'intensité de la raie centrale est nulle**. Ces oscillations sont plus fréquentes pour la deuxième impulsion P2.
- Plus la durée des impulsions augmente plus l'intensité maximale de la raie centrale diminue. Exemples : pour la deuxième impulsion P2 d'une amplitude de 120 kHz, l'intensité $\text{Int}(\text{max})$ à $t_2(\text{max}) = 1,75 \mu\text{s}$ est inférieure à celle obtenue à $t_2(\text{max}) = 0,75 \mu\text{s}$. Pour la première impulsion de même amplitude, l'intensité $\text{Int}(\text{max})$ à $t_1(\text{max}) = 10,5 \mu\text{s}$ est inférieure à celle obtenue à $t_1(\text{max}) = 4 \mu\text{s}$.

Il est très intéressant de prédire la variation de l'intensité de la raie centrale en fonction des durées des impulsions et de leur amplitude. Ceci nous évite, lorsqu'on acquiert pour la première fois un spectre d'un échantillon donné, les zones des durées critiques (ou t_{180} , intensité nulle) et également pour réduire l'intervalle d'optimisation des durées d'impulsions. Ainsi le temps d'utilisation du spectromètre est mieux optimisé.

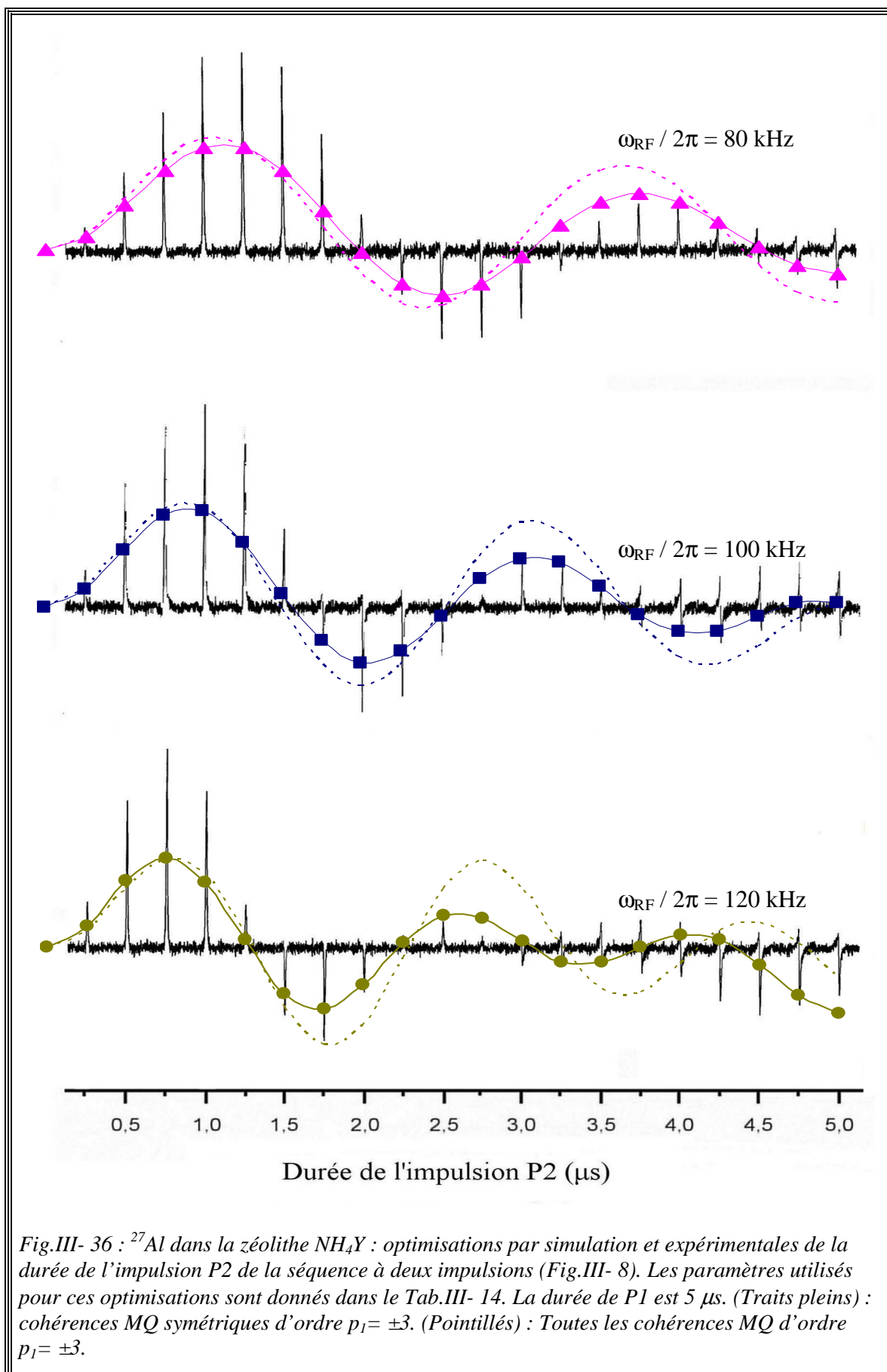
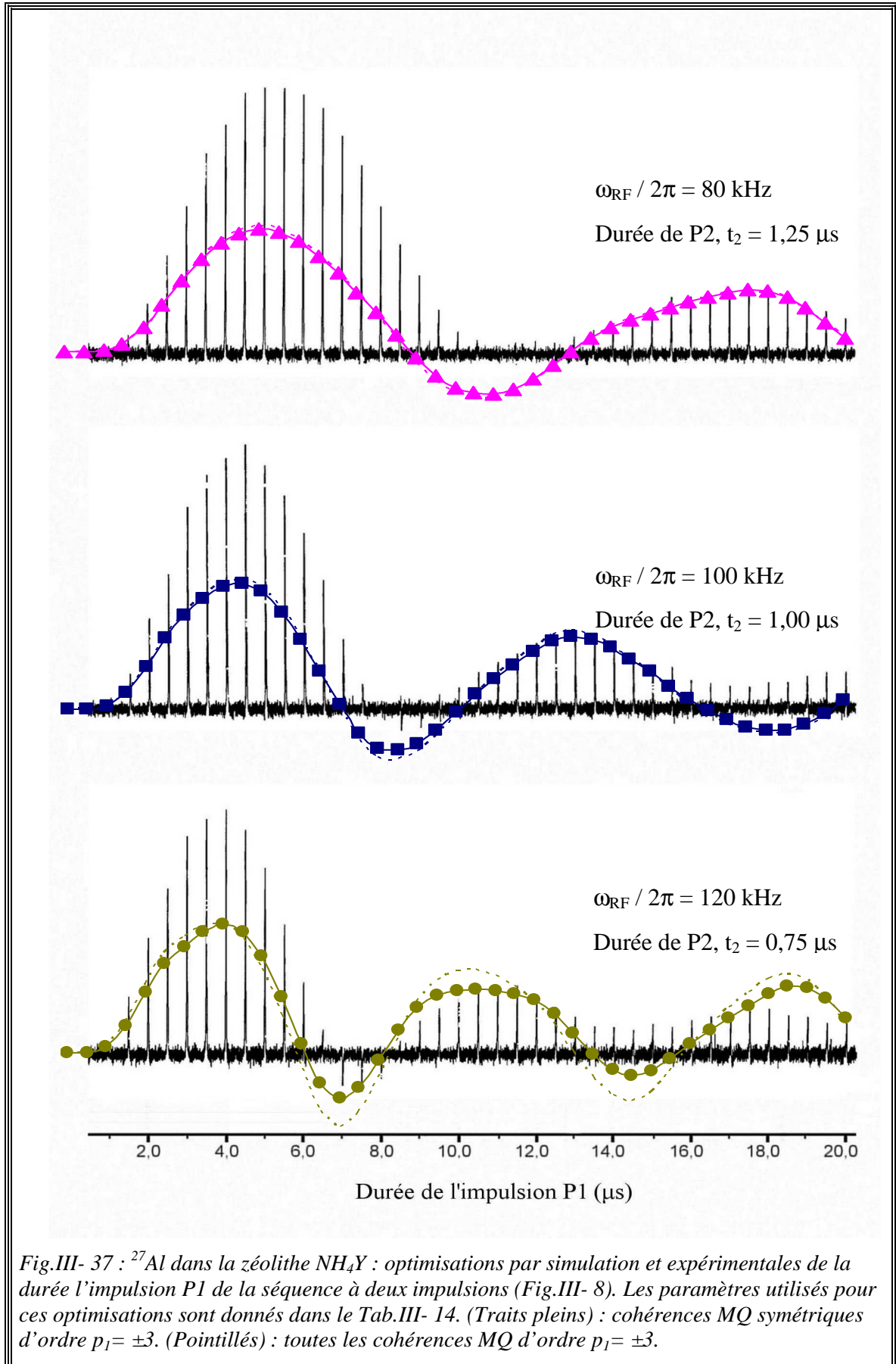


Fig.III- 36 : ^{27}Al dans la zéolithe NH_4Y : optimisations par simulation et expérimentales de la durée de l'impulsion P2 de la séquence à deux impulsions (Fig.III- 8). Les paramètres utilisés pour ces optimisations sont donnés dans le Tab.III- 14. La durée de P1 est 5 μs . (Traits pleins) : cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$. (Pointillés) : Toutes les cohérences MQ d'ordre $p_1 = \pm 3$.

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire



III.7.2. Split- t_1 avec deux impulsions

Nous avons vu au paragraphe (§-III.4.4) que cette séquence consiste à **détecter uniquement le signal issu du chemin de cohérence de l'écho**, et que l'approche « split- t_1 » qui rend la position de l'écho fixe dans la fenêtre d'acquisition permet de s'affranchir de la transformation par cisaillement (§-III.3.2).

Les optimisations expérimentales se font de la même façon que précédemment (§-III.7.1) à savoir optimiser la durée de la deuxième impulsion puis celle de la première impulsion. Par contre, seul le chemin de cohérence de l'écho est sélectionné. Donc, pour simuler l'intensité de la raie centrale, il faudra indiquer soit (i) dans la commande « *elements1* » des feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » où x = 2 et 1 une seule paire de valeurs {a, b} qui correspond à la cohérence MQ symétrique que l'on souhaite sélectionner, soit (ii) dans la commande « *coherence1* » une seule valeur {c} correspondant à l'ordre des cohérences MQ sélectionnées.

Par exemple, pour une expérience +3QMAS, l'ensemble des matrices densités et des cohérences d'un spin $I = 5/2$, depuis son état initial jusqu'à la détection, $0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q$, est donné ci dessous :

L'état initial :

$$\rho(0) = I_z \quad .$$

0Q					
	0Q				
		0Q			
			0Q		
				0Q	
					0Q

(III. 120)

Pendant la première impulsion P1,

$$\rho(t_1) \quad .$$

0Q	1Q	2Q	3Q	4Q	5Q
-1Q	0Q	1Q	2Q	3Q	4Q
-2Q	-1Q	0Q	1Q	2Q	3Q
-3Q	-2Q	-1Q	0Q	1Q	2Q
-4Q	-3Q	-2Q	-1Q	0Q	1Q
-5Q	-4Q	-3Q	-2Q	-1Q	0Q

(III. 121)

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

Juste avant P2,

$$\rho'(t_1) \ .$$

				3Q	

(III. 122)

Tous les éléments $\rho^{(lp, rp)}$ avec $lp \neq 2$ et $rp \neq 5$ sont nuls. **Autrement dit, seule la cohérence MQ symétrique d'ordre 3 est sélectionnée.** Ou

			3Q		
				3Q	
					3Q

(III. 123)

si l'ensemble des cohérences MQ d'ordre 3 est pris en compte.

Pendant la deuxième impulsion P2, la représentation matricielle de $\rho(t_2)$ est identique à celle de $\rho(t_1)$. Après la deuxième impulsion P2, la commande « *detectelt{4,3};* » précise l'élément correspondant à la transition centrale (III. 107).

III.7.2.a. Exemple : Aluminium-27 dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium

Dans ce paragraphe, nous comparons des simulations obtenues avec les feuilles de calcul « TwoPulses_Px.nb » où $x = 1$ et 2 et des optimisations expérimentales dans le cas du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (QCC / $2\pi = 3,0$ MHz et $\eta = 0,15$ [59]). Ceci en sélectionnant (i) soit uniquement le chemin de cohérence de l'écho $0Q \rightarrow p_1Q \rightarrow -1Q$ $p_1 = 3$, (ii) soit les chemins de cohérence de l'écho et de l'anti-écho, $p_1 = \pm 3$.

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences et ces simulations est donné dans le Tab.III- 15.

Tab.III- 15 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (Fig.III-38). Le champ radiofréquence expérimental a été déterminé par rapport à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M).

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,2614
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	11
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	48
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	140
<i>QCC / 2π (MHz)</i>	3,0
<i>Paramètre d'asymétrie, η</i>	0,15
<i>powderFile</i>	<i>rep320_simp</i>
<i>numberOfGammaAngles</i>	10
<i>quadrupoleorder</i>	2
<i>element1</i> (cohérence (s) MQ symétrique (s) d'ordre p_1)	<i>{{2,5}}</i> , $p_1 = +3$
	<i>{{2,5},{5,2}}</i> , $p_1 = \pm 3$
<i>coherence1</i> (cohérences MQ d'ordre p_1)	<i>{3}</i> , $p_1 = +3$
	<i>{3,-3}</i> , $p_1 = \pm 3$

La Fig.III- 38 montre que :

- Les courbes de simulation de l'intensité de la raie centrale adoptent pratiquement la même allure lorsqu'on sélectionne, entre les deux impulsions P1 et P2, uniquement la cohérence MQ **symétrique** d'ordre $p_1 = 3$ (traits pleins) ou toutes les cohérences d'ordre $p_1 = \pm 3$ (pointillés).

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

- La variation des courbes obtenues par simulation est très proche de celle des courbes expérimentales.
- La variation de l'intensité de la raie centrale en fonction de la durée de l'impulsion P2 est toujours négative lorsque $p_1 = 3$.
- Le rapport S/B des expériences où $p_1 = 3$ est inférieur à celui des expériences où $p_1 = \pm 3$. Ceci est prévisible, puisqu'un seul chemin de cohérence est sélectionné dans le premier cas.
- L'intensité maximale dans les deux cas, $p_1 = 3$ et ± 3 , ne correspond pas à la même durée $t_2(\text{max})$. En effet, $t_2(\text{max}) = 1,125 \mu\text{s}$ pour $p_1 = 3$ et $t_2(\text{max}) = 0,63 \mu\text{s}$ pour $p_1 = \pm 3$.
- Dans les deux cas, $p_1 = 3$ et $p_1 = \pm 3$, l'intensité maximale correspond à la même durée $t_1(\text{max})$ égale à $3 \mu\text{s}$.

Comme dans le sous paragraphe (§-III.7.1.b),

- Les durées $t_2(\text{max})$ sont inférieures aux durées $t_1(\text{max})$.
- Les oscillations de l'intensité de la raie centrale sont plus fréquentes pour la deuxième impulsion, P2, que pour la première impulsion, P1.
- Plus la durée des impulsions augmente plus l'intensité maximale de la raie centrale diminue. Exemple : pour l'impulsion P1, l'intensité maximale, Int_{max} , à $t_1(\text{max}) = 5,5 \mu\text{s}$ est inférieure à celle obtenue à $t_1(\text{max}) = 3,0 \mu\text{s}$.

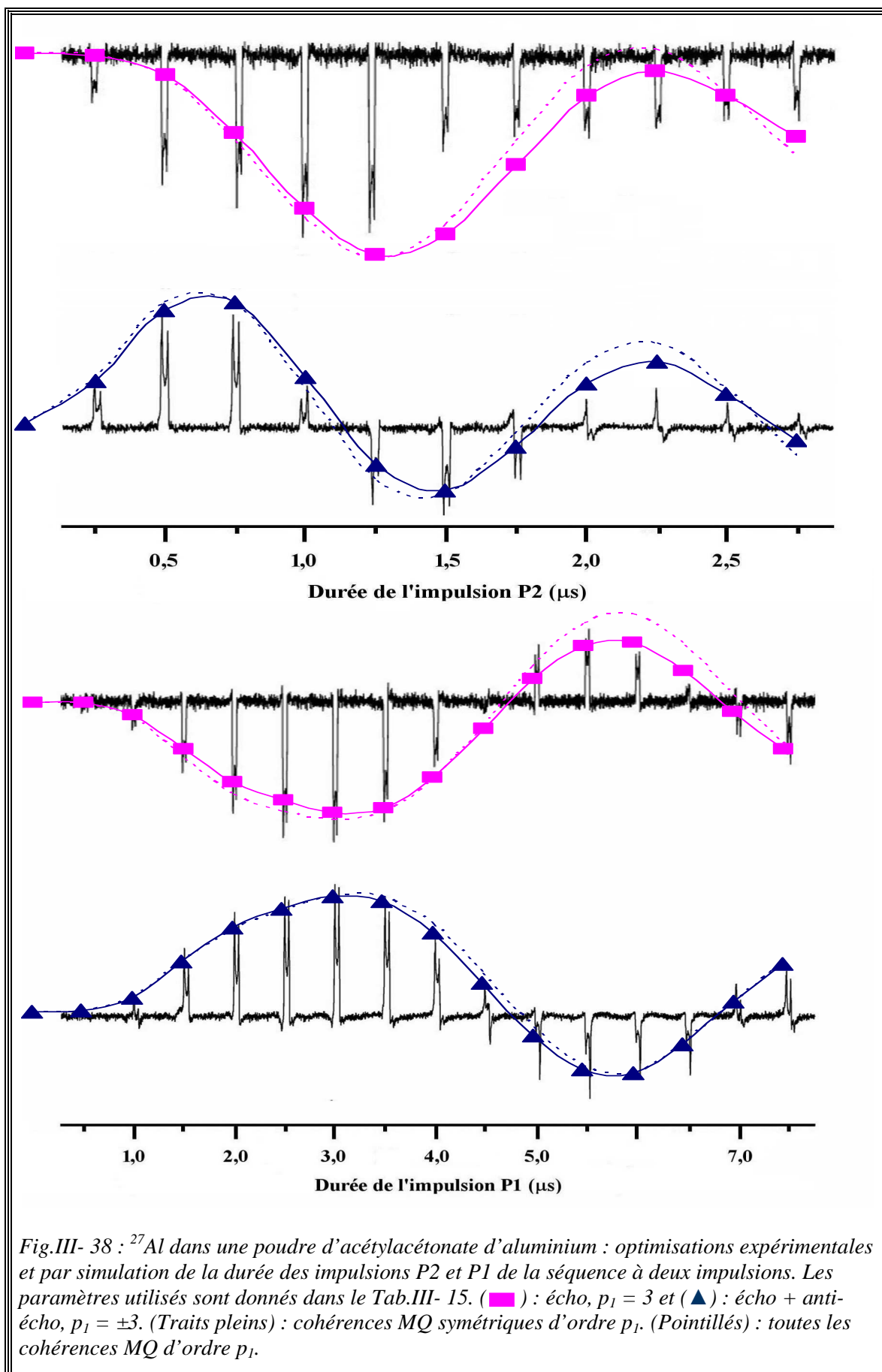


Fig.III- 38 : ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium : optimisations expérimentales et par simulation de la durée des impulsions P2 et P1 de la séquence à deux impulsions. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tab.III- 15. (■) : écho, $p_1 = 3$ et (▲) : écho + anti-écho, $p_1 = \pm 3$. (Traits pleins) : cohérences MQ symétriques d'ordre p_1 . (Pointillés) : toutes les cohérences MQ d'ordre p_1 .

III.7.3. Z-filter

Rappelons que la séquence z-filter (§-III.4.5) est composée de trois impulsions où les cohérences multi quanta sélectionnées sont transférées pendant une durée fixe (τ) dans les cohérences 0Q, avant d'être transférées de nouveau, par une impulsion sélective ($\pi/2$), dans la cohérence $-1Q$.

Dans la pratique, l'optimisation des durées d'impulsion (P1, P2 et P3) pour obtenir la meilleure sensibilité possible se fait en trois étapes :

- La première étape consiste à optimiser la durée de P3 qui correspond à une impulsion $\pi/2$ de faible amplitude ($\omega_{RF} / 2\pi = 5$ à 20 kHz). Ceci peut être réalisé de différentes manières : en utilisant la séquence (i) écho de Hahn, (ii) à une impulsion (iii) ou z-filter. Dans ce dernier cas, une série de spectres est enregistrée en maintenant fixe la durée des impulsions P1 et P2 et en augmentant la durée de l'impulsion P3. Ces trois méthodes conduisent à des résultats similaires (Fig.III- 34).
- Cette étape consiste à utiliser la durée P3, déterminée précédemment, à maintenir la durée de la première impulsion de la séquence z-filter fixe et à enregistrer une série de spectres en augmentant la durée de la deuxième impulsion.
- Les durées des impulsions P3 et P2 qui correspondent aux spectres ayant la meilleure sensibilité sont utilisées pendant cette étape. Une série de spectres est enregistrée en incrémentant la durée de la première impulsion, P1.

La durée D0 entre les impulsions P1 et P2 est très courte, de l'ordre de 3 μ s à 10 μ s et celle entre P2 et P3 est de l'ordre de 20 μ s, car elles ne peuvent pas être nulles. **Par contre, en simulation numérique nous n'avons pas cette contrainte (Fig.III- 39).**

Pour chacune de ces trois impulsions, nous avons mis au point une feuille de calcul MATHEMATICA pour déterminer l'intensité de la raie centrale d'un spin quadripolaire demi entier I en évaluant l'équation (III. 111).

Les expressions des matrices densité $\rho(t_1)$, $\rho(t_2)$ et $\rho(t_3)$ sont :

$$\rho(t_1) = A_{M_1-1} \times A_{M_1-2} \times \dots \times A_1 \times \rho(0) \times B_1 \times \dots \times B_{M_1-2} \times B_{M_1-1} \quad , \quad (\text{III. 124})$$

$$\rho(t_2) = A'_{M_2-1} \times A'_{M_2-2} \times \dots \times A'_1 \times \rho'(t_1) \times B'_1 \times \dots \times B'_{M_2-2} \times B'_{M_2-1} \quad , \quad (\text{III. 125})$$

$$\rho(t_3) = A''_{M_3-1} \times A''_{M_3-2} \times \dots \times A''_1 \times \rho''(t_2) \times B''_1 \times \dots \times B''_{M_3-2} \times B''_{M_3-1} \quad . \quad (\text{III. 126})$$

Avec

$$\rho(0) = I_z \quad ,$$

$$A_{k+1} = T_{t_k} \exp\left\{ -i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+ \quad ,$$

$$B_{k+1} = T_{t_k} \exp\left\{ i H_T^{(t_k)} \times \Delta t \right\} T_{t_k}^+ \quad ,$$

$$A'_{g+1} = T_{t_g} \exp\left\{ -i H_T^{(t_g+t_1)} \times \Delta t \right\} T_{t_g}^+ \quad ,$$

$$B'_{g+1} = T_{t_g} \exp\left\{ i H_T^{(t_g+t_1)} \times \Delta t \right\} T_{t_g}^+ \quad ,$$

$$A''_{v+1} = T_{t_v} \exp\left\{ -i H_T^{(t_v+t_1+t_2)} \times \Delta t \right\} T_{t_v}^+ \quad ,$$

$$B''_{v+1} = T_{t_v} \exp\left\{ i H_T^{(t_v+t_1+t_2)} \times \Delta t \right\} T_{t_v}^+ \quad .$$

La matrice densité $\rho'(t_1)$ n'est autre que $\rho(t_1)$ où seules les cohérences multi quanta désirés sont sélectionnées.

La matrice densité $\rho'(t_2)$ n'est autre que $\rho(t_2)$ où tous les éléments hors diagonale sont nuls.

Les trois entiers M_1 , M_2 et M_3 sont définis par :

$$M_1 = \frac{t_1}{\Delta t} \quad , \quad M_2 = \frac{t_2}{\Delta t} \quad \text{et} \quad M_3 = \frac{t_3}{\Delta t} \quad . \quad (\text{III. 127})$$

Un exemple pour un spin 5/2 dans le cas d'une expérience ± 3 QMAS est présenté dans la Fig.III- 39.

Les scripts SIMPSON « Zfilter_Px_simp » où $x = 3, 2$ et 1 que nous avons écrit pour tester la validité de nos deux feuilles de calcul « Zfilter_Px.nb » (Listing III- 5, Listing III- 6 et Listing III- 7) sont présentés en annexes (§-A.10, §-A.11 et §-A.12).

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

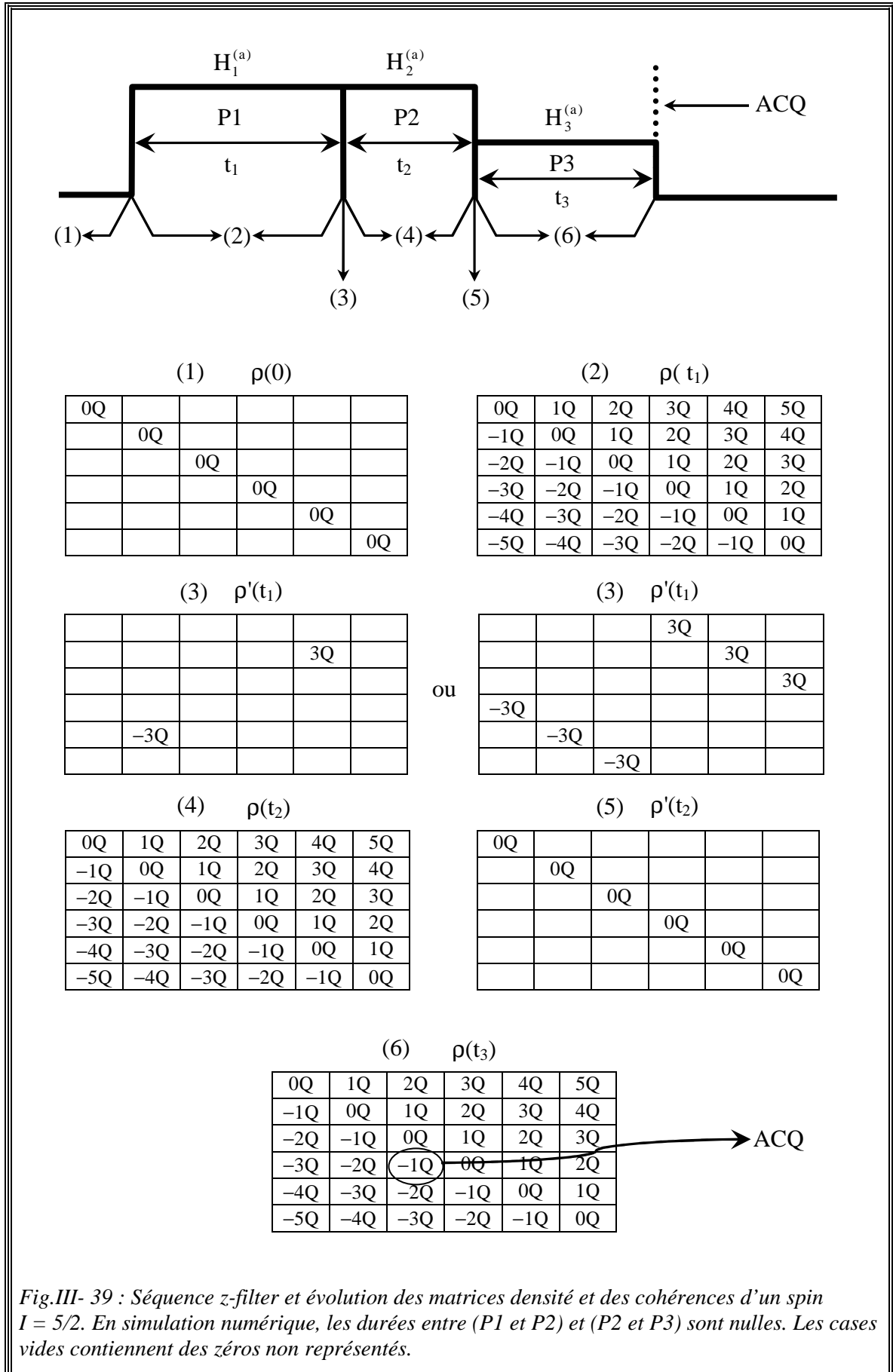


Fig.III- 39 : Séquence z-filter et évolution des matrices densité et des cohérences d'un spin $I = 5/2$. En simulation numérique, les durées entre (P1 et P2) et (P2 et P3) sont nulles. Les cases vides contiennent des zéros non représentés.

III.7.3.a. Feuille de calcul « Zfilter_Px » (x = 3, 2 et 1)

Chaque feuille de calcul « Zfilter_Px » où x = 3, 2 et 1 optimise l'intensité de la raie centrale d'un spin quadripolaire demi entier, excité par la séquence z-filter, en fonction de la durée de l'impulsion Px.

Nous allons détailler uniquement la feuille de calcul « Zfilter_P3 » (Listing III- 5) et ceci pour un spin $I = 5/2$ dans une expérience $\pm 3\text{QMAS}$ (dans ce cas les deux chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow \pm 3\text{Q} \rightarrow 0\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$ sont sélectionnés). Les deux autres feuilles de calcul, où x = 2 (Listing III- 6) et x = 1 (Listing III- 7) se distinguent par la présence des commandes « *store[x]* » et « *recall[x]* ». La première commande enregistre la matrice densité $\rho(t_x)$ à chaque fois que la durée de l'impulsion Px est incrémentée. La seconde commande donne l'expression de $\rho(t_x)$ enregistrée précédemment.

- La commande « *pulse[t1, ωRFkHz]* ; » génère une impulsion radiofréquence de durée fixe t_1 puis la matrice densité $\rho(t_1)$ est déterminée.
- La commande « *FilterElt [element1]* ; » avec *element1* = $\{\{2, 5\}\{5, 2\}\}$ sélectionnent les deux éléments $\rho^{(2,5)}(t_1)$ et $\rho^{(5,2)}(t_1)$ qui représentent les cohérences symétriques $\pm 3\text{Q}$ (III. 107) d'un spin $I = 5/2$.

$$\rho'(t_1) = \begin{pmatrix} & & & & \rho^{(2,5)}(t_1) & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ \rho^{(5,2)}(t_1) & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \end{pmatrix} . \quad (\text{III. 128})$$

Tous les éléments $\rho^{(lp,cp)}(t_1)$ avec ($lp \neq 2, cp \neq 5$) et ($lp \neq 5, cp \neq 2$) sont nuls.

- La commande « *pulse[t2, ωRFkHz]* ; » génère une impulsion radiofréquence de durée fixe t_2 puis la matrice densité $\rho(t_2)$ est déterminée.
- Les deux commandes « *FilterCoh[coherence2]* ; » avec *coherence2* = $\{0\}$ et « *FilterElt[element2]* ; » avec

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

$element2 = \{\{1,1\}, \{2,2\}, \dots, \{6,6\}\}$ sont équivalentes et ne sélectionnent que les éléments de la diagonale $\rho^{(lp, cp)}(t_2)$ avec $lp = cp = 1, 2, \dots, 6$.

Autrement dit, tous les éléments qui représentent les cohérences 0Q (III. 108) d'un spin $I = 5/2$.

$$\rho'(t_2) = \begin{pmatrix} \rho^{(1,1)}(t_2) & & & & & \\ & \rho^{(2,2)}(t_2) & & & & \\ & & \cdot & & & \\ & & & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \rho^{(6,6)}(t_2) \end{pmatrix} \quad (III. 129)$$

La commande « $detectelt\{\{4,3\}\};$ » précise l'élément à sélectionner qui correspond à la cohérence symétrique -1Q c'est-à-dire à la transition centrale (III. 107).

```

(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS
   z-filter, en fonction de la durée de la 3ème impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus-----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;    η = -0.5;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 80;
ωRF3kHz = 10;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep320_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 4;
t2 = 2;
t3 = 30;
Δt = 0.5;
np = t3 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}, {5, 2}};
elements2 = {{1, 1}, {2, 2}, {3, 3}, {4, 4}, {5, 5}, {6, 6}};
coherence2 = {0};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (
  pulse[t1, ωRFkHz];
  filtreElt[elements1];

  pulse[t2, ωRFkHz];
  filtreElt[elements2];    (* filtreCoh[coherence2]; *)
  acq0;

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRF3kHz];
    acq[p];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "Zfilter_P3" file ---*)
run;
tabgraph["Zfilter_P3"];
(* ----- *)

```

Listing III- 5 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P3.nb ».

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

Nous allons maintenant comparer la détermination de la durée de l'impulsion sélective à partir des trois séquences : (i) une impulsion (Listing III- 2), (ii) écho de Hahn (§-A.14) et (iii) z-filter (Listing III- 5) et ceci pour un spin $I = 5/2$.

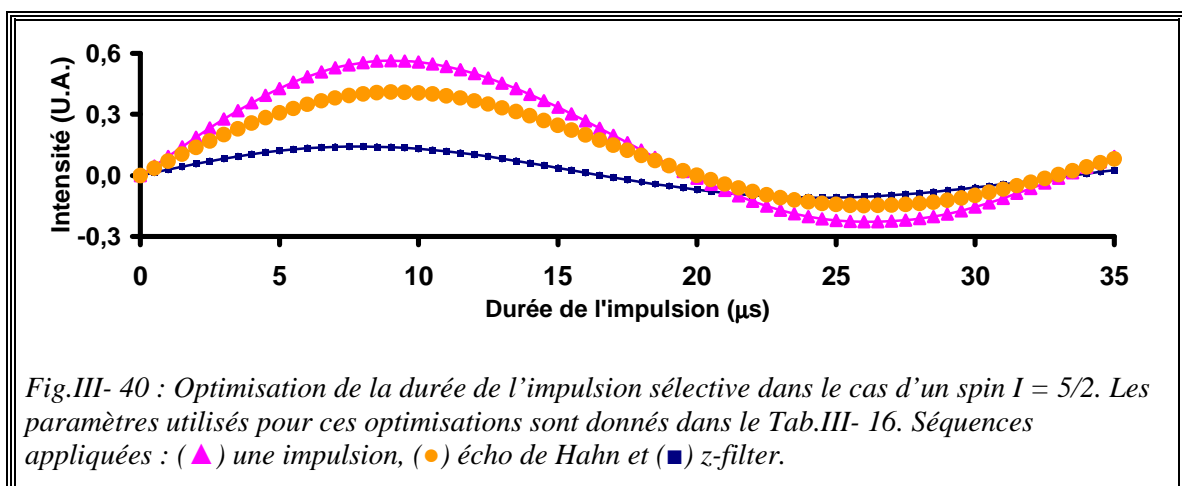
L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces simulations est donné ci-dessous.

Tab.III- 16 : Paramètres des simulations de la Fig.III- 40. (×) Paramètres de la séquence z-filter.

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,3094499
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) de l'impulsion sélective (kHz)	10
QCC / 2π (MHz)	1,75
Paramètre d'asymétrie, η	0,5
powderFile	rep320_simp
numberOfGammaAngles	10
quadrupoleorder	2
detectelt	{{4, 3}}
element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)	{{2,5}, {5,2}} (×)
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	80 (×)
Durée des impulsions P1 et P2 (μs)	3 et 1,5 (×)

La Fig.III- 40 montre que :

- L'allure de la variation de l'intensité en fonction de la durée de l'impulsion sélective est la même pour les trois séquences.
- La durée de l'impulsion sélective, $\pi/2$, est identique pour les trois séquences : $t_{90} = 8$ à $9 \mu\text{s}$.



```

(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS
   z-filter, en fonction de la durée de la 2ème impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus-----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;    η = -0.5;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 100;
ωRF3kHz = 10;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 1;
t1 = 3;
t2 = 10;
t3 = 8;
Δt = 0.25;
np = t2 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}, {5, 2}};
elements2 = {{1, 1}, {2, 2}, {3, 3}, {4, 4}, {5, 5}, {6, 6}};
coherence2 = {0};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (
  pulse[t1, ωRFkHz];
  filtreElt[elements1];
  acq0;

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRFkHz];
    store[2];
    filtreElt[elements2]; (* filtreCoh[coherence2]; *)

    pulse[t3, ωRF3kHz];
    acq[p];
    recall[2];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "Zfilter_P2" file ---*)
run;
tabgraph["Zfilter_P2"];
(* ----- *)

```

Listing III- 6 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P2.nb ».

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

```
(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS
   z-filter, en fonction de la durée de la 1ère impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus -----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;     $\eta = -0.5$ ;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
 $\alpha_{PR} = 30$ ;     $\beta_{PR} = 30$ ;     $\gamma_{PR} = 30$ ;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
 $\omega_{RFkHz} = 100$ ;
 $\omega_{RF3kHz} = 10$ ;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 10;
t2 = 2.5;
t3 = 8;
 $\Delta t = 0.5$ ;
np = t1 /  $\Delta t$ ;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}, {5, 2}};
elements2 = {{1, 1}, {2, 2}, {3, 3}, {4, 4}, {5, 5}, {6, 6}};
coherence2 = {0};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[ $\Delta t$ ,  $\omega_{RFkHz}$ ];
    store[1];
    filtreElt[elements1];
    acq0;

    pulse[t2,  $\omega_{RFkHz}$ ];
    filtreElt[elements2]; (* filtreCoh[coherence2]; *)

    pulse[t3,  $\omega_{RF3kHz}$ ];
    acq[p];
    recall[1];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "Zfilter_P1" file ---*)
run;
tabgraph["Zfilter_P1"];
(* ----- *)
```

Listing III- 7 : Feuille de calcul MATHEMATICA « Zfilter_P1.nb ».

III.7.3.b. Exemple : Aluminium-27 dans une zéolithe NH₄Y

Nous comparons des simulations obtenues avec les feuilles de calcul « Zfilter_Px.nb » où $x = 1, 2$ et 3 avec des optimisations expérimentales dans le cas du noyau ²⁷Al dans la zéolithe NH₄Y ($QCC / 2\pi = 1,75$ MHz et $\eta = 0,5$ [23]). Ceci pour une expérience ± 3 QMAS, c'est-à-dire que les deux chemins de cohérence suivants $0Q \rightarrow \pm 3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q$ sont sélectionnés. L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences et ces simulations est donné dans le Tab.III- 17.

Tab.III- 17 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ²⁷Al dans la zéolithe NH₄Y (Fig.III- 41). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de Al(NO₃)₃ (1M).

Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ²⁷ Al à 400 MHz	104,3094499
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	0,25
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	192
Champ radiofréquence ($\omega_{RF} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	80
Champ radiofréquence ($\omega_{RF} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	10
<i>QCC / 2π (MHz)</i>	<i>1,75</i>
<i>Paramètre d'asymétrie, η</i>	<i>0,5</i>
<i>powderFile</i>	<i>rep320_simp</i>
<i>numberOfGammaAngles</i>	<i>10</i>
<i>quadrupoleorder</i>	<i>2</i>
<i>element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	<i>{{2,5},{5,2}}</i>
<i>coherence1 (cohérences MQ d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	<i>{3, -3}</i>

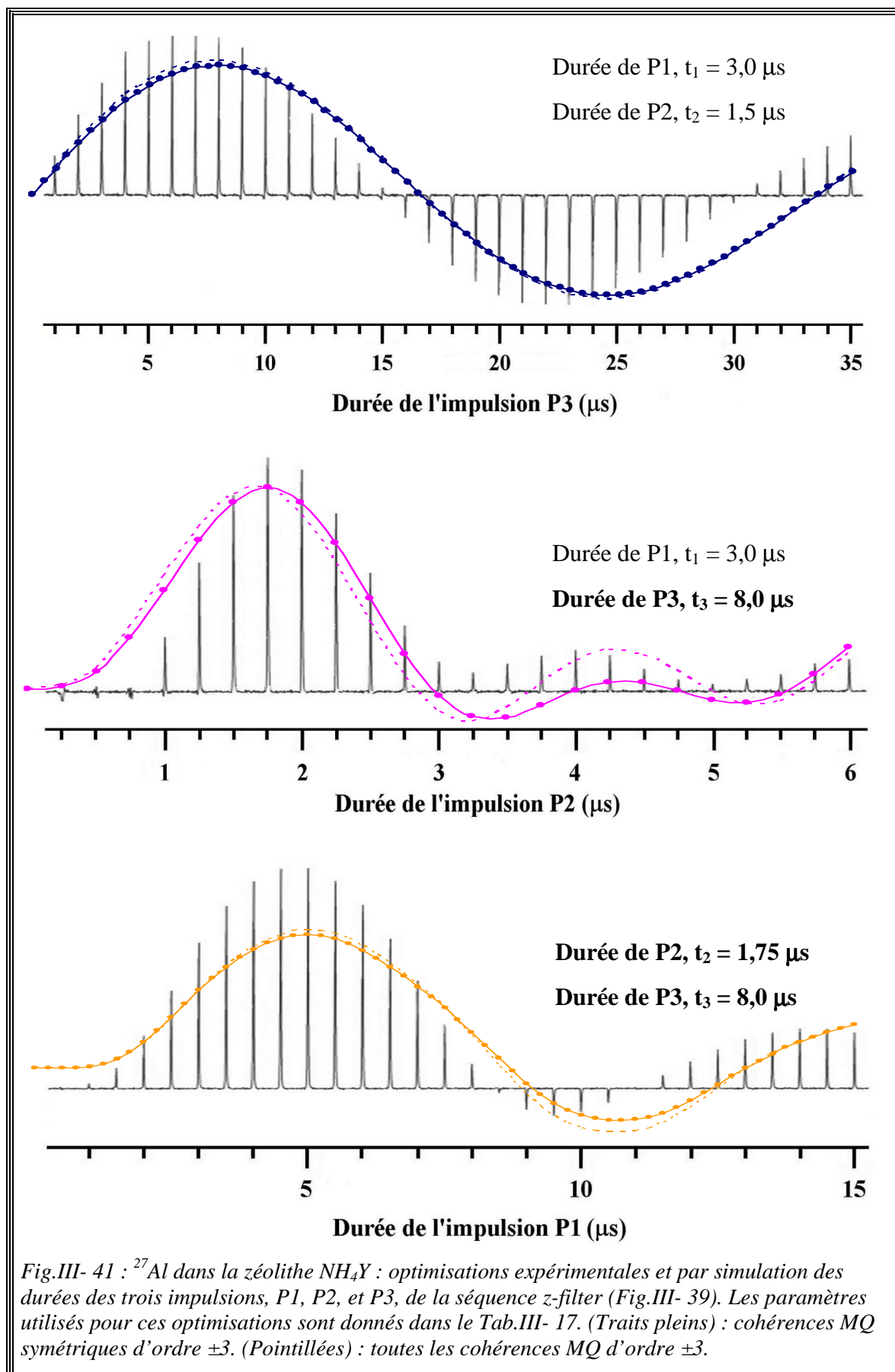
La Fig.III- 41 montre que :

- La variation de l'intensité simulée de la raie centrale en fonction des trois impulsions adopte la même allure lorsqu'on sélectionne, entre les deux impulsions P1 et P2, uniquement les deux cohérences MQ **symétriques** d'ordre ± 3 (traits pleins) ou toutes les cohérences du même ordre, ± 3 (pointillés).
- Ces variations sont très proches de celles obtenues expérimentalement.
- Pour la troisième impulsion qui est de faible amplitude (10 kHz) l'intensité de la raie centrale du noyau ²⁷Al dans la zéolithe NH₄Y est sinusoïdale.

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

C'est le comportement d'une solution où le couplage quadripolaire est nul ($QCC = 0$).

- Les intensités maximales pour chaque impulsion sont obtenues aux durées suivantes : $t_3(\text{max}) = 8 \mu\text{s}$, $t_2(\text{max}) = 1,75 \mu\text{s}$ et $t_1(\text{max}) = 5 \mu\text{s}$.
- Comme pour la séquence à deux impulsions, la durée la plus courte est celle de la deuxième impulsion. Cette impulsion convertit les cohérences MQ sélectionnées en une cohérence $-1Q$ ou $0Q$.



III.7.4. Soft Pulse Added Mixing ou SPAM

Pour cette séquence MQMAS (Fig.III- 29), les deux articles ^[10,11] ne préconisent pas les mêmes phases (0° ou 180°) pour la troisième impulsion dans le cas de l'écho (ou de l'anti-écho). Pour éclaircir cette différence, nous avons étudié l'effet de la phase de la troisième impulsion sur le signe de l'intensité de la raie centrale en variant la durée de la deuxième impulsion. Nous avons donc modifié la feuille de calcul « Zfilter_P2.nb » (Listing III- 6) et la nouvelle feuille est nommée « SPAM_P2.nb » (Listing III- 8).

Avec cette feuille, nous allons suivre l'évolution de l'intensité de la raie centrale du noyau ²⁷Al en fonction de la durée de l'impulsion P2, ceci pour les six chemins de cohérence ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} 0Q \rightarrow +3Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q & 0Q \rightarrow -3Q \rightarrow +1Q \rightarrow -1Q \\ 0Q \rightarrow +3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q & \text{et } 0Q \rightarrow -3Q \rightarrow 0Q \rightarrow -1Q \\ 0Q \rightarrow +3Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q & 0Q \rightarrow -3Q \rightarrow -1Q \rightarrow -1Q \end{array} \quad . \quad (\text{III. 130})$$

Nous avons déjà présenté un exemple de simulation du noyau ²⁷Al (I = 5/2) dans une poudre AlPO₄-Berlinite, au paragraphe §-III.5.1.a (Fig.III- 25 et Fig.III- 26).

Dans ce paragraphe, nous comparons pour le noyau ²⁷Al (I = 5/2) dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium les intensités simulées de la raie centrale de ces six chemins de cohérence (III. 130) avec les intensités obtenues expérimentalement et présentés précédemment dans les Fig.III- 27 et Fig.III- 28. Les expériences ont été réalisées avec les cyclages de phases du Tab.III- 8.

L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser ces expériences et ces simulations est donné dans le Tab.III- 18.

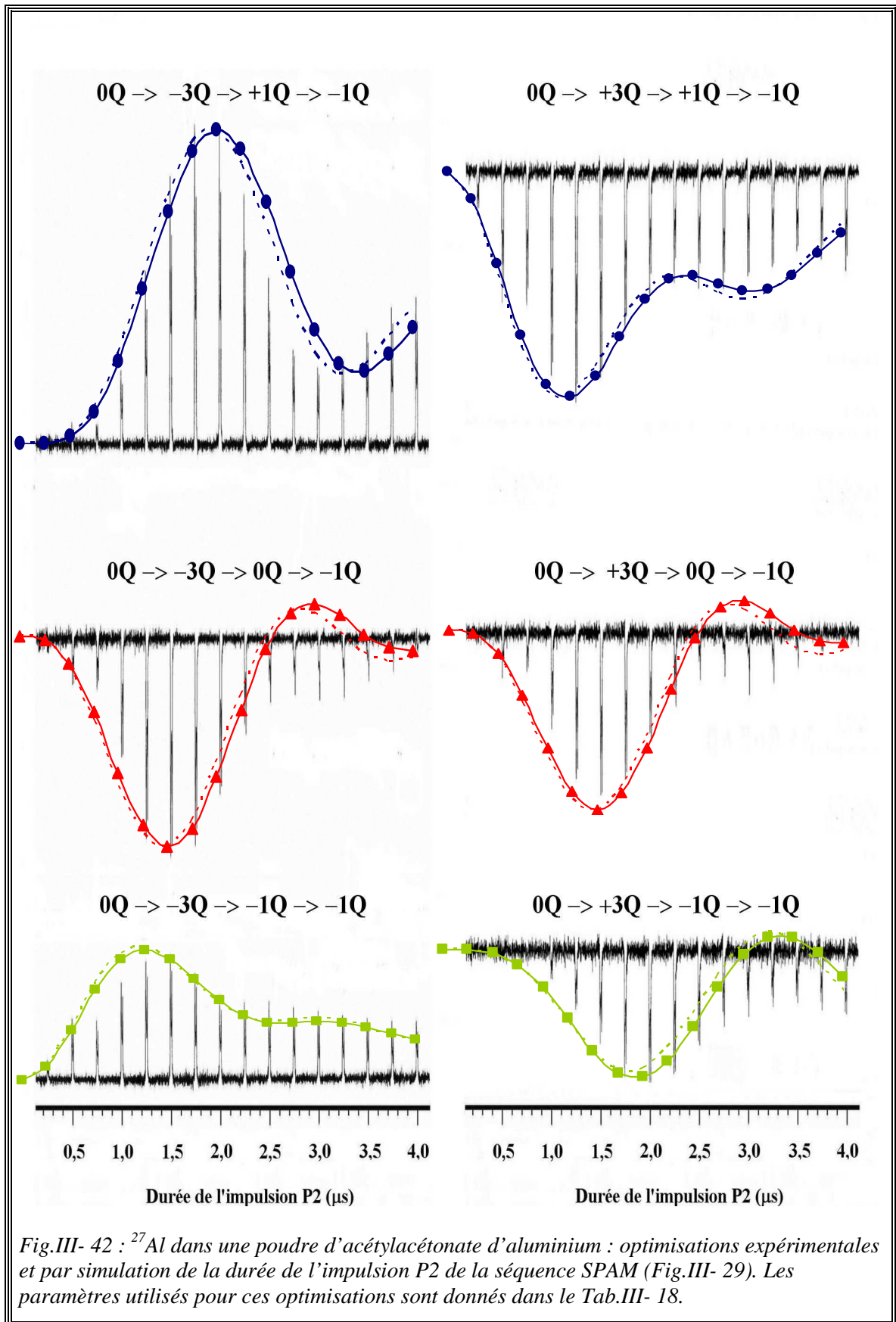
Tab.III- 18 : Paramètres expérimentaux et ceux des simulations (en italique) utilisés pour obtenir les nutations du noyau ^{27}Al dans une poudre d'acétylacétonate d'aluminium (Fig.III- 42 et Fig.III- 43). Les champs radiofréquences expérimentaux ont été déterminés par rapport à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M).

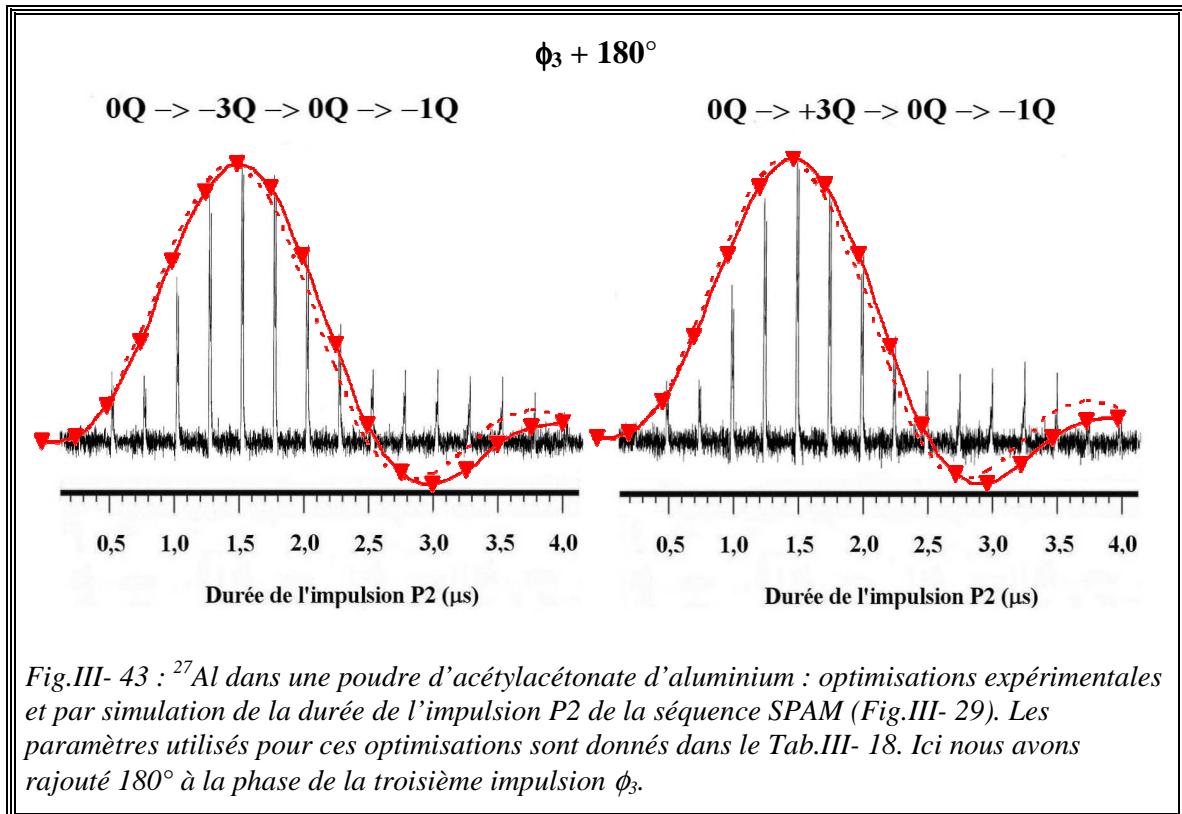
Paramètres	Valeurs
Vitesse de rotation (kHz)	10
SFO1 = Fréquence de Larmor $\omega_0 / 2\pi$ (MHz) du ^{27}Al à 400 MHz	104,2615
Durée de la première impulsion P1 (μs)	4
Durée de la deuxième impulsion P2 (μs)	0,25 à 4 par pas de 0,25
Durée de la troisième impulsion P3 (μs)	9,25
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P1 et P2 (kHz)	90
Champ radiofréquence ($\omega_{\text{RF}} / 2\pi$) appliqué à P3 (kHz)	9,6
Durée entre deux acquisitions, D1 (s)	5
Nombre d'accumulations expérimentales (NS)	48 ($p_2 = 0$) et 96 ($p_2 = \pm 1$)
<i>QCC / 2π (MHz)</i>	3,00
<i>Paramètre d'asymétrie, η</i>	0,15
<i>powderFile</i>	<i>rep320_simp</i>
<i>numberOfGammaAngles</i>	10
<i>quadrupoleorder</i>	2
<i>element1 (cohérences MQ symétriques d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	<i>{{2,5},{5,2}}</i>
<i>coherence1 (cohérences MQ d'ordre $p_1 = \pm 3$)</i>	<i>{3, -3}</i>

Les deux Fig.III- 42 et Fig.III- 43 montrent que :

- Nous avons une bonne corrélation entre les courbes expérimentales et celle obtenues par simulation.
- Pour les deux chemins de cohérence $0\text{Q} \rightarrow \pm 3\text{Q} \rightarrow 0\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$, l'écart observé entre les courbes expérimentales et celles obtenu par simulation peut être attribué aux inhomogénéités du champ radiofréquence dans le rotor.
- Lorsqu'on sélectionne, entre les deux impulsions P1 et P2, uniquement les cohérences MQ symétriques d'ordre ± 3 ou l'ensemble des cohérences MQ du même ordre, l'allure des variations de l'intensité de la raie centrale reste pratiquement inchangée.

III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire





III.7. Intensité de la raie centrale d'un noyau quadripolaire

```
(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS SPAM,
   en fonction de la durée de la 2ème impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus -----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 9.0;    η = -1;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
αPR = 40;    βPR = 55;    γPR = 110;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 100;
ωRF3kHz = 10;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 1;
t1 = 4;
t2 = 10;
t3 = 5;
Δt = 0.25;
np = t2 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{2, 5}};
elements2 = {{1, 2}, {2, 3}, {3, 4}, {4, 5}, {5, 6}, {6, 6}};
coherence2 = {1};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (
  pulse[t1, ωRFkHz];
  filtreElt[elements1];
  acq0;

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRFkHz];
    store[2];
    filtreCoh[coherence2];    (*filtreElt[elements2];*)

    pulse[t3, ωRF3kHz];
    acq[p];
    recall[2];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "SPAM" file ---*)
run;
tabgraph["SPAM"];
(*-----*)
```

Listing III- 8 : Feuille de calcul MATHEMATICA « SPAM_P2.nb ».

III.7.5. Conclusion

Nous avons montré au travers de quatre exemples (les deux séquences à deux impulsions, z-filter et SPAM) que :

- Nos feuilles de calcul MATHEMATICA donnent des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement.
- La simulation numérique est un outil très puissant. En effet, dans notre cas il permet de prédire la variation de l'intensité de la raie centrale d'un spin quadripolaire I en fonction de différents paramètres : durées des impulsions de la séquence appliquée, amplitude du ou des champs radiofréquences, vitesse de rotation, constante de couplage quadripolaire ... Ceci nous évite, lorsqu'on acquiert pour la première fois un spectre d'un échantillon donné, les zones des durées critiques (ou t_{180} , intensité nulle) et également pour réduire l'intervalle d'optimisation des durées d'impulsions. Ainsi le temps d'utilisation du spectromètre est bien optimisé.

III.8. Spectres 2D MQMAS

Nous allons à présent appliquer les séquences MQMAS présentées précédemment aux trois spins demi-entiers, $I = 3/2, 5/2$ et $7/2$. Les différents spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-400.

Il existe dans la littérature plusieurs conventions ^[20,21,26,44,60,61] pour graduer l'axe de la dimension F1. Millot et Man ^[62] présentent la procédure de graduation de cet axe avec les différentes conventions. 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

$$F2 : \quad \Omega_{F2} = O1 - SR \quad . \quad (III. 131)$$

Dans ce manuscrit, nous nous sommes restreints à une seule convention qui a été proposée par **Amoureux et Fernandez** ^[20,21]. Le déplacement chimique isotrope δ_{CS}^{iso} et le paramètre quadripolaire $C_{Q\eta}$ sont définis comme suit :

$$\delta_{CS}^{iso} = \frac{10}{27} \delta_{G2}^{obs} + \frac{17}{27} \delta_{G1,C1}^{obs} \quad . \quad (III. 132)$$

$$C_{Q\eta} = A_{Q\eta} \sqrt{k_{G,C1} (\delta_{G1,C1}^{obs} - k_{1,C1} \delta_{G2}^{obs})} \quad . \quad (III. 133)$$

Avec

$$A_{Q\eta} = I(2I-1) \frac{\omega_0}{2\pi} \sqrt{\frac{40}{3 \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]}} \quad . \quad (III. 134)$$

$C_{Q\eta}$ est relié au paramètre d'asymétrie η par :

$$C_{Q\eta} = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad . \quad (III. 135)$$

δ_{G2}^{obs} et $\delta_{G1,C1}^{obs}$ sont respectivement les déplacements chimiques observés du centre de gravité en F2 et F1. Les valeurs des paramètres $k_{G,C1}$ et $k_{1,C1}$ sont donnés dans le Tab.III- 19.

Avec cette convention, l'axe CS (de déplacement chimique) défini par $\delta_{G2}^{obs} = \delta_{G1,C1}^{obs}$ a une pente de 1. Après transformation par cisaillement (ou shearing), l'axe QIS (effet quadripolaire induit) a toujours une pente de $-10/17$.

Tab.III- 19 : Paramètres intervenant dans δ_{CS}^{iso} et C_{Qr}

Spin I	Cohérence	$k_{1,C1}$	$k_{G,C1}$
3/2	-3	$\frac{34}{9}$	$\frac{1}{6}$
5/2	3	$-\frac{17}{12}$	$-\frac{4}{9}$
	-5	$\frac{85}{12}$	$\frac{4}{45}$
	3	$-\frac{34}{45}$	$-\frac{5}{6}$
7/2	5	$-\frac{34}{9}$	$-\frac{1}{6}$
	-7	$\frac{476}{45}$	$\frac{5}{84}$
	3	$-\frac{17}{36}$	$-\frac{4}{3}$
9/2	5	$-\frac{85}{36}$	$-\frac{4}{15}$
	7	$-\frac{119}{18}$	$-\frac{2}{21}$
	-9	$\frac{85}{6}$	$\frac{2}{45}$

III.8.1. Spin I = 3/2 : $^{87}\text{RbNO}_3$

Nous allons appliquer la séquence split- t_1 avec deux impulsions que nous avons proposée précédemment (§-III.4.4). Puis nous allons comparer le résultat avec celui obtenu avec la séquence split- t_1 à trois impulsions (§-III.4.3). Ceci dans le but de montrer que la nouvelle séquence présente les mêmes propriétés que les séquences améliorées mais avec un cyclage de phase plus court ($6 \times n < 48 \times n$). Pour cela nous allons étudier le rubidium-87 (spin I = 3/2) dans une poudre de RbNO_3 . Les conditions expérimentales sont données dans le Tab.III- 20. Le champ radiofréquence des impulsions P1 et P2 est 120 kHz et celui de l'impulsion P3 est 12 kHz. Ces valeurs ont été déterminées par rapport à une solution molaire de RbNO_3 .

Tab.III- 20 : Paramètres d'acquisition des spectres 3QMAS du ^{87}Rb , Fig.III- 44. (×) indique les paramètres de la séquence à trois impulsions. La solution référence est RbNO_3 (1M) avec $\delta = 0$ ppm.

TD(F2)	1024	TD(F1)	50
SWH(F2) (kHz)	20	SWH(F1) (kHz)	10
DE (μs)	35,71	IN0 (μs)	100
DW (μs)	25	D0 (μs)	8000 et 10 ^(×)
D1 (s)	0,25	D6 (μs)	8000 ^(×)
P1 (μs)	3	Vrot (kHz)	10
P2 (μs)	1	NS	1440
P3 (μs)	11 ^(×)	SFO1 (MHz)	130,9212
O1 (Hz)	-6215,82	SR (Hz)	-1810,31
Durée de l'expérience (h)	5		

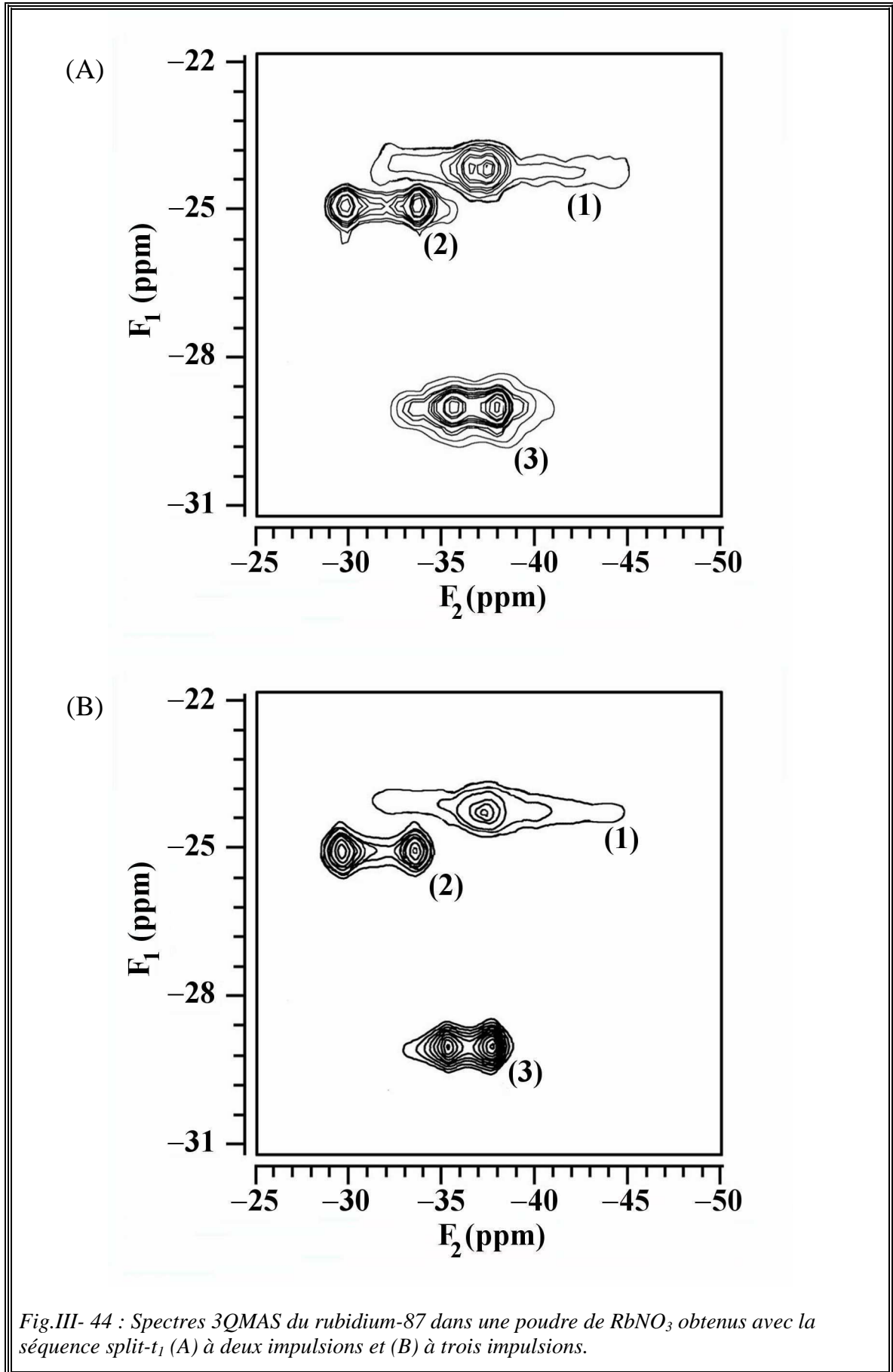
Le rubidium possède trois environnements différents, le spectre présente donc trois raies ^[60]. Les spectres issus de ces deux séquences sont identiques (Fig.III- 44-A et B). Nous avons déterminé à partir de chacun d'eux, les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions. Puis nous avons déduit des expressions (III. 132) et (III. 133) la valeur de $C_{Q\eta}$ et $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ (Tab.III- 21). Les paramètres extraits de ces deux spectres ont des valeurs identiques et proches de celles de Hanaya et Harris ^[60] : { Rb[1] : $C_{Q\eta} = 2,33$ MHz, $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} = -29,09$ ppm ; Rb[2] : $C_{Q\eta} = 1,73$ MHz, $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} = -27,54$ ppm ; Rb[3] : $C_{Q\eta} = 1,82$ MHz, $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}} = -31,74$ ppm } .
Cependant le rapport (S/B) du spectre A obtenu avec la séquence à deux impulsions et

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

inférieur à celui du spectre B obtenu avec la séquence à trois impulsions (d'un facteur 0,6). Ceci s'explique par le fait que dans la première séquence, la durée de stockage τ gouverne l'évolution des cohérences MQ et non pas les cohérences 1Q qui ont la décroissance la moins importante.

Tab.III- 21 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} et δ_{G2}^{obs} et $C_{Q\eta}$. Ces valeurs sont identiques pour les deux séquences.

Raie	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
1	-24,45	-36,9	-29,09	2,33
2	-24,96	-31,93	-27,54	1,73
3	-28,91	-36,55	-31,74	1,82



III.8.2. Spin $I = 5/2$: ^{27}Al dans des catalyseurs mésoporeux Al-SBA-15

Nous allons appliquer la séquence Multiplex SPAM (Fig.III- 30) au cas d'un spin $I = 5/2$. Pour cela nous allons étudier l'aluminium-27 dans des catalyseurs mésoporeux. Ces matériaux ont été synthétisés au laboratoire LRS par E. Ambroise, étudiante en M2 encadrés par X. Carrier et J. Blanchard sous la direction du Professeur M. Che. La synthèse consiste à greffer de l'aluminium sur des supports siliciques mésoporeux SBA-15 [63]. Trois types d'échantillon seront présentées : Al-SBA-15 (1g), Al-SBA-15 (4g) et Al-SBA-15-STH (4g). 1g et 4g indiquent le nombre de greffages et STH pour « sans traitement hydrothermal ». Les conditions expérimentales sont données dans le Tab.III- 22. Le champ radiofréquence des impulsions P1 et P2 est 86 kHz et celui de l'impulsion P3 est 7,4 kHz.

Les spectres $\pm 3\text{QMAS}$ des Fig.III- 45 et Fig.III- 46 présentent trois raies, autrement dit, l'aluminium possède trois environnements différents : tétraédrique (Al^{Td}), pentaédrique (Al^{Pd}) et octaédrique (Al^{Oh}). Nous avons déterminé les déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions. Puis nous avons déduit des expressions (III. 132) et (III. 133) la valeur de $C_{\text{Q}\eta}$ et $\delta_{\text{CS}}^{\text{iso}}$ (Tab.III- 23).

Tab.III- 22 : Paramètres d'acquisition des spectres $\pm 3\text{QMAS}$ du ^{27}Al , Fig.III- 45 et Fig.III- 46. La solution référence est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M), $\delta = 0$ ppm.

TD(F3)	1024	TD(F2)	24
TD(F1)	22	SWH(F2) (kHz)	60
DE (μs)	10	SWH(F1) (kHz)	30,30
DW (μs)	8,325	IN0 (μs)	33
D1 (s)	0,25	D0 (μs)	5
P1 (μs)	3,5	Vrot (kHz)	10
P2 (μs)	1,5	NS	1680
P3 (μs)	6	SFO1 (MHz)	104,2642
O1 (Hz)	2777,76	SR (Hz)	-490,19
Durée de l'expérience (h)	≈ 20		

Tab.III- 23 : Déplacements chimiques observés du centre de gravité de la raie dans les deux dimensions δ_{G1}^{obs} , δ_{G2}^{obs} et $C_{Q\eta}$

Matériau	Raie	δ_{G2}^{obs} (ppm)	δ_{G1}^{obs} (ppm)	δ_{CS}^{iso} (ppm)	$C_{Q\eta}$ (MHz)
Al-SBA-15 (1g)	Al ^{Oh}	-0,9	10,4	6	3,6
	Al ^{Pd}	28,2	42,4	37	4,0
	Al ^{Td}	55,6	71,3	64	4,7
Al-SBA-15 (4g)	Al ^{Oh}	-0,7	8,9	5	3,3
	Al ^{Pd}	26,7	44,2	38	4,5
	Al ^{Td}	49,4	79,42	68	5,8
Al-SBA-15 (4g) STH	Al ^{Oh}	0,5	10,4	7	3,4
	Al ^{Pd}	42,4	42,4	37	4,2
	Al ^{Td}	55,6	77,4	70	5,0

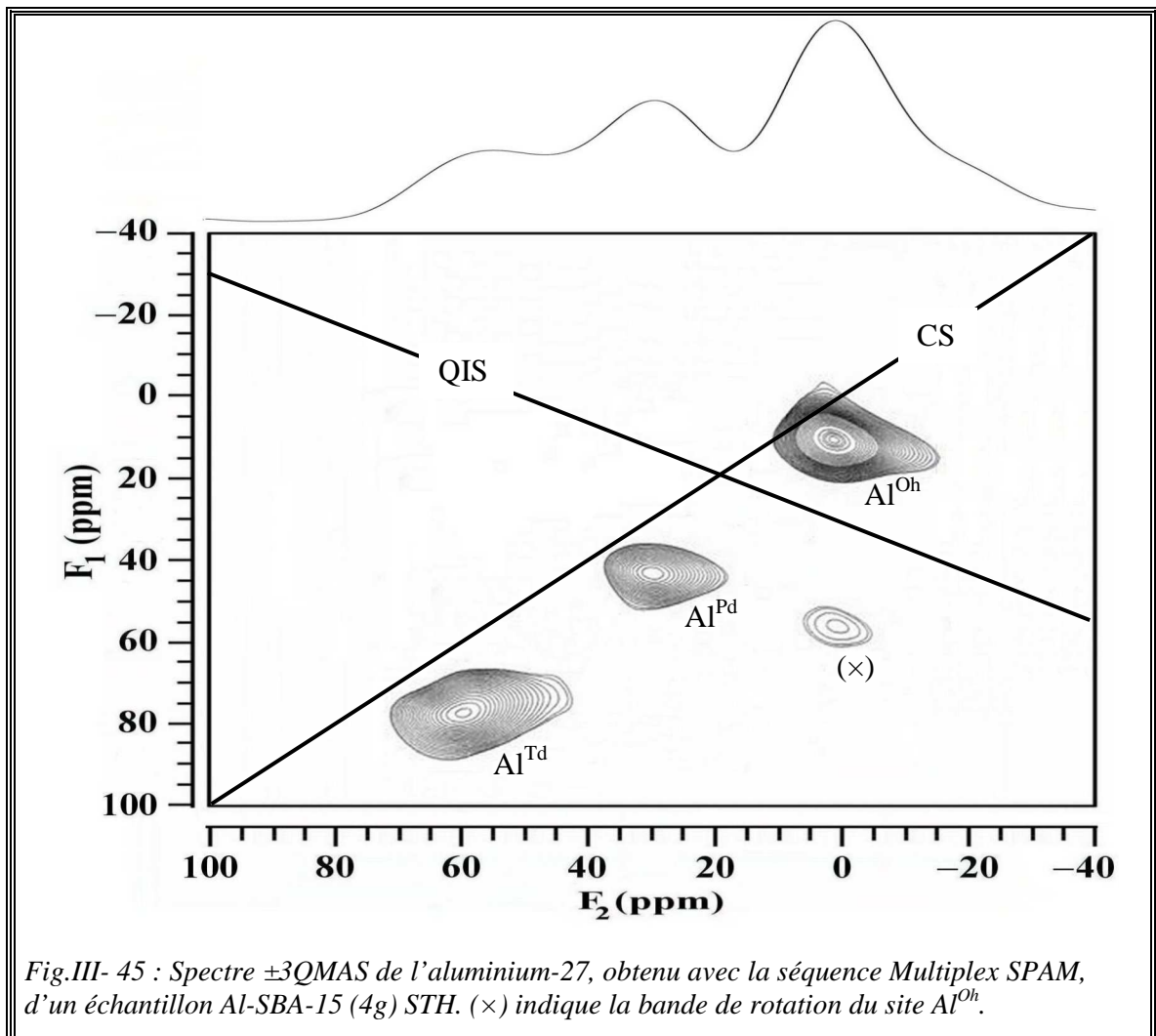
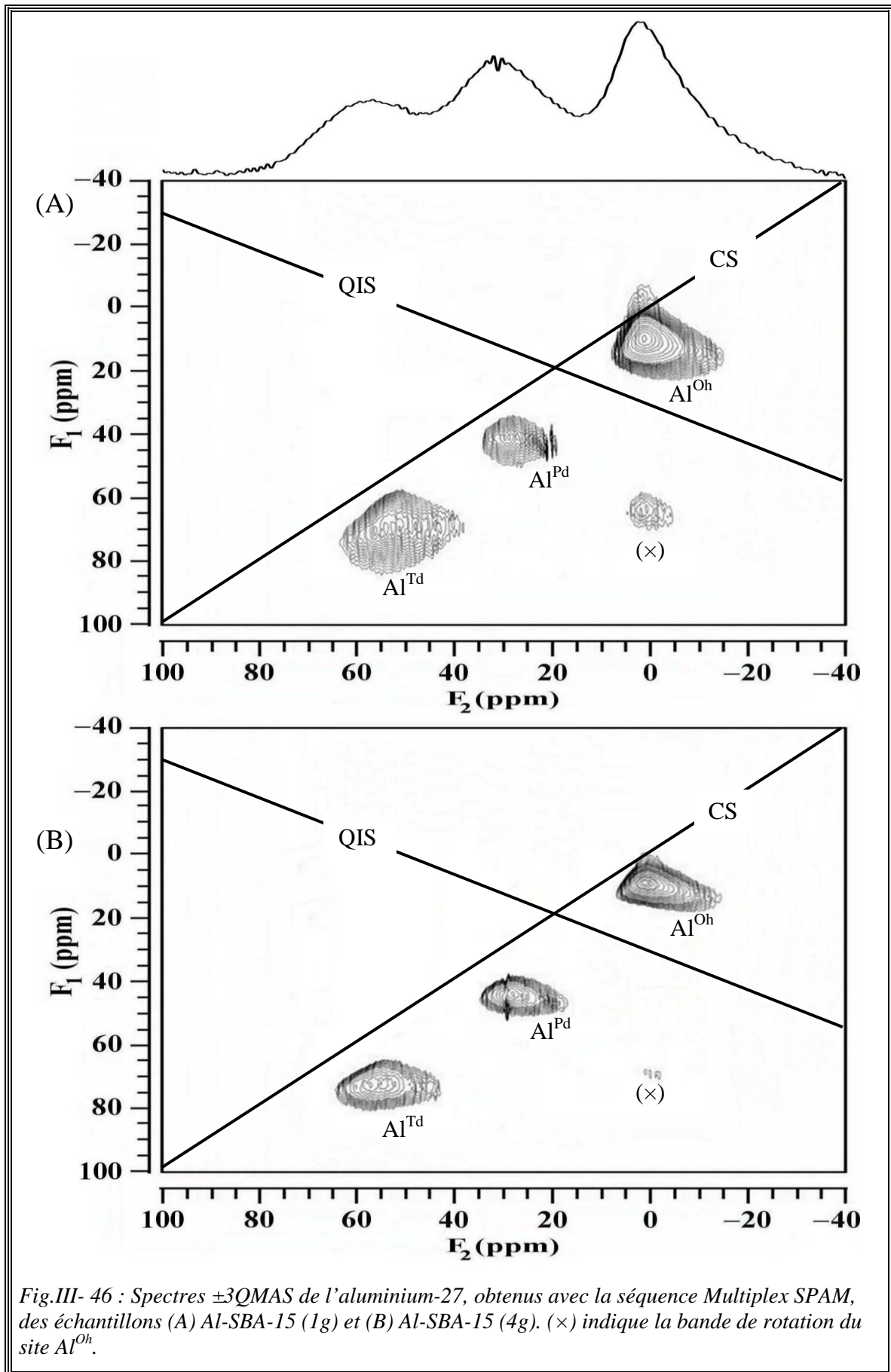


Fig.III- 45 : Spectre ± 3 QMAS de l'aluminium-27, obtenu avec la séquence Multiplex SPAM, d'un échantillon Al-SBA-15 (4g) STH. (x) indique la bande de rotation du site Al^{Oh}.



Les spectres MQMAS des Fig.III- 45 et Fig.III- 46 montrent des taches déformés selon les deux directions (CS et QIS). Ce qui traduit une distribution de déplacements chimiques et d'interactions quadripolaires. Ceci est en accord avec la nature amorphe des matériaux synthétisés et donc avec la grande distribution d'environnements chimiques différents pour l'aluminium ^[64]. L'examen des valeurs des paramètres $C_{Q\eta}$ et δ_{CS}^{iso} des différents matériaux (Tab.III- 23) montre tout d'abord une variation dans une faible gamme. Ceci suggère que la structure globale des couches alumines évolue peu au cours des greffages. Néanmoins, un examen plus attentif de ces différentes valeurs montre quelques différences significatives.

Pour les déplacements chimiques isotropes δ_{CS}^{iso} , il apparaît que les valeurs $\delta_{CS}^{iso}(Al^{Oh})$ et $\delta_{CS}^{iso}(Al^{Pd})$ varient peu en fonction des matériaux. Par contre, le déplacement $\delta_{CS}^{iso}(Al^{Td})$ augmente notablement entre le premier et le quatrième greffage (de 64 à 68 ppm suivant le type du matériau). Cette augmentation est classiquement observée lorsqu'on passe d'atomes d'aluminium insérés (ou à proximité) d'un réseau silicique (cas du premier greffage) à des atomes appartenant à une phase de type alumine pure (cas du quatrième greffage) ^[65].

Concernant les constantes du couplage quadripolaire $C_{Q\eta}$, les valeurs $C_{Q\eta}(Al^{Oh})$ sont très proches (3,4 à 3,6 MHz) quel que soit le matériau. Il est par contre intéressant de noter une augmentation significative du $C_{Q\eta}(Al^{Oh})$ entre le premier et le quatrième greffage sur SBA-15 (de 4,7 à 5,8 MHz).

III.8.3. Spin $I = 5/2$: ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11

Nous allons appliquer la séquence Multiplex SPAM (Fig.III- 30) au cas de l'aluminium-27 ($I = 5/2$) dans la zéolithe TEABEA-11 ($\text{Si}/\text{Al} = 11$ avec un faible rapport $\text{Na}/\text{Al} < 0,1$) [66,67]. Ceci pour deux raisons. Premièrement, nous souhaitons déterminer la symétrie et le nombre d'espèces cristallographiques de l'aluminium dans cette zéolithe qui sera utilisée lors de la première étape de la synthèse des catalyseurs Vx-SiBEA (§-III.8.4). Cette étape consiste à désaluminer la zéolithe TEABEA-11. Deuxièmement, pour illustrer le sous paragraphe (§-III.5.4.a) en montrant qu'en respectant certaines conditions (durées des impulsions, largeur de la fenêtre spectrale F1 et nombre d'incrément), il est possible d'extraire des spectres 2D $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ à partir d'un seul fichier d'acquisition.

Nous allons commencer par traiter la différence des durées des impulsions entre les deux expériences ($\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$). Rappelons que

- la durée de l'impulsion P3, $t_3(\text{max})$ correspondant à la meilleure intensité, est identique pour les deux expériences. En effet, le même saut d'ordre de cohérence, $0\text{Q} \rightarrow -1\text{Q}$, est réalisé pendant cette impulsion. Pour cet exemple, nous avons obtenu expérimentalement $t_3(\text{max}) = 6,50 \mu\text{s}$ avec un champ radiofréquence de 10,2 kHz.
- Les optimisations expérimentales des durées d'impulsions P1 et P2 de la séquence Multiplex SPAM sont réalisées avec la séquence z-filter.

La Fig.III- 47 représente les optimisations expérimentales des durées d'impulsions P1 et P2. Elle montre, comme prévu, que les durées $t_2(\text{max})$ et $t_1(\text{max})$ correspondants à la meilleure intensité pour les deux expériences sont différentes. En effet :

$$t_2^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max}) = 1,50 \mu\text{s} \neq t_2^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max}) = 2,25 \mu\text{s}$$

et

$$t_1^{\pm 3\text{QMAS}}(\text{max}) = 3,5 \mu\text{s} \neq t_1^{\pm 5\text{QMAS}}(\text{max}) = 4,5 \mu\text{s} .$$

Les durées des impulsions de l'expérience $\pm 3\text{QMAS}$ sont plus courtes que celles de l'expérience $\pm 5\text{QMAS}$.

Donc, le bon compromis pour réaliser l'expérience Multiplex SPAM et pour satisfaire les deux expériences est d'appliquer des durées d'impulsions P1 et P2 qui soient égales à : $t_1 = 4,50 \mu\text{s}$ et $t_2 = 2,00 \mu\text{s}$.

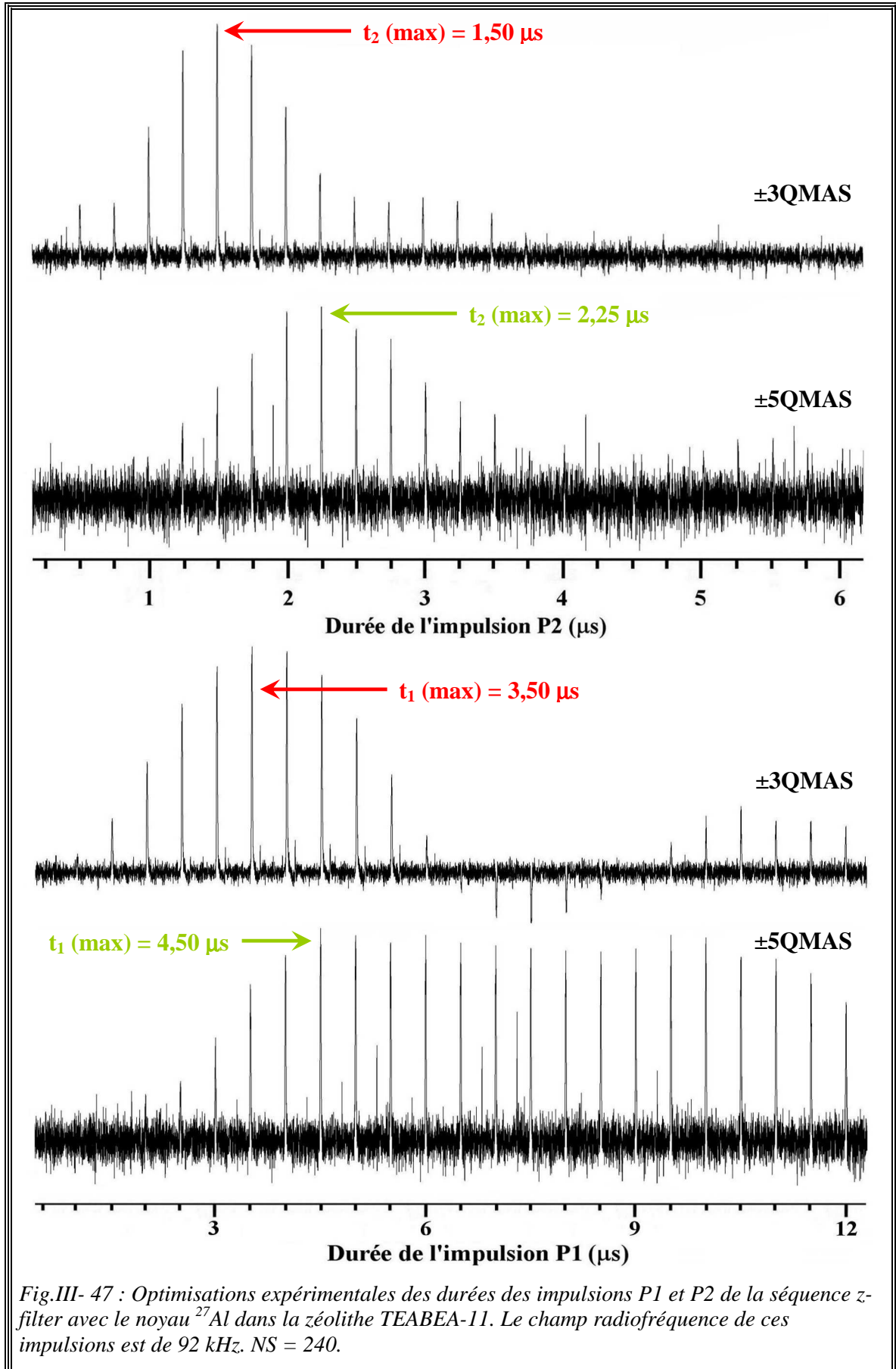


Fig.III- 47 : Optimisations expérimentales des durées des impulsions P1 et P2 de la séquence z-filter avec le noyau ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11. Le champ radiofréquence de ces impulsions est de 92 kHz. NS = 240.

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

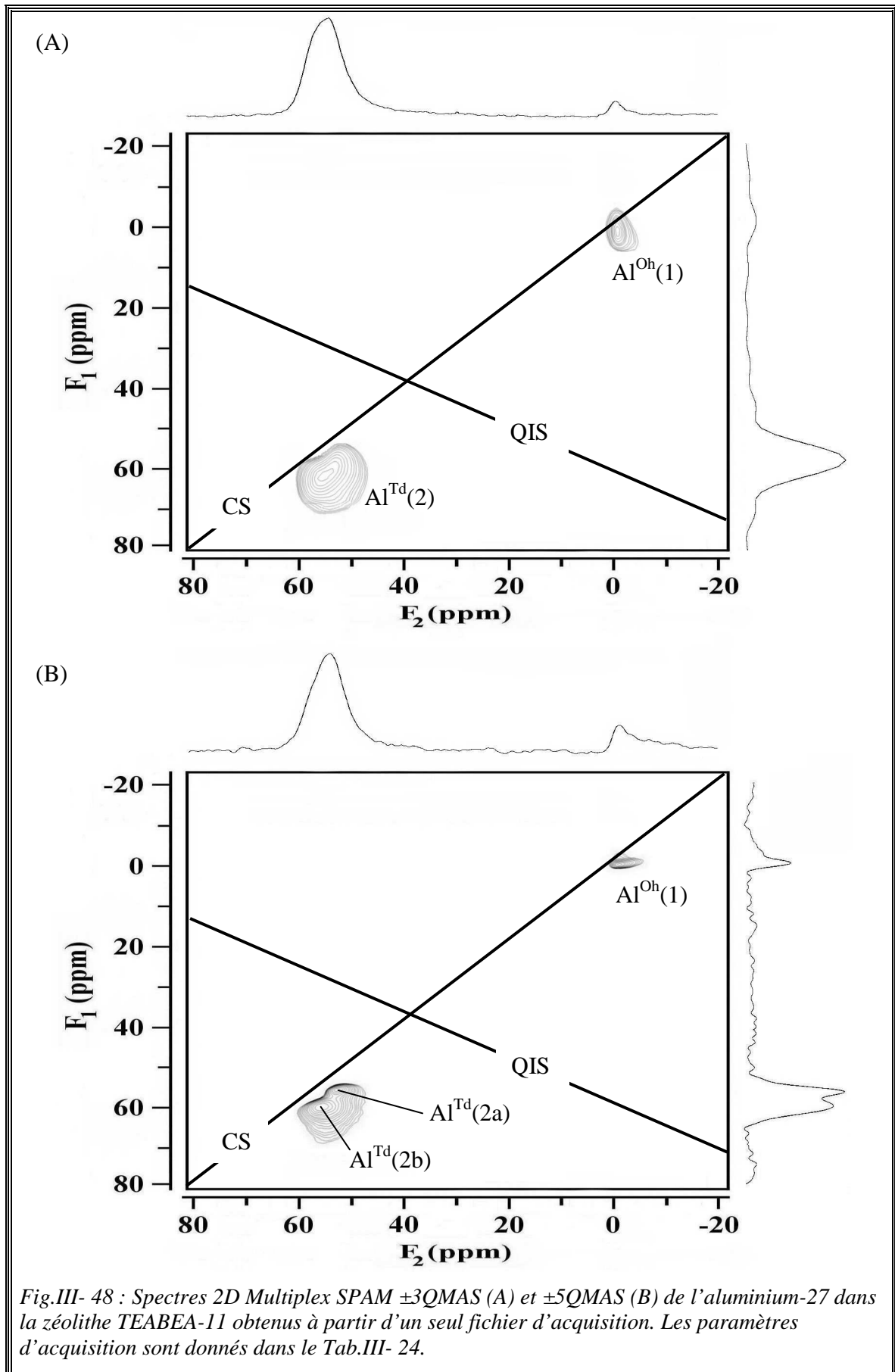
Pour l'expérience 2D ± 3 QMAS, la plus petite fenêtre spectrale de la dimension F1, notée $SWH_{F1}^{\min} (\pm 3Q)$, qui évite le repliement pendant l'enregistrement du fichier d'acquisition de la zéolithe TEABEA-11 est égale à 24 kHz. Mais cette fenêtre n'est pas suffisante pour l'expérience 2D ± 5 QMAS. En effet, elle est cinq fois plus petite que la fenêtre spectrale $SWH_{F1}^{\min} (\pm 5Q)$. Autrement dit, la fenêtre spectrale qui conviendra aux expériences est $SWH_{F1} = 120$ kHz. Maintenant, il nous reste à déterminer le nombre minimum TD_{F1}^{\min} de tranches nécessaires à acquérir dans la dimension F1 et ceci sans avoir une troncature du signal. Etant donné que le signal des cohérences $\pm 5Q$ décroît plus rapidement que celui des cohérences $\pm 3Q$, le nombre $TD_{F1}^{\min} (\pm 5Q)$ est inférieur à $TD_{F1}^{\min} (\pm 3Q)$. Pour cette zéolithe, nous avons $TD_{F1}^{\min} (\pm 5Q) = 160$ et $TD_{F1}^{\min} (\pm 3Q) = 210$ qui correspondent respectivement à des durées de 322 μs et 422 μs . Bien évidemment, la valeur retenue est 210. L'ensemble des paramètres utilisés pour réaliser l'expérience Multiplex SPAM de la zéolithe TEABEA-11 est donné dans le Tab.III- 24.

Tab.III- 24 : Paramètres d'acquisition des spectres ± 3 QMAS et ± 5 QMAS du noyau ^{27}Al dans la zéolithe TEABEA-11 (Fig.III- 48).

TD(F3)	1024	TD(F2)	210
TD(F1)	22	IN0 (μs)	8,34
SWH(F3) (kHz)	24	SWH(F1) (kHz)	120
DE (μs)	10	D0 (μs)	2
DW (μs)	20,8	NS	140
D1 (s)	0,25	Vrot (kHz)	12
P1 (μs)	4,50	NS	37680 et 2512 (\times)
P2 (μs)	2,00	SFO1 (MHz)	104,2636
P3 (μs)	6,50	SR (Hz)	-791,22
O1 (Hz)	-2241,58	Durée de l'expérience (h)	≈ 45

Les Fig.III- 48-A et B représentent respectivement les spectres 2D Multiplex SPAM ± 3 QMAS et ± 5 QMAS **obtenus à partir du même fichier d'acquisition**. Dans le spectre ± 3 QMAS, nous observons deux résonances qui correspondent aux environnements : octaédrique $Al^{Oh}(1)$ et tétraédrique $Al^{Td}(2)$ de l'aluminium. Avec les cohérences $\pm 5Q$ qui offrent une meilleure résolution, le site $Al^{Td}(2)$ est mieux résolu et nous observons son dédoublement en deux sites $Al^{Td}(2a)$ et $Al^{Td}(2b)$. Shimoda et al ^[30] ont observé le même phénomène dans le cas d'un produit au calcium-43 ($I = 7/2$).

Omegna ^[66] et al et Capek et al ^[67] ont détecté la présence de ces deux sites tétraédriques dans la zéolithe BEA.



III.8.4. Spin $I = 7/2$: ^{51}V dans des catalyseurs Vx-SiBEA

Nous allons appliquer des séquences MQMAS au cas d'un spin $I = 7/2$. Pour cela nous allons étudier le vanadium-51 dans des catalyseurs Vx-SiBEA, où x est le pourcentage en masse de vanadium. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec S. Dzwigaj qui travaille dans le groupe du Professeur M. Che du laboratoire LRS. Elle était un challenge pour nous et ceci pour les raisons suivantes :

- Ces catalyseurs représentent un intérêt important. En effet, ils sont des précurseurs très efficaces de l'acte catalytique, en particulier actifs dans des réactions d'oxydation sélective des chaînes alkyles des aromatiques [68] ou l'oxydation déshydrogénant d'hydrocarbures saturés [69].
- Bien que le vanadium-51 ait une abondance naturelle de 99,76 %, une fréquence de résonance à 400 MHz de 105 MHz (proche de celle de l'aluminium-27) et une sensibilité assez importante de 0,38 (supérieure à celle de l'aluminium-27), il demeure un noyau difficile. Ceci est dû à la présence d'une part de l'anisotropie du déplacement chimique H_{CSA} [70,71] et d'autre part de plusieurs bandes de rotation dans les spectres 1D enregistrés.
- Contrairement au déplacement chimique de l'aluminium-27, qui peut être classé selon sa géométrie : région des Al^{Oh} (≈ 20 à -20 ppm), région des Al^{Pd} (≈ 45 à 25 ppm) et région des Al^{Td} (≈ 80 à 45 ppm), le déplacement chimique du vanadium-51 dépend à la fois de sa géométrie et de la nature de sa sphère de coordinance [70-72]. Dans des oxydes de vanadium et dans des vanadates, ce déplacement chimique s'étend sur une gamme spectrale importante, de -400 à -680 ppm [70-72]. Généralement, le déplacement chimique du vanadium en coordinance tétraédrique V^{Td} est plus petit que celui du vanadium en coordinance octaédrique V^{Oh} . Cependant, dans certain cas l'inverse est observé [71,72].
- Dans la littérature, le nombre d'articles qui traitent la spectroscopie MQMAS du vanadium-51 est faible par rapport à d'autres noyaux comme : ^{23}Na , ^{27}Al , ^{17}O , Lapina et al [73,74] ont présenté des spectres 2D MQMAS des composés AlVO_4 , $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Nielsen et al [75,76] se sont intéressés aux composés AlVO_4 et LaVO_4 .

Les catalyseurs V_x-SiBEA ont été synthétisés par S. Dzwigaj. Il a utilisé la méthode post-synthèse, réalisée en deux étapes ^[77,78] : la première consiste à désaluminer la zéolithe BEA à l'aide de l'acide nitrique et à créer des nids de groupes silanols. Dans la seconde étape, le vanadium est introduit dans les sites vacants par imprégnation d'une solution du précurseur NH₄VO₃. Grâce aux diagrammes de prépondérance, concentration = f(pH), qui permettent de piloter la nucléarité des espèces en solution, le vanadium peut être introduit sous forme mononucléaire tétraédrique par le choix du couple concentration – pH adéquat.

Cette méthode a beaucoup d'avantages par rapport à la synthèse hydrothermale et aux autres méthodes post-synthèse. Elle permet en effet (i) d'incorporer le vanadium en position réticulaire dans des conditions douces (imprégnation par une solution aqueuse à température ambiante), (ii) de suivre la cinétique et la sélectivité d'incorporation ^[78] et (iii) d'obtenir des catalyseurs SiBEA au vanadium possédant une stabilité hydrothermale importante.

Le but essentiel de cette fonctionnalisation de la zéolithe BEA est d'obtenir des ions vanadiums réticulaires d'environnement **tétraédrique** qui sont, comme nous l'avons déjà signalé, des précurseurs très efficaces de l'acte catalytique, en particulier actifs dans des réactions d'oxydation sélective des chaînes alkyles des aromatiques ^[68] ou l'oxydation déshydrogénant d'hydrocarbures saturés ^[69].

Dzwigaj et al ^[77,78] ont montré par spectroscopie UV-visible que, lorsque le pourcentage en masse de vanadium x dans les catalyseurs V_x-SiBEA est inférieur à 2%, les sites du vanadium sont de coordinance tétraédrique. Ces catalyseurs sont de couleur blanche.

Nous allons donc étudier par spectroscopie MQMAS la symétrie et le nombre d'espèces cristallographiques du vanadium dans ce type de catalyseurs V_x-SiBEA. Pour cela, nous appliquerons les séquences z-filter (Fig.III- 21) et Multiplex SPAM (Fig.III- 30) ce qui nous permettra d'estimer le gain en rapport S/B obtenu avec la séquence Multiplex SPAM. Le choix s'est porté sur l'échantillon V1.9-SiBEA. Avec cette faible quantité de vanadium, les réglages habituels (optimisation des différents paramètres expérimentaux : durées d'impulsions, fenêtres spectrales, ...) nécessaires avant l'enregistrement d'un spectre 2D MQMAS demanderont un temps d'accès au spectromètre considérable. Sachant que ce temps est très limité, nous avons demandé à S. Dzwigaj de synthétiser un catalyseur avec un pourcentage en masse de vanadium plus

Chapitre III : Spectroscopie MQMAS

élevé. L'échantillon obtenu est V4.7-SiBEA et il est de couleur orange clair. Ce changement de couleur laisse supposer l'existence du vanadium incorporé dans un environnement octaédrique ou du vanadium déposé sur la surface d'un cristallite. Avec ce nouveau pourcentage (4,7 %) nous aurons un meilleur rapport S/B et ainsi nous pourrions effectuer les réglages nécessaires. Donc les deux catalyseurs qui seront étudiés sont : V4.7-SiBEA et V1.9-SiBEA.

Synthèse des matériaux :

La zéolithe initiale sous forme **tetraethylammonium beta, TEABEA** (Si/Al = 11 avec un faible rapport Na/Al < 0,1) a été fournie par RIPP-China. Pour favoriser l'incorporation du vanadium dans la zéolithe BEA des sites vacants sont créés par sa désalumination avec de l'acide nitrique (13 N) pendant quatre heures et à une température de 353 K. Le rapport Si/Al de la zéolithe obtenue est supérieur à 1000, cela signifie que la nouvelle zéolithe obtenue et nommée SiBEA est complètement désaluminée.

La zéolithe SiBEA est plongée à température ambiante dans une solution de NH_4VO_3 . Ceci conduit à une diminution importante du pH, de 6 à 2,5 et à un changement de couleur de la solution : du jaune clair (couleur de la solution initiale NH_4VO_3) au jaune pâle (couleur des ions VO_2^+). Puis la solution devient incolore au bout de quelques heures. En même temps, l'absorbance de la solution mesurée à 380 nm, région des transitions de transfert de charge de O^{2-} vers V^{5+} , diminue fortement jusqu'à s'annuler au bout de quelques heures. Ceci indique que l'espèce cationique mononucléaire VO_2^+ présente dans la solution diluée de NH_4VO_3 réagit avec la zéolithe SiBEA. Ceci conduit à la formation d'une zéolithe au vanadium de couleur blanche V1.9-SiBEA (pour 1,9 % en masse de vanadium) ou de couleur orange clair V4.7-SiBEA (pour 4,7 % en masse de vanadium).

Spectres MQMAS :

Nous avons vu précédemment que la zéolithe TEABEA-11 comporte trois types d'aluminium (Fig.III- 48-B). Un aluminium d'environnement octaédrique Al^{Oh} (1) et deux autres d'environnement tétraédrique Al^{Td} (2a) et Al^{Td} (2b). Donc, la désalumination de cette zéolithe peut conduire à la formation de différents types de sites vacants et l'incorporation du vanadium pourrait donner naissance à des catalyseurs $\text{V}_x\text{-SiBEA}$:

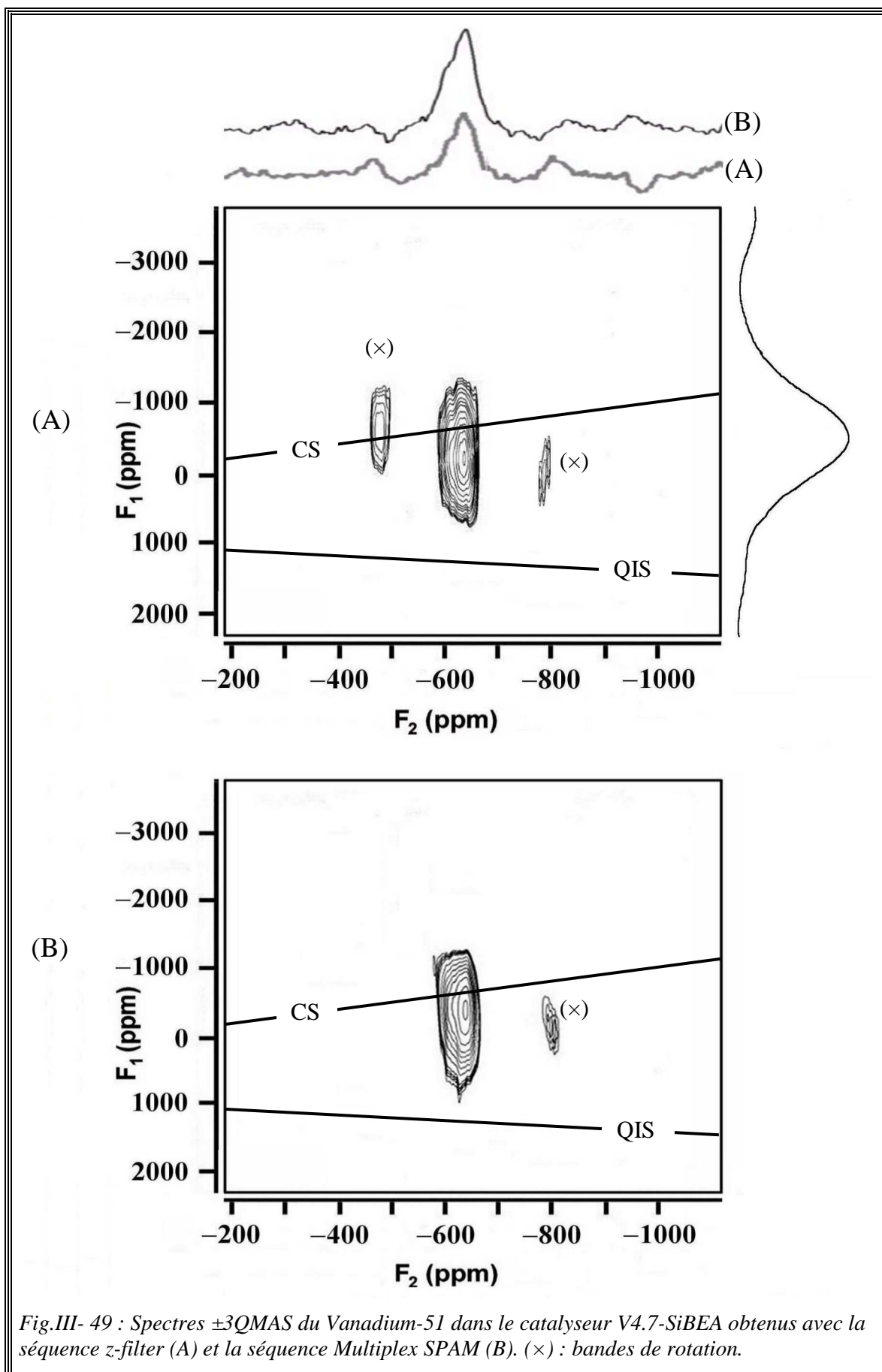
- De couleur blanche et ayant deux types de vanadium d'environnement tétraédrique $V^{Td}(2)$ et $V^{Td}(3)$ si $x < 2\%$.
- De couleur orange clair et ayant un autre type de vanadium supplémentaire si $x > 2\%$. Ce vanadium peut être présent en environnement octaédrique $V^{Oh}(1)$, soit sous forme oligomère soit sous forme d'une phase de V_2O_5 .

Nous allons tenter de vérifier ceci en enregistrant des spectres MQMAS du vanadium-51 dans les deux catalyseurs V1.9-SiBEA et V4.7-SiBEA et ceci à l'aide des séquences z-filter (Fig.III- 21) et Multiplex SPAM (Fig.III- 30). Les conditions expérimentales utilisées pour obtenir ces spectres sont données dans le Tab.III- 25. Le champ radiofréquence des impulsions P1 et P2 est 103 kHz et celui de l'impulsion P3 est 9,5 kHz.

Tab.III- 25 : Paramètres d'acquisition des spectres ± 3 QMAS du ^{51}V (Fig.III- 49 et Fig.III- 50). La référence des spectres est la solution NH_4VO_3 ($7 \cdot 10^{-2} M$), $\delta = -580$ ppm. (×) indique les paramètres de la séquence Multiplex SPAM.

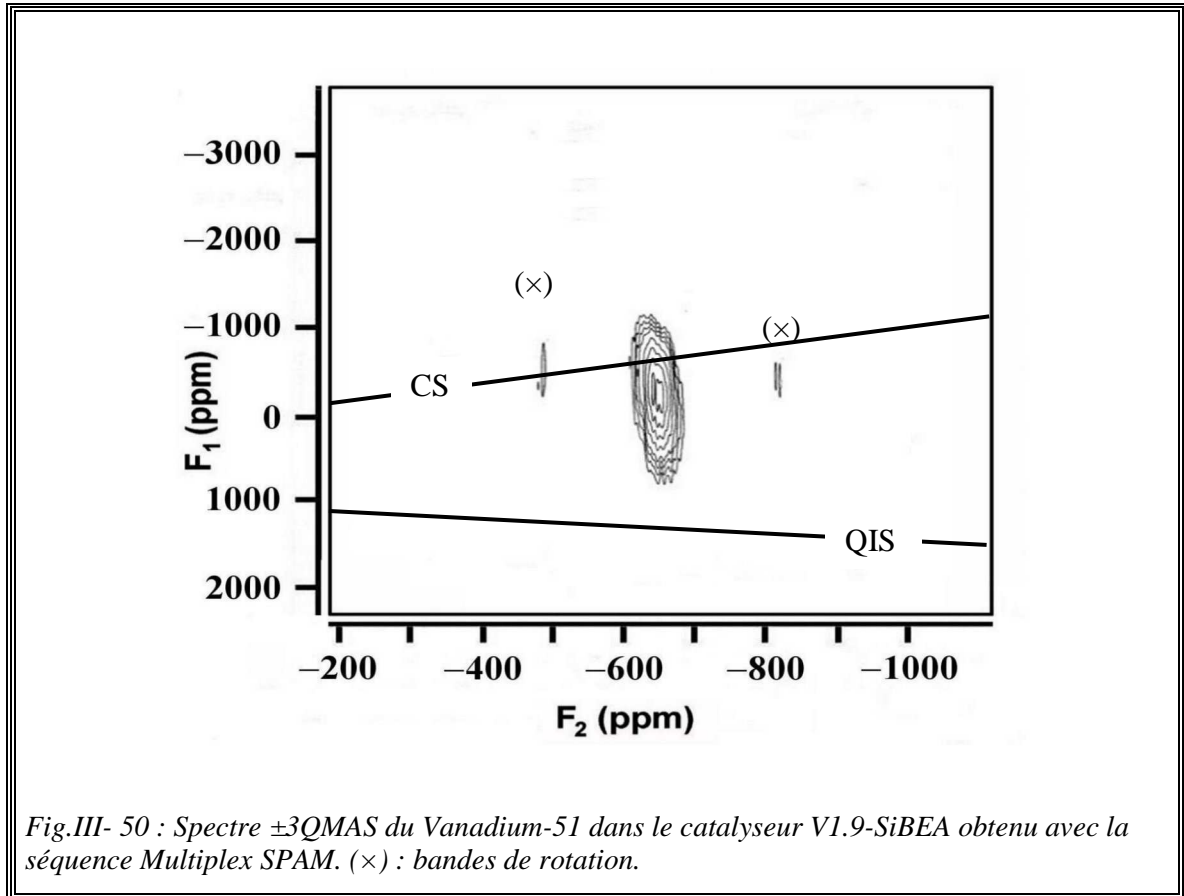
TD(F2)	512	TD(F1)	10
TD(F3) (×)	512 (×)	TD(F2) (×)	5 (×)
TD(F1) (×)	30 (×)	SWH(F1) (kHz)	500
SWH(F2) (kHz)	100	IN0 (μs)	2
DE (μs)	10	D0 (μs)	2
DW (μs)	5	D4 (μs)	20
D1 (s)	0,25	Vrot (kHz)	10 ou 15
P1 (μs)	4,50	NS	37680 et 2512 (×)
P2 (μs)	1,25	SFO1 (MHz)	105,1847
P3 (μs)	6,00	SR (Hz)	-205,63
O1 (Hz)	-61253,10	Durée de l'expérience (h)	≈ 26

Le spectre ± 3 QMAS de la Fig.III- 49-A du catalyseur V4.7-SiBEA, obtenu avec la séquence z-filter, présente une **seule raie** du vanadium ^{51}V à -630 ppm. Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence la présence de trois types de vanadium d'environnement tétraédrique (V^{Td}) et octaédrique (V^{Oh}). Cependant, la largeur du spectre isotrope laisse présager l'existence de plusieurs espèces ayant des déplacements chimiques très proches. La comparaison des deux spectres (Fig.III- 49-A et B) montre que l'application de la séquence Multiplex SPAM permet un gain en rapport S/B d'un facteur 2,1.



Concernant le catalyseur V1.9-SiBEA, c'est-à-dire avec 1,9 % en masse de vanadium, nous constatons la même chose. A savoir :

- Présence d'une seule raie avec un spectre isotrope très large (Fig.III- 50).
- Un gain du rapport S/B d'un facteur 2,1 avec la séquence Multiplex SPAM.



Nous avons vu que la spectroscopie MQMAS ne permet pas de distinguer la présence des deux sites (V^{Td}) et éventuellement celle du site (V^{Oh}) dans les catalyseurs Vx-SiBEA étudiés. Pour apporter une réponse plus claire à ce problème, il est préférable d'acquérir le spectre avec des cohérences MQ d'ordre plus élevé (5Q et 7Q) ou avec un spectromètre à haut champ. Nous avons vu également que la séquence basée sur l'approche SPAM permet de doubler le rapport S/B, ceci permettra d'étudier les noyaux quadripolaires les plus difficiles (faible abondance naturelle, petit rapport gyromagnétique, ...).

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons largement exposé la procédure du cyclage de phase qui est incontournable pour réaliser une expérience RMN. A travers quatre exemples, nous avons montré comment il est possible d'une part de déterminer à partir d'un cyclage de phase donné, le ou les chemins correspondants et d'autre part d'obtenir le cyclage de phase d'un ou de plusieurs chemins de cohérences que l'on souhaite sélectionner. Ce dernier point a été illustré pour certaines séquences MQMAS (deux impulsions, shifted-echo, split- t_1 et z-filter). En effet, pour chacune d'entre elles, nous avons décrit le ou les chemins de cohérence pris en compte et surtout le cyclage de phase qui les sélectionne. Puis nous avons proposé une nouvelle séquence MQMAS, basée sur l'approche split- t_1 et associée à deux impulsions.

Nous avons présenté la nouvelle séquence SPAM, proposée récemment (2004) par Gan et Kwak. Cette séquence a l'avantage d'améliorer le rapport S/B en MQMAS. Une étude par simulation numérique complétée par une étude expérimentale nous a permis de préciser la bonne valeur de la phase ϕ_3 de la troisième impulsion de cette séquence et d'éclaircir la différence entre les deux articles ^[10,11]. Nous avons également présenté la version Multiplex de cette séquence et de la séquence z-filter. Nous avons détaillé les précautions à prendre pour pouvoir extraire à partir du même fichier d'acquisition d'une séquence Multiplex des spectres 2D ± 3 QMAS et ± 5 QMAS d'un spin $I = 5/2$ par exemple. Nous avons comparé le gain en rapport S/B des séquences Multiplex z-filter, SPAM_{E/AE}, SPAM_{E/AE} tronquée et le Multiplex SPAM par rapport à la séquence z-filter. Les meilleurs gains (2,7 et 2,5) sont respectivement obtenus avec les deux dernières séquences.

Nous avons mis au point une **nouvelle génération de feuille de calcul MATHEMATICA** pour simuler l'intensité du signal d'un spin quadripolaire demi entiers (3/2, 5/2, 7/2 et 9/2) excité par une séquence RMN. Ces feuilles de calcul se distinguent de celles présentées dans les chapitres I et II par le fait qu'elles ne comportent que la description du noyau étudié (spin, QCC et η) et les paramètres expérimentaux tels que la fréquence de Larmor, la vitesse de rotation... En effet, toutes les opérations mathématiques sont effectuées par des fonctions auxiliaires enregistrées dans un fichier nommé « QUADRUPOLE ».

Nous avons écrit les scripts SIMPSON afin de valider nos feuilles de calcul. Lorsque les deux programmes adoptent la même convention pour définir le paramètre d'asymétrie, effectuent des changements de référentiels équivalents (paragraphe §-II.3) et utilisent le même fichier « powder_File », ils conduisent à un **résultat identique** avec une précision de 10^{-9} . Nos feuilles de calcul ne présentent aucun avantage par rapport au programme SIMPSON mais leur réalisation était un exercice de programmation pour nous.

Nous avons également montré que nos simulations donnent des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement. Ces simulations permettent d'optimiser le temps d'utilisation du spectromètre en réduisant la durée nécessaire pour optimiser les durées d'impulsions des séquences RMN.

Enfin, nous avons montré l'intérêt de la technique MQMAS en appliquant quelques séquences aux trois spins demi-entiers, $I = 3/2$ (^{87}Rb dans une poudre de RbNO_3), $5/2$ (^{27}Al dans des catalyseurs Al-SBA-15 et dans la zéolithe TEABEA-11) et $7/2$ (^{51}V dans des catalyseurs Vx-SiBEA). Les spectres $\pm 3\text{QMAS}$ des catalyseurs Al-SBA-15 montrent que l'aluminium se trouve dans trois environnements différents : octaédrique, pentaédrique et tétraédrique. Avec la zéolithe TEABEA-11, nous avons extrait deux spectres 2D Multiplex SPAM $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$ à partir d'un seul fichier d'acquisition. Le dernier spectre offre une meilleure résolution et permet de distinguer un nouveau site Al^{Td} qu'on n'observait pas dans le premier spectre. Les spectres $\pm 3\text{QMAS}$ des catalyseurs Vx-SiBEA ne permettent pas de confirmer la présence de différents environnements tétraédriques et octaédriques du vanadium.

Références du chapitre III

- (1) SAMOSON A., LIPPMAA E., PINES A., "*High-resolution solid-state NMR. Averaging of second-order effects by means of a double-rotor*", Mol. Phys. **65** 1013-18 (1988).
- (2) SAMOSON A., LIPPMAA E., "*Synchronized double-rotation NMR spectroscopy*", J. Magn. Reson. **84** 410-16 (1989).
- (3) LLOR A., VIRLET J., "*Towards high-resolution NMR of more nuclei in solids: sample spinning with time-dependent spinner axis angle*", Chem. Phys. Lett. **152** 248-53 (1988).
- (4) MUELLER K. T., SUN B. Q., CHINGAS G. C., ZWANZIGER J. W., TERAOKA T., PINES A., "*Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei*", J. Magn. Reson. **86** 470-87 (1990).
- (5) FRYDMAN L., HARWOOD J. S., "*Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR*", J. Am. Chem. Soc. **117** 5367-68 (1995).
- (6) BAIN A. D., "*Coherence levels and coherence pathways in NMR. A simple way to design phase cycling procedures*", J. Magn. Reson. **56** 418-27 (1984).
- (7) BODENHAUSEN G., KOGLER H., ERNST R. R., "*Selection of coherence-transfer pathways in NMR pulse experiments*", J. Magn. Reson. **58** 370-88 (1984).
- (8) LEVITT M. H., MADHU P. K., HUGHES C. E., "*Cogwheel phase cycling*", J. Magn. Reson. **155** 300-06 (2002).
- (9) IVCHENKO N., HUGHES C. E., LEVITT M. H., "*Multiplex phase cycling*", J. Magn. Reson. **160** 52-58 (2003).
- (10) GAN Z., KWAK H.-T., "*Enhancing MQMAS sensitivity using signals from multiple coherence transfer pathways*", J. Magn. Reson. **168** 346-51 (2004).
- (11) AMOUREUX J. P., DELEVOYE L., STEUERNAGEL S., GAN Z., GANAPATHY S., MONTAGNE L., "*Increasing the sensitivity of 2D high-resolution NMR methods applied to quadrupolar nuclei*", J. Magn. Reson. **172** 268-78 (2005).

- (12) MALICKI N., MAFRA L., QUOINEAUD A.-A., ROCHA J., THIBAUT-STARZYK F., FERNANDEZ C., "*Multiplex MQMAS NMR of quadrupolar nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson. **28** 13-21 (2005).
- (13) BAK M., RASMUSSEN J. T., NIELSEN N. C., "*SIMPSON. A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy*", J. Magn. Reson. **147** 296-330 (2000).
- (14) CANET D., BOUBEL J. C., SOULAS E. C., "*La RMN, Concepts, Méthodes et Applications*", 2ème ed. DUNOD, Paris, 2002.
- (15) STATES D. J., HABERKORN R. A., RUBEN D. J., "*A two-dimensional nuclear overhauser experiment with pure absorption phase in four quadrants*", J. Magn. Reson. **48** 286-92 (1982).
- (16) MARION D., WUETHRICH K., "*Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (COSY) for measurements of proton-proton spin-spin coupling constants in proteins*", Biochem. Biophys. Res. Commun. **113** 967-74 (1983).
- (17) LEVITT M. H., "*Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*", Wiley, Chichester, 2001.
- (18) JERSCHOW A., KUMAR R., "*Calculation of coherence pathway selection and cogwheel cycles*", J. Magn. Reson. **160** 59-64 (2003).
- (19) BRAUNIGER T., PIKE K. J., HARRIS R. K., MADHU P. K., "*Efficient 5QMAS NMR of spin-5/2 nuclei: use of fast amplitude-modulated radio-frequency pulses and cogwheel phase cycling*", J. Magn. Reson. **163** 64-72 (2003).
- (20) AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C., "*Triple, quintuple and higher order multiple quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson. **10** 211-23 (1998).
- (21) AMOUREUX J.-P., 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** 339-43 (2000).
- (22) 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** 2764-82 (1998).

- (23) MASSIOT D., "Sensitivity and lineshape improvements of MQ-MAS by rotor-synchronized data acquisition", *J. Magn. Reson. A* **122** 240-44 (1996).
- (24) VEGA S., NAOR Y., "Triple quantum NMR on spin systems with $I = 3/2$ in solids", *J. Chem. Phys.* **75** 75-86 (1981).
- (25) FERNANDEZ C., AMOUREUX J. P., "2D multiquantum MAS-NMR spectroscopy of ^{27}Al in aluminophosphate molecular sieves", *Chem. Phys. Lett.* **242** 449-54 (1995).
- (26) MEDEK A., HARDWOOD J. S., FRYDMAN L., "Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: a new method for the study of quadrupolar nuclei in solids", *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12779-87 (1995).
- (27) WU G., ROVNYAK D., SUN B., GRIFFIN R. G., "High-resolution multiple quantum MAS NMR spectroscopy of half-integer quadrupolar nuclei", *Chem. Phys. Lett.* **257** 414 (1996).
- (28) ROCHA J., MORAIS C. M., FERNANDEZ C., "Progress in multiple-quantum magic-angle spinning NMR spectroscopy" in *New Techniques in Solid-State NMR*, KLINOWSKI J. (Ed.). Topics in Current Chemistry. Springer, Berlin, p. 141-94, 2004.
- (29) PIKE K. J., MALDE R. P., ASHBROOK S. E., MCMANUS J., WIMPERIS S., "Multiple-quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei. Do five-, seven- and nine-quantum experiments yield higher resolution than the three-quantum experiment?" *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16** 203-15 (2000).
- (30) SHIMODA K., TOBU Y., KANEHASHI K., NEMOTO T., SAITO K., "First evidence of multiple Ca sites in amorphous slag structure: Multiple-quantum MAS NMR spectroscopy on calcium-43 at high magnetic field", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **30** 198-202 (2006).
- (31) BROWN S. P., WIMPERIS S., "Two-dimensional multiple-quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei: a comparison of methods", *J. Magn. Reson.* **128** 42-61 (1997).
- (32) MADHU P. K., GOLDBOURT A., FRYDMAN L., VEGA S., "Sensitivity enhancement of the MQMAS NMR experiment by fast amplitude modulation of the pulses", *Chem. Phys. Lett.* **307** 41-47 (1999).

- (33) GOLDBOURT A., MADHU P. K., VEGA S., "Enhanced conversion of triple to single-quantum coherence in the triple-quantum MAS NMR spectroscopy of spin-5/2 Nuclei", Chem. Phys. Lett. **320** 448-56 (2000).
- (34) ZHAO P., NEUHOFF P. S., STEBBINS J. F., "Comparison of FAM mixing to single-pulse mixing in ^{17}O 3Q- and 5Q-MAS NMR of oxygen sites in zeolites", Chem. Phys. Lett. **344** 325-32 (2001).
- (35) MORAIS C. M., LOPES M., FERNANDEZ C., ROCHA J., "Assessing the potential of fast amplitude modulation pulses for improving triple-quantum magic angle spinning NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei", Magn. Reson. Chem. **41** 679-88 (2003).
- (36) GU J., POWER W. P., "Improved quantitation in 3QMAS of spin 5/2 nuclei by RF power modulation of FAM-II", Solid State Nucl. Magn. Reson. **27** 192-99 (2005).
- (37) KENTGENS A. P. M., VERHAGEN R., "Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin $I = 3/2$ nuclei", Chem. Phys. Lett. **300** 435-43 (1999).
- (38) SCHAFER H., IUGA D., VERHAGEN R., KENTGENS A. P. M., "Population and coherence transfer in half-integer quadrupolar spin systems induced by simultaneous rapid passages of the satellite transitions: a static and spinning single crystal nuclear magnetic resonance study", J. Chem. Phys. **114** 3073-91 (2001).
- (39) IUGA D., SCHAFER H., VERHAGEN R., KENTGENS A. P. M., "Population and coherence transfer induced by double frequency sweeps in half-integer quadrupolar spin systems", J. Magn. Reson. **147** 192-209 (2000).
- (40) WU G., ROVNYAK D., GRIFFIN R. G., "Quantitative multiple-quantum magic-angle-spinning NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei in solids", J. Am. Chem. Soc. **118** 9326-32 (1996).
- (41) MADHU P. K., LEVITT M. H., "Signal enhancement in the triple-quantum magic-angle spinning NMR of spins-3/2 in solids. The FAM-RIACT-FAM sequence", J. Magn. Reson. **155** 150-55 (2002).
- (42) KWAK H.-T., PRASAD S., CLARK T., GRANDINETTI P. J., "Selective suppression and excitation of solid-state NMR resonances based on quadrupole coupling constants", J. Magn. Reson. **160** 107-13 (2003).

- (43) KWAK H. T., PRASAD S., YAO Z., GRANDINETTI P. J., SACHLEBEN J. R., EMSLEY L., "*Enhanced sensitivity in RIACT/MQ-MAS NMR experiments using rotor assisted population transfer*", J. Magn. Reson. **150** 71-80 (2001).
- (44) MASSIOT D., TOUZO B., TRUMEAU D., COUTURES J. P., VIRLET J., FLORIAN P., GRANDINETTI P. J., "*Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson. **6** 73-83 (1996).
- (45) MAN P. P., "Quadrupole coupling in nuclear magnetic resonance, general" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A. (Ed.). J. Wiley and Sons, Chichester, p. 12224-65, 2000.
- (46) GOLDBOURT A., MADHU P. K., "*Multiple-quantum magic-angle spinning: high-resolution solid state NMR spectroscopy of half-integer quadrupolar nuclei*", Monatsh. Chem. **133** 1497-534 (2002).
- (47) BROWN S. P., WIMPERIS S., "*Two-dimensional multiple-quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei. Acquisition of the whole echo*", J. Magn. Reson. **124** 279-85 (1997).
- (48) BROWN S., HEYES S. J., WIMPERIS S., "*Two-dimensional MAS multiple-quantum NMR of quadrupolar nuclei. Removal of inhomogeneous second-order broadening*", J. Magn. Reson. A **119** 280-84 (1996).
- (49) AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C., STEUERNAGEL S., "*Z filtering in MQMAS NMR*", J. Magn. Reson. A **123** 116-18 (1996).
- (50) AMOUREUX J.-P., PRUSKI M., "*Advances in MQMAS NMR*", Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance **9** 226-51 (2002).
- (51) FERNANDEZ C., MORAIS C., PRUSKI M., "*Comment on '27Al -> 31P 3QMAS/HETCOR experiment in aluminophosphate molecular sieves' by G. Mali, J.-P. Amoureux and V. Kaucic, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 5737*", Phys. Chem. Chem. Phys. **3** 2552-53 (2001).
- (52) FERNANDEZ C., AMOUREUX J. P., "*Triple-quantum MAS-NMR of quadrupolar nuclei*", Solid State Nucl. Magn. Reson. **5** 315-21 (1996).
- (53) AMOUREUX J. P., DELEVOYE L., FINK G., TAULELLE F., FLAMBARD A., MONTAGNE L., "*Implementing SPAM into STMAS: a net sensitivity improvement in high-resolution NMR of quadrupolar nuclei*", J. Magn. Reson. **175** 285-99 (2005).

- (54) WIENCH J. W., TRICOT G., DELEVOYE L., TREBOSC J., FRYE J., MONTAGNE L., AMOUREUX J.-P., PRUSKI M., "SPAM-MQ-HETCOR: an improved method for heteronuclear correlation spectroscopy between quadrupolar and spin-1/2 nuclei in solid-state NMR", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 144-50 (2006).
- (55) GAN Z., "Isotropic NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei using satellite transitions and magic-angle spinning", *J. Am. Chem. Soc.* **122** 3242-43 (2000).
- (56) FERNANDEZ C., MORAIS C., ROCHA J., PRUSKI M., "High-resolution heteronuclear correlation spectra between ^{31}P and ^{27}Al in microporous aluminophosphates", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **21** 61-70 (2002).
- (57) WIENCH J. W., PRUSKI M., "Probing through bond connectivities with MQMAS NMR", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **26** 51-55 (2004).
- (58) AMOUREUX J. P., PRUSKI M., LANG D. P., FERNANDEZ C., "The effect of RF power and spinning speed on MQMAS NMR", *J. Magn. Reson.* **131** 170-75 (1998).
- (59) MILLOT Y., "Nouvelles applications des noyaux quadripolaires en RMN :
- Gradient de champ électrique dans la zéolithe Y ;
- Dynamique des spins : Précession, nutation et rotation." UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI), PARIS, 2001.
- (60) HANAYA M., 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** 6903-10 (1997).
- (61) BALTISBERGER J. H., XU Z., STEBBINS J. F., WANG S. H., PINES A., "Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of aluminosilicate and aluminate crystals and glasses", *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7209-14 (1996).
- (62) MILLOT Y., MAN P. P., "Procedures for labeling the high-resolution axis of two-dimensional MQ-MAS NMR spectra of half-integer quadrupole spins", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **21** 21-43 (2002).
- (63) ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDERICKSON G. H., CHMELKA B. F., STUCKY G. D., "Triblock copolymer syntheses of

- mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*", Science (Washington, D. C.) **279** 548-52 (1998).
- (64) OMEGNA A., VAN BOKHOVEN J. A., PRINS R., "*Flexible aluminum coordination in aluminosilicates. Structure of zeolite H-USY and amorphous silica-alumina*", J. Phys. Chem. B **107** 8854-60 (2003).
- (65) GOLDBOURT A., LANDAU M. V., VEGA S., "*Characterization of aluminum species in alumina multilayer grafted MCM-41 using ^{27}Al FAIM(II)-MQMAS NMR*", J. Phys. Chem. B **107** (2003).
- (66) OMEGNA A., VASIC M., VAN BOKHOVEN J. A., PIRNGRUBER G., PRINS R., "*Dealumination and realumination of microcrystalline zeolite beta: an XRD, FTIR and quantitative multinuclear (MQ) MAS NMR study*", Phys. Chem. Chem. Phys. **6** 447-52 (2004).
- (67) CAPEK L., DEDECEK J., WICHTERLOVA B., "*Co-beta zeolite highly active in propane-SCR-NO_x in the presence of water vapor: effect of zeolite preparation and Al distribution in the framework*", J. Catal. **227** 352-66 (2004).
- (68) VENUTO P. B., "*Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores*", Microporous Mater. **2** 297-411 (1994).
- (69) CENTI G., TRIFIRO F., "*Catalytic behavior of V-containing zeolites in the transformation of propane in the presence of oxygen*", Appl. Catal. A **143** 3-16 (1996).
- (70) SKIBSTED J., NIELSEN N. C., BILDSOE H., JAKOBSEN H. J., "*Magnitudes and relative orientation of vanadium-51 quadrupole coupling and anisotropic shielding tensors in metavanadates and potassium vanadium oxide (KV_3O_8) from vanadium-51 MAS NMR spectra. Sodium-23 quadrupole coupling parameters for *a*- and *b*- NaVO_3* ", J. Am. Chem. Soc. **115** 7351-62 (1993).
- (71) LAPINA O. B., MASTIKHIN V. M., SHUBIN A. A., KRASILNIKOV V. N., ZAMARAEV K. I., "*Vanadium-51 solid state NMR studies of vanadia based catalysts*", Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **24** 457-525 (1992).
- (72) LAPINA O. B., MASTIKHIN V. M., NOSOV A. V., BEUTEL T., KNOEZINGER H., "*Characterization of silica-supported vanadia-promoted rhodium catalysts by vanadium-51 NMR spectroscopy*", Catal. Lett. **13** 203-12 (1992).

- (73) LAPINA O. B., SHUBIN A. A., KHABIBULIN D. F., TERSKIKH V. V., BODART P. R., AMOUREUX J. P., "Solid-state $51V$ NMR for characterization of vanadium-containing systems", Catal. Today **78** 91-104 (2003).
- (74) LAPINA O. B., BODART P. R., AMOUREUX J. P., "Vanadium-51 3QMAS NMR and its application for the studies of vanadia based catalysts" in Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science, Fraissard J., Lapina O.B. (Ed.). NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer, Dordrecht, p. 355-63, 2002.
- (75) NIELSEN U. G., BOISEN A., BRORSON M., JACOBSEN C. J. H., JAKOBSEN H. J., SKIBSTED J., "Aluminum orthovanadate ($AlVO_4$): synthesis and characterization by $27Al$ and $51V$ MAS and MQMAS NMR spectroscopy", Inorg. Chem. **41** 6432-39 (2002).
- (76) NIELSEN U. G., JAKOBSEN H. J., SKIBSTED J., "Small $51V$ chemical shift anisotropy for $LaVO_4$ from MQMAS and MAS NMR spectroscopy", Solid State Nucl. Magn. Reson. **23** 107-15 (2003).
- (77) DZWIGAJ S., EL MALKI E. M., PELTRE M.-J., MASSIANI P., DAVIDSON A., CHE M., "Effect of calcination/rehydration treatments on the environment of V in β zeolite", Top. Catal. **11/12** 379-90 (2000).
- (78) DZWIGAJ S., PELTRE M. J., MASSIANI P., DAVIDSON A., CHE M., SENT, SIVASANKER S., "Incorporation of vanadium species in a dealuminated β zeolite", Chem. Commun. 87-88 (1998).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif l'étude théorique et par simulation de l'interaction quadripolaire au second ordre d'un solide en rotation et l'application de la spectroscopie haute résolution MQMAS aux catalyseurs solides.

Pour étudier l'interaction quadripolaire au second ordre d'un solide en rotation nous avons procédé en plusieurs étapes. Nous avons commencé par nous intéresser au cas d'un solide statique (1^{er} ordre puis 2nd ordre) et par la suite nous avons traité le cas d'un solide en rotation (1^{er} ordre puis 2nd ordre). Lorsque nous avons mis au point les feuilles de calcul MATHEMATICA pour déterminer les expressions des tenseurs sphériques et pour simuler l'intensité de la raie centrale ou celle de la cohérence $-3Q$ d'un spin $I = 3/2$ excité par une impulsion $+X$, nous nous sommes attachés à être le plus clair possible pour que le lecteur puisse suivre l'ensemble des opérations effectuées. Puis nous avons examiné l'évolution de l'intensité de la cohérence $-3Q$ sous l'effet de différents paramètres expérimentaux tels que : la constante de couplage quadripolaire QCC , le champ radiofréquence appliqué ω_{RF} , la vitesse de rotation et la fréquence de Larmor.

Dans l'étude de la spectroscopie MQMAS et après avoir rappelé son principe, nous avons insisté sur le cyclage de phase, l'étude de la nouvelle séquence SPAM et l'application de cette technique aux matériaux catalytiques. Au travers de quatre exemples nous avons exposé la démarche à suivre et les contraintes à prendre en compte pour déterminer l'ensemble des étapes d'un cyclage de phase classique qui sélectionne le ou les signaux désirés. Puis nous avons appliqué celles-ci aux premières séquences MQMAS : deux impulsions, split- t_1 avec deux impulsions (que nous avons proposée), shifted-echo, split- t_1 et z-filter. Les simulations et l'étude expérimentale des signaux des différents chemins de cohérence de la séquence SPAM nous ont permis d'éclaircir la différence entre les phases de la troisième impulsion proposées par Gan et Kwak et celles proposées par Amoureux et al. Puis nous avons étudié les variantes Multiplex des séquences z-filter et SPAM. Nous avons montré que les séquences SPAM (tronquée et Multiplex) sont celles qui améliorent le mieux le rapport S/B. L'avantage de la séquence

Conclusions et Perspectives

Multiplex, comme nous l'avons montré par simulation et démontré expérimentalement, est d'extraire différents spectres MQMAS à partir d'un seul fichier d'acquisition.

Nous avons mis au point une nouvelle génération de feuilles de calcul pour simuler l'intensité de la raie centrale d'un spin demi-entier excité par une séquence MQMAS. Nous avons montré au travers de quatre exemples que ces simulations permettent de réduire le temps d'utilisation du spectromètre. Nous avons utilisé le programme de simulation SIMPSON pour valider l'ensemble des feuilles MATHEMATICA que nous avons mis au point durant cette thèse. En effet, les simulations issues de ces deux programmes sont identiques (avec une précision de 10^{-9}). Dans ces simulations nous n'avons introduit que les interactions au 1^{er} et au 2nd ordre mais il sera intéressant d'inclure le terme au 3^{ème} ordre pour étudier ses effets sur l'évolution de l'intensité du signal en fonction de différents paramètres. Cette étude peut poser des problèmes : la détermination des expressions de ses tenseurs sphériques et la vérification de l'exactitude de ces expressions (à l'heure actuelle SIMPSON n'inclut pas le 3^{ème} ordre). Cependant, notre expérience et le savoir faire acquis devraient nous permettre de contourner ces difficultés.

Enfin, l'application des séquences MQMAS nous a permis d'étudier les différents environnements des atomes d'aluminium dans les matériaux Al-SBA-15. Les cohérences $\pm 5Q$, qui offrent une meilleure résolution mais possèdent une amplitude plus faible, nous ont permis de distinguer la présence d'un deuxième site aluminium d'environnement tétraédrique dans la zéolithe TEABEA-11. Cette dernière est utilisée dans la première étape de synthèse des catalyseurs au vanadium Vx-SiBEA. Malheureusement, les spectres $\pm 3Q$ de ces catalyseurs ne montrent pas plusieurs environnements tétraédriques et octaédrique des atomes de vanadium, ce qui ne nous a pas permis de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises sur les environnements des atomes de vanadium incorporé. Pour résoudre ce problème, nous suggérons de faire appel aux cohérences MQ d'ordre plus élevé ($\pm 5Q$ et $\pm 7Q$) ou d'acquérir les spectres $\pm 3Q$ avec un spectromètre à haut champ (le 800 MHz à Lille ou le 750 MHz à Orléans ou le futur 700 MHz à Paris).

A.1. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 2

On pose : $c \equiv \cos \beta$, $s \equiv \sin \beta$.

$$\begin{array}{c}
 \langle 2| \\
 \langle 1| \\
 \langle 0| \\
 \langle -1| \\
 \langle -2|
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 |2\rangle \\
 |1\rangle \\
 |0\rangle \\
 |-1\rangle \\
 |-2\rangle
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \frac{(1+c)^2}{4} e^{-2i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1+c}{2} s e^{-i(2\alpha+\gamma)} & \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta e^{-2i\alpha} & -\frac{1-c}{2} s e^{i(-2\alpha+\gamma)} & \frac{(1-c)^2}{4} e^{-2i(\alpha-\gamma)} \\
 \frac{1+c}{2} s e^{-i(\alpha+2\gamma)} & (c^2 - \frac{1-c}{2}) e^{-i(\alpha+\gamma)} & -2\sqrt{\frac{3}{8}} s c e^{-i\alpha} & (\frac{1+c}{2} - c^2) e^{i(-\alpha+\gamma)} & -\frac{1-c}{2} s e^{-i(\alpha-2\gamma)} \\
 \sqrt{\frac{3}{8}} s^2 e^{-2i\gamma} & 2\sqrt{\frac{3}{8}} s c e^{-i\gamma} & \frac{3c^2 - 1}{2} & -2\sqrt{\frac{3}{8}} s c e^{i\gamma} & \sqrt{\frac{3}{8}} s^2 e^{2i\gamma} \\
 \frac{1-c}{2} s i e^{i(\alpha-2\gamma)} & (\frac{1+c}{2} - c^2) e^{i(\alpha-\gamma)} & 2\sqrt{\frac{3}{8}} s c e^{i\alpha} & (c^2 - \frac{1-c}{2}) e^{i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1+c}{2} s e^{i(\alpha+2\gamma)} \\
 \frac{(1-c)^2}{4} e^{2i(\alpha-\gamma)} & \frac{1-c}{2} s e^{i(2\alpha-\gamma)} & \sqrt{\frac{3}{8}} s^2 e^{2i\alpha} & \frac{1+c}{2} s e^{i(2\alpha+\gamma)} & \frac{(1+c)^2}{4} e^{2i(\alpha+\gamma)}
 \end{pmatrix}$$

A.2. Matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4

Les éléments $D_{m,n}^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma)$ de la matrice rotation active positive de Wigner d'ordre 4 sont obtenus par la relation suivante :

$$D_{m,n}^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha) d_{m,n}^{(4)}(\beta) \exp(-in\gamma) .$$

Les éléments $d_{m,n}^{(4)}(\beta)$ de la matrice réduite de Wigner d'ordre 4 sont donnés ci-dessous, avec $c \equiv \cos\beta$ et $s \equiv \sin\beta$. Ces éléments sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$d_{m,n}^{(k)}(\beta) = (-1)^{m-n} d_{n,m}^{(k)}(\beta), \quad d_{m,n}^{(k)}(\beta) = (-1)^{m-n} d_{-m,-n}^{(k)}(\beta) \quad \text{et} \quad d_{m,n}^{(k)}(\beta) = (-1)^{k-n} d_{m,-n}^{(k)}(\beta + \pi).$$

$m \quad n$	$ 4\rangle$	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	$ -2\rangle$	$ -3\rangle$	$ -4\rangle$
$\langle 4 $	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2s^2$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3s$	$\frac{1}{16}(1-c)^4$
$\langle 3 $	$-\frac{1}{8}(1+c)^3 \times$ $(3-4c)$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2 \times$ $(1-2c)s$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^3 \times$ $(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^3 \times$ $(1+4c)s^2$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2 \times$ $(1+2c)s$	$-\frac{1}{8}(1-c)^3 \times$ $(3+4c)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3s$
$\langle 2 $	$\frac{1}{4}(1+c)^2 \times$ $(7c^2-7c+1)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c) \times$ $(14c^2-7c-1)s$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c) \times$ $(14c^2+7c-1)s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c) \times$ $(7c^2+7c+1)$	$\frac{1}{4}(1-c)^2 \times$ $(1+2c)s$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2 \times$ $(1+2c)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2s^2$
$\langle 1 $	$\frac{1}{8}(1+c) \times (3-6c)$ $-12c^2+28c^3$	$-\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$-\frac{1}{8}(1-c) \times (3+6c)$ $-12c^2-28c^3$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c) \times$ $(14c^2+7c+1)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c) \times$ $(1+4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$
$\langle 0 $	$\frac{1}{8}(35c^4-30c^2+3)$	$-\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$-\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c) \times$ $(14c^2-7c+1)s$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c) \times$ $(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$
$\langle -1 $	$\frac{1}{8}(1+c) \times (3-6c)$ $-12c^2+28c^3$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c) \times$ $(14c^2-7c+1)s$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c) \times$ $(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$
$\langle -2 $	$\frac{1}{4}(1+c)^2 \times$ $(7c^2-7c+1)$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2 \times$ $(1-2c)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2s^2$
$\langle -3 $	$-\frac{1}{8}(1+c)^3 \times$ $(3-4c)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3s$
$\langle -4 $	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$

A.3. Script SIMPSON : « poudrestat_simp »

```
# poudrestat_simp.in

spinsys{
  channels 23Na
  nuclei   23Na
  quadrupole 1 2 6.0e6 0.7 0 0 0
}

par{
  variable tsw      1.0
  sw              1.0e6/tsw
  np              41
  crystal_file     repl100
  gamma_angles    10
  start_operator   I1z
  proton_frequency 400e6
  variable rf      80000
  verbose         1101
}

proc pulseq {} {
  global par

  matrix set detect elements {{2 3}}
  # matrix set detect elements {{1 4}}

  acq
  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    acq -y
  }
}

proc main {}{
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 23Na: "
  puts [resfreq 23Na $par(proton_frequency)]
}
```

A.4. Script SIMPSON : « cristalstat_simp »

```
# cristalstat_simp.in

spinsys{
  channels 23Na
  nuclei   23Na
  quadrupole 1 2 4.8e6 1.0 170 10 0
}

par{
  variable tsw      1.0
  sw              1.0e6/tsw
  np              41
  crystal_file     alpha0beta0
  gamma_angles    1
  start_operator   I1z
  proton_frequency 400e6
  variable rf      80000
  verbose         1101
}

proc pulseq {} {
  global par

  matrix set detect elements {{2 3}}
  # matrix set detect elements {{1 4}}

  acq
  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    acq -y
  }
}

proc main {}{
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 23Na: "
  puts [resfreq 23Na $par(proton_frequency)]
}
```

A.5. Valeurs des rapports gyromagnétiques γ , système IUPAC

Ces valeurs sont issues du fichier "isotopes.c" fourni avec le logiciel SIMPSON.

A	Noyau	Spin I	$\gamma(10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1})$	A	Noyau	Spin I	$\gamma(10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1})$
1	H	0.5	26.7522128	71	Ga	1.5	8.181171
2	H	1	4.1066279	73	Ge	4.5	-0.9360303
3	H	0.5	28.5349779	75	As	1.5	4.596163
3	He	0.5	-20.380158	77	Se	0.5	5.1253857
6	Li	1	3.9371709	79	Br	1.5	6.725616
7	Li	1.5	10.3977013	81	Br	1.5	7.249776
9	Be	1.5	3.759666	83	Kr	4.5	-1.0331
10	B	3	2.8746786	85	Rb	2.5	2.592705
11	B	1.5	8.5847044	87	Rb	1.5	8.7864
13	C	0.5	6.728284	87	Sr	4.5	-1.1639376
14	N	1	1.9337792	89	Y	0.5	-1.3162791
15	N	0.5	-2.712618	91	Zr	2.5	-2.49743
17	O	2.5	-3.62808	93	Nb	4.5	6.5674
19	F	0.5	25.18148	95	Mo	2.5	-1.751
21	Ne	1.5	-2.11308	97	Mo	2.5	-1.788
23	Na	1.5	7.0808493	99	Tc	4.5	6.046
25	Mg	2.5	-1.63887	99	Ru	2.5	-1.229
27	Al	2.5	6.9762715	101	Ru	2.5	-1.377
29	Si	0.5	-5.319	103	Rh	0.5	-0.8468
31	P	0.5	10.8394	105	Pd	2.5	-1.23
33	S	1.5	2.055685	107	Ag	0.5	-1.0889181
35	Cl	1.5	2.624198	109	Ag	0.5	-1.2518634
37	Cl	1.5	2.184368	111	Cd	0.5	-5.6983131
39	K	1.5	1.2500608	113	Cd	0.5	-5.9609153
40	K	4	-1.5542854	113	In	4.5	5.8845
41	K	1.5	0.6860681	115	In	4.5	5.8972
43	Ca	3.5	-1.803069	115	Sn	0.5	-8.8013
45	Sc	3.5	6.5087973	117	Sn	0.5	-9.58879
47	Ti	2.5	-1.5105	119	Sn	0.5	-10.0317
49	Ti	3.5	-1.51095	121	Sb	2.5	6.4435
50	V	6	2.670649	123	Sb	3.5	3.4892
51	V	3.5	7.0455117	123	Te	0.5	-7.059098
53	Cr	1.5	-1.5152	125	Te	0.5	-8.5108404
55	Mn	2.5	6.6452546	127	I	2.5	5.389573
57	Fe	0.5	0.868062	129	Xe	0.5	-7.452103
59	Co	3.5	6.332	131	Xe	1.5	2.209076
61	Ni	1.5	-2.3948	133	Cs	3.5	3.5332539
63	Cu	1.5	7.111789	135	Ba	1.5	2.6575
65	Cu	1.5	7.60435	137	Ba	1.5	2.99295
67	Zn	2.5	1.676688	138	La	5	3.557239
69	Ga	1.5	6.438855	139	La	3.5	3.8083318

A	Noyau	Spin I	$\gamma(10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1})$
141	Pr	2.5	8.1907
143	Nd	3.5	-1.457
145	Nd	3.5	-0.898
147	Pm	3.5	3.613
151	Eu	2.5	6.651
153	Eu	2.5	2.9369
155	Gd	1.5	-0.82132
157	Gd	1.5	-1.0769
159	Tb	1.5	6.431
161	Dy	2.5	-0.9201
163	Dy	2.5	1.289
165	Ho	3.5	5.71
167	Er	3.5	-0.77157
169	Tm	0.5	-2.218
171	Yb	0.5	4.7288
173	Yb	2.5	-1.3025
175	Lu	3.5	3.0552
176	Lu	7	2.1684
177	Hf	3.5	1.086
179	Hf	4.5	-0.6821
181	Ta	3.5	3.2438
183	W	0.5	1.1282403
185	Re	2.5	6.1057
187	Re	2.5	6.1682
187	Os	0.5	0.6192895
189	Os	1.5	2.10713
191	Ir	1.5	0.4812
193	Ir	1.5	0.5227
195	Pt	0.5	5.8385
197	Au	1.5	0.47306
199	Hg	0.5	4.8457916
201	Hg	1.5	-1.788769
203	Tl	0.5	15.5393338
205	Tl	0.5	15.6921808
207	Pb	0.5	5.58046
209	Bi	4.5	4.5444
209	Po	0.5	7.4
227	Ac	1.5	3.5
229	Th	2.5	0.4
231	Pa	1.5	3.21
235	U	3.5	-0.52
237	Np	2.5	3.1
239	Pu	0.5	0.972

A.6. Fichier « rep100_simp »

Il se compose de trois colonnes. La première contient les valeurs en degré de l'angle α , la seconde celles de l'angle β et la dernière celles du poids w_i . Ce fichier est issu du fichier « rep100.cry » (fourni avec le logiciel SIMPSON) dans lequel nous avons supprimé la première ligne. Cette dernière contient la valeur 100, le nombre de lignes du tableau.

$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	w_i
355.136	117.326	0.010
352.648	95.168	0.010
352.482	72.789	0.010
351.807	51.190	0.010
341.740	31.870	0.010
341.211	154.290	0.010
334.998	132.235	0.010
334.468	108.624	0.010
334.277	85.679	0.010
331.188	62.816	0.010
316.844	45.819	0.010
315.588	97.590	0.010
314.917	76.300	0.010
314.239	119.828	0.010
314.114	14.716	0.010
306.027	142.411	0.010
299.803	61.426	0.010
295.573	105.072	0.010
295.294	84.110	0.010
290.487	33.444	0.010
289.552	124.464	0.010
284.059	161.844	0.010
278.545	51.876	0.010
277.521	73.675	0.010
276.296	97.096	0.010
270.323	139.315	0.010
267.562	116.031	0.010
259.320	86.553	0.010
256.970	63.654	0.010
252.071	42.618	0.010
249.114	104.823	0.010
247.720	22.216	0.010
245.162	126.836	0.010
240.576	77.925	0.010
239.688	149.224	0.010
231.345	58.886	0.010
230.554	94.942	0.010
225.044	114.251	0.010
218.701	40.510	0.010
217.375	77.134	0.010
215.709	132.810	0.010
209.028	97.722	0.010

$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	w_i
204.688	59.051	0.010
198.793	117.145	0.010
197.880	149.736	0.010
195.419	79.344	0.010
193.512	24.602	0.010
190.855	169.654	0.010
187.315	98.247	0.010
183.716	44.422	0.010
179.900	64.882	0.010
179.520	132.008	0.010
173.006	113.145	0.010
171.033	85.674	0.010
158.076	68.474	0.010
157.750	147.260	0.010
156.493	101.290	0.010
155.060	47.913	0.010
150.247	122.869	0.010
146.723	27.868	0.010
145.214	84.322	0.010
141.716	6.112	0.010
135.061	62.782	0.010
135.022	104.059	0.010
130.135	136.824	0.010
124.853	82.223	0.010
122.533	42.847	0.010
119.790	118.891	0.010
115.204	157.630	0.010
112.242	99.714	0.010
111.038	61.658	0.010
103.302	80.949	0.010
99.502	135.172	0.010
94.828	113.940	0.010
94.723	24.993	0.010
91.107	45.685	0.010
88.117	94.262	0.010
86.948	67.480	0.010
73.846	125.198	0.010
72.658	148.551	0.010
71.350	81.611	0.010
69.960	104.821	0.010
66.875	56.257	0.010
57.288	36.671	0.010
51.963	91.826	0.010
51.912	71.371	0.010
48.689	132.775	0.010
48.557	112.672	0.010
38.173	54.127	0.010
37.740	169.589	0.010
32.196	19.205	0.010
31.796	98.121	0.010
31.328	76.861	0.010
29.494	149.219	0.010
25.411	121.939	0.010
18.120	39.175	0.010
14.191	61.784	0.010
12.534	104.868	0.010
11.393	83.623	0.010
4.876	135.951	0.010

A.7. Programmes d'impulsions pour les spectromètres Bruker

Dans ce paragraphe nous allons présenter les programmes d'impulsions qui ont été utilisés durant cette thèse. Les programmes qui ne sont pas donnés dans cette annexe, sont disponibles sur le site web :

<http://www.pascal-man.com/PulseProgram>

Voici quelques spécificités des spectromètres commerciaux Bruker :

- Dans tous les programmes d'impulsions le paramètre *ph31* correspond à la phase du récepteur ϕ_R .
- La notation des spectromètres Bruker pour décrire la phase *phj* d'une impulsion P_j est :

$$phj = (N_j) 0 1 \dots N_j - 1 \quad .$$

Ceci est équivalent à :

$$\phi_j = \frac{2k_j\pi}{N_j} \quad \text{avec } k_j = 0, 1, \dots, N_j - 1 \quad .$$

- Lorsque le nombre de phases N_f d'une impulsion P_f est inférieur au nombre de phases le plus grand $N_{g,\max}$ d'une impulsion P_g , chaque valeur de ϕ_f est répétée $N_{g,\max}$ fois.

Par exemple, dans le cas de la séquence z-filter $\pm 3QMAS$ (§-A.7.5), nous

avons :

$$\phi_1 = \frac{2k_1\pi}{N_1} \quad \text{et} \quad \phi_3 = \frac{2k_3\pi}{N_3} \quad \text{avec } (N_3 = 4) < (N_1 = 6) \quad .$$

Ceci se traduit par :

$$ph1 = (6) 0 1 2 3 4 5 \quad (\equiv 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ)$$

et

$$ph3 = \underbrace{0\dots0}_6 \underbrace{1\dots1}_6 \underbrace{2\dots2}_6 \underbrace{3\dots3}_6$$

Comme la phase *ph1* de la première impulsion sera incrémentée par pas de $\pi/(2|p|)$ avec $|p| = 3$ pour achever l'acquisition States lors de l'enregistrement d'un spectre 2D, il est nécessaire que le nombre N_1 remplisse la condition

suivante :

$$2\pi / N_1 = \pi / 2|p| \quad .$$

D'où :

$$N_1 = 12$$

et *ph1* devient : $ph1 = (12) 0 2 4 6 8 10 \quad (\equiv 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ) \quad .$

A.7.1. Deux impulsions

```
; 2p3q (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei
; excitation - t1(3Q) - conversion - acquisition
; Optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2 may
; be necessary
; for processing shearing transformation may be required, use AU
; program xfshear

; parameters:
; ns : 24 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulses
; d0 : =1u or longer
; in0 : 1 rotation period for synchronised experiment
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : States
; MC2 : States

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1PH(ip1,id0)
exit

ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9
ph2=      {0 0 0 0 0 0 }^1^2^3
ph31=     {0 2 0 2 0 2 }^1^2^3
```

A.7.2. Split- t_1 avec deux impulsions

```

; split-t1_2p3q (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei
; 2-pulse experiment with full echo acquisition:
; excitation - t1(3Q) - conversion - acquisition
; Optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2 may
; be necessary

; parameters:
; ns : 24 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at p111
; p2 : conversion pulse at p111
; p11 : =120 dB (not used)
; p111 : power level for excitation and conversion pulses
; d0 : =1u or longer
; cnst31 : MAS spin rate
; d6 : to allow full echo to build up
; in10 : 1 rotation period for synchronised experiment

; for 3/2 nuclei set: in11 = in10*7/9
; for 5/2 nuclei set: in11 = in10*19/12
; for 7/2 nuclei set: in11 = in10*101/45
; for 9/2 nuclei set: in11 = in10*91/36

; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : QF
; MC2 : QF

"d6=((1s*11)/cnst31)-(p1/2)-(p2/2)"

ze
1 d1
  10u p111:f1
  (p1 ph1):f1
  d6
  d10
  (p2 ph2):f1
  d11
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1QF(id10&id11)
exit

ph1=(12) {0 2 4 6 8 10}^3^6^9
ph2=     {0 0 0 0 0 0 }^1^2^3
ph31=   {0 2 0 2 0 2 }^1^2^3

```

A.7.3. Split- t_1 avec trois impulsions

```
; Split-t1 (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei
; 3-pulse experiment with full echo acquisition:
; excitation - t1(3Q) - conversion - opt.t1(1Q) - tau - 180sel -
; acquisition
; 180 selective pulse should be determined first using Hahn-echo, this
; may also be used to check that full echo can be obtained from sample
; of interest
; then optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2
; may be necessary

; Parameters
; ns : 48 * n or 96 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p4 : 180 degree selective pulse at pl21
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulse
; pl21 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; cnst31 : MAS spin rate
; d6 : to allow full echo to build up
; l1 : number of rotor cycles for whole echo
; d10 : =0
; d11 : =0
; in0 : 1 rotor period for synchronised experiment
; in10 : =in0*7/9 for 3/2, =0 for 5/2 and higher
; in11 : =in0*19/12 for 5/2, in0*101/45 for 7/2 and in0*91/36 for 9/2
; tdl : number of t1-experiments
; FnMODE : QF
; MC2 : QF

"d6=((1s*l1)/cnst31)-(p2/2)-(p4/2)"

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  d10
  d6
  (p4 pl21 ph3):f1
  d11
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1QF(id0&id10&id11)
exit
```

```
; ns : 48 * n
ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
ph2=      0
ph3=      0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
ph31=     0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3
```

```
; ns : 96 * n
; ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
; ph2=      0
; ph3=(8)  0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
;          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
;          4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
;          6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
; ph31=    0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2
;          2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0
```

A.7.4. Shifted-echo

Version modulation de phase : écho pour un spin $I = 3/2$ et anti-écho un spin $I > 3/2$.

```
; Shifted-echo (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei

; phase-modulated shifted-echo for  $I = 3/2$ ,
; or phase-modulated shifted-antiecho for  $I = 5/2$  and higher

; 3-pulse experiment with full echo acquisition:
; excitation - t1(3Q) - conversion - opt.t1(1Q) - tau - 180sel -
; acquisition
; 180 selective pulse should be determined first using Hahn-echo, this
; may also be used to check that full echo can be obtained from sample
; of interest
; then optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2
; may be necessary

; Parameters
; ns : 48 * n or 96 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p4 : 180 degree selective pulse at pl21
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulse
; pl21 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; cnst31 : MAS spin rate
; d6 : to allow full echo to build up
; l1 : number of rotor cycles for whole echo
; in0 : 1 rotor period for synchronised experiment
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : QF
; MC2 : QF

"d6=((1s*l1)/cnst31)-(p2/2)-(p4/2)"

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  d6
  (p4 pl21 ph3):f1
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1QF(id0)
exit
```



```
; ns : 48 * n
ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
ph2=      0
ph3=      0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
ph31=     0 1 2 3 0 1 2 3 0 1 2 3 2 3 0 1 2 3 0 1 2 3 0 1
```



```
; ns : 96 * n
; ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
; ph2=      0
; ph3=(8)  0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
;          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
;          4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
;          6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
; ph31=     0 1 2 3 0 1 2 3 0 1 2 3 1 2 3 0 1 2 3 0 1 2 3 0
          2 3 0 1 2 3 0 1 2 3 0 1 3 0 1 2 3 0 1 2 3 0 1 2
```

Version modulation de phase : anti-écho pour un spin $I = 3/2$ et écho un spin $I > 3/2$.

```
; Shifted-AE (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei

; phase-modulated shifted-antiecho for I = 3/2,
; or phase-modulated shifted-iecho for I = 5/2 and higher

; 3-pulse experiment with full echo acquisition:
; excitation - t1(3Q) - conversion - opt.t1(1Q) - tau - 180sel -
; acquisition
; 180 selective pulse should be determined first using Hahn-echo, this
; may also be used to check that full echo can be obtained from sample
; of interest
; then optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2
; may be necessary

; Parameters
; ns : 48 * n or 96 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p4 : 180 degree selective pulse at pl21
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulse
; pl21 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; cnst31 : MAS spin rate
; d6 : to allow full echo to build up
; l1 : number of rotor cycles for whole echo
; in0 : 1 rotor period for synchronised experiment
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : QF
; MC2 : QF

"d6=((1s*l1)/cnst31)-(p2/2)-(p4/2)"

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  d10
  d6
  (p4 pl21 ph3):f1
  d11
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1QF(id0)
exit
```

```
; ns : 48 * n
ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
ph2=      0
ph3=      0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
ph31=     0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3
```

```
; ns : 96 * n
; ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
; ph2=      0
; ph3=(8)   0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
;          2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
;          4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
;          6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
; ph31=     0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2
;          2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0 3 3 2 1 0 3 2 1 0 3 2 1 0
```

Version modulation d'amplitude

```
; Shifted-EandAE (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei

; amplitude-modulated shifted-echo

; 3-pulse experiment with full echo acquisition:
; excitation - t1(3Q) - conversion - opt.t1(1Q) - tau - 180sel -
; acquisition
; 180 selective pulse should be determined first using Hahn-echo, this
; may also be used to check that full echo can be obtained from sample
; of interest
; then optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2
; may be necessary

; Parameters
; ns : 48 * n or 96 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p4 : 180 degree selective pulse at pl21
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulse
; pl21 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; cnst31 : MAS spin rate
; d6 : to allow full echo to build up
; l1 : number of rotor cycles for whole echo
; in0 : 1 rotor period for synchronised experiment
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : States
; MC2 : States

"d6=((1s*l1)/cnst31)-(p2/2)-(p4/2)"

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  d10
  d6
  (p4 pl21 ph3):f1
  d11
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1PH (ip1, id0)
exit
```

```
; ns : 24 * n
ph1=(12) 0 2 4 6 8 10
ph2=      0
ph3=      0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1
           2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3
ph31=     0 2 0 2 0 2 2 0 2 0 2 0
```

```
; ns : 48 * n
;ph1=(12) 0 2 4 6 8 10
;ph2=      0
;ph3=      0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1
;           2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3
;           4 4 4 4 4 4 5 5 5 5 5 5
;           6 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7
;ph31=     0 2 0 2 0 2 1 3 1 3 1 3
;           2 0 2 0 2 0 3 1 3 1 3 1
```

A.7.5. Z-filter

```

; 3pmq-zfilter (XWIN-NMR 3.0)

; 3Q MAS or 5Q MAS pulse program for half integer spin nuclei
; experiment with zero quantum filter:
; excitation - t1(3Q) - conversion - tau(zqf) - 90sel - acquisition
; 90 selective pulse should be determined first using Hahn-echo,
; determination by single pulse excitation is also possible
; then optimise p2 and finally p1, 2 or more iterations for p1 and p2
; may be necessary
; for processing shearing transformation may be required,use AU
; program xfshear

; parameters:
; ns : 12 * n or 24 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p3 : 90 degree selective pulse at pl13
; pl11 := 120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulses
; pl13 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d4 : =20u, delay for z-filter
; d0 : =3u
; in0 : 1 rotation period for synchronised experiment
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : States
; MC2 : States

ze
1 d1
  10u pl11:f1
  (p1 ph1):f1
  d0
  (p2 ph2):f1
  d4 pl13:f1
  (p3 ph3):f1
  go=1 ph31
  d1 mc #0 to 1 F1PH(ip1,id0)
exit

;***** ;
;*** 3Q MAS experiment ***;
; ns : 12 * n
; ph1=(12) 0
; ph2=(6) 0 0 1 1 2 2 3 3 4 4 5 5
; ph3= 0 2
; ph31= 0 2 2 0

; ns : 24 * n
ph1=(12) 0 2 4 6 8 10
ph2= 0
ph3= 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3
ph31= 0 2 0 2 0 2 1 3 1 3 1 3 2 0 2 0 2 0 3 1 3 1 3 1
;***** ;

```

```
;***** ;
;*** 5Q MAS experiment ***;
; ns : 20 * n
; ph1=(20) 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
; ph2=      0
; ph3=      0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 2 2 2 2 2 2 2 2
; ph31=     0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 2 0 2 0 2 0 2 0
;***** ;
```

A.7.6. SPAM_{E/AE}

```
; 3p3q_SPAM (XWIN-NMR 3.5)

; 3Q MAS pulse program for half integer spin nuclei
; experiment with 0,±1 quantum filter:
; excitation - t1(3Q) - conversion - tau - 90sel - acquisition
; uses selective pulse added mixing (SPAM) trick, see Z. Gan
; 90 selective pulse should be determined first using Hahn-echo,
; determination by single pulse excitation is also possible
; then optimise p2 and finally p1 using mp3qzqf pulse program
; 2 or more iterations for p1 and p2 may be necessary
; for processing shearing transformation may be required, use
; software RMN(FAT)

; parameters:
; ns : 12 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p3 : 90 degree selective pulse at pl21
; p25 : dummy pulse, used for calculations only
; pl1 : =120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulses
; pl21 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d4 : =0.5u
; d0 : =1u or longer
; in0 : 1 rotation period for synchronised experiment
; l4 : internal counter to select echo or antiecho phase cycle
; l5 : number of Antiechos to be acquired
; l6 : =3 for I=3/2, else =1
; td1 : number of t1-experiments
; FnMODE : Echo-Antiecho
; MC2 : Echo-Antiecho

"l4=1"
define loopcounter nfid
"nfid=(td1-l5*2)/2"

ze
1 10m
d1
10u pl11:f1
(p1 ph1):f1
d0
(p2 ph2):f1
d4
if "l4 %2 == 1"
{
(p3 pl21 ph3):f1
go=1 ph30
}
else
{
(p3 pl21 ph5):f1
go=1 ph31
```



```

    }
    10m wr #0 if #0 zd
    1m iu4
    lo to 1 times 2
    1m id0
    lo to 1 times 15
    if "l6 == 3"
    {
        1m if #0
    }
2 10m
d1
10u pl11:f1
(p1 ph1):f1
d0
(p2 ph2):f1
d4
if "l6 == 3"
{
    (p3 pl21 ph5):f1
    go=2 ph31
}
else
{
    (p3 pl21 ph3):f1
    go=2 ph30
}

    10m wr #0 if #0 zd
    1m if #0
    1m id0
    lo to 2 times nfid
exit

ph1=(12) 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
ph2=      0
ph3=      0
ph5=      2
ph30=     0 3 2 1
ph31=     0 1 2 3

```

Mise en route de l'expérience

La mise en route de cette séquence n'a pas de spécificités particulières. Elle s'effectue comme pour la séquence z-filter 2D. Des messages d'erreurs concernant la durée de l'expérience et la taille du fichier d'acquisition apparaissent et stoppent le démarrage de l'expérience. Pour relancer l'acquisition, il suffit de cliquer sur ok. Ces messages d'erreurs n'ont aucune incidence sur le déroulement de l'expérience.

Pour enchaîner plusieurs expériences SPAM_{E/AE} avec la commande « multizg », il est nécessaire de taper la commande « setdef ackn no » pour que les messages d'erreurs affichés ne bloquent pas le lancement des expériences.

A.7.7. Multiplex_SPAM

```
; Multiplex_SPAM (XWIN-NMR 3.5)
; The generated 3D data have to be specially processed with
; the AU program: MSM (Multiplex Spam MQMAS)

; Nb of rows to acquire in the MQ dimensions
define loopcounter nrows
"nrows=td2"

; Nb of individual spectra
define loopcounter np
"np=td1/2"

; parameters:
; PARMODE : 3D
; AQORDER : 3-2-1
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p3 : 90 degree selective pulse at pl13
; pl1 := 120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulses
; pl13 : power level for soft pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; in0 = in10 : 1 rotation period for synchronised experiment
; td3 : 256 * n (= TD2 in a 2D MQMAS experiment)
; td2 : number of rows acquired in the MQ dimension (= TD1/2 in a 2D
; MQMAS experiment)
; td1 : = 14 for 3/2, 22 for 5/2 and 30 for 7/2
; FnMODE : undefined

1 ze
2 d1
  10u pl11:f1

;---- Sequence MQMAS (3 pulses)
  1.7u:f1 ph1          ; preset the ph1 phase
  (p1 ph1):f1
  d0
  1.7u:f1 ph2          ; preset the ph2 phase
  (p2 ph2):f1

  1u pl13:f1

  1.7u:f1 ph3          ; preset the ph3 phase
  (p3 ph3):f1

;---- Acquire
  go=2 ph31
  10m wr #0 if #0 zd   ; write individual FIDS

;---- 2 experiments for SPAM
  10m ip3*2           ; increment ph3 by 180° for SPAM
lo to 2 times 2
```

```

;---- np phase experiments for multiplex
  10m rp3          ; reset ph3 to 0°
  10m ip1          ; increment ph1 for Multiplex
lo to 2 times np   ; acquisition of np phases
  10m rp1          ; reset ph1 to 0°

;---- perform time evolution in the MQ dimension
  10m id0          ; increment d0
lo to 2 times nrow

exit

; 7 phases for the 3QMAS on 3/2 nucleus
; Comment this line for 5/2 nucleus
;ph1=(7) 0

; 11 phases for the 3Q and 5QMAS on 5/2 nucleus
; Uncomment the following line for 5/2 nucleus\

;ph1=(11) 0

; 15 phases for the 3Q, 5Q and 7QMAS on 7/2 nucleus
; Uncomment the following line for 7/2 nucleus\
ph1=(15) 0

ph2= 0
ph3= 0
ph31= 0

```

Mise en route de l'expérience

La séquence Multiplex_SPAM est une expérience 3D (eda \leftarrow PARMODE : 3D). Ses durées des impulsions P1, P2 et P3 sont identiques à celles de la séquence z-filter (§-A.7.5). Les paramètres d'acquisition (eda \leftarrow) sont les suivants :

- AOrder : 3-2-1
- TD :

F3 \Rightarrow C'est la dimension dans laquelle l'acquisition du signal est réalisée.

Elle correspond à la dimension F2 d'une expérience 2D MQMAS. Le nombre $TD(F3)_{\text{Multiplex}}$ doit être un multiple de 256.

F2 \Rightarrow C'est la dimension des cohérences MQ. Elle correspond à la dimension F1 d'une expérience 2D MQMAS. Dans une éventuelle comparaison entre cette séquence et la séquence z-filter, (1) le nombre $TD(F2)_{\text{Multiplex}}$ utilisé doit être égal à la moitié du nombre $TD(F1)$ de la séquence z-filter. Ceci est dû au fait que l'acquisition States n'est pas utilisée. $TD(F2)_{\text{Multiplex}} = TD(F1) / 2$. (2)

Les nombres d'accumulations NS des deux séquences sont reliés par :

$$NS_{\text{Multiplex}} = NS_{\text{z-filter}} / TD(F1)_{\text{Multiplex}}.$$

F1 \Rightarrow C'est la dimension des phases de la première impulsion utilisées pour séparer l'ensemble des cohérences du spin I. Rappelons que $N_1 = 4 \times I + 1$. Le nombre $TD(F1)_{\text{Multiplex}} = 2 \times N_1$, N_1 phases sont utilisées pour $\phi_3 = 0^\circ$ et autant pour $\phi_3 = \pi$.

- FnMode : Dans les deux dimensions F2 et F1, il faut indiquer « Undefined ».

Traitement de l'expérience

Une fois l'acquisition terminée, le programme de traitement AU « MSM » génère à partir du fichier de l'expérience 3D et selon la valeur de la cohérence indiquée un nouveau fichier qui contient une expérience 2D. Ce fichier ressemble au fichier qui serait acquis à partir d'une expérience z-filter associée à l'acquisition States. Autrement dit, un spectre 2D MQMAS est obtenu après le traitement habituel : transformée de Fourier et application du shearing avec le programme AU « xfshear ».

Signalons que plusieurs fichiers 2D peuvent être générés à partir de la même expérience 3D. Par exemple, pour un spin $I = 5/2$, les deux fichiers générés correspondent à des expériences $\pm 3\text{QMAS}$ et $\pm 5\text{QMAS}$.

A.7.8. Multiplex_zfilter

```

; Multiplex_zfilter (XWIN-NMR 3.5)
; The generated 3D data have to be specially processed with
; the AU program: MMQ (Multiplex MQMAS)

; Nb of rows to acquire in the MQ dimension
define loopcounter nrows
"nrows=td2"

; Nb of individual spectra
define loopcounter np
"np=td1"

; parameters:
; PARMODE : 3D
; AQORDER : 3-2-1
; ns : 4 * n
; d1 : recycle delay
; p1 : excitation pulse at pl11
; p2 : conversion pulse at pl11
; p3 : 90 degree selective pulse at pl13
; pl1 := 120 dB (not used)
; pl11 : power level for excitation and conversion pulses
; pl13 : power level for selective pulse, ca. pl11 + 30 dB
; d0 : =1u or longer
; in0 = in10 : 1 rotation period for synchronised experiment
; td3 : 256 * n (= TD2 in a 2D MQMAS experiment)
; td2 : number of rows acquired in the MQ dimension (= TD1/2 in a 2D
; MQMAS experiment)
; td1 : = 7 for 3/2, 11 for 5/2 and 15 for 7/2
; FnMODE :undefined

1 ze
2 d1
  10u pl11:f1

;---- Sequence MQMAS (3 pulses)
  1.7u:f1 ph1          ; preset the ph1 phase
  (p1 ph1):f1
  d0
  1.7u:f1 ph2          ; preset the ph2 phase
  (p2 ph2):f1

  1u pl13:f1

  1.7u:f1 ph3          ; preset the ph3 phase
  (p3 ph3):f1

;---- Acquire
  go=2 ph31
  10m wr #0 if #0 zd   ; write individual FIDS

;---- np phase experiments for multiplex

```

Annexes

```
10m ip1          ; increment ph1 for Multiplex
lo to 2 times np ; acquisition of np phases
10m rp1          ; reset ph1 to 0°

;---- perform time evolution in the MQ dimension
10m id0          ; increment d0
lo to 2 times nrows

exit

; 7 phases for the 3QMAS on 3/2 nucleus
; Comment this line for 5/2 nucleus

; ph1=(7) 0

; 11 phases for the 3Q and 5QMAS on 5/2 nucleus
; Uncomment the following line for 5/2 nucleus

ph1=(11) 0

ph2= 0
ph3= 0 1 2 3
ph31= 0 1 2 3

; ns : 2 * n
; ph3= 0 2
; ph31= 0 2
```

La mise en route de cette séquence se fait de la même façon que pour la séquence Multiplex_SPAM sauf que cette fois-ci le paramètre $TD(F1)_{\text{Multiplex}}$ est défini par : $TD(F1)_{\text{Multiplex}} = N_1$ toujours avec $N_1 = 4 \times I + 1$. Le traitement de l'expérience 3D est identique au précédent (§-A.7.7) avec l'utilisation du programme AU « MMQ ».

A.8. Script « TwoPulses_P2_simp »

```

# Twopulse_p2_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p2 in two-pulse MAS sequence

spinsys{
  channels 93Nb
  nuclei 93Nb
  quadrupole 1 2 9.0e6 1 0 0 0
}

par{
  spin_rate 10000
  variable tsw 0.25
  sw 1.0e6/tsw
  np 21
  crystal_file rep100
  gamma_angles 10
  start_operator Ilz
  proton_frequency 400e6
  verbose 1101
  variable rf 100000
  variable p1 6.0
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 3/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{1 4} {4 1}}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{2 3}}

  #=====

  #===== SPIN 5/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{2 5} {5 2}}

  #----- p = 5 -----
  # matrix set 1 elements {{1 6} {6 1}}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{3 4}}
  #=====

```

```

#===== SPIN 7/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
#   matrix set 1 elements {{3 6} {6 3}}

#----- p = 5 -----
#   matrix set 1 elements {{2 7} {7 2}}

#----- p = 7 -----
#   matrix set 1 elements {{1 8} {8 1}}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
#   matrix set detect elements {{4 5}}
#=====

#===== SPIN 9/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
#   matrix set 1 elements {{4 7} {7 4}}

#----- p = 5 -----
#   matrix set 1 elements {{3 8} {8 3}}

#----- p = 7 -----
#   matrix set 1 elements {{2 9} {9 2}}

#----- p = 9 -----
#   matrix set 1 elements {{1 10} {10 1}}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
#   matrix set detect elements {{5 6}}
#=====

pulse $par(p1) $par(rf) x
filter 1
acq -y

for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    acq -y
}

proc main {}{
    global par

    fsave [fsimpson] $par(name).fid
    puts "Larmor frequency (Hz) of 93Nb: "
    puts [resfreq 93Nb $par(proton_frequency)]
}

```


A.9. Script « TwoPulses_P1_simp »

```

# Twopulse_p1_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p1 in two-pulse MAS sequence

spinsys{
  channels 93Nb
  nuclei 93Nb
  quadrupole 1 2 9.0e6 1 0 0 0
}

par{
  spin_rate 10000
  variable tsw 0.5
  sw 1.0e6/tsw
  np 21
  crystal_file rep100
  gamma_angles 10
  start_operator Ilz
  proton_frequency 400e6
  verbose 1101
  variable rf 100000
  variable p2 2.0
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 3/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{1 4} {4 1}}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{2 3}}

  #=====

  #===== SPIN 5/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{2 5} {5 2}}

  #----- p = 5 -----
  # matrix set 1 elements {{1 6} {6 1}}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{3 4}}
  #=====

  #===== SPIN 7/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====

```

```

#----- p = 3 -----
#   matrix set 1 elements {{3 6} {6 3}}

#----- p = 5 -----
#   matrix set 1 elements {{2 7} {7 2}}

#----- p = 7 -----
#   matrix set 1 elements {{1 8} {8 1}}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
#   matrix set detect elements {{4 5}}
#=====

#===== SPIN 9/2, OQ -> ± pQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
#   matrix set 1 elements {{4 7} {7 4}}

#----- p = 5 -----
#   matrix set 1 elements {{3 8} {8 3}}

#----- p = 7 -----
#   matrix set 1 elements {{2 9} {9 2}}

#----- p = 9 -----
#   matrix set 1 elements {{1 10} {10 1}}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
#   matrix set detect elements {{5 6}}
#=====

acq -y

for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {

    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    store 2
    filter 1

    pulse $par(p2) $par(rf) x
    acq -y
    reset
    prop 2
}

proc main {}{
    global par

    fsave [fsimpson] $par(name).fid
    puts "Larmor frequency (Hz) of 93Nb: "
    puts [resfreq 93Nb $par(proton_frequency)]
}

```

A.10. Script « Zfilter_P3_simp »

```

# zfilter_p3_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p3 in z-filter MAS sequence

spinsys{
  channels 51V
  nuclei 51V
  quadrupole 1 2 6e6 0.5 0 0 0
}

par{
  spin_rate 12000
  variable tsw 0.5
  sw 1.0e6/tsw
  np 71
  crystal_file repl100
  gamma_angles 10
  proton_frequency 400e6
  start_operator Ilz
  verbose 1101
  variable rf 120000
  variable rf3 8000
  variable p1 5.0
  variable p2 1.5
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 3/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{1 4} {4 1}}

  #----- OQ coherence -----
  # matrix set 2 coherence {0}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{2 3}}

  #=====

  #===== SPIN 5/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{2 5} {5 2}}

  #----- p = 5 -----
  # matrix set 1 elements {{1 6} {6 1}}

```

```

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 3}}
#=====

#===== SPIN 7/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{3 6} {6 3}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{2 7} {7 2}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{1 8} {8 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 5}}
#=====

#===== SPIN 9/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{4 7} {7 4}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{3 8} {8 3}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{2 9} {9 2}}

#----- p = 9 -----
# matrix set 1 elements {{1 10} {10 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{5 6}}
#=====

acq -y

pulse $par(p1) $par(rf) x
filter 1

pulse $par(p2) $par(rf) x
filter 2

for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
  pulse $par(tsw) $par(rf3) x
  acq -y
}
}

```

```
proc main {}{
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 51V: "
  puts [resfreq 51V $par(proton_frequency)]
}
```

A.11. Script « Zfilter_P2_simp »

```

# zfilter_p2_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p2 in z-filter MAS sequence

spinsys{
  channels 51V
  nuclei 51V
  quadrupole 1 2 6e6 0.5 0 0 0
}

par{
  spin_rate 12000
  variable tsw 0.25
  sw 1.0e6/tsw
  np 41
  crystal_file rep100
  gamma_angles 10
  proton_frequency 400e6
  start_operator Ilz
  verbose 1101
  variable rf 120000
  variable rf3 8000
  variable p1 5.0
  variable p3 7.5
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 3/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{1 4} {4 1}}

  #----- OQ coherence -----
  # matrix set 2 coherence {0}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{2 3}}

  #=====

  #===== SPIN 5/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{2 5} {5 2}}

  #----- p = 5 -----
  # matrix set 1 elements {{1 6} {6 1}}

```

```

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 3}}
#=====

#===== SPIN 7/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{3 6} {6 3}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{2 7} {7 2}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{1 8} {8 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 5}}
#=====

#===== SPIN 9/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{4 7} {7 4}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{3 8} {8 3}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{2 9} {9 2}}

#----- p = 9 -----
# matrix set 1 elements {{1 10} {10 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{5 6}}
#=====

pulse $par(p1) $par(rf) x
store 10

reset
acq -y

for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
  reset

  prop 10
  filter 1

  pulse [expr ($i)*$par(tsw)] $par(rf) x
  filter 2

```

Annexes

```
        pulse $par(p3) $par(rf3) x
        acq -y
    }
}

proc main {}{
    global par

    fsave [fsimpson] $par(name).fid
    puts "Larmor frequency (Hz) of 51V: "
    puts [resfreq 51V $par(proton_frequency)]
}
```


A.12. Script « Zfilter_P1_simp »

```

# zfilter_p1_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p1 in z-filter MAS sequence

spinsys{
  channels 51V
  nuclei 51V
  quadrupole 1 2 6e6 0.5 0 0 0
}

par{
  spin_rate 12000
  variable tsw 0.25
  sw 1.0e6/tsw
  np 41
  crystal_file rep100
  gamma_angles 10
  proton_frequency 400e6
  start_operator Ilz
  verbose 1101
  variable rf 120000
  variable rf3 8000
  variable p2 1.25
  variable p3 7.5
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 3/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{1 4} {4 1}}

  #----- OQ coherence -----
  # matrix set 2 coherence {0}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  # matrix set detect elements {{2 3}}

  #=====

  #===== SPIN 5/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
  #----- p = 3 -----
  # matrix set 1 elements {{2 5} {5 2}}

  #----- p = 5 -----
  # matrix set 1 elements {{1 6} {6 1}}

```

```

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 3}}
#=====

#===== SPIN 7/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{3 6} {6 3}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{2 7} {7 2}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{1 8} {8 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{4 5}}
#=====

#===== SPIN 9/2, OQ -> ± pQ -> OQ -> -1Q =====
#----- p = 3 -----
# matrix set 1 elements {{4 7} {7 4}}

#----- p = 5 -----
# matrix set 1 elements {{3 8} {8 3}}

#----- p = 7 -----
# matrix set 1 elements {{2 9} {9 2}}

#----- p = 9 -----
# matrix set 1 elements {{1 10} {10 1}}

#----- 0Q coherence -----
# matrix set 2 coherence {0}

#----- -1Q coherence of the central-line -----
# matrix set detect elements {{5 6}}
#=====

acq

for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {

    pulse $par(tsw) $par(rf) x
    store 2
    filter 1

    pulse $par(p2) $par(rf) x
    filter 2

    pulse $par(p3) $par(rf3) x

    acq -y

```

```
        reset
        prop 2
    }
}

proc main {}{
    global par

    fsave [fsimpson] $par(name).fid
    puts "Larmor frequency (Hz) of 51V: "
    puts [resfreq 51V $par(proton_frequency)]
}
```

A.13. Script « SPAM_P2_simp »

```
# SPAM_P2_simp.in
# spin-x/2 central-line intensity optimization (x = 3, 5, 7 or 9)
# with p2 in SPAM sequence

spinsys{
  channels 27A1
  nuclei 27A1
  quadrupole 1 2 3.0e6 0.15 0 0 0
}

par{
  spin_rate 10000
  variable tsw 0.25
  sw 1.0e6/tsw
  np 17
  crystal_file rep100
  gamma_angles 10
  proton_frequency 400e6
  start_operator Ilz
  verbose 1101
  variable rf 90000
  variable rf3 9600
  variable p1 4.0
  variable p3 9.25
}

proc pulseseq {}{
  global par
  maxdt $par(tsw)

  #=====
  #===== SPIN 5/2, OQ -> p1Q -> p2Q -> -1Q =====
  #----- p1 = 3 or -3 -----
  matrix set 1 elements {{2 5}}
  # matrix set 1 elements {{5 2}}

  #----- p2 = 0, 1 or -1 -----
  matrix set 2 coherence {0 1 -1}

  #----- -1Q coherence of the central-line -----
  matrix set detect elements {{3 4}}
  #=====

  pulse $par(p1) $par(rf) x
  store 10

  reset
}
```

```
acq -y
for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
  reset

  prop 10
  filter 1

  pulse [expr ($i)*$par(tsw)] $par(rf) x
  filter 2

  pulse $par(p3) $par(rf3) x

  acq -y
}
}

proc main {}{
  global par

  fsave [fsimpson] $par(name).fid
  puts "Larmor frequency (Hz) of 27Al: "
  puts [resfreq 27Al $par(proton_frequency)]
}
```

A.14. Feuille de calcul MATHEMATICA « Echo_Hahn.nb »

```

(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence Echo de Hahn,
   en fonction de la durée de la 1ère impulsion. *)
(*-----*)
Get["QUADRUPOLE"];
(*----- Nucleus-----*)
quadrupoleSpin = 2.5;
larmorFrequencyMHz = 104.3094499;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 1.75;    η = -0.5;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = Iz;
ωRFkHz = 10;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep320_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 35;
t2 = 19;
Δt = 0.5;
np = t1 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
coherencel = {1};
detectelt = {{4, 3}};

fsimulation := (

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRFkHz];
    store[1];
    filtreElt[elements1];
    acq0;

    pulse[t2, ωRFkHz];
    acq[p];
    recall[1];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "Echo_Hahn" file ---*)
run;
tabgraph["Echo_Hahn"];
(* ----- *)

```

A.15. Feuille de calcul MATHEMATICA « shifted-echo_P3.nb »

```

(*-----*)
(* Optimisation de l'intensité de la raie centrale d'un spin
   x/2 (x = 3, 5, 7 et 9), excité par la séquence MQMAS
   shifted-echo, en fonction de la durée de la 3ème impulsion. *)
(*-----*)

Get ["QUADRUPOLE"];

(*----- Nucleus-----*)
quadrupoleSpin = 1.5;
larmorFrequencyMHz = 130.9191439;

(*--- Quadrupole Interaction ---*)
quadrupoleorder = 2;
QCCMHz = 2.33;    η = -1.0;

(*-- Rotor Euler angles in PAS --*)
αPR = 30;    βPR = 30;    γPR = 30;

(*----- Parametres -----*)
startoperator = IZ;
ωRFkHz = 140;
ωRF3kHz = 45;
spinRatekHz = 10;
powderFile = "rep100_simp";
numberOfGammaAngles = 10;
t1 = 3;
t2 = 1;
t3 = 30;
Δt = 0.5;
np = t3 / Δt;

(*--- Pulse Sequence ---*)
elements1 = {{4, 1}};
elements2 = {{2, 3}};
coherence2 = {1};
detectelt = {{3, 2}};

fsimulation := (
  pulse[t1, ωRFkHz];
  filtreElt[elements1];

  pulse[t2, ωRFkHz];
  filtreElt[elements2];    (* filtreCoh[coherence2]; *)
  acq0;

  For [p = 1, p <= np, p++, {
    pulse[Δt, ωRF3kHz];
    acq[p];
  }];
);

(*--- Execute, plot and save simulation in "Shifted-echo_P3" file ---*)
run;
tabgraph["Shifted-echo_P3"];
(*-----*)

```

A.16. Traitement d'un spectre MQMAS

L'ensemble des étapes du traitement des données expérimentales d'une expérience MQ-MAS, pour obtenir le spectre haute résolution à deux dimensions correspondant, a été exposé par Millot ^(cc). Il utilise le logiciel « RMN (FAT) » qui a été écrit par P. J. Grandinetti ^(dd). Ce logiciel fonctionne sur Macintosh et est accessible sur internet à l'adresse suivante :

<http://www.grandinetti.org>

Ce traitement comporte plusieurs étapes : récupération des données expérimentales, séparation de la partie réelle et imaginaire, reconstruction de l'écho et de l'anti-écho, transformée de Fourier en F2, application du shearing, transformée de Fourier en F1, spectre d'absorption pure à deux dimensions et finalement l'offset pour graduer l'axe F1. Ce qui fait que le traitement soit très lent. Cependant, il a le mérite d'avoir un grand intérêt pédagogique pour les novices en MQMAS.

Il existe un autre programme de traitement, écrit par C. Fernandez ^(ee) et S. Steuernagel ^(ff). C'est un programme AU, « xfshear », qui ne peut être implémenté que sur des spectromètres Bruker. Pour traiter les données expérimentales, il suffit de taper la commande « xfshear » et d'ajuster la valeur du paramètre « SF_{F1} » dans la liste « edp ». Ce programme, contrairement au logiciel « RMN (FAT) » où toutes les conventions peuvent être utilisées pour graduer l'axe F1, applique une seule convention ^(gg).

Cette convention s'applique de la manière suivante :

$$\text{L'offset en F1 :} \quad \Omega_{F1} = k_{1,C1} \Omega_{F2} \quad .$$

$$\begin{aligned} \text{Avec} \quad \Omega_{F2} &= O1 - SR \\ &= SFO1_{F2} - SF_{F2} \quad . \end{aligned}$$

^(cc) "NOUVELLES APPLICATIONS DES NOYAUX QUADRUPOLAIRES EN RMN :

- GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LA ZÉOLITHE Y ;
- DYNAMIQUE DES SPINS : PRÉCESSION, NUTATION ET ROTATION." UNIVERSITÉ

PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI), PARIS, 2001.

^(dd) 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

^(ee) Email : stefan.steuernagel@bruker-biospin.de.

^(ff) Email : christian.fernandez@ensicaen.fr

^(gg) AMOUREUX J.-P., FERNANDEZ C., "Triple, quintuple and higher order multiple quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei", Solid State Nucl. Magn. Reson. **10** 211-23 (1998).

La fréquence porteuse apparente en F1 est définie par :

$$SFO1_{F1} = k_{1,C1} SFO1_{F2} .$$

D'où

$$\begin{aligned} SF_{F1} &= SFO1_{F1} - \Omega_{F1} . \\ &= k_{1,C1} (SFO1_{F2} - \Omega_{F2}) . \end{aligned}$$

Les valeurs du paramètre $k_{1,C1}$ sont données dans le Tab.III- 13.

Par exemple, pour un spin $I = 5/2$ et pour une cohérence MQ d'ordre 3, $k_{1,C1} = -17/12$.

Signalons que la liste des paramètres, « edp », des spectromètres Bruker n'accepte pas des fréquences « SF » négatives. Dans le cas d'une fréquence SF_{F1} négative : on prend la fréquence positive et le programme « xfshear » se charge d'inverser l'axe F1.