



Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire des Liquides

Nuzillard Jean-Marc

► **To cite this version:**

Nuzillard Jean-Marc. Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire des Liquides. 2012. hal-02089614

HAL Id: hal-02089614

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02089614>

Submitted on 23 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Introduction à la
Résonance Magnétique Nucléaire
des Liquides

JEAN-MARC NUZILLARD¹

3 février 2012

1. CNRS UMR 7312, Institut de Chimie Moléculaire de Reims. Université de Reims–
Champagne–Ardenne

Préambule

De toute évidence, le document que vous lisez actuellement ressemble à un livre qui parle de Résonance Magnétique Nucléaire. *C'est avant tout un ouvrage en cours d'écriture.* Il a pour origine ma propre découverte à la fois de la RMN et d'un outil théorique qui m'a permis de faire un lien entre les incantations rituelles effectuées autour d'un spectromètre et le résultat qui en sort, à savoir un spectre qui renseigne sur la structure d'une substance encore inconnue.

Les premières lignes de cet ouvrage ont été écrites vers la fin des années 1980 sur un MacIntosh avec un logiciel de traitement de texte très répandu alors (et encore aujourd'hui). Le texte initial a dormi pendant des années. J'en ai changé de temps en temps le support physique (une disquette) pour le préserver des outrages du temps. Dans sa forme actuelle, la composition typographique est réalisée avec \LaTeX , dans un environnement informatique libre, Linux. Les quelques figures présentes sont réalisées en Postscript (écrit à la main ou produit par programme), ou avec \LaTeX directement et son étonnant package PSTricks.

Le texte qui suit est certainement très incomplet, il contient des fautes de typographie, d'orthographe et de syntaxe ; il y manque des figures qui seraient bien venues pour illustrer certains propos un peu arides. C'est un ouvrage en évolution lente, que j'enrichis quand j'en ai le loisir.

Le but recherché est de présenter la RMN à un niveau élémentaire (le mien), en ayant pour bagage quelques connaissances de physique de base supportées par un peu de mathématiques, surtout dans les chapitres 1 et 2, à l'occasion de la transformation de Fourier et du traitement du signal. Une présentation des diagrammes énergétiques est donnée au chapitre 3. Le volumineux chapitre 4 présente les règles de calcul qui permettent d'analyser la majorité des séquences impulsions courantes en RMN des liquides, tant que la relaxation n'y intervient pas. Il présente aussi les bases du cyclage des phases et l'utilisation des impulsions de gradient de champs statique. Les chapitres suivants analysent

le fonctionnement des expériences les plus courantes en RMN des liquides. Un chapitre sur l'attribution de spectres et l'élucidation structurale est prévu, mais il ne fait pas partie du texte initial, comme d'ailleurs l'utilisation des impulsions de gradient de champ pour l'imagerie. Les chapitres qui sont déjà écrits ne sont pas pour autant définitivement fixés dans le marbre et des ajouts seront encore nécessaires.

Conscient de l'effort soutenu que nécessite l'écriture d'un *vrai* livre et du caractère aléatoire de sa publication dans un contexte où de nombreux ouvrages sont disponibles (y compris en français), j'ai décidé, comme d'autres, de laisser mon texte à la disposition de l'internaute spectroscopiste qui voudra bien en prendre connaissance, voire tenter d'y apprendre quelque chose.

Bonne lecture !

Jean-Marc Nuzillard

Table des matières

Préambule	iii
1 Introduction	1
1.1 Généralités	1
1.2 Le magnétisme nucléaire	2
1.3 La résonance	5
1.4 L'aimantation macroscopique	7
1.5 Impulsions et onde continue	9
1.6 Déplacement chimique, couplages	12
2 RMN par TF	15
2.1 Équation simplifiée d'évolution de l'aimantation	15
2.2 La précession de Larmor	16
2.3 Impulsion, référentiel tournant	20
2.4 Impulsion en résonance et hors résonance	23
2.5 Après l'impulsion	26
2.6 Relaxation	27
2.7 Équations de Bloch	29
2.8 Le signal de RMN	31
2.9 Un récepteur très simplifié	32
2.10 La détection en quadrature	34
2.11 L'échantillonneur	36
2.12 Le "Redfield trick"	39
2.13 Analyse harmonique et linéarité	40
2.14 La transformation de Fourier (TF) réelle	42
2.15 Transformation de Fourier complexe	47
2.16 TF d'un signal échantillonné	49

2.17	Améliorer le rapport signal sur bruit	51
2.18	Le filtrage numérique	53
2.19	L'apodisation	56
2.20	Le zero filling	57
2.21	Le programme de phases	58
3	Diagrammes énergétiques	63
3.1	Systèmes à un spin	64
3.2	Systèmes à deux spins	66
3.2.1	Sans couplage scalaire	66
3.2.2	Avec couplage scalaire	68
3.3	Systèmes à trois spins	69
3.4	Diagramme énergétique et population des états	70
4	La Matrice Densité	73
4.1	Position du problème	73
4.2	Le système à un spin	75
4.2.1	Les opérateurs cartésiens	75
4.2.2	État initial	76
4.2.3	Évènements	76
4.2.4	Transformation des matrices de base	78
4.2.5	Mesure des composantes de l'aimantation	78
4.2.6	Action d'une impulsion sur l'état d'équilibre	79
4.2.7	Précession	79
4.2.8	A propos de la méthode	80
4.3	Système de deux spins faiblement couplés	81
4.3.1	Etat initial	82
4.3.2	Impulsions de radio-fréquence	82
4.3.3	Évolution libre	83
4.3.4	Relations de commutation	83
4.3.5	Calcul du signal	84
4.3.6	Exemple	84
4.4	Systèmes à trois spins (ou plus), faiblement couplés	86
4.4.1	Méthode	86

4.4.2	Exemple	87
4.5	Cohérences	90
4.6	Ordre de cohérence et programme de phase	92
4.7	Évolution libre des matrices de base	94
4.7.1	Système à un spin, encore	94
4.7.2	Système à deux spins	94
4.7.3	Système à trois spins	99
4.8	Populations	103
4.8.1	Systèmes à un spin	103
4.8.2	Systèmes à deux spins	104
4.8.3	Systèmes à trois spins	106
4.9	Echo de spin	107
4.9.1	Système à un spin	108
4.9.2	Systèmes à deux spins	110
4.9.3	Système à trois spins	114
4.10	Programme de phase (suite)	115
4.10.1	Théorie	115
4.10.2	Mise en œuvre	117
4.10.3	Exemples	119
4.11	Angle de nutation et variation d'ordre de cohérence	123
4.12	Impulsions de gradient de champ statique	124
4.12.1	Principe	124
4.12.2	Sélection d'un chemin de transfert de cohérence	128
4.13	Matrice densité et modèle vectoriel	131
5	RMN 1D	137
5.1	Effet Overhauser Nucléaire, nOe	137
5.2	Découplage	139
5.3	RMN du ^{13}C	140
5.4	Transfert hétéronucléaire d'aimantation	141
5.4.1	Principe	141
5.4.2	Lien avec le modèle vectoriel	143
5.4.3	Le transfert INEPT	144
5.4.4	INEPT ou effet Overhauser ?	145

5.4.5	Programme de phase	145
5.4.6	Edition des spectres par la séquence INEPT	147
5.5	Spectres DEPT	149
5.6	Spectre J -modulé	152
5.7	Mesure des temps de relaxation	154
5.7.1	Mesure de T_1	154
5.7.2	mesure de T_2	156
6	RMN 2D	161
6.1	Généralités	161
6.2	La COSY "à un noyau"	162
6.2.1	Séquence	162
6.2.2	Modulation d'amplitude, méthode de States	163
6.2.3	Méthode States-TPPI	168
6.2.4	Méthode TPPI	169
6.2.5	Modulation de phase	169
6.2.6	Méthode écho/antiécho	173
6.2.7	Modulation et chemin de transfert de cohérence	175
6.3	COSY, système de deux noyaux faiblement couplés	176
A	Référentiel tournant	179
B	Transformation de Fourier	183
B.1	Série de Fourier	183
B.2	Transformation de Fourier	186
B.3	TF d'une fonction réelle	187
C	Évolution des états et relations de commutation	189
C.1	Principe	189
C.1.1	Rappel des axiomes	190
C.1.2	Axiomes équivalents	191
C.1.3	Un problème général d'ordre 2	192
C.2	Applications	193
C.2.1	Couplages forts	193
C.2.2	Mélange isotrope	198

C.2.3	Effet d'offset	199
D	Un peu de maths...	207
D.1	Nombres complexes	207
D.1.1	Écritures et définitions	207
D.1.2	Opérations entre nombres complexes	208

Liste des tableaux

2.1	Action d'une impulsion de RF sur l'aimantation d'équilibre	24
2.2	Variation du signal en fonction de la phase de l'impulsion, effet d'une composante continue	59
2.3	Variation du signal en fonction de la phase de l'impulsion, effet d'une erreur de quadrature	60
2.4	Phase du récepteur	62
4.1	Classification des opérateurs pour les systèmes à trois spins	100
4.2	Influence de la phase de l'impulsion d'angle π sur l'aimantation issue de l'écho de spin	109
4.3	Programme de phase de l'expérience impulsion–détection	120
4.4	Programme de phase de l'expérience impulsion – écho de spin – détection	122
5.1	Programme de phase de l'expérience INEPT	146
6.1	Programme de phase de l'expérience COSY avec modulation de phase N	170
C.1	Spectre d'un système IS fortement couplé	197
C.2	Spectre d'un système IS pas trop fortement couplé	197

Table des figures

1.1	Énergie d'une particule de spin 1 en interaction avec un champ magnétique. . . .	5
1.2	Retour à l'équilibre de l'aimantation macroscopique.	10
2.1	Décomposition de l'aimantation en composantes transversale et longitudinale. . .	17
2.2	Précession de Larmor.	19
2.3	Création du champ exciteur.	20
2.4	Référentiel du laboratoire et référentiel tournant.	22
2.5	Action d'une impulsion de RF, vue dans le référentiel tournant.	22
2.6	Excitation en résonance.	23
2.7	Excitation légèrement hors résonance.	25
2.8	Excitation très loin de la résonance.	26
2.9	Effet de l'inhomogénéité de B_0 sur l'évolution de l'aimantation transversale.	28
2.10	Relaxation longitudinale et transversale.	29
2.11	Spectromètre très simplifié.	34
2.12	Plan transversal du référentiel tournant et plan complexe.	35
2.13	Spectromètre utilisant la détection en quadrature.	36
2.14	Illustration du phénomène de repliement spectral.	37
2.15	Fonction de Lorentz (absorption).	43
2.16	Fonction de Lorentz (dispersion).	44
2.17	Effet du filtrage numérique sur un spectre du ^1H	54
2.18	Effet filtrage numérique sur un spectre du ^{13}C	54
2.19	Effet de la troncature du SPL.	54
2.20	Effet sur un spectre de la troncature du signal temporel.	55
2.21	Effet du zero-filling.	57
3.1	Diagramme énergétique d'un spin 1/2 isolé I	64
3.2	Diagramme énergétique d'un système IS de 2 spins non couplés	67

3.3	Diagramme énergétique d'un système IS de 2 spins faiblement couplés.	69
3.4	Diagramme énergétique d'un système de 3 spins ISL	70
4.1	Doublets produits par un système IS	86
4.2	Évolution de $2I_x$, système ISL	88
4.3	Doublet de doublet produit par un système ISL	90
4.4	Évolution de $2I_x S_z$, système IS	95
4.5	Doublets antiphases produits par un système IS	96
4.6	Evolution de $2I_x S_x$, système IS	98
4.7	Evolution de $2I_x S_z$, système ISL	100
4.8	Évolution de $4I_x S_z L_z$, système ISL	101
4.9	Doublets de doublets produits par un système ISL	102
4.10	Echo de spin	107
4.11	Exemple d'écho de spin sur un système hétéronucléaire ISL	114
4.12	Séquence impulsion – détection, chemin de transfert de cohérence	119
4.13	Séquence impulsion – écho de spin – détection, chemin de transfert de cohérence	121
4.14	Effet de l'angle de nutation sur les matrices de la base $\{E/2, I_z, I_+, I_-\}$	124
4.15	Variation du champ statique en fonction de z en présence d'un gradient uniforme.	126
4.16	Séquence impulsion – écho de spin – détection, avec gradients	131
4.17	Écho de spin avec gradient	132
4.18	Représentation vectorielle de l'état initial d'un système IS	133
4.19	Evolution de l'aimantation transversale du noyau I d'un système IS	134
4.20	Évolution de l'aimantation transversale du noyau I d'un système IS pendant un écho de spin.	134
5.1	Principe du transfert d'aimantation hétéronucléaire.	141
5.2	Intensités des pics obtenues par la séquence de la Figure 5.1. <i>a.</i> contribu- tion des noyaux S , <i>b.</i> contribution des noyaux I , <i>c</i> résultat.	142
5.3	Transfert d'aimantation selon le modèle vectoriel	143
5.4	Séquence INEPT et son chemin de transfert de cohérence.	144
5.5	Séquence INEPT simplifiée pour l'analyse de l'édition spectrale.	147
5.6	Séquence DEPT simplifiée	149
5.7	Séquence DEPT complète	151
5.8	Intensités relatives $c_n(\alpha)$ des pics fournis par la séquence DEPT	151

5.9	Édition spectrale par combinaison de spectres DEPT	152
5.10	Séquence J -modulée	153
5.11	Mesure de T_1	154
5.12	Inversion composite	156
5.13	Mesure de T_2	157
5.14	Double écho de spin	157
5.15	Séquence CPMG	158
6.1	Séquence COSY	163
6.2	Signaux temporels 2D modulés en amplitude (à gauche) et leur TF (à droite)	165
6.3	Formes de raies en RMN 2D	166
6.4	Les modes d'acquisition en modulation d'amplitude	168
6.5	Signaux temporels 2D modulés en phase (à gauche) et leur TF (à droite) .	171
6.6	Séquence COSY avec gradients (version théorique)	173
6.7	Chemins de transfert de cohérence de l'expérience COSY	175
C.1	Spectre issu d'un système IS fortement couplé.	196
C.2	Sélectivité d'une impulsion rectangulaire, à gauche d'angle $\pi/2$, à droite d'angle π	205

Chapitre 1

Aimantation nucléaire

1.1 Généralités

La résonance magnétique nucléaire a initialement été une méthode physique d'investigation des propriétés magnétiques présentées par certains noyaux atomiques. Les chimistes ont rapidement été convaincus de l'importance de cette technique lorsqu'a été établie la relation entre les fréquences de résonance des noyaux et la nature de leur environnement électronique, ouvrant ainsi la voie vers une nouvelle méthode spectroscopique d'analyse. Des progrès technologiques substantiels autorisent actuellement l'enregistrements de spectres de molécules de haut poids moléculaire tels que les polymères d'origine biologique. Les techniques expérimentales de la RMN ont considérablement évolué au cours du temps, à la fois vers la recherche de la meilleure sensibilité possible et vers une assistance à l'interprétation. La mesure de ces progrès peut être prise si on considère, par exemple, qu'il y a quelques décennies les chimistes des substances naturelles vérifiaient à l'aide d'un spectre de RMN à basse résolution les structures obtenues à l'issue de complexes cascades de transformations chimiques. Actuellement des structures de molécules organiques sont complètement déduites de plusieurs types de spectres à haute résolution, à une ou deux (voire trois ou quatre) dimensions.

La RMN, au cours de son évolution, a conquis une grande variété d'utilisateurs. Les chimistes des matériaux, et en particulier ceux des polymères, ont bénéficié de la mise au point de techniques d'enregistrement adaptées aux échantillons solides qui autorisent l'enregistrement de spectres à haute résolution. L'interprétation des spectres de RMN des solides a aussi bénéficié de l'apport des techniques bidimensionnelles. L'étude par RMN des polymères biologiques à l'état solide est en plein essor méthodologique.

Le grand public ne connaît l'existence de la RMN que par les extraordinaires images de l'intérieur du corps humain fournies par l'imagerie de résonance magnétique (IRM). La RMN donne accès à la concentration et la nature de l'environnement des molécules d'eau et des graisses contenues dans les tissus biologiques. La détection indirecte de la concentration de l'oxygène dans les tissus cérébraux a ouvert la voie aux études d'imagerie fonctionnelle. Des études métaboliques, par exemple en RMN du ^{31}P , permettent de comprendre et de diagnostiquer les dysfonctionnements musculaires.

Des applications particulières, telle la détermination de la teneur en eau d'un matériau ou la mesure du comportement en fonction de la température d'une graisse, sont de plus en plus souvent effectuées par RMN à basse résolution. Ces méthodes d'analyse se développent particulièrement en milieu industriel. La liste des applications possibles n'est certainement pas close à l'heure actuelle, mais les principes sous-jacents sont établis dans leurs grandes lignes depuis l'époque des premiers succès expérimentaux.

La suite de ce chapitre introductif présente un survol de notions élémentaires nécessaires à la compréhension de la RMN impulsionnelle. Ces notions seront approfondies au chapitre suivant, consacré lui aussi à une description purement classique des phénomènes mis en jeu.

1.2 Le magnétisme nucléaire

Toutes les applications citées ci-dessus mettent en jeu les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. La physique classique, celle de Newton et de Maxwell, est incapable de rendre compte de ces propriétés. L'exposé qui suit essaiera de rester intelligible aux non spécialistes de la physique quantique en introduisant un minimum de concepts étrangers au sens commun.

Un noyau atomique est constitué de protons et de neutrons, à l'exception du noyau de l'atome d'hydrogène, constitué d'un unique proton. Un noyau possède, comme toute particule, une masse et une charge électrique. Il possède aussi un moment cinétique \vec{L} et un moment magnétique \vec{M} . Ces deux grandeurs physiques caractérisent un mouvement de rotation propre (sur elle-mêmes) des particules. Une sphère homogène tournant sur elle-même possède un moment cinétique propre, grandeur vectorielle dont les caractéristiques sont :

- sa norme, proportionnelle à la fréquence de rotation,
- sa direction, identique à celle de l'axe de rotation,

- son sens, défini de façon conventionnelle par le sens de déplacement d'un tire-bouchon ordinaire qui serait solidaire de la sphère.

Rien en mécanique classique ne prédispose \vec{L} à posséder des valeurs particulières ni pour sa norme L ni pour la valeur algébrique $L_{\vec{u}}$ de sa projection sur un axe quelconque de vecteur directeur \vec{u} . Le moment cinétique des noyaux atomiques, au contraire, possède une norme qui ne dépend que de la nature du noyau considéré et $L_{\vec{u}}$ ne peut prendre qu'un nombre limité de valeurs. La valeur de L se calcule à partir d'un nombre entier ou demi-entier I appelé nombre de spin (ou spin). Les valeurs possibles de $L_{\vec{u}}$ se déduisent du nombre m_I vérifiant

$$-I \leq m_I \leq I \quad (1.1)$$

où m_I varie par valeurs entières. Ainsi :

$$L = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1.2)$$

$$L_{\vec{u}} = m_I\hbar \quad (1.3)$$

La rotation interne des noyaux atomiques n'est pas mise en évidence de façon directe mais elle est la cause de leur moment magnétique \vec{M} , grandeur vectorielle dont l'existence est révélée par l'interaction du noyau avec un champ magnétique, comme indiqué ci-après. Une spire de surface S parcourue par un courant électrique d'intensité i possède un moment magnétique \vec{M} , représenté par un vecteur de norme M égale au produit iS , de direction normale à la surface de la spire et de sens lié au sens de circulation du courant électrique par la règle du tire-bouchon.

Un noyau atomique peut être assimilé à une sphère chargée. Dans son mouvement de rotation interne, chaque petit élément de volume de la sphère décrit une trajectoire circulaire et peut donc être considéré comme équivalent à une spire centrée sur l'axe de rotation, perpendiculaire à cet axe et parcourue par un courant proportionnel à la vitesse de rotation. Cette image classique d'une sphère chargée en rotation est transposable, avec les précautions d'usage, à l'échelle nucléaire. Il en résulte l'existence pour un noyau atomique d'un moment magnétique, mais possédant des propriétés particulières liées à la nature même du moment cinétique sous-jacent. Le moment magnétique est proportionnel au moment cinétique \vec{L} . Le coefficient de proportionnalité est une caractéristique du noyau appelée rapport gyromagnétique, notée γ . Notons que cette grandeur peut être positive ou négative. Cela indique bien qu'assimiler un noyau atomique à une sphère uniformément chargée animée d'un mouvement classique de rotation n'est qu'une vue de l'esprit. Par ailleurs, le neutron, de charge globale nulle, possède aussi un moment magnétique.

M et $M_{\vec{u}}$ (mesure algébrique de \vec{M} sur un axe quelconque dirigé par un vecteur \vec{u} de norme 1) s'expriment en fonction de I , m_I et γ :

$$M = \gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1.4)$$

$$M_{\vec{u}} = \gamma m_I \hbar \quad (1.5)$$

Le moment magnétique d'une particule est mis en évidence par son interaction avec un champ magnétique \vec{B}_0 d'intensité B_0 . Classiquement, un couple de forces de moment $\vec{\Gamma}$ s'exerce sur la particule :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.6)$$

Ce couple s'annule lorsque \vec{B}_0 et \vec{M} ont même direction, ce qui se traduit par une absence de variation du moment cinétique de la particule. Elle est alors dans un état d'équilibre stable si \vec{B}_0 et \vec{M} ont le même sens et instable dans le cas contraire. En effet, Le travail qu'il faut fournir pour faire passer le système de moment magnétique \vec{M} d'un état de référence à un autre état définit l'énergie d'interaction entre \vec{B}_0 et \vec{M} . L'état de référence choisi par convention est celui où \vec{B}_0 est nul. L'expression classique de l'énergie d'interaction est alors

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.7)$$

qui est minimale lorsque \vec{B}_0 et \vec{M} ont mêmes sens et directions (équilibre stable) et maximale lorsque \vec{B}_0 et \vec{M} sont de sens opposés (équilibre instable). L'expression de l'énergie d'interaction, établie d'après les lois de la physique classique, reste valable pour les noyaux atomiques. Ainsi,

$$E = -M_z \cdot B_0 \quad (1.8)$$

si on désigne par Oz l'axe ayant le sens et la direction du champ magnétique et M_z la mesure algébrique de la projection de \vec{M} sur cet axe. E s'exprime en fonction de m_I

$$E = -m_I \gamma \hbar B_0 \quad (1.9)$$

La quantification de l'énergie d'un système, c'est-à-dire sa dépendance vis-à-vis d'un paramètre variant de façon discontinue, est familière au chimiste, au moins en ce qui concerne l'existence de niveaux énergétiques des électrons dans les atomes et les molécules. La figure 1.1 illustre la répartition des niveaux énergétiques d'un noyau de spin $I = 1$.

Parmi les noyaux de moment magnétique non nul, les noyaux de spin 1/2 jouent un rôle particulier. Dans cette catégorie figurent en effet les noyaux ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F et

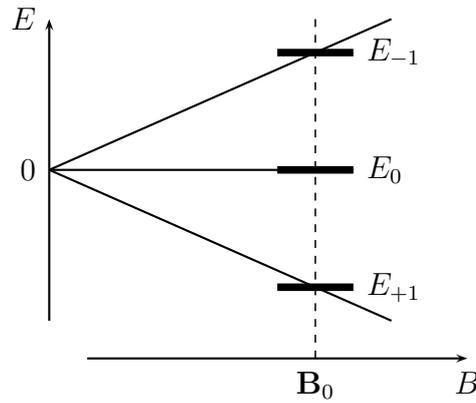


FIGURE 1.1 – Énergie d'une particule de spin 1 en interaction avec un champ magnétique.

^{31}P présents principalement dans les composés étudiés par les chimistes, biochimistes et biologistes. De plus l'existence d'uniquement deux niveaux énergétiques notés E_α ($m_I = +1/2$) et E_β ($m_I = -1/2$) facilite l'analyse des séquences impulsionnelles communément utilisées.

1.3 La résonance

Mettre en évidence expérimentalement les niveaux énergétiques d'interaction entre un noyau et un champ magnétique revient à lui fournir l'énergie nécessaire pour passer d'un état énergétique à un autre par l'intermédiaire d'une onde électromagnétique (OEM). Une OEM est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique variant de façon périodique, avec une fréquence notée ν ; elle ne peut échanger son énergie avec la matière que par quantités finies ΔE , appelées quanta d'énergie, telles que

$$\Delta E = h\nu \quad (1.10)$$

où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s). Cette condition n'est pas suffisante pour réellement observer un saut (ou une transition) énergétique. Il faut de plus que l'état initial et l'état final soient liés par les règles de sélection. Dans le cas qui nous intéresse il faut que la transition énergétique s'accompagne d'une variation de m_I telle que

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (1.11)$$

Les seules transitions autorisées occasionnent une perte ou un gain d'énergie

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 \quad (1.12)$$

Pour observer ces transitions il faut soumettre le noyau à une OEM de fréquence ν_0 vérifiant

$$E = h\nu_0 = \hbar\omega_0 = \hbar\gamma B_0 \quad (1.13)$$

La quantité ω_0 est la pulsation de l'OEM reliée à sa fréquence par la relation

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad (1.14)$$

La condition de transition, appelée aussi condition de résonance s'écrit donc :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.15)$$

L'OEM agit sur le moment magnétique du noyau par le seul intermédiaire de son champ magnétique variable noté \vec{B}_1 . L'intensité maximale de ce champ est environ dix mille fois plus faible que celle du champ statique \vec{B}_0 . Le fait qu'un champ si faible puisse faire passer le noyau d'un état d'énergie particulier à un autre moins stable justifie le terme de résonance, par analogie avec les résonances mécaniques ou électriques où une excitation de faible amplitude appliquée à une fréquence convenable est capable de provoquer des effets de grande amplitude.

Ce qui vient d'être écrit ne concerne qu'un noyau unique. Il n'est pas question de détecter la résonance d'un seul noyau, vue la faiblesse des énergies mises en jeu. Pratiquement, la résonance est observée sur un échantillon macroscopique. La notion de fréquence (ou de pulsation) de résonance, introduite ici pour un noyau isolé reste correcte pour une collection de noyaux identiques.

Pour que tous les noyaux identiques de l'échantillon aient la même fréquence de résonance, c'est-à-dire pour que cette fréquence soit précisément mesurable, il faut que l'intensité B_0 du champ soit la plus uniforme possible dans le volume de l'échantillon. En pratique, pour les applications de la RMN à haute résolution $\Delta B_0/B_0$ est de l'ordre de 10^{-10} . Une telle homogénéité du champ est atteinte en corrigeant le champ magnétique de l'aimant principal (permanent, électro-aimant résistif ou supraconducteur) à l'aide d'électro-aimants supplémentaires désignés par le terme anglais de "shims". Pour un type de noyau donné la fréquence de résonance et l'intensité du champ magnétique sont liés de façon univoque par la relation 1.15. Par habitude, un spectromètre de RMN est traditionnellement caractérisé par la fréquence de résonance du proton, qui peut atteindre 1 GHz avec des aimants commerciaux. Ces fréquences sont de l'ordre de grandeur de celles utilisées pour les radio-transmission. C'est pourquoi l'OEM excitatrice est aussi désignée sous le terme de champ de radio-fréquences (RF).

1.4 L'aimantation macroscopique

La somme vectorielle des moments magnétiques individuels des différents noyaux d'un échantillon macroscopique constitue le moment magnétique (ou aimantation) total de cet échantillon. La mise en résonance d'un noyau par une OEM s'accompagne d'une variation du nombre m_I , dont dépendent à la fois l'énergie d'interaction du noyau avec le champ magnétique \vec{B}_0 et la composante du moment magnétique sur l'axe Oz du champ magnétique. La mise en résonance de l'échantillon s'accompagne donc d'une modification de son aimantation totale \vec{M}^{eq} . Il est indispensable de comprendre comment \vec{M}^{eq} varie sous différentes influences pour prévoir le résultat de toute expérience de RMN. Comme en mécanique, un système possédant un état initial aussi bien caractérisé que possible évolue sous différentes contraintes. Cette analogie a un grand intérêt puisque l'évolution du moment magnétique total d'un ensemble de noyaux isolés (sans interaction magnétique mutuelle) est prévisible par application des lois de la mécanique classique. Seuls les ensembles de noyaux de spin $I = 1/2$ seront traités à partir de ce point (sauf indication contraire).

\vec{M}^{eq} , pour un échantillon soumis au seul champ \vec{B}_0 est un vecteur de même direction que \vec{B}_0 . Dans cette situation les composantes de \vec{M} perpendiculaires à \vec{B}_0 pour les différents noyaux sont réparties de façon aléatoire et s'annulent statistiquement. Seule reste donc la somme des composantes des \vec{M} individuels parallèles à \vec{B}_0 , c'est-à-dire la somme \vec{M}_z^{eq} des projections individuelles.

L'échantillon est aussi en interaction avec l'extérieur par l'intermédiaire d'échanges thermiques. L'extérieur joue le rôle de thermostat de température absolue T . Le nombre de noyaux (aussi appelé population) correspondant à chaque état énergétique est alors gouverné par la loi de Boltzman : la population p d'un état d'énergie E est proportionnelle à $\exp(-E/kT)$. Dans le cas particulier des particules de spin $1/2$, on notera p_α et p_β les populations des états d'énergies E_α et E_β associés aux valeurs $+1/2$ et $-1/2$ de m_I . Avec comme hypothèse que γ est de signe positif, E_α est inférieure à E_β , et donc p_α est supérieur à p_β .

$$p_\alpha = Ke^{-E_\alpha/kT} = Ke^{+\gamma\hbar B_0/2kT} \quad (1.16)$$

$$p_\beta = Ke^{-E_\beta/kT} = Ke^{-\gamma\hbar B_0/2kT} \quad (1.17)$$

Le facteur de proportionnalité K se déduit du nombre total P de noyaux de l'échantillon,

sachant que

$$p_\alpha + p_\beta = P \quad (1.18)$$

A la température ambiante (300 K par exemple), et même aux valeurs les plus élevées possibles de B_0 que l'on utilise pratiquement, $\gamma B_0/2kT$ est de l'ordre de 10^{-5} .

En approximant alors $\exp(x)$ par $1 + x$,

$$p_\alpha = P/2.(1 + \gamma\hbar B_0/2kT) \quad (1.19)$$

$$p_\beta = P/2.(1 - \gamma\hbar B_0/2kT) \quad (1.20)$$

Le facteur K vaut en effet $P/2$ pour que l'égalité $p_\alpha + p_\beta = P$ soit bien vérifiée. Sachant que p_α (resp. p_β) noyaux présentent une composante M_z de leur moment magnétique sur l'axe O_z égale à $1/2.\gamma\hbar$ (resp. $-1/2.\gamma\hbar$) :

$$M_z^{\text{eq}} = 1/2.\gamma\hbar(p_\alpha - p_\beta) = P\gamma^2\hbar^2 B_0/4kT \quad (1.21)$$

L'importance de la quantité $p_\alpha - p_\beta$, appelée différence de population ΔP , se comprend aisément si on considère que l'intensité de l'absorption d'une OEM par l'échantillon est d'autant plus grande qu'il y a de noyaux à faire évoluer de l'état fondamental vers l'état d'énergie plus élevé.

Le vecteur \vec{M}^{eq} reste aligné avec l'axe Oz tant que la seule action magnétique subie par l'échantillon est celle due au champ \vec{B}_0 . On désignera par la suite par \vec{M} l'aimantation totale de l'échantillon dans le cas général, sachant qu'il ne sera plus fait référence aux moments magnétiques individuels des noyaux. L'action supplémentaire exercée par l'OEM se traduit par la création d'un état hors-équilibre où \vec{M} et \vec{B}_0 font un angle θ non nul. Lorsque l'aimantation totale n'est plus celle de l'état d'équilibre, son évolution est décrite par les équations de la mécanique classique en considérant le mouvement d'une sphère de moment magnétique \vec{M} , de moment cinétique \vec{L} , tel que $\vec{M} = \gamma\vec{L}$, plongée dans le champ \vec{B}_0 . Les lois de la mécanique classique, appliquées à cet objet macroscopique, indiquent que \vec{M} tourne autour de l'axe Oz à la pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$, précisément égale à la pulsation de l'OEM capable d'induire des sauts énergétiques. Ce mouvement de rotation est appelé précession de Larmor.

L'OEM est créée par une paire de spires d'axe perpendiculaire à l'axe Oz (ce sera l'axe Ox par convention) placée au voisinage immédiat de l'échantillon. Après avoir supprimé l'émission de l'OEM, \vec{M} continue son mouvement de précession et sa variation au cours du temps crée dans ces spires une tension induite proportionnelle à la vitesse de variation de M_x , valeur algébrique de la projection de \vec{M} sur l'axe Ox . En considérant que M_x

vaut au maximum M_z^{eq} (pour $\theta = \pi/2$) et en prenant pour origine des temps ($t = 0$) l'instant où \vec{M} évolue librement à partir d'une direction faisant un angle ϕ avec l'axe Ox

$$M_x(t) = M_z^{\text{eq}} \cos(\omega_0 t + \phi). \quad (1.22)$$

La tension sinusoïdale $e(t)$ induite dans les spires a une valeur maximale proportionnelle à ω_0 et à M_z^{eq} . Si ω_0 et M_z^{eq} sont exprimés en fonction de γ et B_0 , e est proportionnelle à P , à γ^3 et à B_0^2 . La grandeur e étant la grandeur physique effectivement mesurée, il est clair que pour un noyau de rapport gyromagnétique donné, la résonance sera d'autant plus facilement détectée que l'échantillon contiendra un grand nombre de noyaux et que B_0 sera intense.

Les spires qui entourent l'échantillon constituent la partie inductive circuit oscillant qui contient par ailleurs un condensateur électrique. Ce circuit constitue un résonateur qui amplifie par un facteur Q , appelé facteur de qualité, la tension induite par la variation de \vec{M}_x . L'amplification obtenue est de même nature que celle fournie par la caisse de résonance d'un violon : le son qu'il produit est bien plus intense que celui émis par une corde tendue en l'air. La résonance magnétique est en fait détectée grâce à une résonance électrique.

Ce qui est présenté ci-dessus peut laisser penser que \vec{M} reste indéfiniment dans un état hors équilibre après absorption de l'OEM. Des processus appelés mécanismes de relaxation font que \vec{M} retournera à son état d'équilibre \vec{M}^{eq} dans le champ \vec{B}_0 . En conséquence, les écarts des composantes transversales (perpendiculaires à \vec{B}_0) et longitudinales (parallèles à \vec{B}_0) de \vec{M} par rapport à leurs valeurs d'origine diminuent selon une loi exponentielle. Cette décroissance est gouvernée par deux paramètres appelés temps de relaxation longitudinal (noté T_1) et transversal (noté T_2). Le courant induit dans les spires par l'existence de la force électromotrice induite peut, s'il est très intense, favoriser le retour de l'aimantation vers l'équilibre. Ce phénomène est désigné sous le terme de *radiation damping* et est produit par exemple si l'échantillon contient un solvant protonné.

La figure 1.2 montre la trajectoire de l'aimantation macroscopique depuis un état initial où elle se trouve dans le plan perpendiculaire à \vec{B}_0 jusqu'à son retour à l'équilibre.

1.5 Impulsions et onde continue

Les noyaux de la même nature présents dans un échantillon n'ont généralement pas tous la même fréquence de résonance, en particulier à cause de l'effet différencié des

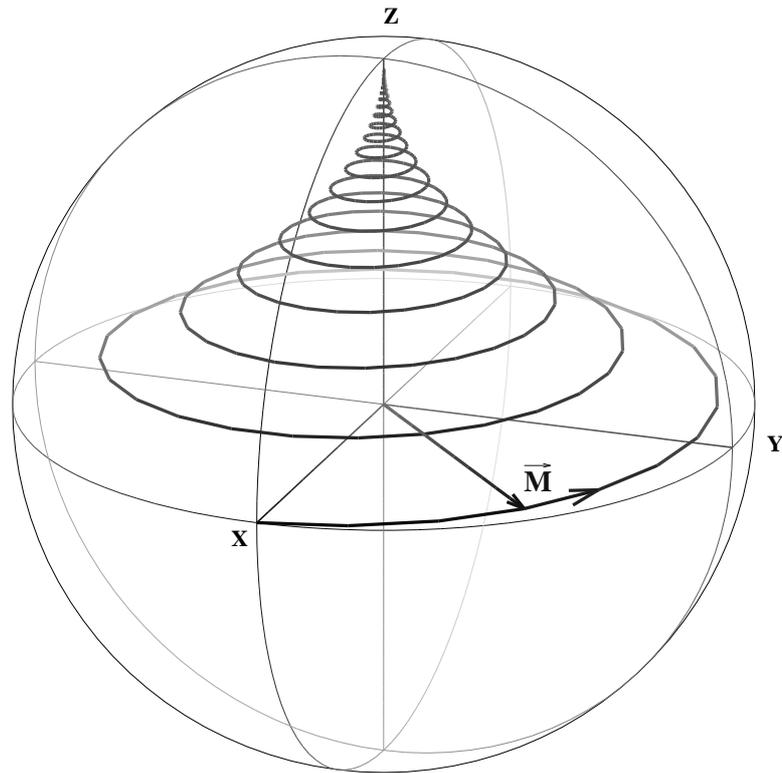


FIGURE 1.2 – Retour à l'équilibre de l'aimantation macroscopique.

électrons qui entourent les noyaux (voir section 1.6). Deux stratégies ont été successivement envisagées pour détecter et mesurer ces différentes résonances et se traduisent par deux façons différentes de manipuler le vecteur \vec{M} : il s'agit des méthodes dites "par onde continue" et "par impulsion". Cette dernière correspond à ce qui vient d'être présenté, à savoir que \vec{M} est écarté de sa position initiale et que $e(t)$ est analysée pendant la phase de retour à la situation initiale. Sous réserve que la durée T de la mise hors équilibre soit suffisamment courte, et plus exactement que $1/T$ soit grand devant l'étendue de la gamme de fréquences à considérer, tous les noyaux résonnant aux fréquences voisines de celle de l'OEM subissent une perturbation identique. La tension $e(t)$ recueillie aux bornes des spires au cours du retour à la situation initiale est une somme de tensions sinusoïdales de fréquences, d'amplitude et de phases différentes. Le traitement de $e(t)$ nécessite des opérations de changement de fréquence (toutes les fréquences sont diminuées d'une même quantité par un dispositif électronique afin d'en faciliter le traitement ultérieur), d'échantillonnage ($e(t)$ est mesurée à des intervalles de temps réguliers) et de conversion analogique-digitale (les résultats des mesures de $e(t)$ sont converties en nombres binaires). Il en résulte un ensemble de valeurs numériques, manipulables par un ordinateur, qui contient toute l'information présente dans $e(t)$. Pour un spectre de RMN

du proton enregistré dans des conditions standard, le temps nécessaire à l'acquisition des données est inférieur à 5 secondes. L'analyse harmonique de $e(t)$ (sous forme numérique) est ensuite réalisée : on obtient pour chaque fréquence l'intensité de la résonance. Formellement, une fonction du temps $e(t)$ a été convertie en une fonction $S(\omega)$ appelée spectre. Dans la pratique, le signal numérisé $S(\omega)$ se déduit de $e(t)$ par transformation de Fourier, opération mathématique qui est calculée à l'aide d'algorithmes rapides.

Pour des raisons technologiques, la recherche des fréquences de résonance s'est d'abord effectuée en faisant varier régulièrement et de façon lente la fréquence ν^{rf} de l'OEM excitatrice. L'absorption d'énergie est détectée par la mesure du coefficient de surtension d'un circuit oscillant dont l'élément inductif est la bobine d'excitation. Une solution plus simple encore techniquement consiste à maintenir constante la fréquence de l'OEM excitatrice et de faire varier régulièrement l'intensité du champ magnétique B_0 . Pour obtenir un spectre de bonne qualité, il faut que B_0 ou ν^{rf} varie lentement. Typiquement, un spectre de proton standard était enregistré en 10 minutes environ.

Le développement des techniques impulsionnelles se comprend aisément lorsque l'on compare les possibilités d'amélioration du rapport signal/bruit des spectres. Pendant les 10 minutes de l'enregistrement du spectre par la méthode de l'onde continue, il est possible de répéter N fois ($N = 100$, par exemple) le cycle impulsion-acquisition et de co-additionner les valeurs de $e(t)$ (mises sous forme numérique) pour chaque valeur de t . Une telle manipulation augmente dans un facteur N le signal réellement dû à la réponse des molécules et par un facteur \sqrt{N} le bruit de fond créé par les circuits électronique et dont la nature est aléatoire. Le rapport Signal sur bruit (S/B) est amélioré dans un rapport \sqrt{N} (soit 10 dans l'exemple choisi). Il a été néanmoins possible d'améliorer aussi le rapport S/B des spectre en onde continue en additionnant des spectres enregistrés successivement dans les mêmes conditions. L'obtention de spectres de ^{13}C en abondance naturelle est pratiquement irréalisable sans faire appel à l'accumulation rapide de spectres telle qu'elle est effectuée par la méthode impulsionnelle.

L'élaboration d'expériences où les noyaux atomiques ne sont pas sollicités par une seule impulsion mais par des trains (ou séquences) d'impulsions séparés par des délais fixes ou variables, ouvre la voie à des méthodes d'investigation structurale extrêmement puissantes. Ces méthodes n'ont pas leur équivalent dans le domaine de l'enregistrement en onde continue et s'appliquent aux molécules en solution, à l'état solide et en imagerie médicale.

1.6 Déplacement chimique, couplages

Ce qui précède pourrait laisser penser que pour un type de noyau donné, caractérisé par son rapport gyromagnétique la fréquence de résonance n'est déterminé que par l'intensité B_0 du champ magnétique. Si cela était réellement le cas la RMN serait restée une curiosité de laboratoire, un peu comme si en spectroscopie infra-rouge toutes les fréquences de vibration moléculaire correspondaient à un nombre d'onde de 3000 cm^{-1} .

Les électrons entourant un noyau créent un champ magnétique supplémentaire sous l'influence du champ \vec{B}_0 . Il en résulte que le champ magnétique réellement perçu par le noyau, \vec{B}_0^{loc} , dépend de la densité électronique au voisinage de ce noyau. L'environnement chimique d'un noyau, c'est à dire la nature des atomes et des liaisons environnantes est donc traduite par des valeurs particulières de B_0^{loc} .

B_0^{loc} est plus faible que B_0 et la différence est proportionnelle à B_0 . Le facteur de proportionnalité est appelé constante d'écran (les électrons font écran à \vec{B}_0 et noté σ :

$$B_0^{\text{loc}} = B_0(1 - \sigma). \quad (1.23)$$

La relation entre σ et la fonction de densité électronique est connue de manière théorique et les calculs correspondants sont réalisables en quelques minutes pour des molécules peu complexes (quelques dizaines d'atomes) sur des ordinateurs accessibles aux centres académiques.

Le coefficient σ varie le plus souvent dans un intervalle restreint, de 10^{-5} pour les protons, de $2 \cdot 10^{-4}$ pour les noyaux de ^{13}C . La grandeur utilisée pratiquement n'est pas σ mais le déplacement chimique noté δ , défini par rapport à la fréquence de résonance d'un noyau d'une substance de référence comme le tétraméthylsilane (TMS) pour les noyaux ^1H et ^{13}C . La grandeur δ est sans unité :

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{TMS}}}{\nu^{\text{TMS}}} \times 10^6. \quad (1.24)$$

L'usage a fait de δ une grandeur exprimée en ppm, ou parties par million.

L'existence d'un déplacement chimique bien défini présuppose que σ ne dépend pas de l'orientation relative de la molécule et de \vec{B}_0 . Ceci est faux en général, mais en phase liquide seule une valeur moyenne de σ est observée. L'effet d'écran n'est décrit correctement qu'à l'aide d'une matrice (ou tenseur) d'écran.

Le spectre de proton d'un composé organique en solution présente généralement beaucoup plus de raies qu'il n'y a de type de protons chimiquement différents. Cela est dû à

une interaction magnétique entre noyaux appelée couplage scalaire et dont le médiateur est le nuage électronique qui entoure les noyaux. L'interaction magnétique directe à travers l'espace, appelée couplage dipolaire, possède une moyenne nulle en milieu liquide isotrope mais est responsable en partie des phénomènes de relaxation. Dans les solides, le caractère tensoriel de l'effet d'écran et le couplage dipolaire extrêmement intense (par comparaison avec les couplages scalaires) donnent lieu à des spectres très complexes qui peuvent être simplifiés par des techniques dédiées.

Les chapitres suivants seront essentiellement consacrés à la manipulation de l'aimantation d'un échantillon sous l'influence de \vec{B}_0 , des couplages scalaires, ainsi que du champ électromagnétique exciteur. Ils constituent une base de connaissance nécessaire à la compréhension des expériences usuelles utilisées pour l'analyse structurale des molécules.

Chapitre 2

Impulsions et transformation de Fourier

Le but de ce chapitre est de donner les bases théoriques de la RMN impulsionnelle, technique qui a largement supplanté la méthode du passage lent (dit par "onde continue") grâce aux avantages qu'elle procure en termes de sensibilité principalement. Le nombre de pages consacrées à ce sujet ne présage pas de la difficulté de la pratique de l'enregistrement de spectres par transformation de Fourier. L'enchaînement de toutes les opérations mentionnées, de la génération des impulsions au tracé du spectre, est totalement automatisable et transparent à l'utilisateur dépourvu de curiosité.

2.1 Équation simplifiée d'évolution de l'aimantation

Le système que nous étudions est un ensemble de noyaux isolés les uns des autres et tous magnétiquement équivalents. Il peut par exemple s'agir des noyaux ^1H d'un échantillon de molécules de chloroforme CHCl_3 en solution dans du chloroforme deutéré, en ne considérant que les molécules où l'atome de carbone est l'isotope ^{12}C (99 % des cas) de spin nul. Le cadre théorique de la description des phénomènes physiques est celui de la mécanique classique, étant donné que seule sera considérée l'évolution de l'aimantation macroscopique de l'échantillon. L'aimantation totale initiale de l'échantillon, notée \vec{M}^{eq} , (définie au paragraphe 1.4) est soumise à l'action du champ magnétique \vec{B}_0 seul avant toute impulsion de l'OEM excitatrice, et après, pendant la période de détection du signal. Pendant l'impulsion, il faut tenir compte en plus de l'action du champ de radio-fréquence.

Le champ magnétique \vec{B}_0 étant uniforme, son action sur un système de moment magnétique \vec{M} se réduit à un couple de force $\vec{\Gamma}$:

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.1)$$

Ce couple de forces modifie le moment cinétique total \vec{L} des noyaux de l'échantillon suivant le principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.2)$$

Le moment magnétique total \vec{M} est le produit du moment cinétique total \vec{L} par le rapport gyromagnétique des noyaux :

$$\vec{M} = \gamma \vec{L} \quad (2.3)$$

Ainsi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.4)$$

Les grandeurs γ et \vec{B}_0 sont des données constantes du problème. L'équation 2.4 est l'équation du mouvement de \vec{M} , la résoudre c'est rechercher l'expression de $\vec{M}(t)$ à partir d'un état initial défini en $t = 0$.

Si à un instant donné, \vec{M} est l'aimantation d'équilibre de l'échantillon \vec{M}^{eq} , et donc a la même direction que \vec{B}_0 , alors $d\vec{M}/dt$ est nulle et donc \vec{M} reste constant. Il n'y a dans ce cas pas d'évolution de \vec{M} , ce qui est le propre d'un état d'équilibre. Dans le paragraphe qui suit, on considère que \vec{M} a déjà été mise hors équilibre au moyen d'une impulsion de radiofréquence. On considère d'autre part que seule l'action de \vec{B}_0 s'exerce sur \vec{M} , les phénomènes de relaxation n'étant pas pris en compte.

2.2 La précession de Larmor

Si \vec{k} est le vecteur unitaire ayant le sens et la direction de \vec{B}_0 ,

$$\vec{B}_0 = B_0 \vec{k} \quad (2.5)$$

et donc

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma B_0 \vec{M} \wedge \vec{k} \quad (2.6)$$

Si on pose

$$\gamma B_0 = -\omega_0, \quad (2.7)$$

l'équation qui régit les variations de l'aimantation totale des noyaux considérés est :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \omega_0 \vec{k} \wedge \vec{M} \quad (2.8)$$

Sans résoudre cette équation différentielle il est possible d'en déduire quelques propriétés de l'évolution de \vec{M} lorsque \vec{B}_0 est constant. L'égalité obtenue en prenant le produit scalaire des deux membres de l'équation 2.8 par \vec{k} s'écrit

$$\frac{d(\vec{k} \cdot \vec{M})}{dt} = \omega_0 (\vec{k} \wedge \vec{M}) \cdot \vec{k} = 0 \quad (2.9)$$

car le produit vectoriel $\vec{k} \wedge \vec{M}$ est perpendiculaire à \vec{k} (et à \vec{M}). La grandeur $\vec{k} \cdot \vec{M}$ est la mesure algébrique M_z de la projection \vec{M}_z de \vec{M} sur l'axe de \vec{k} (axe Oz , figure 2.1). La quantité M_z est donc invariable au cours du temps.

Le produit scalaire des deux membres de l'équation 2.8 par \vec{M} donne :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} \cdot \vec{M} = \omega_0 (\vec{k} \wedge \vec{M}) \cdot \vec{M} = 0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{dM^2}{dt} \quad (2.10)$$

La norme M du vecteur \vec{M} est donc invariante au cours du temps. Si θ est l'angle entre les directions des vecteurs \vec{M} et \vec{k} , alors $M_z = M \cos \theta$. Sachant que M_z et M sont constants, \vec{M} évolue en faisant un angle constant avec \vec{B}_0 .

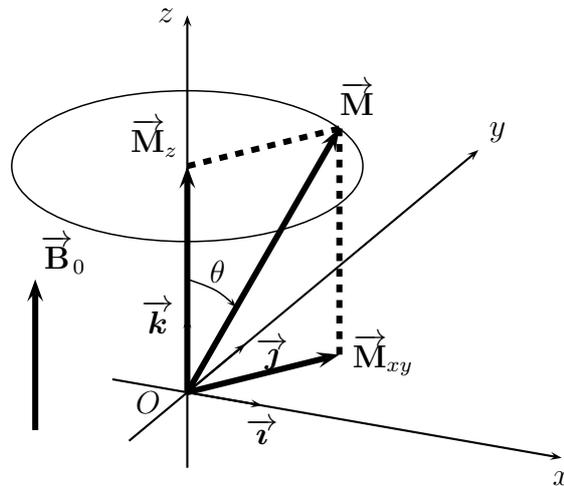


FIGURE 2.1 – Décomposition de l'aimantation en composantes transversale et longitudinale.

Si on décompose \vec{M} en la somme des deux vecteurs \vec{M}_z et \vec{M}_{xy} comme indiqué sur la figure 2.1, l'équation 2.8 devient

$$\frac{d(\vec{M}_{xy} + \vec{M}_z)}{dt} = \omega_0 \vec{k} \wedge (\vec{M}_{xy} + \vec{M}_z) \quad (2.11)$$

Or $d\vec{M}_z/dt = 0$ et $\vec{k} \wedge \vec{M}_z = 0$ (ces deux vecteurs sont colinéaires). L'équation qui régit les variations de \vec{M}_{xy} est donc formellement la même que celle qui régit celles de \vec{M} :

$$\frac{d\vec{M}_{xy}}{dt} = \omega_0 \vec{k} \wedge \vec{M}_{xy} \quad (2.12)$$

Le vecteur \vec{M}_{xy} est la projection de \vec{M} dans le plan perpendiculaire à la direction de \vec{B}_0 . Sa norme est constante (équation 2.10 appliquée à \vec{M}_{xy}). La norme de la variation de \vec{M}_{xy} est constante (équation 2.12) puisque \vec{M}_{xy} et \vec{k} sont des vecteurs de norme constante et qu'ils sont en permanence orthogonaux. Le vecteur $d\vec{M}_{xy}/dt$ est perpendiculaire en permanence à \vec{M}_{xy} . Le mouvement de \vec{M}_{xy} qui répond à tous ces critères ne peut être qu'un mouvement circulaire uniforme. L'extrémité du vecteur \vec{M} décrit donc un mouvement de rotation uniforme autour de \vec{k} , c'est-à-dire au tour de \vec{B}_0 , en faisant avec ce dernier un angle constant θ .

La résolution explicite de l'équation 2.12 permettra de préciser la fréquence et le sens de la rotation de \vec{M} autour de \vec{B}_0 . Les vecteurs figurant dans l'équation différentielle 2.12 seront projetés sur deux axes Ox et Oy portant les vecteurs unitaires \vec{i} , \vec{j} , tous deux orthogonaux à \vec{k} et qui définissent ce qui est communément appelé le plan transversal xOy .

En posant

$$\vec{M}_{xy} = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} \quad (2.13)$$

l'équation 2.12 devient

$$\frac{dM_x}{dt} \vec{i} + \frac{dM_y}{dt} \vec{j} = \omega_0 (\vec{k} \wedge \vec{i}) M_x + \omega_0 (\vec{k} \wedge \vec{j}) M_y = \omega_0 M_x \vec{j} - \omega_0 M_y \vec{i} \quad (2.14)$$

et donc

$$\frac{dM_x}{dt} = -\omega_0 M_y \quad (2.15)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = +\omega_0 M_x \quad (2.16)$$

En dérivant par rapport au temps les deux membres de l'équation 2.15, et en remplaçant dM_y/dt par son expression issue de l'équation 2.16 on obtient :

$$\frac{d^2 M_x}{dt^2} = -\omega_0^2 M_x \quad (2.17)$$

Les solutions de cette équation sont de la forme

$$M_x = A \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (2.18)$$

où A et ϕ sont des constantes déterminées par les valeurs initiales de M_x et M_y . M_y se déduit de l'équation 2.15 :

$$M_y = A \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (2.19)$$

La constante A est déterminée sachant que

$$A^2 = M_x^2 + M_y^2 \quad (2.20)$$

et donc que A est la norme du vecteur $\vec{M}_{xy}(t = 0)$, vecteur \vec{M}_{xy} pris à l'instant où l'évolution libre de l'aimantation commence. A cet instant M_x et M_y valent $M_{xy}(t = 0) \cdot \cos \phi$ et $M_{xy}(t = 0) \cdot \sin \phi$. L'angle ϕ est celui que fait $\vec{M}_{xy}(t = 0)$ avec l'axe Ox à l'instant $t = 0$.

La quantité ω_0 , appelée pulsation propre, définit la fréquence propre ν_0 de rotation de l'aimantation autour de l'axe Oz :

$$\nu_0 = \omega_0/2\pi \quad (2.21)$$

Lorsque l'échantillon est plongé dans le champ magnétique \vec{B}_0 il acquiert un moment magnétique \vec{M}^{eq} aligné avec \vec{B}_0 ; $\vec{M}_{xy}(t = 0)$ est donc nul et reste nul aussi longtemps que \vec{M} n'interagit qu'avec \vec{B}_0 . Ce n'est que lorsqu'une impulsion de radio-fréquence aura écarté \vec{M} de sa position initiale que son mouvement sera la rotation qui vient d'être déterminée (Figure 2.2). Ce mouvement est appelé précession de Larmor et s'effectue à la fréquence

$$\nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.22)$$

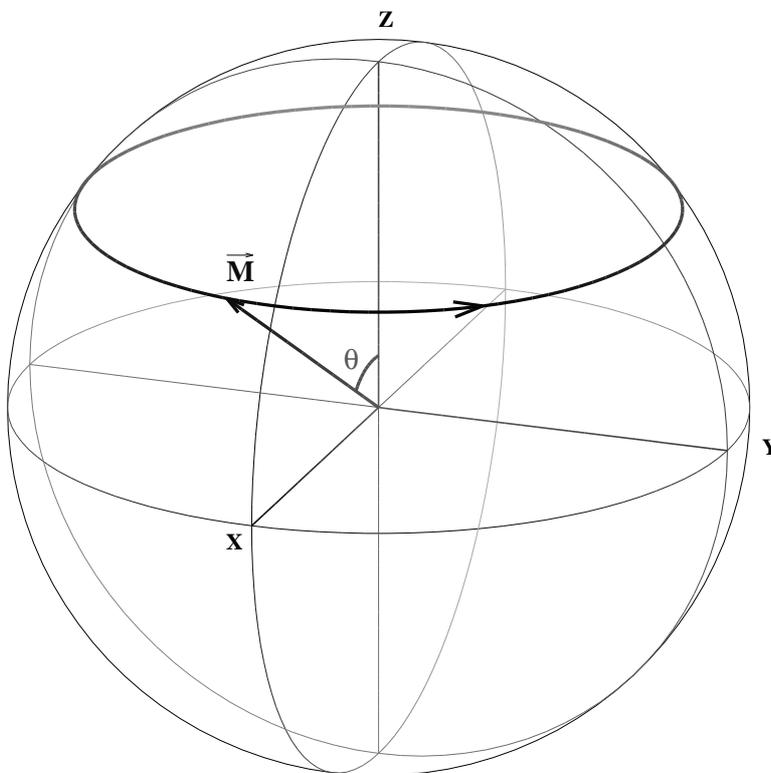


FIGURE 2.2 – Précession de Larmor.

2.3 Impulsion, référentiel tournant

Le processus qui conduit de l'état d'équilibre \vec{M}^{eq} de \vec{M} à un état excité résulte de l'action d'un champ magnétique créé par un courant alternatif sinusoïdal de radiofréquence, supposé aligné avec l'axe Ox et égal à

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1^{\text{max}} \cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{e} \quad (2.23)$$

La pulsation ω^{rf} du champ variable $\vec{B}_1(t)$ est a priori quelconque. L'angle ϕ est appelé la phase de l'impulsion.

De fait, et par la vertu des équations de Maxwell, le champ variable $\vec{B}_1(t)$ est associé à un champ électrique variable. L'association de ces deux champs constitue ce qui jusqu'à présent était désigné sous le terme un peu vague d'OEM excitatrice. Le fait est que seule la composante magnétique de cette onde interagit avec les spins nucléaires. L'interaction de l'OEM avec le système étudié peut donc légitimement être étudiée comme étant restreinte à la seule action de la composante magnétique de l'onde excitatrice. Le champ de radiofréquence est créé par les bobines (dont la géométrie réelle peut être très éloignée de l'idée de ce que l'on peut se faire d'une bobine, voir figure 2.3) qui entourent l'échantillon et qui servent à la fois à recueillir les variations de l'aimantation de l'échantillon sous forme de force électromotrice induite, mais aussi à exciter l'échantillon lorsqu'elles sont parcourues par un courant alternatif sinusoïdal de fréquence $\omega^{\text{rf}}/2\pi$.

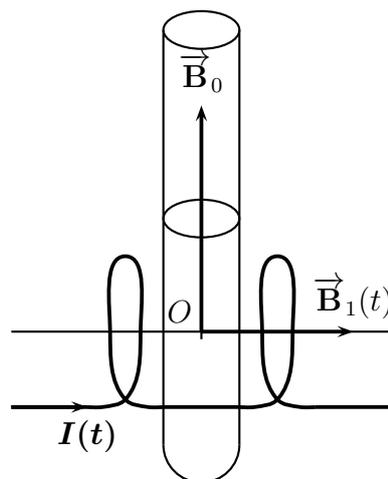


FIGURE 2.3 – Création du champ excitateur.

Il est commode de considérer $\vec{B}_1(t)$ comme la superposition de deux champs magné-

tiques tournants $\vec{\mathbf{B}}_1^+$ et $\vec{\mathbf{B}}_1^-$ tels que :

$$\vec{\mathbf{B}}_1^+ = B_1^{\max} \cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{i}} + B_1^{\max} \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{j}} \quad (2.24)$$

$$\vec{\mathbf{B}}_1^- = B_1^{\max} \cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{i}} - B_1^{\max} \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{j}} \quad (2.25)$$

Cette décomposition est la même que celle introduite lorsqu'il est dit que la lumière polarisée linéairement peut être considérée comme la superposition de lumières polarisées circulairement à droite et à gauche.

Les vecteurs $\vec{\mathbf{B}}_1^+$ et $\vec{\mathbf{B}}_1^-$ tournent respectivement dans le plan xOy aux pulsations $+\omega^{\text{rf}}$ et $-\omega^{\text{rf}}$. Il suffit d'analyser l'action d'un seul de ces deux champs, $\vec{\mathbf{B}}_1^+$ par exemple, car un seul des deux exerce une influence sur l'aimantation $\vec{\mathbf{M}}$ (voir ci-dessous). Pour la commodité nous écrivons :

$$\vec{\mathbf{B}}_1(t) = (B_1^{\max} \cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{i}} + B_1^{\max} \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{j}}) \quad (2.26)$$

L'équation 2.4 devient

$$\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} = \gamma \vec{\mathbf{M}} \wedge (\vec{\mathbf{B}}_0 + \vec{\mathbf{B}}_1(t)) \quad (2.27)$$

Si on définit

$$\Omega_1 = -\gamma B_1^{\max} \quad (2.28)$$

l'équation 2.27 devient

$$\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} = (\omega_0 \vec{\mathbf{k}} + \Omega_1 (\cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{i}} + \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \vec{\mathbf{j}})) \wedge \vec{\mathbf{M}} \quad (2.29)$$

La résolution de cette équation où le champ magnétique dépend du temps est facilitée si on change les axes de projection Ox , Oy et Oz de façon à rendre le second membre de l'équation 2.29 indépendant du temps. Cela est réalisé en choisissant d'observer $\vec{\mathbf{M}}$ dans un repère tournant autour de l'axe Oz à la pulsation ω^{rf} de la composante du champ magnétique exciteur qui tourne dans le même sens que $\vec{\mathbf{M}}$ (figure 2.4). Dans ce repère d'observation, le champ magnétique $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$ (ou plus exactement la composante tournante retenue) paraîtra immobile. Le repère (ou référentiel) tournant aura pour axes OX , OY et OZ , portant respectivement les vecteurs unitaires $\vec{\mathbf{i}}'$, $\vec{\mathbf{j}}'$ et $\vec{\mathbf{k}}'$. Ces vecteurs sont choisis de façon à coïncider avec $\vec{\mathbf{i}}$, $\vec{\mathbf{j}}$ et $\vec{\mathbf{k}}$ à l'instant $t = 0$ de l'établissement du champ $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$. Les axes Oz et OZ restant en permanence confondus, on a : $\vec{\mathbf{k}} = \vec{\mathbf{k}}'$.

Ce changement de repère apporte le résultat souhaité (annexe A pour le détail des calculs), à savoir de faire disparaître les termes dépendants du temps. L'équation 2.29

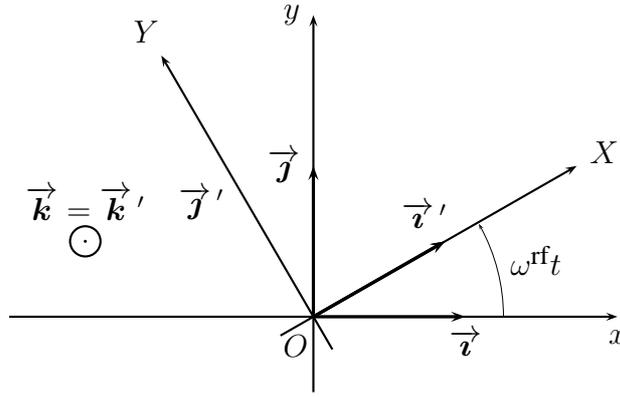


FIGURE 2.4 – Référentiel du laboratoire et référentiel tournant.

devient identique dans sa forme à l'équation 2.8.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}^{\text{eff}} \wedge \vec{M} \quad (2.30)$$

L'axe et la pulsation de la précession de Larmor dans le référentiel tournant sont donnés par la direction et la mesure algébrique de $\vec{\Omega}^{\text{eff}}$ (figure 2.5) :

$$\vec{\Omega}^{\text{eff}} = (\omega_0 - \omega^{\text{rf}}) \vec{k} + \Omega_1 \vec{u} = \vec{\Omega}_0 + \vec{\Omega}_1 \quad (2.31)$$

où le vecteur unitaire \vec{u} est fixe dans le repère tournant et reflète la phase de l'impulsion :

$$\vec{u} = \cos \phi \vec{i}' + \sin \phi \vec{j}' \quad (2.32)$$

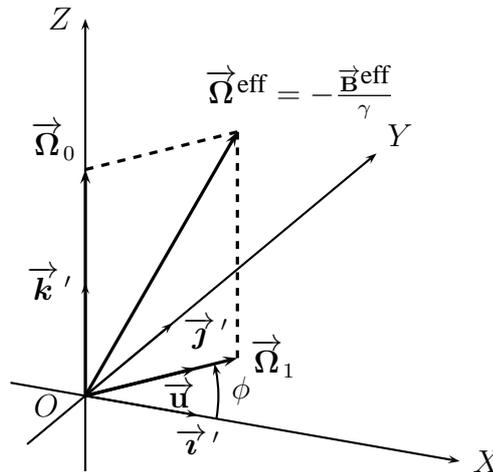


FIGURE 2.5 – Action d'une impulsion de RF, vue dans le référentiel tournant.

Le champ de radiofréquence créé par les bobines excitatrices est donc capable de faire tourner l'aimantation macroscopique autour d'un axe lié au référentiel tournant. La précession de Larmor dans le référentiel tournant est amenée l'aimantation de l'échantillon

hors de sa position d'équilibre. Ce paragraphe offre une description beaucoup plus détaillée de ce qui est communément traduit par la formule "l'aimantation s'est écartée de sa position d'équilibre car l'échantillon a absorbé l'énergie fournie par le champ exciteur".

2.4 Impulsion en résonance et hors résonance

Dans ce paragraphe l'évolution de \vec{M} dans le référentiel tournant est analysé dans différents cas de figure :

- \vec{B}_1 est appliqué en résonance, c'est-à-dire que la fréquence de l'excitation est exactement égale à la fréquence de résonance des noyaux considérés : $\omega^{rf} = \omega_0$,
- \vec{B}_1 est "légèrement" hors résonance,
- \vec{B}_1 est "complètement" hors résonance.

Si la fréquence du champ \vec{B}_1 est exactement égale à la fréquence de résonance des noyaux alors $\vec{\Omega}^{eff} = \vec{\Omega}_1$. Dès que B_1 n'est plus nul, \vec{M} tourne autour de l'axe horizontal porté par le vecteur \vec{u} à la fréquence $\Omega_1/2\pi$. Si l'angle de phase ϕ est nul, l'axe de rotation de \vec{M} est l'axe OX (Figure 2.6).

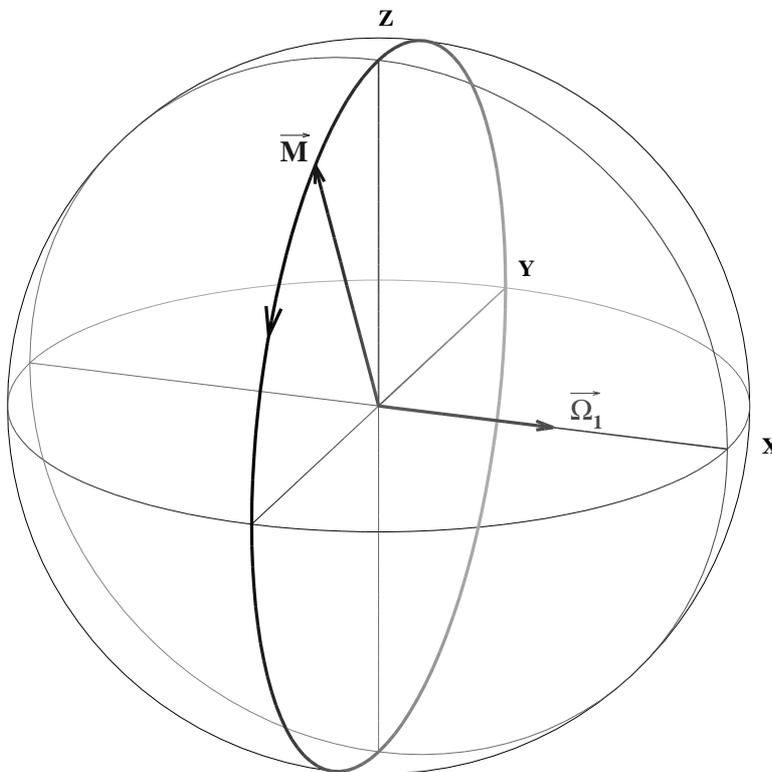


FIGURE 2.6 – Excitation en résonance.

TABLE 2.1 – Action d'une impulsion de RF sur l'aimantation d'équilibre

Impulsion	Phase(ϕ)	\vec{M} final
θ_x	0	$-M^{\text{eq}} \sin \theta \vec{j}' + M^{\text{eq}} \cos \theta \vec{k}'$
θ_y	$\pi/2$	$+M^{\text{eq}} \sin \theta \vec{i}' + M^{\text{eq}} \cos \theta \vec{k}'$
θ_{-x}	π	$+M^{\text{eq}} \sin \theta \vec{j}' + M^{\text{eq}} \cos \theta \vec{k}'$
θ_{-y}	$-\pi/2$	$-M^{\text{eq}} \sin \theta \vec{i}' + M^{\text{eq}} \cos \theta \vec{k}'$

L'angle θ de la rotation de \vec{M} causée par l'application du champ \vec{B}_1 pendant une durée T vaut $\Omega_1 T$. Cet angle est aussi appelé angle de nutation. S'il est égal à $\pi/2$, l'aimantation initialement dirigée selon l'axe OZ devient $-M^{\text{eq}} \vec{j}'$. Le signe des angles de rotation résulte d'un certain nombre de conventions et nous adopterons celle qui consiste à utiliser la règle du tire-bouchon : Le tire-bouchon étant placé sur l'axe OX , il faut amener \vec{M} en direction de l'axe OY dans le sens des Y négatifs pour faire avancer la visse vers les X positifs si l'angle θ est positif.

Pratiquement, les valeurs de la phase les plus utilisées sur un spectromètre sont $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$. Les impulsions correspondantes seront notées successivement $\theta_x, \theta_y, \theta_{-x}, \theta_{-y}$ pour en rappeler à la fois l'angle et l'axe de rotation. L'effet de ces impulsions est donnée par le tableau 2.1.

Le vecteur \vec{M} à la fin de l'impulsion se réécrit de façon plus générale sous la forme :

$$\vec{M} = M^{\text{eq}} \sin \theta (\cos(\phi - \pi/2) \vec{i}' + \sin(\phi - \pi/2) \vec{j}') + M^{\text{eq}} \cos \theta \vec{k}' \quad (2.33)$$

L'angle que fait la composante horizontale de \vec{M} avec le vecteur \vec{i}' est égal à la phase de l'impulsion, à $\pi/2$ près.

Des noyaux hors résonance sont caractérisés par leur "décalage" (offset) à savoir la pulsation $\Omega_0 = \omega_0 - \omega^{\text{rf}}$. Ils subissent en première approximation les mêmes actions dues au champ \vec{B}_1 si la condition $|\Omega_0| \ll \Omega_1$ est vérifiée. Cela nécessite un champ magnétique \vec{B}_1 suffisamment intense pour que $\Omega_1/2\pi$ soit grand par rapport à l'écart entre la fréquence de résonance des noyaux et la fréquence des impulsions. Plus \vec{B}_1 sera intense et plus l'excitation des différents noyaux (de même nature) de l'échantillon sera uniforme. En conséquence les impulsions doivent être les plus courtes possible pour un angle de rotation donné. La durée des impulsions est généralement inférieure à $10 \mu\text{s}$ pour un angle de $\pi/2$.

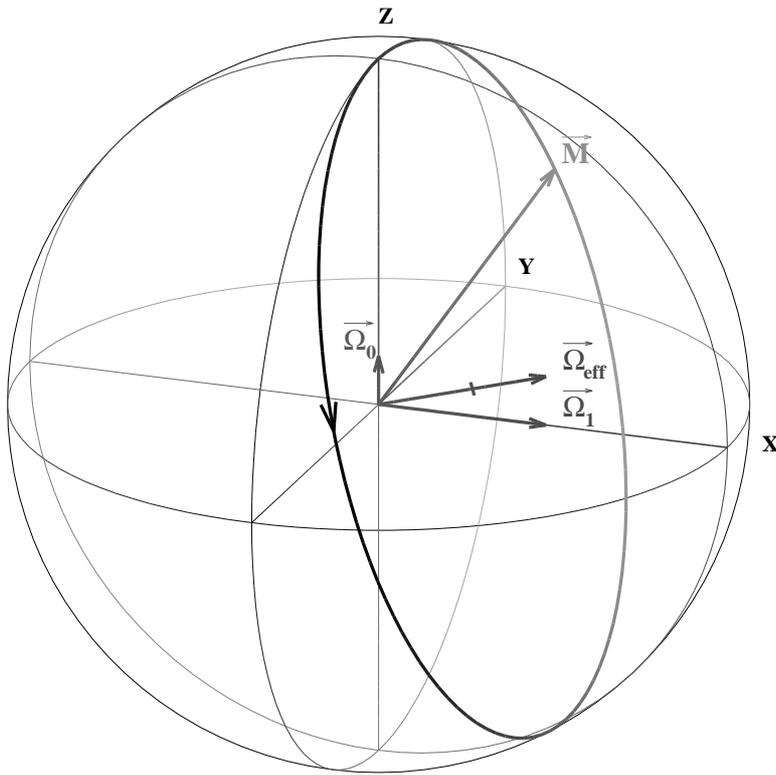


FIGURE 2.7 – Excitation légèrement hors résonance.

Si $|\Omega_0|$ est de l'ordre de grandeur de Ω_1 l'axe de rotation fait un angle θ significatif avec le plan XOY (Figure 2.7) :

$$\tan \theta = \frac{\Omega_0}{\Omega_1} \quad (2.34)$$

La pulsation de rotation est la norme du vecteur $\vec{\Omega}^{\text{eff}}$:

$$\Omega^{\text{eff}} = \sqrt{\Omega_0^2 + \Omega_1^2} \quad (2.35)$$

Dans le cas général la rotation de \vec{M} à partir de sa position d'équilibre ne se fait plus exclusivement dans un plan vertical.

Si Ω_1 est faible devant Ω_0 , les noyaux ne subissent pratiquement pas l'influence du champ de radiofréquence, car ce dernier est appliqué très loin de la résonance (Figure 2.8).

Les noyaux de nature différente ont des gammes de fréquence de résonance suffisamment éloignées les unes des autres pour que, par exemple, il soit impossible d'exciter simultanément les protons et les noyaux de ^{13}C avec une seule impulsion. Nous avons souligné qu'un champ magnétique linéaire \vec{B}_1 de pulsation ω^{rf} résulte de la superposition de deux champs tournants de pulsation $+\omega^{\text{rf}}$ et $-\omega^{\text{rf}}$. Dans les conditions usuelles où ω_0 et ω^{rf} sont très proches, $+\omega^{\text{rf}}$ et $-\omega^{\text{rf}}$ sont nécessairement très éloignées. Cela justifie

le fait qu'une seule composante circulaire de \vec{B}_1 soit prise en compte dans les calculs.

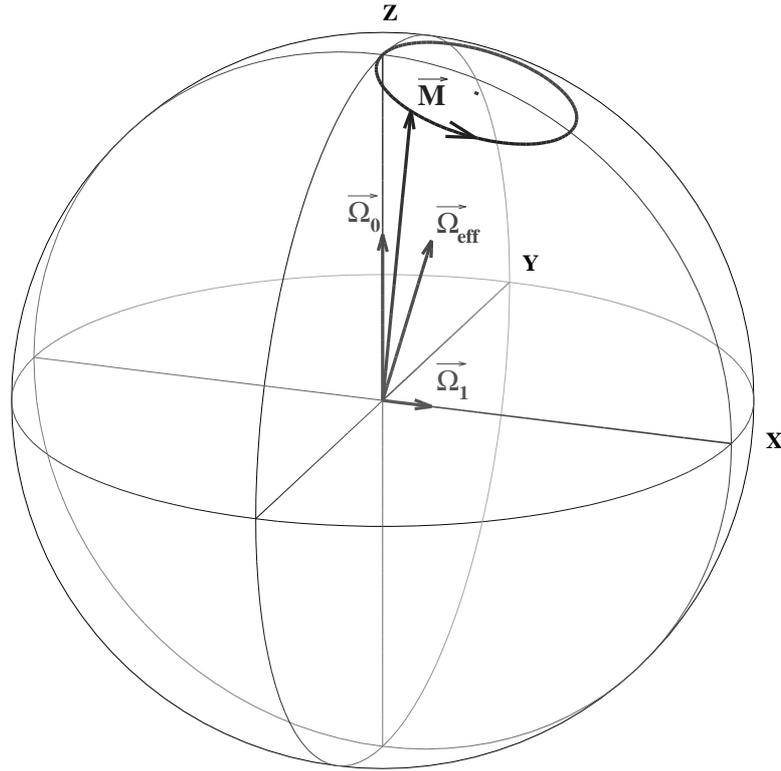


FIGURE 2.8 – Excitation très loin de la résonance.

2.5 Après l'impulsion

Lorsque \vec{B}_1 redevient nul, le vecteur \vec{M} ne subit plus que l'action de \vec{B}_0 , et son mouvement dans le référentiel du laboratoire est le mouvement de précession de Larmor de pulsation ω_0 décrit au paragraphe 2.2.

Sachant que le sens de rotation du référentiel tournant est celui de la rotation libre (de Larmor) de \vec{M} , ce dernier tourne par rapport au référentiel tournant à la pulsation Ω_0

$$\Omega_0 = \omega_0 - \omega^{\text{rf}} \quad (2.36)$$

sachant que le référentiel tournant tourne autour du référentiel du laboratoire à la pulsation ω^{rf} .

On constate que la description du mouvement de l'aimantation macroscopique se résume (hors relaxation) à de simples rotations si elle est effectuée dans le référentiel tournant. Cette simplicité est liée au fait que dans ce référentiel tout se passe comme \vec{M} n'était soumis qu'à des champs magnétiques constants.

2.6 Relaxation

Le traitement mécanique de l'évolution de l'aimantation d'un ensemble de noyaux tel qu'il vient d'être traité néglige complètement l'effet de la relaxation, c'est à dire de l'ensemble des phénomènes qui tendent à ramener \vec{M} à sa position initiale dès qu'elle s'en écarte. Il est commode pour étudier leur effet de se placer dans le référentiel tournant à pulsation Ω_0 , référentiel où \vec{M} paraît immobile en l'absence de champ magnétique \vec{B}_1 et de phénomènes de relaxation. Sauf si les noyaux étudiés sont en résonance, il ne s'agit pas du référentiel tournant au sens où il a été défini au paragraphe précédent. Dans le référentiel d'étude, \vec{M} évolue en restant dans le plan Π défini par \vec{M} et \vec{B}_0 .

A chaque instant t la variation des composantes M_z et M_{xy} est proportionnelle à l'écart entre leur valeur au temps t et leur valeur d'équilibre :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_z^{\text{eq}}}{T_1} \quad (2.37)$$

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy} - M_{xy}^{\text{eq}}}{T_2} \quad (2.38)$$

Avec

$$M_z^{\text{eq}} = M^{\text{eq}} \quad (2.39)$$

$$M_{xy}^{\text{eq}} = 0 \quad (2.40)$$

T_1 et T_2 sont appelés temps de relaxation longitudinal (ou spin-réseau) et transversal (ou spin-spin). Ces deux grandeurs sont hautement dépendantes de la nature du noyau considéré, de l'état de l'échantillon (solide ou liquide), de la température, de l'environnement moléculaire...

Le mouvement de \vec{M} dans le plan Π se déduit en résolvant les équations différentielles 2.37 et 2.38. La relaxation transversale "amortit" M_{xy} suivant la loi :

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(t=0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.41)$$

Cet affaiblissement de M_{xy} est un phénomène à caractère irréversible, contrairement à celui provoqué par les inhomogénéités de \vec{B}_0 , qui peuvent être corrigées par écho de spin (voir section 4.9). Les imperfections de \vec{B}_0 font que des sous-populations de noyaux précessent à des fréquences légèrement différentes les unes des autres, la somme vectorielles de leurs moments magnétiques tend alors à s'annuler.

La figure 2.9 montre l'aimantation résultante \vec{M} issue de cinq zones de l'échantillon où B_0 s'échelonne régulièrement entre une valeur minimale et une valeur maximale (il

s'agit plus d'une caricature que d'une situation réaliste). Immédiatement après l'impulsion, les aimantations des cinq zones sont toutes alignées sur un axe du plan transversal (diagramme de gauche). Après une première période d'évolution, chaque aimantation élémentaire aura tourné d'une quantité proportionnelle à B_0 , certaines tournent donc plus vite que d'autres (diagramme du centre). Leur somme vectorielle aura en conséquence une norme M plus faible que celle de l'aimantation totale initiale, et ceci même en l'absence de relaxation. L'affaiblissement de M est encore plus net après une seconde période d'évolution (diagramme de droite).

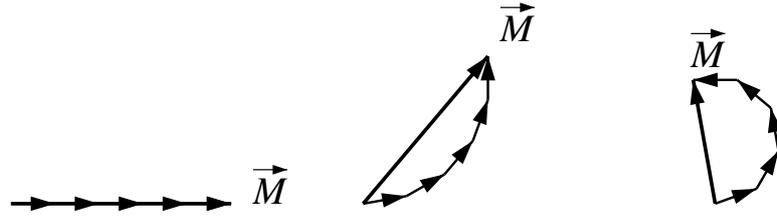


FIGURE 2.9 – Effet de l'inhomogénéité de B_0 sur l'évolution de l'aimantation transversale.

Expérimentalement on observe un affaiblissement de M_{xy} qui peut s'écrire en première approximation par :

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(t=0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.42)$$

où T_2^* est le temps de relaxation transversal apparent, inférieur à T_2 .

Indépendamment de M_{xy} , M_z évolue selon

$$M_z(t) = M^{\text{eq}} + (M_z(t=0) - M^{\text{eq}}) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.43)$$

Après une impulsion d'angle $\pi/2$, la composante longitudinale de \vec{M} est nulle et donc

$$M_z(t) = M^{\text{eq}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \quad (2.44)$$

$$M_{xy}(t) = M^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.45)$$

Dans cette situation, la variation de M_z et M_{xy} en fonction du temps est tracée figure 2.10. En règle générale $T_2 \leq T_1$.

L'ordre de grandeur de T_1 et T_2 varie dans une gamme très large. Il n'y a pas lieu de tenir compte de la relaxation pendant une impulsion de radio-fréquence si $1/\Omega_1$ est faible par rapport aux temps de relaxation. Les impulsions de grande durée et de faible intensité,

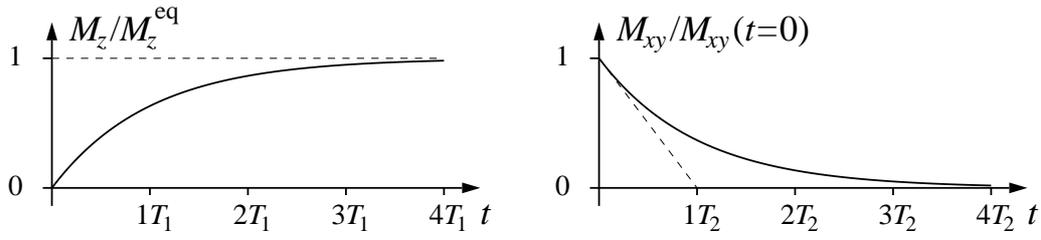


FIGURE 2.10 – Relaxation longitudinale et transversale.

voient leur efficacité modifiée par la relaxation, donnant lieu au phénomène de saturation, qui ne sera pas étudié dans ce paragraphe.

Les expressions de $M_x(t)$ et de $M_y(t)$ obtenues au paragraphe 2.2 par résolution de l'équation du mouvement de \vec{M} dans le champ \vec{B}_0 sont modifiées par la relaxation :

$$M_x(t) = A \cos(\omega_0 t + \phi) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.46)$$

$$M_y(t) = A \sin(\omega_0 t + \phi) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.47)$$

Le moment magnétique total d'un ensemble de noyaux est décrit d'une façon très générale en tenant compte de l'action de \vec{B}_0 , de l'action du champ de radio-fréquence et des processus de relaxation. Les équations différentielles qui résument l'effet de toutes ces interactions sont désignées sous le nom d'équations de Bloch.

2.7 Équations de Bloch

Dans le référentiel tournant, l'équation 2.30 décrit l'évolution de \vec{M} sous l'action de \vec{B}_0 (modifiée par l'écran électronique) et du champ de radiofréquence \vec{B}_1 , mais en l'absence de relaxation. En considérant que la phase de \vec{B}_1 est nulle,

$$\vec{\Omega}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \Omega_1 \\ 0 \\ \Omega_0 \end{pmatrix} \quad \text{et donc} \quad \vec{M} \wedge \vec{\Omega}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} M_y \Omega_0 \\ M_z \Omega_1 - M_x \Omega_0 \\ -M_y \Omega_1 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

et vu que la relaxation agit aussi pendant l'application du champ \vec{B}_1 selon les équations 2.37 et 2.38, l'équation 2.30 devient :

$$\frac{dM_x}{dt} = M_y \Omega_0 - \frac{1}{T_2} M_x \quad (2.49)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = M_z \Omega_1 - M_x \Omega_0 - \frac{1}{T_2} M_y \quad (2.50)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -M_y \Omega_1 - \frac{1}{T_1} (M_z - M_z^{\text{eq}}) \quad (2.51)$$

qui constituent les équations de Bloch.

Dans une expérience de RMN par impulsion et transformation de Fourier utilisant des impulsions de RF brèves (quelques μs) par rapport à T_1 et T_2 (au moins des ms, voire des secondes), il est légitime d'ignorer l'effet de la relaxation pendant les impulsions. La RMN par onde continue s'appuie sur la détection des états d'aimantation qui correspondent à des solutions (quasi-)stationnaires des équations de Bloch. Cet aspect de la RMN ne sera pas détaillé ici, sauf dans le cas d'un champ \vec{B}_1 appliqué en résonance ($\Omega_0 = 0$), car il aboutit à la saturation de l'aimantation, utilisée pour l'établissement de l'effet Overhauser nucléaire (section 5.1). A l'état stationnaire, les coordonnées de \vec{M} sont indépendantes du temps, Ainsi :

$$0 = -\frac{1}{T_2}M_x \quad (2.52)$$

$$0 = M_z\Omega_1 - \frac{1}{T_2}M_y \quad (2.53)$$

$$0 = -M_y\Omega_1 - \frac{1}{T_1}(M_z - M_z^{\text{eq}}) \quad (2.54)$$

dont la solution est :

$$M_x = 0 \quad (2.55)$$

$$M_y = \frac{M_z^{\text{eq}}\Omega_1 T_2}{1 + \Omega_1^2 T_1 T_2} \quad (2.56)$$

$$M_z = \frac{M_z^{\text{eq}}}{1 + \Omega_1^2 T_1 T_2} \quad (2.57)$$

Si $\Omega_1 \gg 1/\sqrt{T_1 T_2}$, alors $M_z \ll M_z^{\text{eq}}$, ce qui traduit une égalisation des populations des états α et β des spins nucléaires, avec une disparition complète de l'aimantation macroscopique.

2.8 Le signal de RMN

La "mécanique" de l'aimantation décrite dans les paragraphes précédents montre comment un échantillon dans son état d'équilibre magnétique est excité par une impulsion de radio-fréquence et comment il revient vers son état initial en un mouvement de précession de Larmor "amorti" par la relaxation. L'utilisation de la RMN comme outil analytique nécessite la détermination expérimentale du mouvement de l'aimantation. Des résultats de cette mesure apparaissent les caractéristiques des différentes populations de noyaux contenus dans l'échantillon.

La "bobine" qui transmet l'impulsion de courant de radiofréquence est à son tour le siège d'une tension électrique alternative due au mouvement de l'aimantation de l'échantillon. Cette tension est appelée tension induite. Dans un alternateur une partie mobile aimantée (rotor) tourne dans un enroulement conducteur fixe (stator); c'est très exactement de qui se passe en RMN où l'aimantation de l'échantillon est mobile par rapport à la bobine fixe. lorsque la bobine n'est plus utilisée pour transmettre l'impulsion de radio-fréquence, la tension induite notée $e(t)$ est enregistrée et analysée. La tension induite est une grandeur physique mesurable dépendante du temps définie pour $t \geq 0$, l'instant $t = 0$ étant celui du début de son enregistrement. L'expression "signal de RMN" ou "Signal de Précession Libre" ou "SPL" (Free induction decay) désignera la fonction $e(t)$.

L'axe Ox du référentiel du laboratoire a été choisi comme axe de la bobine au paragraphe 1.4. Le signal $e(t)$ est créé par la variation de la projection de M_x sur cet axe Ox :

$$e(t) = K \frac{dM_x}{dt} \quad (2.58)$$

Le nombre K englobe un ensemble de facteurs géométriques liés à l'échantillon et à la bobine, ainsi qu'un facteur lié au fait que la bobine est insérée dans un circuit oscillant, circuit caractérisé par son facteur de surtension. L'expression de $M_x(t)$ est

$$M_x(t) = A \cos(\omega_0 t + \phi) \exp(-t/T_2^*) \quad (2.59)$$

dans l'hypothèse où un seul type de noyau est sollicité par l'impulsion de radio-fréquence. Le facteur A incorpore la valeur de l'aimantation d'équilibre M^{eq} et le facteur $\sin(\theta)$, où θ est l'angle de nutation (voir équation 2.33). L'expression de $e(t)$ s'en déduit par dérivation :

$$e(t) = KA \exp(-t/T_2^*) (\omega_0 \sin(\omega_0 t + \phi) - 1/T_2^* \cos(\omega_0 t + \phi)) \quad (2.60)$$

$e(t)$ est la somme de deux fonctions sinusoïdales amorties, l'une proportionnelle à ω_0 , et l'autre à $1/T_2^*$, de plusieurs ordres de grandeur inférieur à la première. Le second terme est toujours négligeable devant le premier et donc :

$$e(t) = e^{\max} \exp(-t/T_2^*) \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (2.61)$$

Formellement le signal $e(t)$ et l'aimantation $M_x(t)$ ont des expressions identiques, à une différence de phase près. Ces deux grandeurs seront souvent confondues par la suite bien qu'en réalité la première soit la dérivée de la seconde par rapport au temps. Ceci n'est possible qu'à cause de la relative lenteur du phénomène de relaxation par rapport à la précession et à cause du caractère sinusoïdal du signal.

Le paramètre le plus aisément modifiable par l'expérimentateur est l'angle de l'impulsion de radiofréquence qui donne naissance au signal. La composante horizontale M_{xy} de \vec{M} est maximale lorsque l'angle de l'impulsion est de $\pi/2$ ($\sin \theta = 1$). C'est donc à cette condition que l'amplitude du signal sera maximale, en considérant que le signal ne provient que d'une seule séquence impulsion-acquisition. Dans une situation réelle où le rapport signal sur bruit est amélioré par répétition de la séquence, il faut tenir compte de la vitesse de retour de l'aimantation vers l'équilibre (donc des temps de relaxation) pour choisir un angle de nutation optimal, angle qui est inférieur à $\pi/2$.

2.9 Un récepteur très simplifié

Toutes les fonctions d'un spectromètre par impulsions et transformée de Fourier sont sous le contrôle d'un ordinateur. Cette nécessité s'est imposée par la nature de la chaîne de traitements qu'il faut faire subir au signal $e(t)$ pour obtenir un spectre. Un ensemble de traitements, comme l'amplification et la démodulation (voir ci-après) sont du ressort de l'électronique analogique.

Le signal $e(t)$ a une fréquence égale à la fréquence de résonance des noyaux considérés, qui se compte généralement en dizaines ou centaines de MHz. S'il est techniquement réalisable d'amplifier un tel signal (initialement de quelques μV), sa numérisation en l'état n'est pas utile.

L'analyste désire en fait connaître la différence entre la fréquence de résonance des noyaux étudiés et celle d'une substance de référence, différence qui donne accès aux déplacements chimiques. Ce qui est réalisé pratiquement par les circuits électroniques

de réception est une démodulation, opération qui revient pratiquement à abaisser la fréquence du signal d'une quantité égale à la fréquence des impulsions. Le démodulateur livre un signal de basse fréquence $s(t)$ à partir du signal $e(t)$ et de la tension délivrée par l'oscillateur qui pilote le générateur d'impulsion (figure 2.11). Le signal $s(t)$ est aussi appelé signal "audio-fréquence", par analogie à la technique de réception radiophonique où le signal à transmettre est véhiculé par une "onde porteuse" de haute fréquence puis démodulé (ou détecté) dans le récepteur. A partir de

$$e(t) = A \exp(-t/T_2^*) \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (2.62)$$

le démodulateur fournit le signal $s(t)$:

$$s(t) = A \exp(-t/T_2^*) \sin((\omega_0 - \omega^{\text{rf}})t + \phi) = A \exp(-t/T_2^*) \sin(\Omega_0 t + \phi) \quad (2.63)$$

où Ω_0 désigne la pulsation du signal d'audio-fréquence et A son amplitude. Le démodulateur abaisse la fréquence tout en conservant la phase du signal. Il est indispensable de conserver l'information de la phase du signal dans $s(t)$ pour assurer, entre autres choses, la possibilité d'augmentation du rapport signal/bruit par accumulation.

La figure 2.11 montre bien que le signal de référence ($\nu^{\text{ref}} = \omega^{\text{rf}}/2\pi$) sert à la fois pour l'excitation de l'échantillon (il doit pour ce faire être amplifié pour que ceci se déroule dans le temps le plus court possible) et pour la démodulation du signal provenant de la sonde (c'est-à-dire de la partie du spectromètre qui entoure l'échantillon), signal qui doit être amplifié avant toute opération. Le signal audio-fréquence est ensuite échantillonné (section 2.11) et numérisé par un convertisseur analogique-numérique (analog-digital converter, ou ADC) avant d'être traité par un ordinateur (section 2.13).

Il est commode de considérer que le démodulateur permet d'observer l'aimantation de l'échantillon dans le référentiel tournant. Un signal $s(t)$ de fréquence nulle correspond à la présence de noyaux exactement "en résonance" : $\omega_0 = \omega^{\text{rf}}$ et $\Omega_0 = 0$. Un signal $s(t)$ de fréquence positive est dû à un noyau de fréquence de résonance plus élevée que celle des impulsions.

Le schéma de détection du signal qui vient d'être présenté a l'inconvénient de fournir un signal $s(t)$ où le signe de Ω_0 est ambigu. Pour s'en rendre compte il suffit de considérer un premier signal

$$s_1(t) = A \cdot \cos(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/T_2^*). \quad (2.64)$$

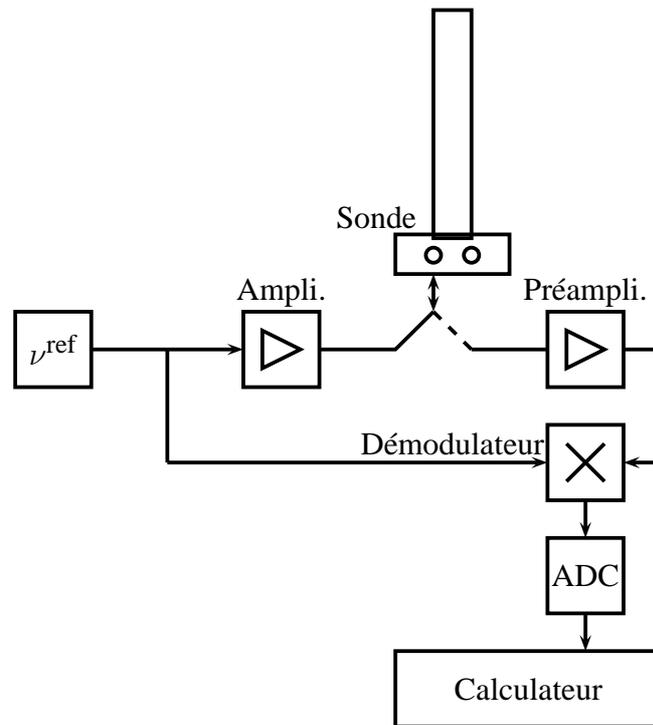


FIGURE 2.11 – Spectromètre très simplifié.

Un autre noyau de pulsation de résonance $\omega^{\text{rf}} - \Omega_0$ donnera un signal

$$s_2(t) = A \cdot \cos(-\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/T_2^*) \quad (2.65)$$

$$= A \cdot \cos(\Omega_0 t - \phi) \cdot \exp(-t/T_2^*). \quad (2.66)$$

Dans l'expression de ces deux signaux apparaissent la même pulsation Ω_0 et des phases opposées. La phase n'étant pas connue de façon absolue, le signe de Ω_0 n'est pas déterminé. Un remède possible à cet état de fait consiste à choisir la fréquence des impulsions en étant sûr qu'elle est soit supérieure (ou inférieure) à toutes les fréquences de résonances présentées par les noyaux de l'échantillon ayant subi l'effet de l'impulsion.

2.10 La détection en quadrature

Il ressort de l'analyse précédente qu'un schéma de détection monocanale (à l'aide d'un seul démodulateur) ne peut pas donner accès au signe de Ω_0 . La technique de détection du signal dite "en quadrature" utilise deux démodulateurs, figure 2.13. un premier démodulateur livre le signal $s_x(t)$, identique au signal $s(t)$ du paragraphe précédent. La tension issue du circuit déphaseur est celle de l'oscillation pilote déphasée de 90° . Elle alimente le second démodulateur pour fournir le signal $s_y(t)$. Les démodulateurs sont

sensibles à la phase du signal qui les pilote, en conséquence :

$$s_x(t) = A \cdot \cos(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/T_2^*) \quad (2.67)$$

$$s_y(t) = A \cdot \sin(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/T_2^*) \quad (2.68)$$

Si on porte dans un plan XOY l'évolution du vecteur \overrightarrow{OM} tel que

$$\overrightarrow{OM} = s_x(t) \cdot \vec{i} + s_y(t) \cdot \vec{j} \quad (2.69)$$

on constate que ce vecteur retrace très exactement le mouvement de l'aimantation \vec{M}_{xy} dans le référentiel tournant. Le signe de Ω_0 est alors discernable sans ambiguïté. Le traitement ultérieur des signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$, considérés simultanément, résout le problème de la discrimination du signe de Ω_0 . Tout cela pour dire qu'il n'est pas possible de connaître le sens de rotation d'un objet à partir de l'observation d'une seule projection de son mouvement et qu'il faut deux projections pour y arriver. Une manière commode de représenter le signal est de considérer la quantité complexe

$$s(t) = s_x(t) + i s_y(t) \quad (2.70)$$

qui contient toute l'information disponible sur l'aimantation transversale, à la manière de \overrightarrow{OM} mais en étant une quantité scalaire qui peut aussi s'écrire

$$s(t) = A \cdot \exp(i(\Omega_0 t + \phi)) \cdot \exp(-t/T_2^*) \quad (2.71)$$

Le plan XOY du référentiel tournant est alors confondu avec le plan complexe comme l'indique la figure 2.12.

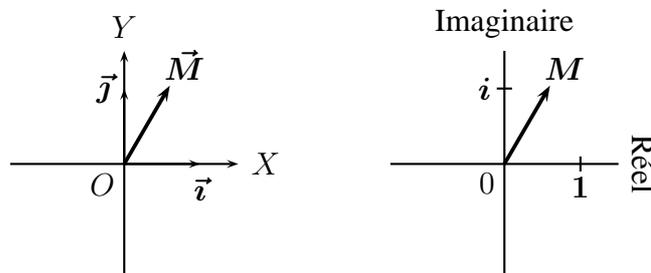


FIGURE 2.12 – Plan transversal du référentiel tournant et plan complexe.

Une autre réalisation pratique de la détection en quadrature est due à Redfield, mais le détail de son fonctionnement nécessite la connaissance de l'échantillonnage du signal.

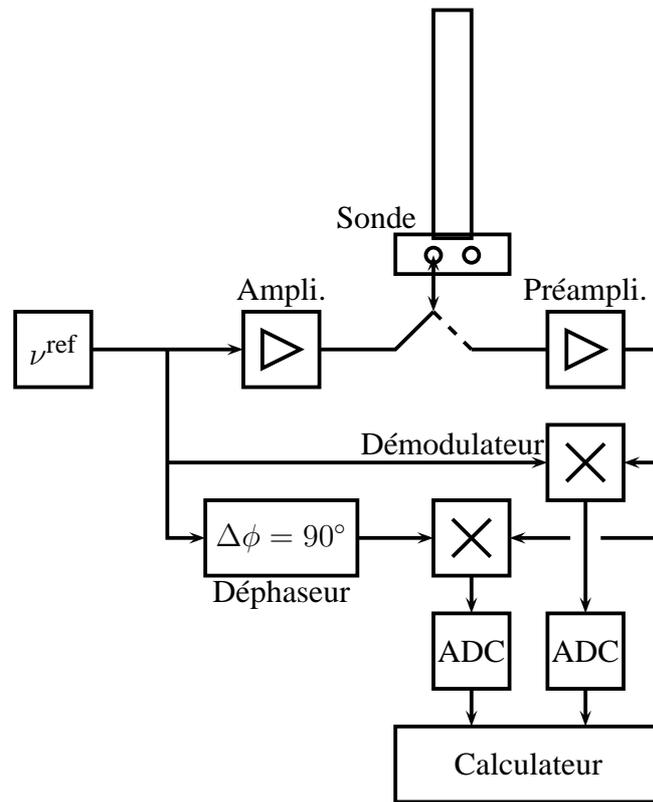


FIGURE 2.13 – Spectromètre utilisant la détection en quadrature.

2.11 L'échantillonneur

Le signal est une grandeur qui varie continûment au cours du temps. Pour être traité par un ordinateur numérique il faut l'échantillonner, c'est à dire ne retenir du signal $s(t)$ qu'un nombre discret de valeurs (échantillons...), mesurées à des instants régulièrement espacés. Une "image" du signal est ainsi créée qui est d'autant plus fidèle au signal d'origine que la fréquence des mesures est élevée. En contrepartie, il y aura plus de valeurs de mesure à traiter et à stocker. De plus, l'échantillonnage est d'autant plus délicat à réaliser que sa fréquence est rapide. A partir de la fonction $s(t)$ on construit une suite de valeurs de tension s_n telle que

$$s_n = s(n.\Delta t) \quad (2.72)$$

où n est le numéro de l'échantillon et Δt le temps qui sépare deux mesures. Les tensions s_n sont ensuite converties en nombres binaires par un convertisseur analogique-numérique, étape indispensable au traitement informatisé du signal. Un grand nombre N d'échantillons est ainsi mesuré, N étant généralement une puissance de 2. L'inverse du temps qui sépare deux mesures définit la fréquence d'échantillonnage :

$$\nu^e = \frac{1}{\Delta t} \quad (2.73)$$

qui est le nombre de mesures effectuées en une seconde. Le choix de ν^e est déterminé par la plus grande valeur de fréquence présente dans le signal, notée ν^{\max} :

$$-\nu^{\max} < \frac{\Omega_0}{2\pi} < +\nu^{\max} \quad (2.74)$$

Le théorème de Nyquist affirme qu'il faut que

$$\nu^e = 2.\nu^{\max} \quad (2.75)$$

Cela se justifie en considérant les signaux numérisés issus de deux signaux sinusoïdaux de fréquence $\nu^{\max} - \delta\nu$ et $\nu^{\max} + \delta\nu$. Un signal $s(t) = \cos(\omega t + \phi)$ se numérise en $s_n = \cos(2\pi\nu n/2\nu^{\max} + \phi)$ puisque $\Delta t = 1/2\nu^{\max}$.

Si $\nu = \nu^{\max} - \delta\nu$ alors

$$s_n = \cos(2\pi n(\nu^{\max} - \delta\nu)/2\nu^{\max} + \phi) \quad (2.76)$$

$$= \cos(\pi n(1 - \delta\nu/\nu^{\max}) + \phi) \quad (2.77)$$

Si $\nu = \nu^{\max} + \delta\nu$ alors

$$s_n = \cos(2\pi n(\nu^{\max} + \delta\nu)/2\nu^{\max} + \phi) \quad (2.78)$$

$$= \cos(\pi n(1 + \delta\nu/\nu^{\max}) + \phi) \quad (2.79)$$

$$= \cos(\pi n(-1 - \delta\nu/\nu^{\max}) - \phi) \quad (2.80)$$

$$= \cos(2\pi n + \pi n(-1 - \delta\nu/\nu^{\max}) - \phi) \quad (2.81)$$

$$= \cos(\pi n(1 - \delta\nu/\nu^{\max}) - \phi) \quad (2.82)$$

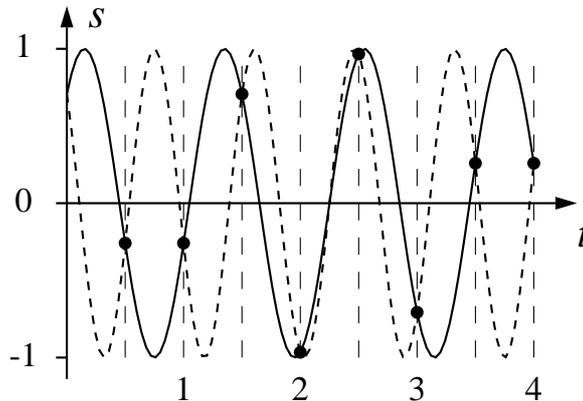


FIGURE 2.14 – Illustration du phénomène de repliement spectral.

puisque $\cos(x + 2\pi n) = \cos(x)$ et $\cos(x) = \cos(-x)$. Les signaux numérisés sont donc indiscernables du point de vue de leur fréquence. Un raisonnement général indique

que tous les signaux de fréquence ν tels que $\nu > \nu^{\max}$ et $\nu < -\nu^{\max}$ peuvent être considérés après échantillonnage comme des signaux de fréquence comprise entre $-\nu^{\max}$ et $+\nu^{\max}$, entraînant l'apparition d'informations erronées. Ce phénomène porte le nom de repliement spectral et est illustré figure 2.14 où deux signaux de fréquences $\nu^{\max} - \delta\nu$ et $\nu^{\max} + \delta\nu$ prennent des valeurs identiques à tous les instants d'échantillonnage. Dans cette figure, $\nu^{\max} = 1$ Hz et donc $\nu^e = 2$ Hz, ce qui conduit à une prise d'échantillons toutes les 0.5 s, matérialisée par les traits verticaux en pointillés fins et les cercles. Les signaux représentés ont pour fréquence $1 - 1/6$ Hz (en trait plein) et $1 + 1/6$ Hz (en pointillé). Leur échantillonnage conduit exactement aux mêmes mesures, ce qui prouve qu'ils seront vus de la même manière par les traitements ultérieurs et conduiront à des spectres identiques.

Le cas qui vient d'être traité correspond à une détection du signal sur un seul canal, cas dans lequel des signaux de fréquences opposés sont indiscernables. La bande spectrale utile ne s'étend alors que de la fréquence 0 à la fréquence ν^{\max} , soit une largeur spectrale de ν^{\max} . La fréquence d'échantillonnage doit alors être le double de la largeur spectrale. Dans le cas de la détection du signal complexe, la largeur spectrale $2\nu^{\max}$ est égale à la fréquence d'échantillonnage $2\nu^{\max}$. Deux signaux complexes de fréquences ν et $\nu + 2\nu^{\max} = \nu + \nu^e$ sont en effet échantillonnés identiquement :

$$s_n = \exp(i(2\pi n(\nu + \nu^e)/\nu^e + \phi)) \quad (2.83)$$

$$= \exp(i(2\pi n\nu/\nu^e + 2\pi n + \phi)) \quad (2.84)$$

$$= \exp(i(2\pi n\nu/\nu^e)) \cdot \exp(2i\pi n) \quad (2.85)$$

$$= \exp(i(2\pi n\nu/\nu^e)) \quad (2.86)$$

Les signaux issus du repliement spectral sont de deux natures : il s'agit soit de signaux vrais (issus de l'échantillon) de fréquence trop élevée soit de composantes du bruit de fond. Un filtre dit "filtre audio" placé entre le démodulateur et l'échantillonneur et dont la bande passante est légèrement supérieure à la largeur spectrale voulue atténue ces signaux indésirables.

Les spectromètres modernes utilisent la technique du sur-échantillonnage dans laquelle ν^e est beaucoup plus grand que requis par le critère de Nyquist. Le filtrage est alors réalisé par une technique numérique et non plus par des composants analogiques.

2.12 Le "Redfield trick"

Les signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ issus du double démodulateur décrit figure 2.13 sont soit échantillonnés simultanément (pour former le signal complexe), et on parlera de détection simultanée, soit échantillonnés séquentiellement selon la méthode de Redfield. Un système d'aiguillage électronique permet en fait de n'utiliser qu'un seul démodulateur et qu'un seul convertisseur, même pour la détection simultanée.

Dans le cas de la détection séquentielle, un seul signal réel est construit à partir de $s_x(t)$ et de $s_y(t)$ en intercalant un échantillon de $s_x(t)$ avec un de $s_y(t)$ puis en changeant le signe des valeurs mesurées. En supprimant comme au paragraphe précédent le terme d'amplitude et de relaxation qui n'apportent rien à la compréhension de la méthode, à partir de $s_x(t) = \cos(\Omega_0 t + \phi)$ et de $s_y(t) = \sin(\Omega_0 t + \phi)$ le signal échantillonné s_n est tel que :

$$s_0 = +s_x(0.\Delta t) = +\cos(\Omega_0.0.\Delta t + \phi) \quad (2.87)$$

$$s_1 = -s_y(1.\Delta t) = -\sin(\Omega_0.1.\Delta t + \phi) \quad (2.88)$$

$$s_2 = -s_x(2.\Delta t) = -\cos(\Omega_0.2.\Delta t + \phi) \quad (2.89)$$

$$s_3 = +s_y(3.\Delta t) = +\sin(\Omega_0.3.\Delta t + \phi) \quad (2.90)$$

$$s_4 = +s_x(4.\Delta t) = +\cos(\Omega_0.4.\Delta t + \phi) \quad (2.91)$$

$$\text{etc...} \quad (2.92)$$

L'expression de $s_0 \dots s_4$ se réécrit :

$$s_0 = \cos(\Omega_0.0.\Delta t + 0.\pi/2 + \phi) \quad (2.93)$$

$$s_1 = \cos(\Omega_0.1.\Delta t + 1.\pi/2 + \phi) \quad (2.94)$$

$$s_2 = \cos(\Omega_0.2.\Delta t + 2.\pi/2 + \phi) \quad (2.95)$$

$$s_3 = \cos(\Omega_0.3.\Delta t + 3.\pi/2 + \phi) \quad (2.96)$$

$$s_4 = \cos(\Omega_0.4.\Delta t + 4.\pi/2 + \phi) \quad (2.97)$$

$$\text{etc...} \quad (2.98)$$

Si Δt est choisi maintenant comme $1/4\nu^{\max}$, c'est-à-dire si la fréquence d'échantillonnage est double de celle utilisée en détection simultanée, le signal $s(t)$ qui donnerait s_n une fois échantillonné s'écrit en remplaçant n par $t/\Delta t$.

$$s(t) = \cos(2\pi\nu_0 t + t.4\nu^{\max}.\pi/2 + \phi) \quad (2.99)$$

$$= \cos(2\pi(\nu_0 + \nu^{\max})t + \phi) \quad (2.100)$$

On constate que ceci revient à augmenter la phase ϕ d'une quantité proportionnelle au temps. Puisque ν^{\max} est par définition la fréquence la plus élevée du signal, la quantité $\nu_0 + \nu^{\max}$ est toujours positive. Le signal $s(t)$ construit par la méthode de Redfield ne contient que des signaux de fréquence positive et le problème de la détermination du signe de ν_0 (ou de Ω_0) ne se pose plus. Lorsque la fréquence des impulsions est choisie de façon à ce que les signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ aient une fréquence comprise entre $-\nu^{\max}$ et $+\nu^{\max}$, (on dira : "la porteuse est au milieu du spectre") la méthode de "préparation" de $s(t)$ décale toutes les fréquences de la quantité ν^{\max} . Le critère de Nyquist impose donc le doublement de la fréquence d'échantillonnage ($\Delta t = 1/4\nu^{\max}$) puisque les fréquences intervenant dans $s(t)$ sont comprises entre 0 et $2\nu^{\max}$.

La façon dont $s(t)$ est construit par la méthode de Redfield est en fait une mesure de \vec{M} sur un axe OR mobile par rapport au référentiel tournant. \vec{M} est successivement mesuré sur les axes :

$$+OX \quad \text{au temps} \quad 0 \quad (2.101)$$

$$-OY \quad 1/4\nu^{\max} \quad (2.102)$$

$$-OX \quad 2/4\nu^{\max} \quad (2.103)$$

$$+OY \quad 3/4\nu^{\max} \quad (2.104)$$

$$+OX \quad 4/4\nu^{\max} \quad (2.105)$$

$$\text{etc...} \quad (2.106)$$

L'axe OR sur lequel \vec{M} est mesuré fait donc un tour en un temps $4/4\nu^{\max}$, sa fréquence de rotation par rapport au référentiel tournant est donc ν^{\max} , dans le sens négatif de rotation. Tout vecteur tournant à une fréquence ν supérieure à $-\nu^{\max}$ par rapport au référentiel tournant (cela doit être le cas de tous les vecteurs \vec{M}) apparaîtra bien comme tournant à une fréquence positive par rapport à l'axe OR .

2.13 Analyse harmonique et linéarité

Après démodulation en quadrature et échantillonnage le spectromètre délivre soit un ensemble de signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ sous forme d'un signal complexe si la détection est simultanée soit un signal réel unique $s(t)$ si la méthode de détection de Redfield est employée. Ces signaux proviennent du retour à l'équilibre d'un ensemble de noyaux préalablement excités par une impulsion de radio-fréquence. La question à résoudre par l'analyste est : combien de type de noyaux résonnent à quelle fréquence ? Répondre à cette

question revient à élaborer un graphique portant en abscisse des fréquences et en ordonnée une amplitude qui caractérise le nombre de noyaux résonnant à chaque fréquence. Un tel graphique est un spectre, représentation d'une fonction notée $S(\Omega)$. Le but de l'analyse harmonique est la transformation d'un signal $s(t)$, fonction du temps, en une fonction de la pulsation (ou de la fréquence) $S(\Omega)$ qui caractérise le "contenu sinusoïdal" du signal.

Jusqu'ici seul des ensembles de noyaux identiques ont été considérés pour établir l'expression de $e(t)$, $s(t)$ et s_n . Ces noyaux sont caractérisés par leur pulsation propre Ω_0 , leur temps de relaxation transversal apparent T_2^* , et leur aimantation initiale \vec{M}^{eq} . Les opérations qui mènent de $\vec{M}(t)$ à s_n sont linéaires (si elles sont effectivement réalisées de façon idéale) c'est à dire que le résultat (s_n) obtenu en considérant plusieurs populations de noyaux est celui qui serait obtenu en faisant la somme des résultats individuels obtenus à partir des différentes populations prises séparément. Plus formellement une opération O qui agit sur deux objets x_1 et x_2 (vecteurs, fonctions...) est linéaire si :

$$O(x_1 + x_2) = O(x_1) + O(x_2) \quad (2.107)$$

$$O(\lambda.x_1) = \lambda.O(x_1) \quad (2.108)$$

L'aimantation totale d'un ensemble de deux noyaux est la somme de leurs aimantations individuelles. Sous réserve que l'impulsion soit non sélective, l'amplitude de l'aimantation transversale se déduit de l'angle de nutation de l'impulsion de façon identique pour les différentes populations de noyaux. Le passage de l'aimantation transversale vers le signal $e(t)$ fait intervenir une dérivation par rapport au temps, opération qui est linéaire : la dérivée d'une somme de fonctions est la somme de leurs dérivées. Les étapes d'amplification, de démodulation et d'échantillonnage sont linéaires dans la mesure où leur réalisation pratique est infiniment parfaite... Fondamentalement la conversion analogique-numérique est nécessairement une étape non linéaire puisqu'il faut que le signal atteigne au moins une valeur de seuil (non nulle) pour que le convertisseur donne autre chose que la valeur numérique nulle. D'un point de vue pratique la "numérisation" du signal est considérée comme linéaire si la valeur de seuil est très faible, c'est-à-dire si la taille du nombre binaire fournie est grande.

L'opération qui transforme le signal numérisé en spectre numérisé est une opération linéaire, réalisée par différentes méthodes de calcul numérique. Parmi ces méthodes la Transformation de Fourier est actuellement la plus répandue, essentiellement à cause de sa très grande vitesse d'exécution. La linéarité de la transformation de Fourier nous autorise à poursuivre le cheminement du signal en ne considérant qu'une seule population de

noyaux identiques.

2.14 La transformation de Fourier (TF) réelle

Appliquer la transformation de Fourier réelle (réelle, par opposition à complexe) à un signal, c'est faire implicitement l'hypothèse que ce signal est une fonction du temps à valeurs réelles qui s'écrit comme une somme de fonctions sinusoïdales d'amplitudes et de phases à déterminer pour chaque fréquence (ou pulsation) possible. Dans un cas général il ne s'agit pas d'une somme discrète mais d'une superposition continue de sinusoïdes :

$$s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\Omega) \cos(\Omega t + \phi(\Omega)) d\Omega \quad (2.109)$$

Une sinusoïde amortie, par exemple, ne peut pas en toute rigueur s'écrire comme une somme de sinusoïdes pures en nombre fini. En développant l'expression de $s(t)$ sous la forme :

$$s(t) = \int_0^{+\infty} R(\Omega) \cos \Omega t d\Omega + \int_0^{+\infty} I(\Omega) \sin \Omega t d\Omega \quad (2.110)$$

le terme de phase $\phi(\Omega)$ est englobé dans les fonctions $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$. On peut montrer que :

$$R(\Omega) = \int_0^{+\infty} s(t) \cdot \cos \Omega t dt \quad (2.111)$$

$$I(\Omega) = \int_0^{+\infty} s(t) \cdot \sin \Omega t dt \quad (2.112)$$

en toute rigueur des facteurs multiplicatifs doivent figurer devant les expressions de $R(\Omega)$ et de $I(\Omega)$ mais ils n'apportent pas de modification au raisonnement. Une justification de ces expressions est donnée dans l'appendice B.

Dans un premier temps nous allons considérer que $s(t)$ provient de l'évolution libre d'un seul type de noyau et que le facteur de phase est nul : $s(t) = \cos \Omega_0 t \cdot \exp(-t/\lambda_0)$. L'évaluation de $R(\Omega)$ et de $I(\Omega)$ s'obtient en calculant :

$$R(\Omega) = \int_0^{+\infty} \cos \Omega t \cdot \cos \Omega_0 t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt \quad (2.113)$$

$$\text{et } I(\Omega) = \int_0^{+\infty} \sin \Omega t \cdot \cos \Omega_0 t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt \quad (2.114)$$

Les calculs sont simplifiés en considérant que :

$$\int_0^{+\infty} \cos \Omega t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt = \lambda_0 / (1 + \lambda_0^2 \Omega^2) \quad (2.115)$$

$$\text{et } \int_0^{+\infty} \sin \Omega t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt = \Omega \lambda_0^2 / (1 + \lambda_0^2 \Omega^2) \quad (2.116)$$

Sachant que

$$\cos \Omega \cdot \cos \Omega_0 = \cos(\Omega - \Omega_0) + \cos(\Omega + \Omega_0), \quad (2.117)$$

à un facteur 2 près (sans importance) on déduit :

$$R(\Omega) = \lambda_0 / (1 + (\Omega - \Omega_0)^2 \lambda_0^2) + \lambda_0 / (1 + (\Omega + \Omega_0)^2 \lambda_0^2) \quad (2.118)$$

Les deux termes sont semblables et changer Ω_0 en $-\Omega_0$ donne la même valeur de $R(\Omega)$.

La fonction

$$A(\Omega) = \lambda_0 / (1 + (\Omega - \Omega_0)^2 \lambda_0^2) \quad (2.119)$$

est appelée fonction de Lorentz en absorption et sa représentation graphique, figure 2.15, est la courbe lorentzienne $A(\Omega)$, centrée sur $\Omega = \Omega_0$, ayant en ce point sa valeur maximale λ_0 . Sa largeur à mi-hauteur vaut $2/\lambda_0$, elle est matérialisée par les points A et B . La fonction représentée est en fait $A(\Omega)/\lambda$ dont le maximum est toujours égal à 1.

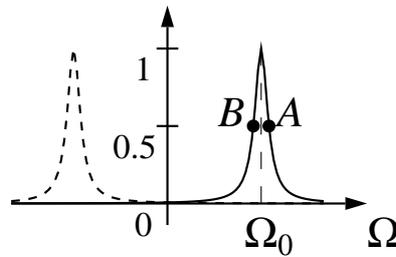


FIGURE 2.15 – Fonction de Lorentz (absorption).

Les fonctions de Lorentz centrées sur $\Omega = \Omega_0$ seront notées $A(\Omega_0)$, bien qu'il s'agisse implicitement d'une fonction de la variable Ω dont Ω_0 est un paramètre. Dans le cas étudié :

$$R(\Omega) = A(\Omega_0) + A(-\Omega_0) \quad (2.120)$$

La courbe en pointillé sur la figure 2.15 est centrée autour de $-\Omega_0$; sa contribution à la partie du spectre où $\Omega \geq 0$ est pratiquement négligeable.

Suivant des calculs analogues

$$I(\Omega) = D(\Omega_0) + D(-\Omega_0) \quad (2.121)$$

$$\text{où } D(\Omega_0) = \lambda_0^2 (\Omega - \Omega_0) / (1 + (\Omega - \Omega_0)^2 \lambda_0^2) \quad (2.122)$$

La fonction $D(\Omega)$ est la fonction de Lorentz en dispersion. Les représentations graphiques de $D(\Omega)/\lambda$ (trait plein) et de $D(-\Omega_0)/\lambda$ (trait pointillé) sont données figure 2.16. Les valeurs du maximum et du minimum sont respectivement 0.5 et -0.5 et leur écartement

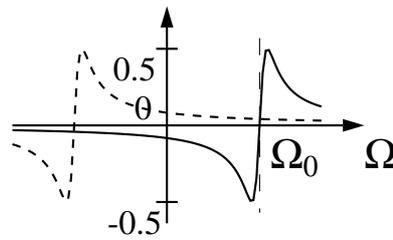


FIGURE 2.16 – Fonction de Lorentz (dispersion).

en fréquence vaut $2/\lambda$. La largeur à mi-hauteur est donc nécessairement plus grande que celle de la courbe d'absorption.

Les transformées de Fourier réelles $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$ ne se calculent qu'à partir de signaux (réels) où toutes les fréquences sont censées être du même signe, puisqu'elles ne s'applique qu'à un seul signal (voir section 2.9 et 2.12). On ne conserve généralement de $R(\Omega)$ et de $I(\Omega)$ que la partie correspondant aux fréquences positives. Dans la mesure où les raies spectrales ont une largeur faible par rapport à la largeur spectrale totale et où les raies ne sont pas trop proches des bords du spectres, les contributions de $A(-\Omega_0)$ et de $D(-\Omega_0)$ sont négligeables et on peut donc considérer que $R(\Omega) = A(\Omega_0)$ et que $I(\Omega) = D(\Omega_0)$, ce qui est plus vrai pour $A(\Omega)$ que pour $D(\Omega)$, comme il est possible de se rendre compte en comparant les figures 2.15 et 2.16, tracées avec des paramètres identiques.

Le spectre $S(\Omega)$ usuellement présenté à l'analyste est la représentation de la fonction $A(\Omega)$, dite courbe en Absorption pure. La fonction $D(\Omega)$ n'est en général pas représentée. La fonction $D(\Omega)$ est en effet intrinsèquement plus large que $A(\Omega)$ ce qui rend plus difficile la distinction entre deux raies de fréquences proches, entre autres inconvénients.

Dans l'exemple qui vient d'être traité, où la phase du signal est nulle, les fonctions $R(\Omega)$ et $A(\Omega)$ d'une part et $I(\Omega)$ et $D(\Omega)$ d'autre part sont identiques. Il n'en est pas de même lorsque la phase du signal n'est pas nulle. Pour obtenir un spectre où toutes les raies sont des courbes en absorption pure il faut nécessairement appliquer un traitement à $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$, le phasage. Avant d'aborder cette question, regardons le sens physique du résultat qui vient d'être obtenu.

Un signal $s(t)$, produit d'une fonction sinusoïdale de phase nulle et de pulsation Ω_0 par un facteur d'amortissement se décompose comme une somme d'une infinité de sinusoïdes de pulsations voisines de Ω_0 . Moins ce signal est amorti, c'est-à-dire plus λ_0 est grand, et moins il y a de "participation" des sinusoïdes de fréquence éloignées de Ω_0 dans le

signal. A l'extrême limite, si le signal est une sinusoïde pure, $S(\Omega)$ est une fonction nulle partout sauf pour $\Omega = \Omega_0$ où elle prend une valeur infinie. La surface située sous la courbe en absorption ne dépend pas du facteur d'amortissement : diviser λ_0 par 2 double la largeur de la raie et divise par deux sa hauteur. La surface de la raie en absorption contient donc l'information quantitative que l'on peut tirer de la RMN : il est possible de tirer d'un spectre les populations relatives des différents types de noyaux de l'échantillon en faisant le rapport des surfaces des pics d'absorption correspondants. Les programmes de traitement des spectres permettent le calcul de ces surfaces relatives par intégration numérique de parties de spectres. Cela n'est pas le seul intérêt de la présentation des spectres en absorption : comme l'indiquent les figures 2.15 et 2.16, les raies d'absorption sont, toutes choses égales par ailleurs, moins large que les raies en dispersion, amenant par là-même une sensible amélioration de la résolution des spectres. La présence de la fonction $I(\Omega)$ se justifie par la nature causale du signal : il n'est défini que pour $t \geq 0$; son calcul se justifie lorsqu'il y a lieu de phaser les spectre.

Si maintenant le signal contient un terme de phase :

$$s(t) = \cos(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/\lambda_0) \quad (2.123)$$

$$= \cos \Omega_0 t \cdot \cos \phi \cdot \exp(-t/\lambda_0) - \sin \Omega_0 t \cdot \sin \phi \cdot \exp(-t/\lambda_0) \quad (2.124)$$

le calcul de $R(\Omega)$ et de $I(\Omega)$ nécessite l'établissement des résultats suivants :

$$\int_0^{+\infty} \cos \Omega t \cdot \sin \Omega_0 t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt = D(\Omega_0) - D(-\Omega_0) \quad (2.125)$$

$$\text{et } \int_0^{+\infty} \sin \Omega t \cdot \sin \Omega_0 t \cdot \exp(-t/\lambda_0) dt = A(\Omega_0) - A(-\Omega_0) \quad (2.126)$$

En ne gardant que la partie où Ω est positif dans $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$:

$$R(\Omega) = A(\Omega_0) \cdot \cos \phi - D(\Omega_0) \cdot \sin \phi \quad (2.127)$$

$$\text{et } I(\Omega) = A(\Omega_0) \cdot \sin \phi + D(\Omega_0) \cdot \cos \phi \quad (2.128)$$

La valeur de la phase étant a priori indéterminée $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$ sont généralement des combinaisons de raies en absorption et en dispersion. Des spectres en absorption pure $S_A(\Omega)$ et $S_D(\Omega)$ sont calculables à partir de $R(\Omega)$ et de $I(\Omega)$:

$$S_A(\Omega) = R(\Omega) \cdot \cos \phi + I(\Omega) \cdot \sin \phi = A(\Omega_0) \quad (2.129)$$

$$S_D(\Omega) = I(\Omega) \cdot \cos \phi - R(\Omega) \cdot \sin \phi = D(\Omega_0) \quad (2.130)$$

Le spectre $S(\Omega)$ recherché est $S_A(\Omega)$, le spectre en dispersion pure est calculé pour permettre un phasage ultérieur si la valeur de ϕ choisie n'est pas correcte. La phase de tous

les signaux issus d'un même échantillon serait identique si l'acquisition du signal commençait juste après l'impulsion. Cette commutation infiniment rapide n'est pas réalisable techniquement et un délai d'attente est nécessaire entre l'émission d'une impulsion et la réception du signal. Pendant ce délai les différentes composantes du signal se déphasent les unes des autres d'un angle égal au produit de leur pulsation par la durée du délai, ce qui aboutit à une dépendance linéaire entre ϕ et Ω_0 : $\phi(\Omega) = a\Omega + b$. L'opération qui consiste à trouver les paramètres a et b tels que $S_A(\Omega)$ ne présente que des raies en absorption pure sur l'ensemble des raies du spectre est appelée phasage du spectre. Les effets d'offset introduisent aussi une dépendance entre ϕ et Ω_0 , qui pratiquement peut être considérée comme linéaire. Le phasage d'un spectre est effectué par le logiciel des spectromètres de manière interactive (l'utilisateur décide si les valeurs de a et de b conduisent à des raies spectrales symétriques par rapport à leur maximum) ou de manière automatique.

Une possibilité pour obtenir des raies spectrales symétriques consiste à calculer soit $P(\Omega)$ soit $M(\Omega)$:

$$P(\Omega) = R(\Omega)^2 + I(\Omega)^2 = A(\Omega_0)^2 + D(\Omega_0)^2 \quad (2.131)$$

$$M(\Omega) = P(\Omega)^{1/2} \quad (2.132)$$

Ces spectres sont appelés respectivement spectres en puissance et en magnitude, ils sont indépendants de la phase du signal. Ils présentent tous les deux des raies plus larges que les raies en absorption.

Le spectre en puissance favorise les grands pics au détriment des petits, laissant une apparence spectre moins "bruyant", au détriment de l'information quantitative. Une raie d'un spectre en puissance possède la forme d'une raie en absorption pure. Il en résulte que la largeur à mi-hauteur d'une raie en magnitude (de forme non-lorentzienne) est égale à la largeur à quart de hauteur de la raie en absorption : $2\sqrt{3}/\lambda$.

En résumé, si le signal à traiter est un signal réel issu soit d'une démodulation mono-canal, soit du "Redfield trick", sa transformée de Fourier est constituée d'une paire de fonctions $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$ dont on ne garde que les valeurs définies pour Ω positif. L'hypothèse de la présence de composantes du signal de fréquences de signes tous identiques est nécessaire pour obtenir un résultat pertinent. Un spectre de raies en absorption pure s'obtient par phasage, c'est-à-dire par combinaison des fonctions $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$.

2.15 Transformation de Fourier complexe

La méthode de double démodulation et d'échantillonnage simultané produit les signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ qui traduisent le mouvement de \vec{M} par rapport aux axes OX et OY du référentiel tournant. Leur analyse harmonique simultanée par transformation de Fourier va nécessairement être exécutée autrement que s'il s'agissait d'un unique signal, issu de la méthode de Redfield par exemple. La transformation de Fourier complexe, en considérant simultanément l'évolution de l'aimantation nucléaire sur deux axes orthogonaux du référentiel tournant, est capable de distinguer des fréquences d'évolution positives ou négatives du signal, superposition de signaux élémentaires $\exp(i\Omega t)$ couvrant a priori tout l'éventail possible des fréquences :

$$s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\Omega) \cdot \exp(i\Omega t) d\Omega \quad (2.133)$$

Pour un signal provenant d'un unique type de noyaux, considérons à nouveau le signal complexe présenté dans l'équation 2.71, mais avec les notations du paragraphe précédent :

$$s(t) = \cos(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/\lambda_0) + i \cdot \sin(\Omega_0 t + \phi) \cdot \exp(-t/\lambda_0) \quad (2.134)$$

$$= \exp(i\Omega_0 t) \cdot \exp(-t/\lambda_0) \cdot \exp(i\phi) \quad (2.135)$$

Un premier intérêt à la manipulation d'un signal complexe se manifeste en constatant que la phase intervient dans un coefficient multiplicatif du signal, coefficient qui se retrouvera inchangé dans l'expression du spectre complexe qui sera obtenu, et ceci par linéarité de la TF. Il sera commode dans un premier temps de considérer un signal de phase nulle.

La transformée de Fourier complexe $S(\Omega)$ du signal complexe $s(t)$ est définie par :

$$S(\Omega) = \int_0^{+\infty} s(t) \cdot \exp(-i\Omega t) dt \quad (2.136)$$

C'est une fonction à valeurs complexes dont les parties réelles et imaginaires sont notées maintenant $R_C(\Omega)$ et $I_C(\Omega)$. La justification de l'équation 2.136 est donnée dans l'annexe B.

Si le signal est de phase nulle :

$$s(t) = \exp(i\Omega_0 t) \cdot \exp(-t/\lambda_0) \quad (2.137)$$

$$= \cos(i\Omega_0 t) \cdot \exp(-t/\lambda_0) + i \sin(i\Omega_0 t) \cdot \exp(-t/\lambda_0) \quad (2.138)$$

$$= s_x(t) + i \cdot s_y(t) \quad (2.139)$$

alors

$$S(\Omega) = \int_0^{+\infty} (s_x(t) + is_y(t))(\cos \Omega t - i \sin \Omega t) dt \quad (2.140)$$

$$= R_C(\Omega) + iI_C(\Omega) \quad (2.141)$$

avec, en développant et en regroupant les parties réelles et imaginaires

$$R_C(\Omega) = \int_0^{+\infty} s_x(t) \cos \Omega_0 t + s_y(t) \sin \Omega_0 t dt \quad (2.142)$$

$$\text{et } I_C(\Omega) = \int_0^{+\infty} -s_x(t) \sin \Omega_0 t + s_y(t) \cos \Omega_0 t dt \quad (2.143)$$

En utilisant les résultats du paragraphe précédent on obtient

$$R_C(\Omega) = (A(\Omega_0) + A(-\Omega_0)) + (A(\Omega_0) - A(-\Omega_0)) \quad (2.144)$$

$$I_C(\Omega) = (D(\Omega_0) + D(-\Omega_0)) + (D(\Omega_0) - D(-\Omega_0)) \quad (2.145)$$

soit

$$S(\Omega) = A(\Omega_0) + i.D(\Omega_0) \quad (2.146)$$

à un facteur 2 près. Comme attendu, la fréquence $-\Omega_0$ n'intervient plus dans l'expression du spectre $S(\Omega)$. Le signe - présent dans la définition de la TF complexe est nécessaire pour obtenir ce résultat. Le changer en signe positif revient à changer Ω_0 en $-\Omega_0$ dans l'expression de $S(\Omega)$.

Si de plus le signal comporte un facteur de phase $\exp(i\phi)$, sa transformée de Fourier complexe s'écrit :

$$S(\Omega) = (A(\Omega_0) + i.D(\Omega_0)).(\cos \phi + i. \sin \phi) \quad (2.147)$$

$$= A(\Omega_0). \cos \phi - D(\Omega_0). \sin \phi + \quad (2.148)$$

$$i.(A(\Omega_0). \sin \phi + D(\Omega_0). \cos \phi)$$

On constate que la partie réelle (resp. imaginaire) de la transformée de Fourier complexe du signal complexe est identique à la fonction $R(\Omega)$ (resp. $I(\Omega)$) obtenue à partir du signal réel correspondant. A chaque mode de détection en quadrature correspond un mode de transformation de Fourier, le spectre obtenu étant ensuite manipulé (phasage, intégration...) exactement de la même manière. La technique utilisée pour la détection et la transformation du signal est généralement transparente à l'utilisateur. Il est néanmoins important d'avoir compris la différence entre les deux modes de transformation de Fourier pour analyser en RMN 2D le processus d'obtention et de phasage des spectres.

Même s'il faut être un peu familiarisé avec l'algèbre complexe, il est toujours plus pratique de désigner le signal et le spectre par une seule grandeur complexe plutôt que d'avoir à considérer séparément deux grandeurs réelles. Le formalisme de la matrice densité défini au chapitre suivant utilise de façon intensive les notions de signal et de spectre complexe. Dans l'expression du signal le facteur de relaxation sera souvent considéré comme implicite. Dans ce cas on écrira donc :

$$\exp(i\Omega_0 t) \xrightarrow{\text{TF}} A(\Omega_0) + i.D(\Omega_0) \quad (2.149)$$

2.16 TF d'un signal échantillonné

Les signaux et les spectres dont il a été question au paragraphe précédent sont des fonctions de t et de Ω où ces deux quantités varient de manière continue. Il a déjà été signalé qu'il n'est possible d'appréhender un signal temporel que par son échantillonnage opéré à un nombre fini d'instant, si les traitements qui lui sont ensuite appliqués sont effectués par un ordinateur numérique (un ordinateur). Pour tenir compte de cette réalité, il est nécessaire de réécrire les relations qui lient $s(t)$ et $S(\Omega)$ en faisant intervenir des sommes de nombres finis de termes et non plus des intégrales. Malgré l'intérêt théorique que cela représente, cet aspect ne sera pas développé ici, et seuls les résultats utiles seront évoqués.

La transformation de Fourier, réelle ou complexe, est effectuée à partir d'un nombre d'échantillons N suivant un algorithme (une méthode de calcul) dont le temps d'exécution croît comme la fonction $N \log(N)$, c'est-à-dire reste utilisable pour toutes les valeurs de N d'intérêt pratique, pourvu que ce soit une puissance de 2. Le résultat de la TF numérique est un spectre, lui-même échantillonné dans le domaine des fréquences. Un spectre tracé sur du papier n'est en fait défini que par un nombre fini de points liés entre eux par des segments de droite.

Pour des noyaux dont les fréquences de résonance sont réparties dans un intervalle de largeur $\Delta\Omega$, entre $\omega^{\text{rf}} - \Delta\Omega/2$ et $\omega^{\text{rf}} + \Delta\Omega/2$, deux schémas d'enregistrement des spectres sont possibles :

- Le "Redfield trick" (ou détection séquentielle) est utilisé. Il faut alors échantillonner le signal à la fréquence $2\Delta\Omega$. Si $2N$ nombres réels sont obtenus, la TF numérique réelle en donnera deux fois $2N$ réels mais correspondant à une largeur spectrale $2\Delta\Omega$, dont la moitié contiennent la même information que l'autre moitié. Il ne reste

donc que $2N$ valeurs réelles utiles, N pour $R(\Omega)$ et autant pour $I(\Omega)$. Après phasage, le spectre utilisable (utilisé ?), ne contient que des pics en absorption, et est constitué de N valeurs.

- La détection simultanée est utilisée. La fréquence d'échantillonnage est alors $\Delta\Omega$. Si N nombres complexes sont enregistrés (en fait $2N$ nombres réels, comme avec la détection séquentielle), la TF complexe produit N nombres complexes. Après phasage du spectre, seule la partie réelle, constitué de N valeurs, est utilisée.

Les deux schémas sont largement équivalents et leur mise en œuvre ne demande pas des moyens radicalement différents. Au niveau du résultat, l'équivalence n'est cependant pas totale. En effet les expressions de $R(\Omega)$ et $I(\Omega)$ font intervenir les fonctions A et D avec comme paramètre Ω_0 et $-\Omega_0$, alors que $R_C(\Omega)$ et $I_C(\Omega)$ ne font intervenir que Ω_0 . Cela peut être mis en relation avec le fait que le repliement des signaux dont la fréquence sort de la fenêtre spectrale choisie ne s'effectue pas de la même manière dans les deux schémas.

L'analyse du procédé de FT numérique d'un signal échantillonné peut néanmoins être poursuivie en ne considérant que la TF complexe. On désignera ainsi :

- δt le temps qui sépare l'acquisition de deux échantillons,
- Δt le temps total de l'acquisition de N valeurs complexes,
- $\delta\Omega$ l'écart de fréquences entre deux points successifs du spectre
- $\Delta\Omega$ la largeur spectrale.

Le critère de Nyquist indique que

$$\Delta\Omega \cdot \delta t = 2\pi \quad (2.150)$$

puisque la fréquence (et non pas la pulsation, d'où le terme 2π) d'échantillonnage est égale à la largeur spectrale. Le temps total d'acquisition vaut $\delta t \cdot N$ et l'écart entre deux fréquences consécutives dans le spectre vaut $\Delta\Omega/N$ puisque la TF complexe d'un signal contenant N valeurs contient N valeurs. Ainsi

$$\delta\Omega \cdot \Delta t = 2\pi. \quad (2.151)$$

La quantité $\delta\Omega$ est appelée résolution numérique du spectre et est inversement proportionnelle à la durée de l'acquisition.

2.17 Améliorer le rapport signal sur bruit

Tout au long de la chaîne de traitement du signal analogique, un signal indésirable de caractère aléatoire se superpose au signal intéressant : le bruit. Son origine se trouve dans le caractère corpusculaire des électrons et dans leur "agitation" thermique. La tension induite dans la bobine est extrêmement faible et la perturbation apportée par le bruit est, dans le cas de noyaux peu sensibles ou peu nombreux, aussi grande voire plus grande que le signal issu de l'échantillon. Ce problème n'est pas typique de la RMN et sa solution réside dans plusieurs stratégies expérimentales. Il convient tout d'abord de disposer d'une sonde et de circuits d'amplification particulièrement soignés, et d'accorder au mieux la sonde, c'est-à-dire de faire en sorte que la transmission entre la bobine et le préamplificateur à laquelle elle est connectée se fasse avec un rendement maximum.

La différence fondamentale qui existe entre le signal vrai et le bruit est le caractère reproductible du premier et le caractère aléatoire du second. Par sommation de M signaux obtenus dans des conditions identiques, l'amplitude du signal vrai est multipliée par M et celle du bruit par $M^{1/2}$.

Ce dernier point mérite un développement et tout d'abord une définition de ce qu'est l'amplitude du bruit. Considérons un SPL constituée de N valeurs réelles (pour simplifier) constitués uniquement de bruit : $\epsilon_j (1 \leq j \leq N)$. Idéalement, la moyenne des ϵ_j est nulle :

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \epsilon_j = 0 \quad (2.152)$$

cette propriété restant valable quelque soit la collection, suffisamment grande, d'échantillons de bruit. La variance du bruit est alors définie comme la valeur quadratique moyenne des écarts entre les échantillons et leur moyenne (nulle), c'est-à-dire comme la moyenne des ϵ_j^2 , grandeur qui par définition est strictement positive et d'autant plus grande que le bruit est "intense" :

$$\text{Var}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \epsilon_j^2 \quad (2.153)$$

L'intensité du bruit est une grandeur physique de même dimension que le bruit (des Volts, puisqu'il s'agit de mesurer une tension électrique) et est définie comme la racine carrée de la variance :

$$\sigma(\epsilon) = \sqrt{\text{Var}(\epsilon)}. \quad (2.154)$$

Sachant que M SPL de N valeurs chacune seront enregistrés, ϵ_{jk} désignera la valeur du $j^{\text{ième}}$ échantillon du $k^{\text{ième}}$ SPL et v_j la valeur du $j^{\text{ième}}$ échantillon du signal "vrai",

valeur qui ne dépend pas de k puisqu'elle est reproductible. En utilisant les mêmes notations, l'échantillon enregistré s_{jk} s'écrit

$$s_{jk} = v_j + \epsilon_{jk}. \quad (2.155)$$

et le signal a résultant de l'addition de M acquisitions est tel que

$$a_j = \sum_{k=1}^M (v_j + \epsilon_{jk}) = Mv_j + \sum_{k=1}^M \epsilon_{jk}. \quad (2.156)$$

Le signal reproductible a bien été multiplié par M . Le bruit E présent dans ce signal est constitué des $E_j = a_j - Mv_j$, de valeur moyenne nulle puisqu'elle est la somme de quantités de valeur moyenne nulle. De plus,

$$\text{Var}(E) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{k=1}^M \epsilon_{jk} \right)^2 \quad (2.157)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{k=1}^M \epsilon_{jk}^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^M \epsilon_{jk} \epsilon_{jl} \right) \quad (2.158)$$

$$= \sum_{k=1}^M \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \epsilon_{jk}^2 \right) + \sum_{k=1}^M \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^M \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \epsilon_{jk} \epsilon_{jl} \right) \quad (2.159)$$

$$= M \cdot \text{Var}(\epsilon) \quad (2.160)$$

Le passage entre les équations 2.159 et 2.160 mérite un commentaire. On reconnaît aisément dans le premier terme de 2.159 la définition de $\text{Var}(\epsilon)$, valeur qui est sommée M fois à l'identique. Le second terme de 2.159 fait intervenir le produit des bruits de deux enregistrements, calculé échantillon par échantillon. Comme les bruits issus de deux enregistrements différents ne sont pas corrélés (au sens commun du terme comme au sens qu'en donne de manière rigoureuse la théorie des statistiques), la moyenne de ces produits est nulle.

Ainsi,

$$\sigma(E) = \sqrt{M \cdot \text{Var}(\epsilon)} = M^{1/2} \cdot \sqrt{\text{Var}(\epsilon)} = M^{1/2} \cdot \sigma(\epsilon) \quad (2.161)$$

ce qui était le résultat annoncé.

Le rapport des intensités du signal et du bruit est donc multiplié par $N/N^{1/2} = N^{1/2}$. La durée d'enregistrement du signal de précession libre est relativement courte (de l'ordre de la seconde) ce qui permet l'accumulation rapide d'un grand nombre de signaux, le spectre étant obtenu après Transformée de Fourier du signal total. La TF étant une opération linéaire et la TF du bruit étant aussi du bruit, le rapport "spectre sur bruit", aussi appelé rapport "signal sur bruit du spectre", est amélioré par le facteur $N^{1/2}$.

La réalisation pratique de l'accumulation des signaux nécessite l'introduction d'un délai entre la fin de l'acquisition d'un signal et l'impulsion suivante est appelé délai de relaxation. Il est en effet indispensable de laisser à l'aimantation le temps de revenir aussi près que possible de son état initial. Si ce délai est trop bref la relaxation longitudinale n'a pas le temps de restaurer \vec{M} à sa valeur initiale et l'intensité des signaux dépendra des temps T_1 des différents types de noyaux de l'échantillon. Après quelques séquences excitation - acquisition - relaxation, l'aimantation "initiale" des noyaux devient reproductible car un état stationnaire s'établit progressivement. Lorsqu'une grande reproductibilité du signal est nécessaire (dans certaines expériences multi-impulsionnelles, par exemple) les premiers signaux ne sont pas enregistrés. Le temps total qui s'écoule entre deux séquences élémentaires est appelé temps de répétition.

L'amélioration du rapport S/B est réalisable sur un appareil à onde continue par accumulation de spectres. Un exemple numérique montre la supériorité de la RMN par impulsions dans ce domaine. Si on ne dispose que de 10 heures (36000 s) et que le temps de répétition est de 3.6 s il est possible de réaliser 10000 accumulations et donc d'améliorer le rapport S/B par un facteur 100. Si en onde continue il faut 6 minutes (360 s) pour enregistrer un spectre, seulement 100 spectres seront accumulés pendant le temps imparti, et l'amélioration du rapport S/B ne se fera que d'un facteur 10.

Une autre manière d'influencer le rapport signal sur bruit d'un spectre est de faire subir un pré-traitement au signal temporel, appelé filtrage numérique, juste avant d'effectuer la TF.

2.18 Le filtrage numérique

Une étape intermédiaire entre la numérisation du signal et sa TF est parfois nécessaire afin d'en améliorer certaines caractéristiques et faciliter son exploitation. La multiplication du signal par une fonction appelée fonction "fenêtre" provoque une modification simultanée de la forme des raies et du rapport signal sur bruit. Le passage d'un signal analogique dans un filtre provoque une modification de son spectre, le traitement qui donne le même type de modification, effectué sur un signal numérisé porte le nom de filtrage numérique.

La figure 2.17 montre comment la résolution d'un spectre de ^1H a été artificiellement améliorée au dépend du rapport S/B et de la forme des raies. Dans le spectre de ^{13}C de la figure 2.18, le rapport S/B a été amélioré au dépend de la largeur des raies.

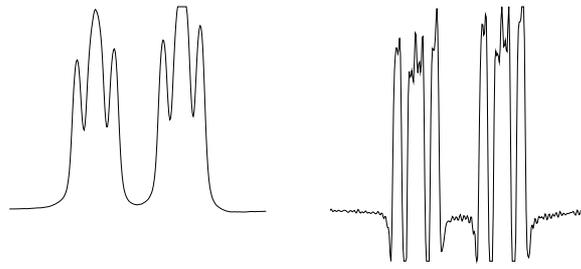


FIGURE 2.17 – Effet filtrage numérique sur un spectre du ^1H . A gauche, le spectre non filtré, et à droite filtré par un filtre de type Lorentz-Gauss (rétrécissement des raies).

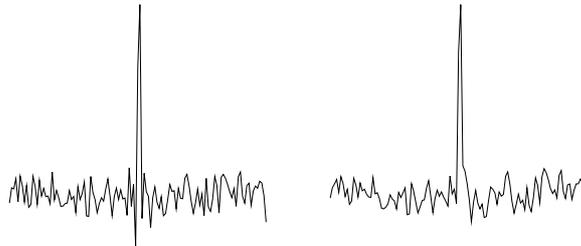


FIGURE 2.18 – Effet du filtrage numérique sur un spectre du ^{13}C . A gauche, le spectre non filtré, et à droite filtré par un filtre de type Lorentz (élargissement des raies).

Le cas présenté figure 2.19 illustre la distorsion du spectre introduite par la troncature du signal.

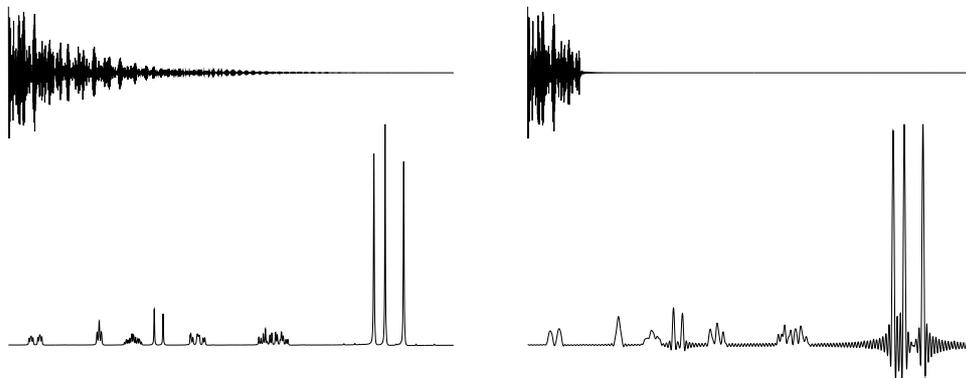


FIGURE 2.19 – Effet de la troncature du SPL. A gauche, le SPL non tronqué et le spectre correspondant. A droite, le SPL tronqué et son spectre.

Idéalement, le signal devrait être enregistré pendant un temps infini pour en recueillir l'intégralité. L'allongement du temps d'enregistrement entraîne une moindre efficacité de l'amélioration du rapport S/B par accumulation, une diminution du rapport S/B de chaque signal pris individuellement et enfin nécessite un volume de stockage du spectre important. Le temps d'enregistrement du signal, noté Δt , est déterminé par la largeur spectrale et par le nombre d'échantillons à enregistrer. Il se peut que l'amplitude du signal au temps

$t = \Delta t$, proportionnelle à $\exp(-\Delta t/T_2^*)$ reste importante par rapport à l' amplitude initiale. Le signal dont on calcule la TF est alors une fonction exponentielle décroissante tronquée et les raies du spectres ne seront plus de forme lorentzienne.

Déterminer la TF d'un signal $s(t)$ tronqué revient à calculer

$$S(\Omega) = \int_0^{\Delta t} \exp(-i\Omega t) \cdot s(t) dt \quad (2.162)$$

A titre d'exemple, si le signal est caractérisé par un T_2^* infiniment long et une phase nulle, $s(t) = \exp(i\Omega_0 t)$ alors,

$$S(\Omega) = \int_0^{\Delta t} \exp(-it(\Omega - \Omega_0)) d\Omega \quad (2.163)$$

$$= \frac{i}{\Omega - \Omega_0} [\exp(-it(\Omega - \Omega_0))]_0^{\Delta t} \quad (2.164)$$

$$= \frac{i}{\Omega - \Omega_0} (\exp(i\Delta t(\Omega - \Omega_0)) - 1) \quad (2.165)$$

Si on pose $u = \Delta t(\Omega - \Omega_0)$ alors la partie réelle de $S(\Omega)$ vaut $\Delta t \cdot \sin(u)/u$. Le spectre correspondant est tracé figure 2.20, avec $\Omega_0 = 0$. Cette fonction est centrée sur $\Omega = \Omega_0$ et est significativement différente d'une raie lorentzienne en absorption. La raie qui serait idéalement fine en l'absence de troncature a maintenant une largeur définie entre les points A et B, correspondant aux premières valeurs nulles de $\sin(u)/u$, c'est-à-dire à $u = \pm\pi$. La largeur de la raie $\delta\Omega$ est alors telle que $\Delta t \cdot \delta\Omega = 2\pi$, égale à la résolution numérique du spectre. La raie est d'autant plus large que Δt est court.

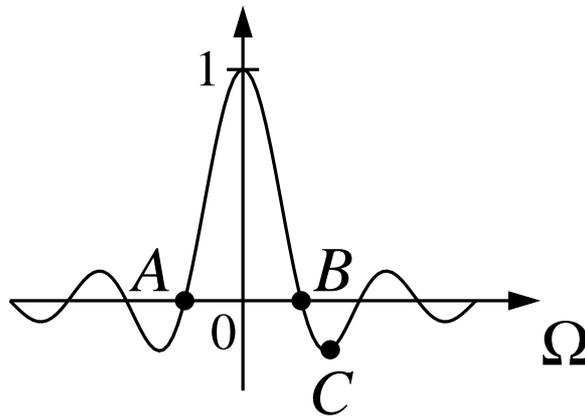


FIGURE 2.20 – Effet sur un spectre de la troncature du signal temporel.

Qualitativement Δt et T_2^* jouent des rôles similaires puisque raccourcir le temps pendant lequel le signal a une intensité appréciable entraîne un élargissement des raies et une diminution de leur hauteur. Toutefois, la relaxation n'introduit ni "pied" négatif dans le spectre ni de maxima secondaires. L'intensité de la première excursion négative (point

C, figure 2.20) est calculée pour $u = 3\pi/2$ et vaut $-2/3\pi = -0.212$, relativement à l'intensité du maximum principal. Des pics de faible intensité situés au voisinage du pic principal seront masqués par la distorsion de la ligne de base engendrée par la troncature.

Le cas analysé ici est un cas extrême, l'autre cas extrême est celui où T_2^* est très inférieur à Δt . Au moment où cesse l'acquisition du signal il n'y a alors plus de signal mesurable (sauf du bruit) et la troncature n'a plus d'effet ni sur la largeur des raies ni sur leur forme. Dans les cas intermédiaires la troncature introduit un élargissement des raies et l'apparition de maxima secondaires positifs et négatifs, mais d'intensité relative plus faible qu'en l'absence de relaxation.

2.19 L'apodisation

Pour couper le pied (apodiser) négatif des raies issues d'un signal tronqué et restaurer leur forme lorentzienne, il suffit de multiplier $s(t)$ par une fonction exponentielle décroissante $\exp(-t/\tau)$ avec $\tau > 0$ (Figure 2.18). Le signal $s(t) = \exp(-t/T_2^*) \cdot \exp(i\Omega_0 t)$ devient $\exp(-t.(1/T_2^* + 1/\tau)) \cdot \exp(i\Omega_0 t)$. Tout se passe comme si T_2^* avait été diminué, l'amortissement du signal étant caractérisé par un paramètre λ tel que

$$1/\lambda = 1/T_2^* + 1/\tau \quad (2.166)$$

La largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ d'une raie lorentzienne est reliée à λ par $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi\lambda$, l'apodisation par une fenêtre exponentielle décroissante $\exp(-t/\tau)$ élargit donc les raies de $1/\pi\lambda$ Hertz. Si τ est choisi suffisamment grand pour que le signal soit pratiquement nul à $t = \Delta t$, les raies du spectre ne présentent plus d'oscillations à leur base mais leur élargissement diminue la résolution du spectre.

L'apodisation n'est pas sans répercussion sur le rapport signal sur bruit du spectre. Le bruit reste d'intensité constante de $t = 0$ à $t = \Delta t$. Puisque le signal issu de l'échantillon décroît au cours du temps, on peut dire que le rapport signal sur bruit décroît aussi au cours de l'enregistrement. Multiplier le signal par une exponentielle décroissante peut totalement annuler le bruit lorsque t est voisin de Δt . Cette même opération atténue aussi le signal. Il est possible de montrer que le rapport signal sur bruit est optimisé lorsque qu'on apodise le signal avec $\tau = T_2^*$.

Lorsque le rapport signal sur bruit est important il est possible d'en tirer parti pour améliorer la résolution du spectre. Si le signal est multiplié par une fonction exponentielle croissante $\exp(t/\tau)$, ($\tau > 0$) la largeur à mi-hauteur des raies est diminuée de $1/\pi\tau$ (en

l'absence de troncature) et le rapport signal sur bruit diminue. En considérant que toutes les raies du spectre ont le même T_2^* , multiplier le signal par $\exp(t/T_2^*)$ compense complètement l'effet de la relaxation et les raies atteignent leur largeur minimale de l'ordre de $1/\Delta t$. L'effet sur le rapport signal sur bruit peut alors être catastrophique. Il faut donc multiplier à nouveau le signal temporel par une fonction qui va atténuer fortement la fin du signal tout en laissant le début le plus intact possible. Cela se réalise par exemple avec une fonction gaussienne. Cette dernière va contribuer bien entendu à élargir les raies, mais de manière contrôlable, tout en leur donnant une forme assez complexe. La transformation du signal résultante (Lorentz-Gauss) est pratiquement utilisée pour faciliter la séparation de signaux de fréquences extrêmement voisines (Figure 2.17). L'utilisateur doit rechercher un compromis entre les différentes options qui lui permettent de modifier la résolution, la forme des raies, le rapport sur bruit, et ceci en fonction du signal disponible et de la nature des informations recherchées dans le spectre.

2.20 Le zero filling

La technique du "remplissage avec des zéros" contribue à l'amélioration de séparation entre raies de fréquences voisines, et consiste à faire suivre par des valeurs numériques nulles les valeurs du signal numérisé du signal avant transformée de Fourier. L'intérêt de cette manipulation est illustré figure 2.21, où le spectre *a* est obtenu par TF d'un signal composé de 4094 valeurs complexes. Le signal en question est "allongé" à l'aide zéros jusqu'à obtenir un signal de 16384 valeurs complexe, les 12288 derniers étant nulles. Le spectre de droite, composé de 16384 points complexes présente des détails fins invisibles dans celui de gauche. Seule une petite région spectrale est représentée.

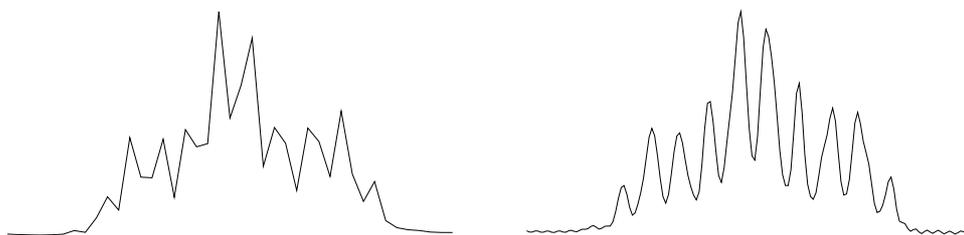


FIGURE 2.21 – A gauche, spectre sans zero filling avant TF. A droite, le signal temporel a été allongé 4 fois.

Le zero filling a pour but d'augmenter artificiellement la résolution numérique puisque la largeur spectrale ne change pas et que le nombre de points qui définit la taille du spectre

augmente (ce nombre est égal au nombre de valeurs du signal temporel). Le zero filling fournit une interpolation de $S(\Omega)$ entre les valeurs issues d'une TF sans zero filling. Il est généralement admis que multiplier la taille du spectre par un facteur 2 apporte une amélioration utile, et qu'utiliser un facteur plus important n'apporte pas d'amélioration sensible.

2.21 Le programme de phases

Un spectre enregistré par la méthode impulsionnelle présentée dans ce chapitre peut présenter des pics à des positions inattendues, et dont l'intensité dépend de la qualité des dispositifs électroniques qui constituent la chaîne d'acquisition du signal. Un artefact exactement situé au milieu du spectre ($\Omega = 0$) est appelé pic axial et un artefact symétrique du pic réel par rapport au pic axial est appelé "fantôme de quadrature" ($\Omega = -\Omega_0$) pour une raison qui apparaîtra ci-après. L'enregistrement de signaux successifs où les phases de l'impulsion et du récepteur sont modifiées entre chaque séquence excitation - détection permet l'élimination de ces artefacts. Le concept de programme de phase introduit ici sera réexaminé dans le cadre plus général des expériences multi-impulsionnelles.

L'analyse du programme de phase associé à une expérience de RMN consiste à étudier comment varie le signal en fonction de la phase de l'impulsion (ou des impulsions) qui l'a créé. Dans l'expérience élémentaire "excitation - détection", il a été signalé qu'une augmentation de la phase de l'impulsion entraîne une augmentation identique de l'angle que fait la composante transversale de l'aimantation avec l'axe OX . En identifiant signal complexe et aimantation transversale dans le référentiel tournant, augmenter de $\Delta\phi$ la phase de l'impulsion revient à multiplier $s(t)$ par $\exp(i.\Delta\phi)$. Ainsi si $\Delta\phi = \pi/2$, alors $s(t)$ devient $i.s(t)$.

Un détecteur idéal est censé délivrer une tension nulle en l'absence de grandeur à mesurer. Dans la réalité, une tension continue, ou tension de décalage, est présente à la sortie du (ou des) détecteur(s). On notera ϵ cette tension et $s(t, \phi = 0)$ le "vrai" signal complexe en supposant que la phase ϕ de l'impulsion utilisée est nulle ; le signal complexe mesuré est alors $s(t, 0) + \epsilon = s'(t, 0)$. Le tableau 2.2 résume les valeurs du signal complexe mesuré en fonction de la phase de l'impulsion.

Si on additionne $s'(t, 0)$ et l'opposé de $s'(t, \pi)$ on constate l'annulation du terme d'erreur et l'addition constructive des signaux vrais : $s'(t, 0) - s'(t, \pi) = 2.s(t, 0)$. Ce résultat est général si on considère les signaux issus de deux impulsions de phases différent de π .

TABLE 2.2 – Variation du signal en fonction de la phase de l'impulsion, effet d'une composante continue

Phase	$s(t)$
0	$1.s(t, 0) + \epsilon = s'(t, 0)$
$\pi/2$	$i.s(t, 0) + \epsilon = s'(t, \pi/2)$
π	$-s(t, 0) + \epsilon = s'(t, \pi)$
$-\pi/2$	$-i.s(t, 0) + \epsilon = s'(t, -\pi/2)$

L'amplitude de la composante du signal ayant une fréquence nulle c'est-à-dire $S(\Omega = 0)$ est calculée par selon la définition de la TF :

$$S(0) = \int_0^{+\infty} s(t) \cdot \exp(i \cdot 0 \cdot t) dt = \int_0^{+\infty} s(t) dt \quad (2.167)$$

qui correspond à la définition de la moyenne du signal. Superposer une composante ϵ continue au signal (de moyenne non nulle par définition) revient à modifier la valeur de $S(\Omega = 0)$ et donc à introduire dans le spectre un pic axial. Utiliser $s'(t, 0) - s'(t, \pi) = 2.s(t, 0)$ au lieu de $2(s(t, 0) + \epsilon)$ permet donc d'éliminer le pic axial.

En supposant maintenant qu'il n'y a pas d'erreur de décalage mais une différence de gain d'amplification des signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ issus des deux démodulateurs, le signal complexe effectivement enregistré lorsque la phase de l'impulsion est nulle s'écrit :

$$s'(t, 0) = s_x(t, 0) \cdot (1 + \delta) + i \cdot s_y(t, 0) \cdot (1 - \delta) \quad (2.168)$$

où $1 + \delta$ et $1 - \delta$ sont les gains relatifs des deux chaînes d'amplification. Ces gains sont en principe ajustés de façon à valoir 1 et 1 mais des variations peuvent apparaître au cours du temps. L'effet de la dissymétrie entre les deux canaux de réception est mise en évidence en écrivant

$$s'(t, 0) = 1 \cdot (s_x(t, 0) + i \cdot s_y(t, 0)) + \delta \cdot (s_x(t, 0) - i \cdot s_y(t, 0)) \quad (2.169)$$

si, pour simplifier, on omet le terme de relaxation et de phase du signal :

$$s_x(t, 0) = \cos(\Omega_0 t) \quad (2.170)$$

$$s_y(t, 0) = \sin(\Omega_0 t) \quad (2.171)$$

alors :

$$s'(t, 0) = 1 \cdot \exp(i\Omega_0 t) + \delta \cdot \exp(-i\Omega_0 t) \quad (2.172)$$

TABLE 2.3 – Variation du signal en fonction de la phase de l'impulsion, effet d'une erreur de quadrature

ϕ	$s'(t, \phi)$
0	$s(t, 0) + \delta.s^*(t, 0)$
$\pi/2$	$i.s(t, 0) - i\delta.s^*(t, 0)$
π	$-s(t, 0) - \delta.s^*(t, 0)$
$-\pi/2$	$-i.s(t, 0) + i\delta.s^*(t, 0)$

la partie réelle de la TF de $s'(t, 0)$ présente une raie d'intensité relative 1 à la pulsation Ω_0 et une autre raie, le "fantôme de quadrature", à la pulsation $-\Omega_0$ et d'intensité relative δ . On peut considérer que l'apparition de ce pic non voulu est lié à une incapacité du détecteur à distinguer parfaitement les fréquences positives des fréquences négatives lorsque les canaux de réception sont non symétriques. A l'extrême si un des canaux vient à ne plus fonctionner (gain nul), alors δ vaut 1 ou -1 : le pic attendu et son image de quadrature ont la même intensité, ce qui correspond à une détection à une détection sur un seul canal et donc à une indétermination du signe des fréquences.

Le tableau 2.3 indique pour les diverses valeurs de phase ϕ de l'impulsion ce qu'est le signal enregistré $s'(t, \phi)$ en fonction de $s(t, 0)$ et de $s^*(t, 0)$, avec

$$s(t, 0) = s_x(t, 0) + i.s_y(t, 0) \quad (2.173)$$

$$s^*(t, 0) = s_x(t, 0) - i.s_y(t, 0) \quad (2.174)$$

Ainsi augmenter ϕ de $\pi/2$ revient à multiplier le terme $s(t, \phi)$ par i et le terme $s^*(t, \phi)$ par $-i$:

$$s'(t, \phi + \pi/2) = i.s(t, \phi) - \delta.i.s^*(t, \phi) \quad (2.175)$$

Dans un cas plus général on aurait :

$$s'(t, \phi + \Delta\phi) = \exp(i\Delta\phi).s(t, \phi) + \delta.\exp(i.-\Delta\phi).s^*(t, \phi) \quad (2.176)$$

Pour éliminer l'erreur de quadrature il suffit d'additionner $s'(t, 0)$ et $-i.s'(t, \pi/2)$:

$$s'(t, 0) = s(t, 0) + \delta.s^*(t, 0) \quad (2.177)$$

$$-i.s'(t, \pi/2) = s(t, 0) - \delta.s^*(t, 0) \quad (2.178)$$

et leur somme vaut $2.s(t, 0)$ indépendamment de δ .

On peut montrer que si le déphaseur du récepteur en quadrature (figure 2.13) effectue un déphasage différent de $\pi/2$, une erreur de quadrature se produit, identique à celle qui résulte du déséquilibre entre les deux voies de réception.

Pour éliminer simultanément l'erreur de décalage et de quadrature (δ et ϵ non nuls) un calcul analogue à celui présenté ci-dessus indique qu'il faut calculer la somme :

$$s'(t, 0) - i.s'(t, \pi/2) - s'(t, \pi) + i.s'(t, -\pi/2) \quad (2.179)$$

qui vaut $4.s(t, 0)$ indépendamment de δ et de ϵ . La notion de phase du récepteur permet de formaliser cette manipulation des signaux. Pour additionner de façon cohérente les signaux, c'est-à-dire pour renforcer les vrais signaux et annuler les imperfections il faut augmenter successivement la phase de l'impulsion par pas de $\pi/2$ et augmenter identiquement la phase du récepteur : augmenter la phase du récepteur de $\pi/2$ revient à multiplier le signal complexe par $\exp(-i.\pi/2) = -i$. Pour supprimer toute confusion due au vocabulaire il faudrait parler de "déphasage du signal après acquisition" plutôt que de phase du récepteur. La multiplication du signal par $-i$ compense la multiplication du signal complexe par i introduite par l'augmentation de $\pi/2$ de la phase de l'impulsion. Les signaux vrais sont les seuls à être multipliés par i , ce sont les seuls à être additionnés de façon constructive. Dans le cas de l'expérience impulsion – détection traitée jusqu'ici, la relation entre phase du récepteur ϕ_R et phase de l'impulsion (ou phase de l'émetteur) est donc :

$$\Delta\phi_R = \Delta\phi. \quad (2.180)$$

En utilisant les conventions introduites dans la table 2.1, le programme de phase qui vient d'être décrit se note :

$$\phi = (x, y, -x, -y) \quad (2.181)$$

$$\phi_R = (x, y, -x, -y) \quad (2.182)$$

l'élimination des pics indésirables n'étant réalisée qu'après addition de quatre signaux. La mise en œuvre pratique du changement de phase du récepteur se limite en fait à des additions ou à des soustractions de signaux réels : si $s'(t)$ est écrit comme $s'_x(t) + i.s'_y(t)$ les parties réelles et imaginaires des termes à sommer sont données dans le tableau 2.4.

Il suffit donc après chaque numérisation des signaux $s'_x(t)$ et $s'_y(t)$ de sommer les valeurs obtenues, munies du signe requis, vers la partie réelle ou vers la partie imaginaire du signal total, comme indiquée dans le tableau 2.4.

TABLE 2.4 – Phase du récepteur

terme	partie réelle	partie imaginaire
$s'(t)$	$s'_x(t)$	$s'_y(t)$
$-i.s'(t)$	$s'_y(t)$	$-s'_x(t)$
$-s'(t)$	$-s'_x(t)$	$-s'_y(t)$
$i.s'(t)$	$-s'_y(t)$	$s'_x(t)$

La notion de programme de phase sera réexaminée au paragraphe 4.6 dans le cadre du formalisme de la matrice densité.

Chapitre 3

Diagrammes énergétiques

La démarche qui va être présentée dans le chapitre suivant, intitulé "matrice densité", repose sur l'acceptation par le lecteur d'un certain nombre de règles très formelles, mais qui ont comme premier avantage de reproduire les résultats connus pour les systèmes à un spin et fondés sur la manipulation du vecteur aimantation macroscopique. Leur second avantage est d'être applicables "les yeux fermés" en étant sûr qu'au terme de calculs, parfois un peu lourds, certes, des résultats reflétant la réalité du comportement de systèmes complexes pourront être obtenus. Cette "conception algébrique" de la RMN n'est pas nécessairement la préférée de tous, et la "conception géométrique" du modèle de Bloch semble être pour certains (le plus grand nombre ?) plus directement accessible car plus visuelle.

L'extension du modèle de Bloch aux systèmes à plusieurs spins relève de la connaissance préalable de leur diagramme énergétique. Ce chapitre a pour but de présenter ces diagrammes et d'introduire la notion de couplage scalaire, notion qui est centrale pour l'étude des structures moléculaires par RMN. La présentation du modèle de Bloch étendu sera faite ultérieurement, après la présentation du formalisme de la matrice densité, et afin de faire le lien entre les deux concepts.

Les diagrammes énergétiques indiquent quels sont les états d'énergie accessibles à un spin ou un système de spin plongés dans un champ magnétique \vec{B}_0^{loc} . L'absorption et l'émission d'énergie sous forme d'une onde électromagnétique par le système s'effectue à des fréquences caractéristiques qui se déduisent des valeurs des énergies possibles. Ces fréquences sont les mêmes que celles observées pour la précession de l'aimantation dans le modèle de Bloch et son extension aux systèmes à plus de un spin. Le diagramme énergétique d'un système de spins est donc utile à connaître, même pour les inconditionnels

de la démarche algébrique.

3.1 Systèmes à un spin

Comme indiqué au début de cet ouvrage, la fréquence de résonance ν_I d'un noyau I , de rapport gyromagnétique γ_I soumis au champ local $\vec{B}_0^{\text{loc}}(I)$ est :

$$\nu_I = \frac{\gamma_I B_0^{\text{loc}}(I)}{2\pi} \quad (3.1)$$

sachant qu'ici ν_I représente une fréquence mesurable dans le référentiel du laboratoire (et non pas dans le référentiel tournant).

La résonance du noyau I est liée à l'existence de 2 niveaux énergétiques qui avaient été notés E_α et E_β liés aux valeurs du nombre quantique $m_s(I) + 1/2$ et $-1/2$, respectivement. En prenant comme référence (énergie 0) l'énergie moyenne $(E_\alpha + E_\beta)/2$, on obtient $E_\alpha = -1/2 \cdot h\nu_I$ et $E_\beta = +1/2 \cdot h\nu_I$, soit

$$E/h = -m_s(I)\nu_I \quad (3.2)$$

ce qui aboutit au diagramme énergétique de la figure 3.1. Les états liés à $m_s(I) = +1/2$ et $-1/2$ seront respectivement notés α et β .

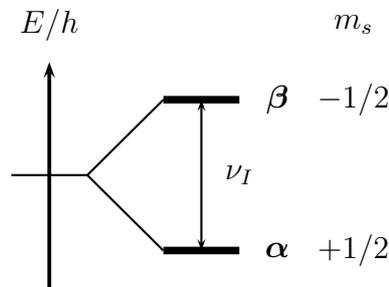


FIGURE 3.1 – Diagramme énergétique d'un spin 1/2 isolé I

Pour rappel, le chemin qui conduit du diagramme énergétique vers la précession du vecteur \vec{M} hors équilibre à la fréquence ν_I s'appuie sur le traitement par la mécanique classique du mouvement de ce vecteur, traitement dont la légitimité est laissée à l'appréciation (la crédulité ?) du lecteur qui ne maîtriserait pas les aspects fondamentaux de la mécanique quantique.

En faisant une entorse aux principes exposés dans le préambule, le raisonnement suivant présente le lien quantique entre niveaux énergétiques et précession de Larmor. Cela doit être considéré comme une digression...

Soient $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont les fonctions propres de l'hamiltonien

$$H = -2\pi\nu_I \cdot I_z \quad (3.3)$$

avec respectivement comme valeurs propres $E_\alpha = -h\nu_I/2$ et $E_\beta = +h\nu_I/2$. L'état d'une seule particule décrit par la fonction d'onde

$$|\psi\rangle_0 = \frac{|\alpha\rangle + |\beta\rangle}{\sqrt{2}} \quad (3.4)$$

est un état propre de I_x . C'est-à-dire que si on dispose d'un grand nombre de particules qui sont toutes à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\psi\rangle_0$, et si on mesure $M_x = \gamma_I I_x$ sur chaque particule, alors on est *certain* de trouver à chaque fois $1/2 \cdot \gamma_I \hbar$. L'état $|\psi\rangle_0$ va évoluer au cours du temps, selon le résultat usuel, issu de l'intégration de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{H,t} \exp(-iE_\alpha t/\hbar) \cdot |\alpha\rangle \quad (3.5)$$

$$|\beta\rangle \xrightarrow{H,t} \exp(-iE_\beta t/\hbar) \cdot |\beta\rangle \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_0 &\xrightarrow{H,t} |\psi\rangle(t) \\ &= (\exp(-iE_\alpha t/\hbar) \cdot |\alpha\rangle + \exp(-iE_\beta t/\hbar) \cdot |\beta\rangle) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

La probabilité $p_+(t)$ pour que la mesure de M_x donne $+1/2 \cdot \gamma_I \cdot \hbar$ est fournie par

$$\begin{aligned} p_+(t) &= |\langle \psi_0 | \psi \rangle(t)|^2 \\ &= |\exp(-iE_\alpha t/\hbar) + \exp(-iE_\beta t/\hbar)|^2 / 4 \\ &= (1 + \cos((E_\beta - E_\alpha)t/\hbar)) / 2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$= (1 + \cos(2\pi\nu_I t)) / 2 \quad (3.9)$$

Sachant que la valeur propre $-1/2 \cdot \gamma_I \hbar$ de M_x est associée à la fonction d'onde $(|\alpha\rangle - |\beta\rangle) / \sqrt{2}$, un calcul identique au précédent conduit pour la probabilité $p_-(t)$ pour que la mesure de M_x donne $-1/2 \cdot \gamma_I \hbar$

$$p_-(t) = (1 - \cos(2\pi\nu_I t)) / 2 \quad (3.10)$$

La valeur moyenne de M_x au temps t , observable sur un grand nombre de noyaux initialement tous dans l'état $|\psi\rangle_0$ est donc

$$\begin{aligned} \langle M_x(t) \rangle &= 1/2 \cdot \gamma_I \hbar (p_+(t) - p_-(t)) \\ &= 1/2 \cdot \gamma_I \hbar \cos(2\pi\nu_I t) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Suivant la même procédure,

$$\langle M_y(t) \rangle = -1/2 \cdot \gamma_I \hbar \sin(2\pi\nu_I t) \quad (3.12)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = 0 \quad (3.13)$$

ce qui correspond une rotation à la fréquence $-\nu_I$ de $\langle \vec{M}(t) \rangle$, en partant à $t = 0$ d'une aimantation alignée sur l'axe Ox du référentiel du laboratoire.

Ce raisonnement est très général et peut s'étendre à l'étude de l'action du champ \vec{B}_1 . Les principes la mécanique quantique se substituent parfaitement à ceux de la mécanique classique sans introduire l'hypothèse supplémentaire de la nécessaire validité de cette dernière dans le domaine macroscopique. Le lecteur attentif aura remarqué que tout se joue dans l'équation 3.8 où l'évolution sinusoidale de $M_x(t)$ est liée à un effet d'interférence quantique, tout à fait semblable dans sa forme à une interférence optique.

Fin de la digression...

En résumé, c'est bien parce qu'il y a deux niveaux d'énergie E_α et E_β qu'il y a une précession de l'aimantation transversale à la fréquence $(E_\beta - E_\alpha)/h$ et qu'il est donc intéressant de tracer des diagrammes énergétiques.

3.2 Systèmes à deux spins

3.2.1 Sans couplage scalaire

Si deux systèmes sont réunis sans qu'ils interagissent entre eux, leur énergie d'interaction avec l'extérieur est la somme des énergies prises séparément. On considère ici 2 noyaux I et S caractérisés par leur fréquence de résonance ν_I et ν_S . L'énergie d'interaction E s'exprime donc par

$$E/h = -m_s(I)\nu_I - m_s(S)\nu_S \quad (3.14)$$

L'état quantique du système est défini par les valeurs de $m_s(I)$ et $m_s(S)$. Sous forme symbolique, on note $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ et $\beta\beta$ les quatre états possibles de ce système composé de deux spins 1/2, le premier signe étant relatif à I et le second à S .

Toutes les transitions énergétiques envisageables ne sont cependant pas réalisables par émission ou absorption d'une onde électromagnétique. Pour savoir quelles sont les transitions autorisées il faut d'abord définir le nombre quantique total :

$$m_s = m_s(I) + m_s(S) \quad (3.15)$$

pour définir la règle de sélection :

$$|\Delta m_s| = 1 \tag{3.16}$$

qui se justifie à la fois par la loi de conservation du moment cinétique et l'attribution du spin 1 au photon, la particule associée au rayonnement électromagnétique. Pour cette raison, les transitions observables sont aussi appelées transitions "à ± 1 quanta" ou "à simple quanta".

Il en résulte quatre transitions possibles, pour lesquelles soit $\Delta m_s(I) = 1$ et $\Delta m_s(S) = 0$, soit $\Delta m_s(I) = 0$ et $\Delta m_s(S) = 1$. Les deux premières sont dites "transitions de I " et les secondes "transitions de S ", comme indiqué sur la figure 3.2.

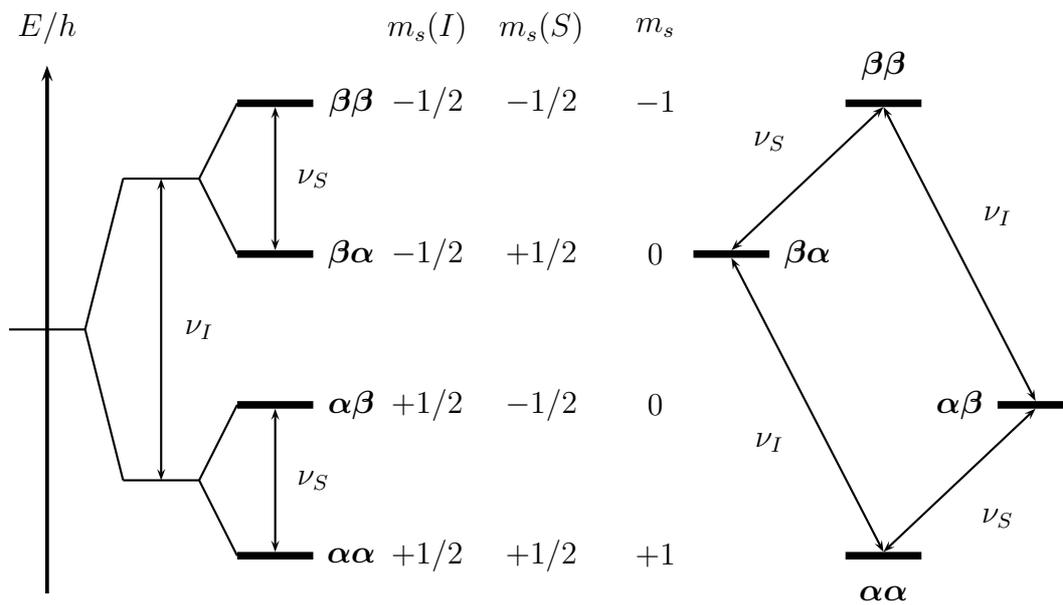


FIGURE 3.2 – Diagramme énergétique d'un système IS de 2 spins non couplés

Les fréquences de résonance associées ν_I et ν_S sont données par

$$h\nu_I = E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta} = E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha} \tag{3.17}$$

$$h\nu_S = E_{\beta\beta} - E_{\beta\alpha} = E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha} \tag{3.18}$$

Les noyaux I et S n'ont aucune interaction et le spectre observable ne fera intervenir que leurs propres fréquences.

Les transitions (une dans chaque sens) entre les états énergétiques $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ correspondent à $\Delta m_s = \pm 2$ et sont appelées transitions "à double quanta"; celles entre $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ sont des transitions "à 0 quanta".

3.2.2 Avec couplage scalaire

Deux noyaux I et S de même nature (système IS homonucléaire) ou de nature différentes (système IS hétéronucléaire) peuvent interagir entre eux par couplage scalaire (appelé ainsi parce qu'il s'exprime sous la forme d'un produit scalaire d'opérateurs...). Cette interaction a pour médiateurs les orbitales moléculaires et les spins électroniques. Elle est caractérisée à son intensité J , appelée constante de couplage et mesurée en Hertz.

Le couplage est fort si J est comparable ou plus grand que la différence des fréquences de résonance des noyaux I et S . Cela n'est jamais le cas pour les systèmes hétéronucléaires et peu fréquent dans les systèmes homonucléaires, surtout à des valeurs élevées du champ magnétique B_0 . Pour les systèmes faiblement couplés, l'expression de l'énergie du système des deux spins I et S comporte un terme supplémentaire lié à l'existence du couplage :

$$E/h = -m_s(I)\nu_I - m_s(S)\nu_S + Jm_s(I)m_s(S) \quad (3.19)$$

Les règles de sélection restant valides (par ce que les couplages sont faibles), quatre transitions sont observables. Leurs fréquences sont maintenant toutes différentes et données par :

$$\nu_1 = (E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha})/h = \nu_I - J/2 \quad (3.20)$$

$$\nu_2 = (E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta})/h = \nu_I + J/2 \quad (3.21)$$

$$\nu_3 = (E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha})/h = \nu_S - J/2 \quad (3.22)$$

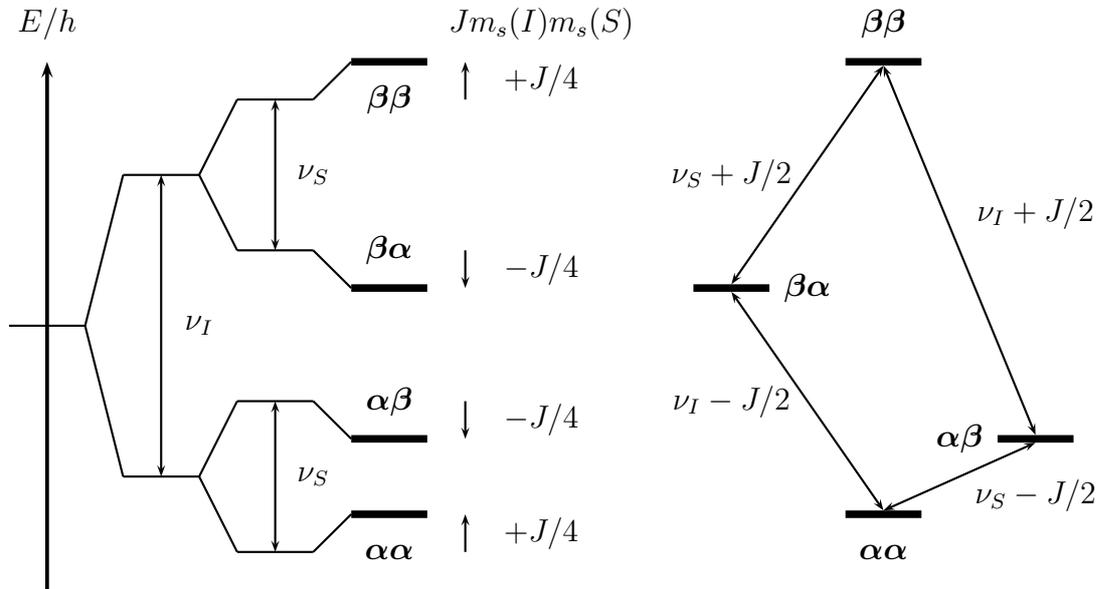
$$\nu_4 = (E_{\beta\beta} - E_{\beta\alpha})/h = \nu_S + J/2 \quad (3.23)$$

Comme indiqué dans la figure 3.3. Les deux premières fréquences sont liées aux transitions à simple (± 1) quanta du noyau I et les deux dernières aux transitions à simple quanta de S . Ce qui différencie les fréquences des deux transitions de I (ou de S) réside simplement dans le fait que l'état du spin S (ou de I) est soit α soit β . Dans le premier cas la fréquence de la transition est diminuée de $J/2$, dans le second cas elle est augmentée de $J/2$. Une transition d'un noyau est donc pleinement définie à partir de la donnée de l'état de l'autre noyau du système, ou des autres noyaux s'il y en a plus que deux dans le système.

La constante de couplage J est expérimentalement accessible en remarquant que :

$$J = \nu_2 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_3 \quad (3.24)$$

Remarquons enfin que les fréquences des transitions à double (DQ) et à zéro (ZQ)


 FIGURE 3.3 – Diagramme énergétique d'un système IS de 2 spins faiblement couplés.

quanta ne dépendent pas de la valeur de J :

$$\nu_{DQ} = (E_{\beta\beta} - E_{\alpha\alpha})/h = \nu_I + \nu_S \quad (3.25)$$

$$\nu_{ZQ} = (E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\beta})/h = \nu_I - \nu_S \quad (3.26)$$

3.3 Systèmes à trois spins

L'énergie d'un système de trois spins faiblement couplés ISL est donnée par :

$$E/h = -m_s(I)\nu_I - m_s(S)\nu_S - m_s(L)\nu_L \quad (3.27)$$

$$+ J_{IS}m_s(I)m_s(S) + J_{IL}m_s(I)m_s(L) + J_{SL}m_s(S)m_s(L) \quad (3.28)$$

chacune des constantes de couplage étant faible devant la différence des fréquences de résonance des noyaux dont elle décrit le couplage. Un système de trois spins possède donc 8 niveaux énergétiques possibles. Les transitions autorisées sont celles pour lesquelles

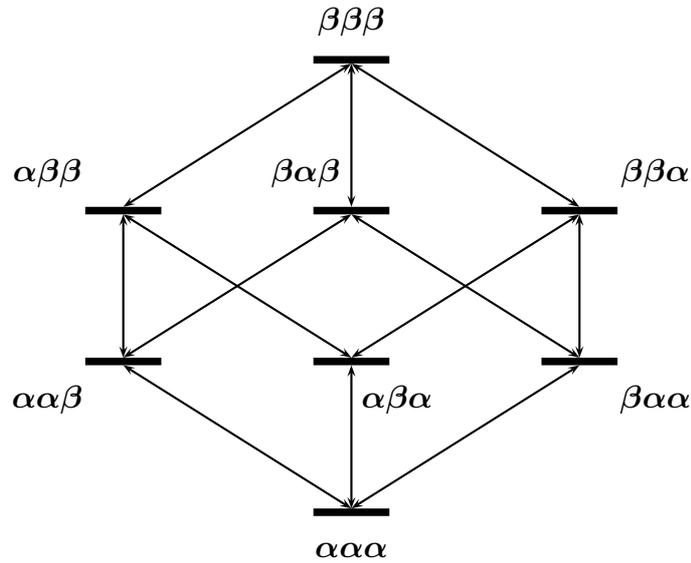
$$|\Delta m_s| = 1 \quad (3.29)$$

avec

$$m_s = m_s(I) + m_s(S) + m_s(L) \quad (3.30)$$

où, à nouveau, m_s est le nombre quantique associé à la projection sur un axe du moment cinétique total du système.

La figure 3.4 représente symboliquement les 8 niveaux et les douze transitions observables dans un système ISL faiblement couplé.

FIGURE 3.4 – Diagramme énergétique d'un système de 3 spins ISL .

Ainsi, par exemple, la transition $\beta\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta\alpha$ est une transition du noyau S qui s'opère avec I dans l'état β et L dans l'état α . Sa fréquence est la somme de trois termes : ν_S parce que c'est une transition de S , $+J_{IS}/2$ car I est dans l'état β et $-J_{SL}/2$ car L est dans l'état α , soit au total

$$\nu(\beta\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta\alpha) = \nu_S + J_{IS}/2 - J_{SL}/2 \quad (3.31)$$

La transition $\alpha\alpha\beta \rightarrow \beta\beta\alpha$ satisfait à la condition $|\Delta m_s| = 1$ bien que sa probabilité d'observation soit nulle. Il y a au total trois transitions de ce genre qui sont inobservables. Dans les systèmes fortement couplés ABC il est possible d'observer jusqu'à 15 ($12 + 3$) transitions.

3.4 Diagramme énergétique et population des états

Les différents niveaux énergétiques d'un système en équilibre thermodynamique sont peuplés par les noyaux en fonction de la distribution de Boltzmann. Comme il a déjà été souligné, les différences d'énergie entre niveaux sont très faibles par rapport kT dans les conditions usuelles de température, et donc les noyaux se répartissent à peu près équitablement entre les niveaux possibles. Cet "à peu près" fait toute la différence puisque l'intensité du signal observable est proportionnelle aux différences de population, comme cela a été étudié en détail pour un spin isolé.

Un système de n spins $1/2$ possède 2^n niveaux énergétiques puisque chaque spin peut être soit dans l'état α soit dans l'état β . Chaque niveau d'énergie E_i ($1 \leq i \leq 2^n$) d'un

ensemble de P systèmes de spins identiques est peuplé par p_i noyaux avec

$$\sum_i^{2^n} p_i = P \quad (3.32)$$

$$p_i = Z \exp(-E_i/kT) = Z(1 - E_i/kT) \quad (3.33)$$

dans l'hypothèse où $E_i \ll kT$. Z est un facteur de proportionnalité qui est déterminé par

$$P = \sum_i^{2^n} (Z - ZE_i/kT) \quad (3.34)$$

$$= 2^n Z - Z/kT \sum_i^{2^n} E_i \quad (3.35)$$

$$= 2^n Z \quad (3.36)$$

sachant que la somme des énergies de tous les niveaux est nulle (il suffit de faire l'addition pour s'en rendre compte). Deux états indexés i et j d'énergie E_i et E_j auront comme population $p_i = Z(1 - E_i/kT)$ et $p_j = Z(1 - E_j/kT)$ soit une différence de population

$$p_i - p_j = -P/2^n \cdot (E_i - E_j)/kT \quad (3.37)$$

proportionnelle à leur différence d'énergie. Il est utile de signaler qu'étant donné que les constantes de couplage scalaire sont au plus de quelques centaines de Hz (sauf cas exceptionnels) et que les fréquences de résonance sont de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines de MHz, les populations ne sont pas affectées par l'intensité des couplages.

En considérant par exemple le noyau I d'un système ISL ($n = 3$), les différences de population $p_{\alpha ij} - p_{\beta ij}$, avec i et j valant α ou β , sont toutes égales :

$$p_{\alpha ij} - p_{\beta ij} = P/8 \cdot h\nu_I/kT \quad (3.38)$$

$$= P/8 \cdot \gamma_I \cdot \hbar B_0/kT \quad (3.39)$$

sachant que les écarts énergétiques apportés par les déplacements chimiques (E/h est de l'ordre de quelques dizaines de kHz tout au plus) sont aussi trop faibles pour perturber notablement les populations. Les différences de population considérées ici sont d'une grande importance pratique car elles correspondent à des états pour lesquels des transitions sont observables et car les intensités de ces transitions sont proportionnelles aux différences de population correspondantes.

Il est possible de définir la différence de population $\Delta P(I)$ du noyau I comme étant la somme des différences de population correspondant aux quatre états possibles des spins

S et L :

$$\begin{aligned} \Delta P(I) &= (p_{\alpha\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha\alpha}) + (p_{\alpha\alpha\beta} - p_{\beta\alpha\beta}) \\ &\quad + (p_{\alpha\beta\alpha} - p_{\beta\beta\alpha}) + (p_{\alpha\beta\beta} - p_{\beta\beta\beta}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$= P \cdot \gamma_I \cdot \hbar B_0 / 2kT \quad (3.41)$$

Cette valeur est indépendante du nombre de spins dans le système : le facteur 2 au dénominateur provient du rapport $2^n / 2^{n-1} = 2$, sachant que 2^n provient de l'équation 3.37 et que 2^{n-1} est le nombre d'états possibles une fois que l'état d'un noyau a été fixé.

Le concept de différence de population pour un noyau est utile pour définir la contribution de chaque noyau I au vecteur aimantation macroscopique global de l'échantillon M^{eq} dans sa situation d'équilibre. Ainsi,

$$M_z^{\text{eq}}(I) = \Delta P(I) \cdot \gamma(I) \hbar / 2 \quad (3.42)$$

$$= P \cdot \gamma(I)^2 \cdot \hbar^2 B_0 / 4kT \quad (3.43)$$

le résultat établi pour un spin 1/2 isolé restant valable pour un spin 1/2 appartenant à un système de spins couplés. Il faut toutefois noter que dans le cas d'un système à n spins, la contribution de chaque noyau à \vec{M}^{eq} résulte de la sous-contribution de 2^{n-1} vecteurs aimantation macroscopique identiques (vecteurs élémentaires), chacun étant associé à une énergie d'une transition observable, c'est-à-dire à une fréquence de résonance mesurable.

La mise hors équilibre de l'aimantation de l'échantillon par création d'aimantation transversale est le moyen de mettre en évidence les transitions entre niveaux énergétiques. Chaque vecteur élémentaire décrit ensuite le mouvement de précession de Larmor à la fréquence égale à la fréquence de la transition qui lui correspond. Tout ceci constitue la base du modèle vectoriel de la RMN, généralisé aux systèmes faiblement couplés. Le modèle vectoriel sera étudié plus en détail, après avoir exposé la description de la RMN à l'aide du concept de matrice densité.

Chapitre 4

La Matrice Densité

4.1 Position du problème

La description physique du phénomène de résonance magnétique nucléaire peut s'effectuer à (au moins) trois niveaux, faisant appel aux diagrammes énergétiques, au vecteur d'aimantation macroscopique (le modèle de Bloch) et au formalisme de la matrice densité. Le modèle de Bloch, présenté précédemment, donne une image réaliste de l'évolution d'un système de noyaux isolés magnétiquement les uns des autres. Ce modèle peut être étendu pour y inclure l'action des couplages scalaires. Il a ici semblé utile d'introduire le formalisme de la matrice densité à un niveau très élémentaire plutôt que de continuer avec le modèle de Bloch, afin de faciliter l'étude d'expériences complexes faisant appel, par exemple, aux transitions à multiple quanta et de justifier simplement la structure du programme de phase associé à une séquence multi-impulsionnelle.

S'il est relativement aisé de comprendre comment utiliser un diagramme énergétique ou une représentation vectorielle, la caractérisation d'un système physique par une matrice n'est pas usuellement ressentie comme intuitive. La matrice densité possède une définition parfaitement rigoureuse dans le cadre du formalisme de la mécanique quantique. Ce dernier n'est pas immédiatement accessible au non-initié, et aurait même une action fortement répulsive. Il n'est d'autre part pas évident de justifier par la seule compréhension de la RMN la nécessité de l'assimilation préalable d'un volumineux corpus de connaissances générales en mécanique quantique. L'expérience montre qu'il est possible d'utiliser un nombre minimal de définitions et de règles, sans démonstration, pour parvenir à une description de la RMN utilisant la matrice densité et qui soit opérationnelle dans la plus part des situations usuelles. Le lecteur curieux et séduit par la puissance de cette

approche n'en sera que plus motivé pour aborder l'apprentissage des fondements de la mécanique quantique, et découvrir l'origine des règles qu'il aura utilisées de prime abord en toute innocence. La matrice densité sera donc par la suite un objet dont il sera question sans qu'une définition formelle ne lui ait été préalablement donnée. Cette démarche non conventionnelle, surtout au pays de Descartes, est cependant d'un intérêt certain, même si elle peut dérouter.

Le concept de matrice densité est utilisé par les physiciens pour décrire le comportement d'un ensemble de particules qui ne présentent pas toutes le même état. Un système composé d'une particule ou d'un ensemble de particules de même état (cette situation est désignée sous l'appellation "cas pur") est parfaitement décrit par une fonction d'onde, fonction dont on sait tirer les probabilités de mesures de différentes grandeurs observables (position, quantité de mouvement, moment cinétique, énergie mécanique totale...) et dont l'évolution dans le temps est prévisible grâce à l'équation de Schrödinger. Un système constitué de P particules de spin $1/2$, dont p_α et p_β sont dans l'état $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$ ne peut être correctement décrit par une fonction d'onde. Cette situation (appelée cas impur, ou mélange statistique) est celle présentée par un échantillon en équilibre (au sens thermodynamique du terme) dans un champ magnétique, au début de toute expérience de RMN. Dans un cas pur, matrice densité et fonction d'onde sont deux représentations équivalentes du système considéré. Il est possible de déduire de la matrice densité tous les résultats des mesures voulues et de déterminer leur évolution au cours du temps. Un mélange statistique est la réunion de sous-systèmes purs et la matrice densité associée à ce mélange est alors la moyenne des matrices densité des sous-systèmes dont il est composé, moyenne pondérée par les populations. La matrice densité dans un cas pur ou dans un cas impur est utilisée de la même manière et constitue donc une sorte de généralisation de la fonction d'onde.

Connaissant la matrice densité d'un échantillon dans son état initial et les différents événements qui vont survenir (impulsions de radiofréquence entrecoupées de délais d'évolution), il sera possible de déterminer la matrice densité à chaque instant de l'acquisition du signal de précession libre. La grandeur observable, qui est la composante horizontale du moment magnétique de l'échantillon, sera déduite de la matrice densité.

Une matrice, d'une manière générale, est la représentation d'une transformation (ou opérateur) linéaire qui transforme un élément d'un espace vectoriel en un autre élément d'un espace vectoriel (le même ou un autre), ces espaces étant définis sur un même corps (le corps des nombres complexes, en ce qui concerne ce qui va suivre). Si le vecteur

d'origine appartient à un espace de dimension m et celui d'arrivée à un espace de dimension n , la matrice qui représente la transformation est un tableau de nombres complexes possédant n lignes et m colonnes.

Pour situer le degré de complexité des calculs à effectuer, il faut savoir qu'analyser un système de n spins couplés nécessite la manipulation de matrices à 2^n lignes et 2^n colonnes ! De tels calculs sont très largement simplifiés si la matrice densité est exprimée comme une somme de matrices, multiples de matrices de base judicieusement choisies. La taille n du système de spins étant fixée, il y a autant de matrices de base que d'éléments dans la matrice soit 4^n . Les matrices de base sont désignées sous forme symbolique facile à mémoriser. Bien qu'il existe une infinité d'ensembles possibles de matrices de base, les "produits d'opérateurs cartésiens" seront préférentiellement choisis comme base. Une base (c'est-à-dire un ensemble de matrices de base) étant choisie, des règles de calcul permettent de prévoir l'évolution de la matrice densité pendant les événements qui constituent une séquence d'impulsions. Chaque événement, impulsion ou délai, est associé à une opération linéaire qui transforme la matrice densité du système avant l'événement en la matrice densité après l'événement. Une telle transformation, qui associe une matrice à une autre matrice, est appelée "super-opérateur".

Les règles d'évolution et d'utilisation de la matrice densité seront d'abord introduites à propos des systèmes à un et deux spins. D'autres règles permettront de calculer les grandeurs observables M_x et M_y , projections de l'aimantation sur les axes transversaux du référentiel tournant. La généralisation de ces règles aux systèmes plus complexes procède des mêmes méthodes de calcul.

4.2 Le système à un spin

4.2.1 Les opérateurs cartésiens

Un système à un spin (pour lequel on peut espérer retrouver les résultats du modèle de Bloch) est formé d'un noyau que l'on note I . Les quatre matrices de base qui constituent la base d'opérateurs cartésiens seront désignées par $E/2$, I_x , I_y et I_z . D'une manière générale, la matrice densité du système de spins considéré peut toujours s'écrire

$$\sigma = a \cdot E/2 + b \cdot I_x + c \cdot I_y + d \cdot I_z \quad (4.1)$$

où a , b , c et d sont des nombres réels. Les matrices I_x , I_y et I_z sont aussi appelées les matrices de Pauli. La matrice identité E intervient sous forme de $E/2$ pour des raisons d'ho-

mogénéité des propriétés des matrices de base. Les quatre matrices de base permettent de définir tout état du système de spins. L'ensemble de tous les états possible constitue ce qui est appelé l'*espace des états*.

4.2.2 État initial

La matrice densité, notée σ , d'un ensemble de P noyaux plongé dans un champ magnétique, et ayant atteint une situation d'équilibre est :

$$\sigma_0 = P \cdot E/2 + \Delta P \cdot I_z \quad (4.2)$$

où ΔP est la différence des populations initiales $p_\alpha - p_\beta$ (voir p. 7). La matrice E étant la matrice identité, sa transformation par un opérateur linéaire donnera toujours la matrice identité. Sa contribution à σ n'évolue pas au cours du temps. Pour cette raison le terme proportionnel à $E/2$ sera toujours omis dans la suite des calculs. Ainsi,

$$\sigma_0 = \Delta P \cdot I_z \quad (4.3)$$

Le coefficient multiplicatif ΔP se retrouvera tout au long du calcul de l'évolution de la matrice densité du système, par linéarité des transformations qu'elle subit. Par souci de clarté, ce facteur sera aussi omis dans les calculs. Néanmoins, si on veut comparer différentes techniques du point de vue quantitatif, il est nécessaire de se souvenir de l'existence de ce facteur. L'état initial du système sera donc décrit par :

$$\sigma_0 = I_z \quad (4.4)$$

4.2.3 Évènements

L'effet d'une impulsion ou de l'évolution libre du système pendant un délai est calculé par action d'un super-opérateur sur la matrice densité. Par linéarité, si une matrice σ est la somme de deux matrices I_a et I_b (a ou $b = x, y, \text{ ou } z$) multipliées par les coefficients a et b :

$$\sigma = a \cdot I_a + b \cdot I_b \quad (4.5)$$

et si \hat{O} est le super-opérateur associé à un événement (impulsion ou délai) alors σ' , transformée de σ par \hat{O} , se déduit des transformées de I_a et I_b par \hat{O} :

$$\sigma' = \hat{O}(\sigma) = a \cdot \hat{O}(I_a) + b \cdot \hat{O}(I_b) \quad (4.6)$$

Il suffit donc de connaître le résultat de la transformation des matrices de base pour calculer le résultat de la transformation de toute matrice.

Tout événement est caractérisé par l'*interaction* entre les spins et l'extérieur ainsi que par sa *durée*. Une interaction est *caractérisée* par son *intensité* et sa *nature*, supposées constantes pendant toute la durée où elle s'applique. Cela sera vrai pour les impulsions et les délais considérés dans le référentiel tournant. C'est pourquoi les analyses théoriques qui seront conduites par la suite se feront implicitement dans le référentiel tournant. La *description* d'une interaction sera effectuée au moyen d'une matrice, dont la nature mathématique est identique à celle de la matrice densité du système. Une interaction est donc décrite par une matrice, elle même associée à un opérateur appelé opérateur *hamiltonien*. L'action d'un hamiltonien H (les exemples arrivent bientôt, patience...) constant pendant un temps t sur la matrice densité d'un système se traduit par un super-opérateur \hat{H} qui ne dépend que du produit $H \cdot t$, et ceci selon une relation mathématique qui est sans intérêt à ce niveau de l'exposé. En résumé :

$$\sigma \xrightarrow{H \cdot t} \sigma' = \hat{H}(\sigma) \quad (4.7)$$

On commettra par la suite un abus de langage en parlant de la transformation de la matrice densité sous l'action de l'opérateur Ht , alors qu'il faudrait parler de l'action du super-opérateur calculé à partir du produit Ht .

Les opérateurs associés aux impulsions de radio-fréquence dépendent de leur phase ϕ et de l'amplitude B_1 de leur champ de radiofréquence caractérisée par la pulsation Ω_1 . Si l'impulsion dure un temps t , l'angle θ de basculement de l'aimantation est $\theta = \Omega_1 t$. Nous nous plaçons ici dans l'hypothèse où l'effet d'offset est négligeable et donc où $|\Omega_0| \ll |\Omega_1|$. Les impulsions seront alors dites parfaites car l'aimantation n'évolue que dans un plan strictement vertical du référentiel tournant.

Si la phase d'une impulsion de RF vaut $0, \pi/2, \pi$ ou $-\pi/2$, l'opérateur correspondant sera noté $\Omega_1 I_x, \Omega_1 I_y, -\Omega_1 I_x$ ou $-\Omega_1 I_y$. Dans leur forme explicite, les opérateurs d'évolution sont en effet semblables aux "opérateurs cartésiens" utilisés comme matrices de base. En commettant l'abus de langage mentionné ci-dessus, des impulsions de durée t et d'angle de basculement θ sont donc associées aux opérateurs $\theta I_x, \theta I_y, -\theta I_x$ ou $-\theta I_y$, puisque $\Omega_1 t = \theta$.

Un noyau d'offset Ω_0 évoluant librement subit une interaction $H = \Omega_0 \cdot I_z$. Si cette interaction se prolonge pendant le temps t , l'opérateur qui est associé à l'évolution du système est $\Omega_0 t I_z = \theta I_z$ où θ est ici l'angle de précession de l'aimantation dans le référentiel

tournant.

On constate déjà que les noms des matrices de base n'ont pas été choisis au hasard puisque qu'un opérateur θI_i ($i = x, y$ ou z) est associé à une rotation de l'aimantation d'un angle θ autour de l'axe Oi du référentiel tournant (en écrivant i en majuscule).

4.2.4 Transformation des matrices de base

Il faut maintenant savoir comment les matrices de base I_i sont transformées sous l'action des opérateurs θI_j pour prédire toute évolution de l'aimantation de l'échantillon. Pour ce faire, il faut préalablement définir le *commutateur* $[A, B]$ de deux matrices A et B :

$$[A, B] = A \cdot B - B \cdot A = i \cdot \{A, B\} \quad (4.8)$$

où $A \cdot B$ représente la matrice obtenue par application successive de B et de A et $\{A, B\}$, une notation utile dans le contexte et que l'auteur désignera par la suite, abusivement certes, comme le commutateur de A et de B , la définition "officielle" (avec des crochets au lieu d'accolades) de ce terme introduisant sans nécessité le nombre complexe i dans les calculs. Le commutateur de A et de B est nul si appliquer d'abord B puis A revient toujours au même qu'appliquer A puis B (d'où le nom de commutateur).

Une matrice de base I_i reste invariante si l'opérateur θI_j qui lui est appliqué commute avec I_i . Ceci n'est vrai que si i et j sont égaux, c'est-à-dire si $I_i = I_j$. Dans le cas contraire

$$I_i \xrightarrow{\theta I_j} \cos \theta \cdot I_i + \sin \theta \cdot \{I_i, I_j\} \quad (4.9)$$

Les commutateurs se déduisent des règles de calcul suivantes :

$$\{I_x, I_y\} = I_z \quad \{I_y, I_z\} = I_x \quad \{I_z, I_x\} = I_y \quad (4.10)$$

$$\{I_i, I_j\} = -\{I_j, I_i\} \quad (4.11)$$

4.2.5 Mesure des composantes de l'aimantation

Le vecteur aimantation macroscopique est déterminé à chaque instant par ses trois composantes M_x , M_y et M_z , elles mêmes déduites de la matrice densité du système comme les coefficients de I_x , I_y , et I_z , à un facteur multiplicatif $\gamma \hbar / 2$ près. Si

$$\sigma = a \cdot E + b \cdot I_x + c \cdot I_y + d \cdot I_z \quad (4.12)$$

alors

$$M_x = b\gamma \hbar / 2 \quad M_y = c\gamma \hbar / 2 \quad \text{et} \quad M_z = d\gamma \hbar / 2 \quad (4.13)$$

Dans la pratique le facteur $\gamma\hbar/2$ sera implicite, et donc ne sera jamais écrit, sauf dans le cadre de considération quantitatives sur l'intensité des signaux.

4.2.6 Action d'une impulsion sur l'état d'équilibre

L'état initial de l'aimantation de l'échantillon est caractérisé par $\sigma_0 = I_z$. Si σ_1 désigne la matrice densité du système après une impulsion de phase $\pi/2$ et d'angle θ (une impulsion θ_y) alors

$$\sigma_1 = \cos \theta \cdot I_z + \sin \theta \cdot \{I_y, I_z\} = \cos \theta \cdot I_z + \sin \theta \cdot I_x \quad (4.14)$$

On en déduit qu'à la fin de l'impulsion

$$(M_x, M_y, M_z) = (\sin \theta, 0, \cos \theta) \quad (4.15)$$

ce qui correspond, à un facteur multiplicatif $\Delta P \cdot \gamma\hbar/2$ près, aux coordonnées du vecteur \vec{M} initial après rotation de l'angle θ autour de l'axe OY , dans le plan OXZ , dans le sens trigonométrique (de OZ vers OX). Si $\theta = \pi/2$ alors $\sigma_1 = I_x$ et donc $M_x = 1$ et $M_y = M_z = 0$. La nullité de M_z traduit l'égalité des populations des noyaux pour lesquels $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$.

4.2.7 Précession

Le but est ici de calculer l'aimantation t secondes après une impulsion θ_y . Sachant que

$$\sigma(0) = \cos \theta \cdot I_z + \sin \theta \cdot I_x \quad (4.16)$$

on déduit par action de l'hamiltonien $\Omega_0 I_z$ pendant le temps t :

$$\sigma(t) = \cos \theta \cdot I_z + \sin \theta (\cos(\Omega_0 t) \cdot I_x + \sin(\Omega_0 t) \cdot \{I_z, I_x\}) \quad (4.17)$$

soit

$$\sigma(t) = \cos \theta \cdot I_z + \sin \theta \cdot \cos(\Omega_0 t) \cdot I_x \gamma + \sin \theta \cdot \sin(\Omega_0 t) \cdot I_y \quad (4.18)$$

et donc

$$M_x = \sin \theta \cos(\Omega_0 t) \quad M_y = \sin \theta \sin(\Omega_0 t) \quad M_z = \cos \theta \quad (4.19)$$

Le vecteur \vec{M} évolue en conservant un angle θ avec la direction du champ \vec{B}_0 , sa composante perpendiculaire à \vec{B}_0 effectue un mouvement circulaire de pulsation Ω_0 dans le référentiel tournant, comme prévu.

L'analyse théorique détaillée et rigoureuse des phénomènes de relaxation, telle qu'elle est présentée dans les ouvrages de référence, retrace l'évolution de la matrice densité du système étudié sous l'influence de perturbations aléatoires, et est totalement hors propos ici. Nous nous limiterons ici à introduire la relaxation par l'approche phénoménologique des équations de Bloch, comme au chapitre précédent.

Le signal complexe $s(t)$ mesuré dans le référentiel tournant par détection en quadrature du signal recueilli par les bobines de la sonde sera

$$s(t) = K \cdot \sin \theta \cdot \exp(i\Omega_0 t) \cdot \exp(-t/T_2^*) \cdot \exp(i\phi) \quad (4.20)$$

où T_2^* est le temps de relaxation transversal apparent de l'aimantation et ϕ un déphasage introduit par l'ensemble des circuits électroniques de traitement du signal. Après échantillonnage, numérisation, transformation de Fourier de $s(t)$ et correction de phase, le spectre $S(\Omega)$ est obtenu :

$$S(\Omega) = K \cdot [A(\Omega_0) + i \cdot D(\Omega_0)] \quad (4.21)$$

où le coefficient de proportionnalité K contient le produit de ΔP , de $\gamma\hbar$ (pour le moment magnétique individuel des noyaux), de γB_0 (introduit dans le calcul de la force électromotrice induite), d'un facteur géométrique qui traduit la distance entre les bobines et l'échantillon, ainsi que du facteur de surtension électrique Q du circuit oscillant dans lequel les bobines sont insérées. Tous calculs faits

$$K \propto P \frac{\gamma^3 B_0^2}{T} \quad (4.22)$$

4.2.8 A propos de la méthode

La démarche suivie ici se résume dans les étapes suivantes :

- Écrire l'expression de l'état (la matrice densité) initiale du système
- Pour chaque événement, écrire l'opérateur d'évolution correspondant et calculer son action sur l'état du système
- Calculez l'état à chaque instant t de la détection du signal, sachant que pendant cette période le système est soumis à son évolution libre (sauf découplage)
- Déterminez le signal $s(t)$ par le calcul de l'aimantation transversale du système à chaque instant t
- Calculez la transformée de Fourier du signal pour déterminer le spectre recherché

La méthode décrite ici est très générale et s'inspire de la mécanique rationnelle où l'écriture de l'hamiltonien (classique, par opposition à quantique) d'un système conditionne l'écriture des équations différentielle du mouvement. Leur résolution permet de prévoir l'évolution des positions et des vitesses du système étudié.

Par ailleurs, on constate la parfaite équivalence entre le modèle vectoriel de l'aimantation développé au chapitre 2 et l'approche utilisant la matrice densité. Cela a pour origine l'équivalence qu'il y a entre les composantes de l'aimantation et les coefficients multiplicatifs des opérateurs cartésiens I_x , I_y et I_z . De plus, les opérations de rotation dans l'espace physique où évolue le vecteur aimantation ont leurs stricts analogues avec les opérateurs d'évolution, en termes d'angle et de direction de rotation. La situation va changer sensiblement pour des systèmes de spins couplés.

4.3 Système de deux spins faiblement couplés

Les matrices de base nécessaires au traitement d'un problème à 2 noyaux sont au nombre de 4^2 soit 16. D'un point de vue quantique, l'espace des fonctions d'ondes pour un système de 2 particules est défini comme un *espace produit direct*. Cette notion de produit direct possède bien entendu une définition mathématique précise. A ce niveau, il suffit de considérer que c'est une manière d'associer deux espaces utilisés pour décrire individuellement l'état de deux particules indépendantes pour former l'espace des états des deux particules prises dans leur ensemble. Une base de l'espace produit pourrait être constituée en calculant l'ensemble des produits directs des éléments des bases associées à chaque des particules. La base des opérateurs cartésiens d'un noyau I est $\{E_I, I_x, I_y, I_z\}$ et celle d'un noyau S est $\{E_S, S_x, S_y, S_z\}$. Par exemple, le produit direct des matrices I_x et S_y devrait s'écrire $I_x \otimes S_y$. Par commodité, et parce qu'il n'y aura jamais ambiguïté avec le produit interne (celui qui correspond à l'application successive d'opérateurs à l'intérieur d'un même espace d'états d'une particule), cette notation deviendra $I_x S_y$.

De la même manière que c'est $E/2$ et non pas E qui est considéré comme matrice de base lorsqu'il n'y a qu'une particule, des facteurs multiplicatifs sont nécessaires pour définir la base des *produits d'opérateurs cartésien* d'un système de deux (et plus de deux) noyaux. On définit ainsi :

- $E_I E_S / 2 = E / 2$
- $E_I S_x, E_I S_y, E_I S_z$ notées S_x, S_y, S_z
- $I_x E_S, I_y E_S, I_z E_S$ notées I_x, I_y, I_z

$$\begin{aligned}
& - 2I_z S_z, 2I_z S_x, 2I_z S_y, 2I_x S_z, 2I_y S_z \\
& - 2I_x S_x, 2I_x S_y, 2I_y S_x, 2I_y S_y
\end{aligned}$$

Le facteur 2 présent dans les neuf dernières matrices de base se justifie pour conserver à leur ensemble certaines propriétés. Ce facteur restera inséparable du reste du symbole des matrices, il ne sera jamais inclus dans d'autres facteurs multiplicatifs : $a \cdot 2I_z S_z$ ne sera jamais écrit $2a \cdot I_z S_z$.

4.3.1 Etat initial

L'état initial d'un système de deux noyaux est décrit par la matrice densité

$$\sigma_0 = \Delta P(I)/2 \cdot I_z + \Delta P(S)/2 \cdot S_z \quad (4.23)$$

en omettant le terme constant $1/2 \cdot E/2$. Si le système est homonucléaire les différences de population des noyaux I et S sont identiques et dans ce cas σ_0 est noté $I_z + S_z$. Dans le cas contraire, $\Delta P(I)$ et $\Delta P(S)$ sont proportionnels aux rapports gyromagnétiques γ_I et γ_S . En notant $a = \gamma_S/\gamma_I$, σ_0 s'écrit $I_z + a \cdot S_z$.

4.3.2 Impulsions de radio-fréquence

Les impulsions de radiofréquence, telles qu'elles ont été présentées au chapitre précédent, sont non sélectives dans le cas homonucléaire, ou sélectives dans le cas hétéronucléaire. Autrement dit, une impulsion d'angle $\pi/2$ d'une durée de $10 \mu s$ aura le même effet sur les noyaux 1H d'une molécule mais sera incapable d'agir sur un noyau de ^{13}C , et vice-versa. Dans le cas homonucléaire, l'opérateur associé à une impulsion d'angle θ et de phase nulle est $\theta \cdot I_x + \theta \cdot S_x$. Pour connaître le résultat provoqué par l'action du super-opérateur associé à une somme de deux opérateurs, il suffit d'appliquer successivement les deux super-opérateurs correspondants, dans n'importe quel ordre, *sous réserve que les opérateurs commutent*, ce qui sera toujours le cas ici. Dans le cas hétéronucléaire, une impulsion appliquée au voisinage de la fréquence d'un des deux noyaux sera associée à l'opérateur défini pour les systèmes à un spin : $\theta \cdot I_x$ ou $\theta \cdot S_x$ pour une impulsion sur I ou sur S , de phase nulle et d'angle θ . La règle qui associe phase de l'impulsion et opérateur d'impulsion reste inchangée (paragraphe 4.2.3). Dans le cas homonucléaire les impulsions exercées sur les noyaux I et S ont nécessairement la même phase.

4.3.3 Évolution libre

L'évolution libre du système dans le référentiel tournant fait intervenir Ω_I et Ω_S , écarts entre les pulsations de résonance de I et de S et les pulsations des impulsions appliquées aux noyaux I et S . Le couplage est caractérisé par la constante de couplage J . L'opérateur d'évolution libre s'écrit alors :

$$H_{\text{evo}} = \Omega_I \cdot I_z + \Omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_z S_z \quad (4.24)$$

Les trois termes de cet opérateur commutent entre eux (voir ci-après) et peuvent donc être appliqués dans n'importe quel ordre.

4.3.4 Relations de commutation

Les relations de commutation utiles à ce niveau concernent I_x, I_y, S_x, S_y pour les opérateurs d'impulsion et $I_z, S_z, 2I_z S_z$ pour les opérateurs d'évolution libre. Les règles suivantes indiquent les paires de matrices de base qui commutent (commutateur nul) et leur commutateur dans le cas contraire. Les règles de commutation 4.10 de I_x, I_y et I_z restent valables et s'appliquent identiquement à S_x, S_y et S_z .

1. Tout opérateur commute avec lui-même
2. $\{I_i, S_j\} = 0$ pour tout i et tout j égal à x, y ou z
3. $\{I_i, 2I_i S_j\} = \{S_i, 2I_j S_i\} = 0$ pour tout i et tout j égal à x, y ou z
4. $\{2I_z S_z, 2I_i S_j\} = 0$ pour tout i et tout j égal à x ou y
5. $\{2I_z S_z, 2I_z S_i\} = \{S_z, S_i\}$ pour tout i égal à x, y ou z
6. $\{2I_z S_z, 2I_i S_z\} = \{I_z, I_i\}$ pour tout i égal à x, y ou z
7. $\{I_i, 2I_j S_k\} = 2\{I_i, I_j\} S_k$ pour tout i, j ou k égal à x, y ou z
8. $\{S_i, 2I_j S_k\} = 2I_j \{S_i, S_k\}$ pour tout i, j ou k égal à x, y ou z

Ainsi par exemple :

1. $\{I_z, I_z\} = 0$
2. $\{I_x, S_z\} = 0$
3. $\{I_z, 2I_z S_x\} = \{S_x, 2I_y S_x\} = 0$
4. $\{2I_z S_z, 2I_y S_x\} = 0$
5. $\{2I_z S_z, 2I_z S_y\} = \{S_z, S_y\} = -S_x$

6. $\{2I_z S_z, 2I_x S_z\} = \{I_z, I_x\} = I_y$
7. $\{I_x, 2I_y S_z\} = 2\{I_x, I_y\} S_z = 2I_z S_z$
8. $\{S_x, 2I_z S_z\} = 2I_z \{S_x, S_z\} = -2I_z S_y$

4.3.5 Calcul du signal

Pour un système homonucléaire, $s_x(t)$ (resp. $s_y(t)$) se calcule comme la somme des coefficients multiplicatifs présents devant I_x et S_x (resp. I_y et S_y). Pour un système hétéronucléaire, la détection du signal n'est réalisée que soit aux fréquences de I , soit à celles de S . Si on choisit de détecter les signaux des noyaux I , $s_x(t)$ et $s_y(t)$ se déduisent des coefficients de I_x et I_y .

4.3.6 Exemple

Considérons un système IS homonucléaire en équilibre, soumis à une impulsion d'angle $\pi/2$ et de phase $\pi/2$.

$$\sigma_0 = I_z + S_z \quad (4.25)$$

I et S jouent ici des rôles complètement symétriques, le résultat de l'évolution de S_z se déduit de celle I_z en permutant I et S .

L'opérateur d'impulsion est $\pi/2 \cdot (I_y + S_y)$. La matrice I_z n'évolue pas sous l'action de $\pi/2 \cdot S_y$ car I_z et S_y commutent.

$$\sigma_1 = \cos(\pi/2) \cdot I_z + \sin(\pi/2) \cdot \{I_y, I_z\} + \text{sym}(I, S) \quad (4.26)$$

$$= I_x + \text{sym}(I, S) \quad (4.27)$$

$$= I_x + S_x \quad (4.28)$$

La notation $\text{sym}(I, S)$ signifiant le résultat de la permutation de I et de S dans l'expression qui précède.

Après un temps t d'évolution libre, la matrice $\sigma(t)$ se déduit par action successive des opérateurs $\Omega_I t \cdot I_z$, $\Omega_S t \cdot S_z$ et $\pi J t \cdot 2I_z S_z$.

Puisque I_x et S_z commutent, l'opérateur $\Omega_S t \cdot S_z$ est sans action sur I_x . Ainsi,

$$\begin{aligned} I_x & \xrightarrow{\Omega_I t \cdot I_z} \cos(\Omega_I t) \cdot I_x + \sin(\Omega_I t) \cdot \{I_z, I_x\} = \cos(\Omega_I t) \cdot I_x + \sin(\Omega_I t) \cdot I_y \\ & \xrightarrow{\pi J t \cdot 2I_z S_z} \cos(\Omega_I t) (\cos(\pi J t) \cdot I_x + \sin(\pi J t) \cdot \{2I_z S_z, I_x\}) \\ & \quad + \sin(\Omega_I t) (\cos(\pi J t) \cdot I_y + \sin(\pi J t) \cdot \{2I_z S_z, I_y\}) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Sachant que $\{2I_z S_z, I_x\} = 2I_y S_z$ et que $\{2I_z S_z, I_y\} = -2I_x S_z$ et en développant tous les termes :

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \cos(\Omega_I t) \cos(\pi J t) \cdot I_x + \sin(\Omega_I t) \cos(\pi J t) \cdot I_y \\ &\quad + \cos(\Omega_I t) \sin(\pi J t) \cdot 2I_y S_z - \sin(\Omega_I t) \sin(\pi J t) \cdot 2I_x S_z \\ &\quad + \text{sym}(I, S)\end{aligned}\quad (4.30)$$

Les termes qui contiennent les opérateurs I_x , I_y , S_x et S_y sont les seuls à contribuer à la mesure du signal $s(t)$ à l'instant t :

$$s(t) = \cos(\pi J t) (\cos(\Omega_I t) + i \sin(\Omega_I t)) + \text{sym}(I, S) \quad (4.31)$$

$$= \cos(\pi J t) \exp(i\Omega_I t) + \text{sym}(I, S) \quad (4.32)$$

La première des deux identités

$$\cos(x) = \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2} \quad (4.33)$$

$$\sin(x) = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i} \quad (4.34)$$

permet d'exprimer le signal complexe de façon à en faciliter la transformée de Fourier :

$$\begin{aligned}s(t) &= \exp(i(\Omega_I + \pi J)t)/2 + \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)/2 \\ &\quad + \exp(i(\Omega_S + \pi J)t)/2 + \exp(i(\Omega_S - \pi J)t)/2\end{aligned}\quad (4.35)$$

les facteurs liés à la relaxation transversale apparente étant omis mais implicitement présents. La transformation de Fourier de cette expression fait apparaître quatre raies spectrales aux pulsations $\Omega_I - \pi J$, $\Omega_I + \pi J$, $\Omega_S - \pi J$ et $\Omega_S + \pi J$, c'est-à-dire aux fréquences

$$\nu_1 = \nu_I - J/2 \quad (4.36)$$

$$\nu_2 = \nu_I + J/2 \quad (4.37)$$

$$\nu_3 = \nu_S - J/2 \quad (4.38)$$

$$\nu_4 = \nu_S + J/2 \quad (4.39)$$

La constante de couplage J est mesurable sur le spectre en remarquant que :

$$J = \nu_2 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_3 \quad (4.40)$$

On reconnaît ici le spectre caractéristique d'un système AX (figure 4.1) Le facteur 1/2 traduit que les deux composantes de chaque doublet ont une intensité deux fois plus faible que les pics produits par les noyaux I et S s'ils étaient isolés.

Si, au lieu de déterminer le résultat de l'évolution libre de I_x , c'est celle de I_y qui avait été considérée, le résultat aurait été identique, à ceci près que les raies du doublet auraient été des raies lorentziennes en dispersion.

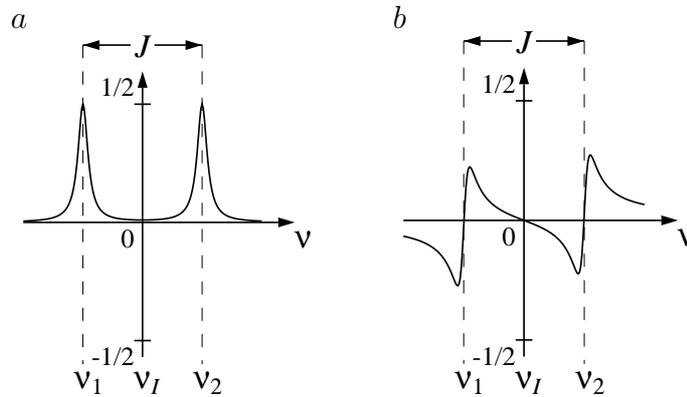


FIGURE 4.1 – (a) doublet en absorption issu de I_x , (b) doublet en dispersion issu de I_y

Si les noyaux I et S ne sont pas de même nature, l'impulsion qui excite par exemple l'aimantation du noyau I est sans action sur le noyau S . La détection aux fréquences de I fait apparaître un doublet aux fréquences $\nu_1 = \nu_I + J/2$ et $\nu_2 = \nu_I - J/2$ et rien n'est détectable dans la gamme des fréquences de résonance de S . Il suffit pour s'en convaincre d'éliminer du calcul qui précède les termes qui disparaissent si l'opérateur lié à l'impulsion est seulement $\pi/2 \cdot I_y$ au lieu de $\pi/2 \cdot (I_y + S_y)$.

Dans l'expérience impulsion-détection qui vient d'être décrite le signal dû au noyau I provient de l'évolution de I_z et de I_z uniquement. Ce sera toujours le cas pour ce type d'expérience quel que soit le nombre de noyaux couplés à I .

4.4 Systèmes à trois spins (ou plus), faiblement couplés

4.4.1 Méthode

Conformément à ce qui précède, il faut $4^3 = 64$ matrices de base pour décrire l'état d'un système ISL où les trois noyaux sont couplés :

- La matrice identité E , sous forme $E/2$
- I_i, S_i et L_i où i vaut x, y ou z (9 matrices)
- $2I_iS_j, 2I_iL_j, 2S_iL_j$ où i et j valent x, y ou z (27 matrices)
- $4I_iS_jL_k$ où i, j et k valent x, y ou z (27 matrices)

L'état d'équilibre d'un tel système est défini par la matrice densité

$$\sigma_0 = \Delta P(I)/4 \cdot I_z + \Delta P(S)/4 \cdot S_z + \Delta P(L)/4 \cdot L_z \quad (4.41)$$

Cette écriture se simplifie si le système est homonucléaire :

$$\sigma_0 = I_z + S_z + L_z \quad (4.42)$$

et si l'aspect quantitatif des calculs qui suivent n'est pas essentiel.

Les opérateurs associés aux impulsions d'angle θ sont $\epsilon\theta \cdot I_i$, où i vaut x ou y et ϵ 1 ou -1 selon la phase de l'impulsion. Si plusieurs noyaux sont concernés par une impulsion (2 ou 3 noyaux sont de même nature), les opérateurs associés sont appliqués successivement.

Les opérateurs d'évolution associés aux déplacements chimiques de I , S et L sont $\Omega_{I t} \cdot I_z$, $\Omega_{S t} \cdot S_z$ et $\Omega_{L t} \cdot L_z$. Les opérateurs associés au couplage scalaire sont les mêmes que pour les systèmes à deux noyaux. Il n'existe pas de "super-couplage" qui ferait intervenir simultanément les trois noyaux et donc des opérateurs de type $4I_z S_z L_z$.

Les règles de commutation ont la même structure que celles utilisées pour les systèmes à deux spins. Ainsi, par exemple :

$$\begin{aligned} - \{2I_z S_z, 2S_x L_x\} &= 4I_z \{S_z, S_x\} L_x = 4I_z S_y L_x \\ - \{2I_z S_z, 2S_z L_y\} &= 4I_z \{S_z, S_z\} L_y = 0 \\ - \{2I_z S_z, 4I_x S_y L_x\} &= 2\{2I_z S_z, 2I_x S_y\} L_x = 0 \\ - \{2I_z S_z, 4I_x S_z L_y\} &= 2\{2I_z S_z, 2I_x S_z\} L_y = 2I_y L_y \end{aligned}$$

Si par exemple, les noyaux I et L sont de même nature et que le signal est détecté à leur fréquence, M_x (respectivement M_y) est la somme des coefficients multiplicatifs de I_x et L_x (respectivement I_y et L_y).

4.4.2 Exemple

Considérons un noyau I d'un certain type, couplé à des noyaux S et L d'un autre type. Ce système est caractérisé par trois constantes de couplage : J_{IS} , J_{IL} et J_{SL} . A titre d'exemple, considérons l'évolution du noyau I , soumis d'abord à une impulsion $\pi/2_y$, puis à une évolution libre pendant laquelle le signal est enregistré.

Initialement on considérera que $\sigma_0 = I_z$. Comme cela se vérifie aisément, seul ce terme fournira un signal détectable à la fréquence du noyau I . L'opérateur associé à l'impulsion est comme précédemment $\pi/2 \cdot I_y$. L'état σ_0 devient $\sigma_1 = I_x$. L'opérateur d'évolution comprend 6 termes : $\Omega_{S t} \cdot S_z$, $\Omega_{L t} \cdot L_z$, $\pi J_{SL t} \cdot 2S_z L_z$, $\Omega_{I t} \cdot I_z$, $\pi J_{IS t} \cdot 2I_z S_z$ et

$\pi J_{IL}t \cdot 2I_z L_z$. Les trois premiers termes commutent avec I_x , il suffit donc d'appliquer les trois derniers à I_x pour calculer $\sigma(t)$.

Les calculs sont menés de façon commode lorsqu'ils sont présentés sous forme graphique, comme sur la figure 4.2. L'action d'un opérateur $\theta \cdot A$ qui commute avec une matrice de base B se traduit par une double flèche verticale. Dans le cas contraire une flèche vers la gauche mène à la copie de la matrice de base B considérée et une flèche vers la droite mène au commutateur de l'opérateur et de la matrice de base, c'est-à-dire à $\{A, B\}$. Une flèche à gauche est associée au facteur multiplicatif $\cos(\theta)$, une flèche à droite est associée à $\sin(\theta)$. Dans le cas où θ vaut $\pm\pi/2$ la flèche vers la droite est associée au coefficient nul ($\sin(\pm\pi/2)$), on ne trace alors qu'une simple flèche verticale. Sur la droite du schéma sont indiqués les opérateurs qui interviennent à chaque étape du calcul.

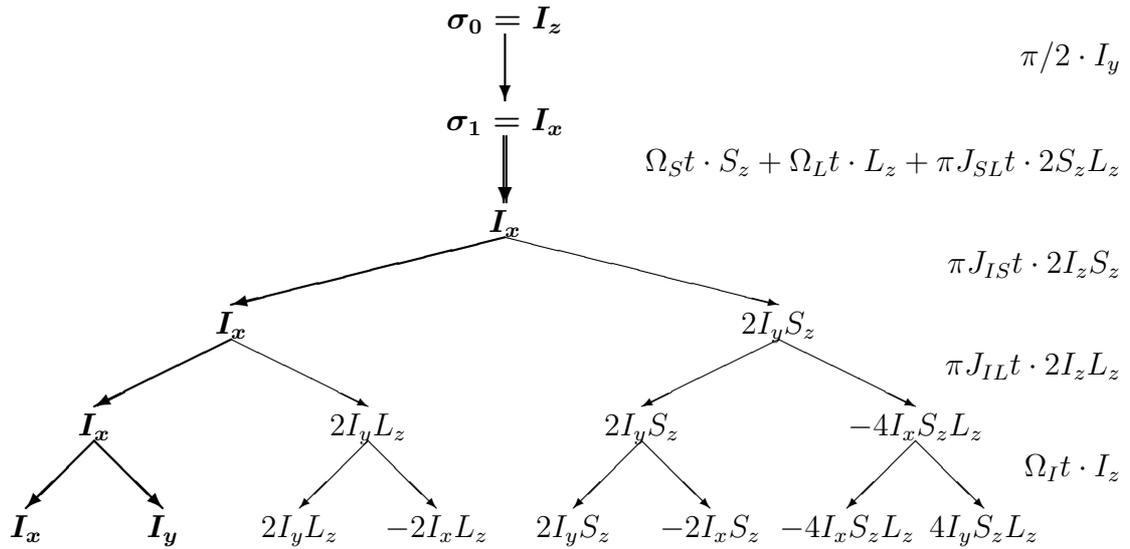


FIGURE 4.2 – Excitation et évolution libre de l'aimantation d'un noyau I couplé à deux noyaux S et L .

Les parties du graphe en gras correspondent uniquement à la partie utile. Comme il est facile de s'en rendre compte, les termes de la dernière ligne qui ne sont pas en gras ne contribuent pas au signal. Avec un peu d'habitude il est possible de savoir, sans faire d'erreur, quelles branches de l'arbre n'ont aucune chance d'aboutir à de l'aimantation mesurable. Pour connaître $s_x(t)$ et $s_y(t)$ il suffit de partir de la racine de l'arbre (située en haut !) et de faire le produit des facteurs $\sin()$ et $\cos()$ qui aboutissent à I_x et I_y .

Ainsi,

$$s_x(t) = \cos(\pi J_{IS}t) \cos(\pi J_{IL}t) \cos(\Omega_I t) \quad (4.43)$$

$$s_y(t) = \cos(\pi J_{IS}t) \cos(\pi J_{IL}t) \sin(\Omega_I t) \quad (4.44)$$

Le signal complexe $s(t)$ vaut donc

$$s(t) = \cos(\pi J_{IS}t) \cos(\pi J_{IL}t) \exp(i\Omega_I t) \quad (4.45)$$

En transformant les cosinus en exponentielles complexes :

$$s(t) = \frac{1}{4} \exp(i\Omega_I t) (\exp(i\pi J_{IS}t) + \exp(-i\pi J_{IS}t)) (\exp(i\pi J_{IL}t) + \exp(-i\pi J_{IL}t)) \quad (4.46)$$

dont le développement fournit une somme de 4 termes :

$$s(t) = \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} + \pi J_{IL})t) \quad (4.47)$$

$$+ \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I + \pi J_{IS} - \pi J_{IL})t) \quad (4.48)$$

$$+ \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} + \pi J_{IL})t) \quad (4.49)$$

$$+ \frac{1}{4} \exp(i(\Omega_I - \pi J_{IS} - \pi J_{IL})t) \quad (4.50)$$

La transformée de Fourier de ce signal comporte quatre raies aux fréquences :

$$\nu_1 = \nu_I - J_{IS}/2 - J_{IL}/2 \quad (4.51)$$

$$\nu_2 = \nu_I - J_{IS}/2 + J_{IL}/2 \quad (4.52)$$

$$\nu_3 = \nu_I + J_{IS}/2 - J_{IL}/2 \quad (4.53)$$

$$\nu_4 = \nu_I + J_{IS}/2 + J_{IL}/2 \quad (4.54)$$

Un tel ensemble de raies constitue un doublet de doublets, dont on peut extraire les valeurs des constantes de couplage :

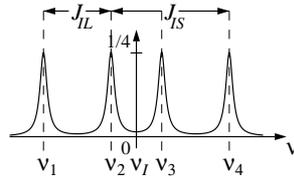
$$J_{IS} = \nu_3 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_2 \quad (4.55)$$

$$J_{IL} = \nu_2 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_3 \quad (4.56)$$

Le coefficient 1/4 indique que chaque raie est 4 fois moins intense qu'une raie issue d'un noyau non couplé, comme indiqué sur la figure 4.3.

Si les constantes de couplage J_{IS} et J_{IL} sont égales, on observe trois raies d'intensités relatives 1 : 2 : 1 qui constituent un triplet.

L'approximation des faibles couplages permet aussi de traiter les problèmes où deux noyaux sont magnétiquement équivalents, sous réserve de considérer comme nulle leur constante de couplage.

FIGURE 4.3 – Doublet de doublet produit par un système ISL

4.5 Cohérences

Le concept de "cohérence" est utilisé pour faciliter l'écriture des programmes de phase associés aux séquences d'impulsions ou la mise en place d'impulsions de gradient de champ statique \vec{B}_0 . Dans les deux cas il s'agit d'enregistrer la partie pertinente du signal et d'éliminer celle que ne l'est pas. Au paragraphe 2.21 nous avons vu que des imperfections possibles de l'électronique de réception sont susceptibles d'introduire des pics indésirables, pics qui ont été éliminés en faisant varier simultanément les phases d'émission (des impulsions) et de réception (du signal). Ce besoin de tri sélectif du contenu du signal est omniprésent dans les expériences de RMN multi-impulsionnelle.

Les cohérences sont définies de manière très naturelle à partir de la définition de la matrice densité, elles sont en fait liées à la manière dont on choisit une base de matrices densité élémentaires pour décomposer la matrice densité d'un système. Cela va d'abord être illustré pour un système à un spin et sera ensuite généralisé.

La base $\{E/2, I_x, I_y, I_z\}$ peut être remplacée par la base $\{E/2, I_+, I_-, I_z\}$ où les matrices I_+ et I_- , sont définies par les relations :

$$I_+ = I_x + i \cdot I_y \quad \text{et} \quad I_- = I_x - i \cdot I_y \quad (4.57)$$

ou

$$I_x = \frac{I_+ + I_-}{2} \quad \text{et} \quad I_y = \frac{I_+ - I_-}{2i} \quad (4.58)$$

Les opérateurs I_+ et I_- sont les cohérences du système à un spin. Il est possible de voir ce que cela signifie en regardant l'évolution de $\sigma_1 = I_x = (I_+ + I_-)/2$ sous l'action de l'opérateur d'évolution libre $\phi \cdot I_z$ où $\phi = \Omega_I t$. Ceci peut se faire en évaluant d'abord comment évoluent I_+ et I_- . En ce qui concerne $I_+ = I_x + i \cdot I_y$:

$$I_+ \xrightarrow{\phi \cdot I_z} (\cos \phi \cdot I_x + \sin \phi \cdot I_y) + i(\cos \phi \cdot I_y - \sin \phi \cdot I_x) \quad (4.59)$$

$$= \cos \phi (I_x + i \cdot I_y) - i \sin \phi (I_x + i \cdot I_y) \quad (4.60)$$

$$= \exp(-i\phi) \cdot I_+ \quad (4.61)$$

De même,

$$I_- \xrightarrow{\phi \cdot I_z} \exp(+i\phi) \cdot I_- \quad (4.62)$$

L'introduction de $\phi = \Omega_I t$ n'est pas seulement destinée à alléger la présentation des calculs. Elle introduit une unification formelle entre les rotations de l'aimantation autour des axes transversaux du référentiel tournant lors des impulsions de radio-fréquence et la rotation autour de l'axe OZ pendant les périodes de précession.

De manière générale *une cohérence est une matrice densité qui est transformée en un multiple d'elle même par action du superopérateur lié à l'évolution libre du système*. Un mathématicien dirait que les cohérences sont les matrices propres du super-opérateur hamiltonien.

Pour en revenir à l'évolution de I_x , en remplaçant ϕ par sa valeur on obtient :

$$\sigma(t) = \exp(+i\Omega_I t)/2 \cdot I_- + \exp(-i\Omega_I t)/2 \cdot I_+ \quad (4.63)$$

Le signal observé est en fait le double du coefficient multiplicatif associé à la matrice de base I_- . Si le signal complexe $s(t)$ avait été calculé à partir de l'expression $M_x - i \cdot M_y$, $s(t)$ aurait été le coefficient multiplicatif de I_+ (à un facteur 2 près).

La matrice densité σ_1 obtenue immédiatement après l'impulsion de radio-fréquence traduit l'existence d'une aimantation transversale, aimantation qui peut être convertie soit en signal évoluant à la pulsation Ω_I , soit à la pulsation $-\Omega_I$. Ceci est à rapprocher du fait que $\sigma_1 = I_+/2 + I_-/2$, que I_+ évolue en $\exp(-i\Omega_I t) \cdot I_+$ et que I_- évolue en $\exp(+i\Omega_I t) \cdot I_-$.

On associe aux matrices I_- et I_+ une grandeur appelée ordre de cohérence (noté p) et qui vaut respectivement -1 et +1. L'ordre de cohérence p d'une matrice traduit la manière dont elle évolue lors d'une rotation autour de OZ : une matrice B_p d'ordre bien défini p , comme I_+ et I_- , par opposition à I_x et I_y qui en sont des combinaisons, évolue sous l'action d'un opérateur $\phi \cdot I_z$ selon

$$B_p \xrightarrow{\phi \cdot I_z} \exp(-ip\phi) \cdot B_p \quad (4.64)$$

La matrice I_z reste invariante sous l'action des opérateurs d'évolution libre. Bien qu'elle ne soit pas associée à la mesure de l'aimantation transversale, on lui attribue formellement l'ordre 0 : $\exp(-i0\phi) = 1$, indépendamment de ϕ . La matrice identité E se voit aussi attribuer un ordre de cohérence nul du fait de son invariance par toute transformation linéaire. Ces points seront détaillés ultérieurement, au paragraphe 4.8.

L'ordre de cohérence p d'une matrice est aussi couramment désigné sous le terme "nombre de quanta" de l'état correspondant : I_- , I_z et I_+ sont respectivement des états à $-1, 0$ (par extension) et $+1$ quanta. Le fait que l'aimantation soit mesurée comme le facteur multiplicatif de I_- fait dire que ce sont les états "à -1 quanta" qui sont observables. Dans un système à un spin nous venons de voir que l'ordre de cohérence d'un état d'ordre défini est invariante pendant une période d'évolution libre. Ce résultat est tout-à-fait général, tant que les phénomènes de relaxation sont négligés. Il est clair qu'au bout d'un temps infini l'état de tout système retourne vers l'ordre 0. Les impulsions de radio-fréquence sont le moyen par lequel le spectroscopiste induit des changements d'ordre de cohérence du système et permet, entre autres, la production d'aimantation transversale mesurable au cours de son retour à l'équilibre.

4.6 Ordre de cohérence et programme de phase

Ce paragraphe fait appel aux notions introduites en 2.21.

On y considère d'abord une impulsion d'angle $\pi/2$ et de phase nulle qui transforme I_z ($p = 0$) en $-I_y = -(I_+ - I_-)/2i$. Lors d'une seconde expérience, on augmente de $\pi/2$ la phase de l'impulsion pour former une impulsion $\pi/2_y$. Cela peut se concevoir comme résultant de l'action successive d'une impulsion $\pi/2_x$ exercée sur l'aimantation d'équilibre suivie d'une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe OZ , et se justifie aisément en disant que l'axe de rotation OX (première impulsion) se transforme en OY (seconde impulsion) par rotation de $\pi/2$ autour de OZ . La première étape (l'impulsion $\pi/2_x$) conduit I_z vers $-I_y = -(I_+ - I_-)/2i$. La seconde étape (la rotation de $\pi/2$ autour de OZ) transforme I_+ en $\exp(-i\pi/2)I_+ = -iI_+$ et I_- en $\exp(+i\pi/2)I_- = iI_-$. Globalement I_z devient $-(-iI_+ - iI_-)/2i$ soit I_x .

Ce raisonnement peut paraître superflu car le lecteur a remarqué depuis un certain temps déjà qu'une impulsion $\pi/2_y$ transforme I_z en I_x . Son intérêt consiste à considérer dans son ensemble les événements de la séquence impulsion-détection. L'état du système à la fin de la première impulsion est $-I_y = -(I_+ - I_-)/2i$, ce qui conduit à $s(t = 0) = -i$, $-i$ étant le double du facteur multiplicatif de I_- à la fin de l'impulsion. Sachant que I_- évolue en $\exp(-i(-1)\Omega_I t)I_- = \exp(i\Omega t)I_-$ après t secondes, le signal détecté après l'impulsion de phase nulle est $-i \exp(i\Omega t)$. Si la phase de l'impulsion est maintenant augmentée de $\pi/2$, I_- est remplacé par $\exp(+i\pi/2)I_-$ au temps $t = 0$ de la détection. Le signal enregistré est donc simplement multiplié par $\exp(+i\pi/2) = i$,

comme déjà observé en 2.21. Il suffit de multiplier dans le récepteur le signal par $-i$ pour additionner de manière constructive les signaux issus des deux impulsions. Cette multiplication correspond, comme cela a déjà été dit, à une augmentation $\Delta\phi_R = \pi/2$ de la phase du récepteur.

En retraçant l'origine du résultat, $\Delta\phi_R = \Delta\phi$, que nous venons d'établir à nouveau, mais par des moyens qui se prêtent aisément à une généralisation, il apparaît que l'augmentation de la phase du récepteur doit être égale à la celle de l'impulsion pour les raisons suivantes :

- L'aimantation initiale se comporte comme un état à 0 quanta
- L'impulsion produit un état à -1 quanta
- Cet état à -1 quanta initial restera à -1 quanta pendant la détection
- Seul l'état à -1 quanta est détectable
- L'impulsion produit aussi un état à +1 quanta
- Cet état à +1 quanta reste à +1 quanta et n'est pas détectable
- Une augmentation de la phase de l'impulsion de $\Delta\phi$ multiplie $s(t=0)$ par $\exp(-ip\Delta\phi) = \exp(i\Delta\phi)$ car $p(I_-) = -1$
- $s(t)$ se déduit de $s(0)$ de manière indépendante de la nature de l'impulsion.
- L'augmentation de la phase du récepteur de $\Delta\phi$ compense exactement le facteur multiplicatif introduit par l'augmentation de la phase de l'impulsion.

Le raisonnement tenu ici n'est valable que parce que l'aimantation initiale est décrite par un état à 0 quanta et que l'état détecté est à -1 quanta. Lorsque ce n'est pas le cas, un résultat analogue mais général peut être obtenu, résultat qui lie phase du récepteur et phase de la ou des impulsions de la séquence utilisée. La démonstration en sera abordée lorsque les cohérences des systèmes à plusieurs spins auront été définies.

Pour en finir avec ce paragraphe quelque peu théorique, il est intéressant de voir quelle interprétation donner aux pics axiaux et fantômes de quadrature dans le cadre du formalisme des cohérences.

Les pics axiaux apparaissent à l'identique quelle que soit la phase de l'impulsion utilisée. On peut donc dire que tout se passe comme si le détecteur enregistre un signal constant, issu d'une cohérence à 0 quanta, associé à une pulsation nulle.

Rappelons que si les amplificateurs des signaux $s_x(t)$ et $s_y(t)$ ont des gains relatifs $1 + \delta$ et $1 - \delta$ le signal observé est $s'(t) = \exp(i\Omega_I t) + \delta \exp(-i\Omega_I t)$, ce qui correspond pour le premier terme à la détection normale des -1 quanta et pour le second terme à la détection des +1 quanta. Pour se convaincre de cette dernière affirmation, il suffit de

se rappeler que $\exp(-i\Omega t)$ est le facteur multiplicatif de I_+ lors de l'évolution libre de l'aimantation transversale (équation 4.63). Les signaux issus de la détection des +1 quanta sont multipliés par $\exp(-i\pi/2) = -i$ lorsque la phase de l'impulsion est augmentée de $\pi/2$. L'augmentation de $\pi/2$ de la phase du récepteur multiplie à son tour le signal par $\exp(-i\pi/2) = -i$. La contribution provenant de la détection des +1 quanta est donc multipliée par $(-i)(-i) = -1$, et disparaît par addition des signaux.

Le programme de phase, en additionnant de manière constructive que les signaux issus de la détection des -1 quanta, élimine les signaux indésirables aux pulsations 0 et $-\Omega_I$.

4.7 Évolution libre des matrices de base

Le but de ce paragraphe est de préciser comment évoluent les matrices de base des systèmes à un ou plusieurs spins, afin de pouvoir prévoir rapidement quelle matrice de base, écrite au temps $t = 0$ de l'acquisition du signal sera responsable de quel groupe de raies dans le spectre. Il constitue une extension de l'exemple du paragraphe 4.4.2 et permet d'introduire le concept de cohérence pour les systèmes à plusieurs spins.

4.7.1 Système à un spin, encore

Dans un système à un spin, $\sigma(t = 0) = I_x$ évolue pour donner le signal $s(t) = \exp(i\Omega_I t)$, dont la transformée de Fourier $S(\Omega) = A(\Omega_I) + iD(\Omega_I)$ a pour partie réelle la courbe lorentzienne en absorption $A(\Omega_I)$ (figure 2.15), si on tient compte du facteur de relaxation transversale. Dans les mêmes conditions, I_y évolue pour donner un signal $s(t) = i \exp(i\Omega_I t)$ dont la transformée de Fourier $S(\Omega) = -D(\Omega_I) + iA(\Omega_I)$ a pour partie réelle la courbe de Lorentz en dispersion $-D(\Omega_I)$ (figure 2.16).

4.7.2 Système à deux spins

Etats non couplés

L'évolution de $\sigma(t = 0) = I_x$ pour un système à deux spins IS faiblement couplés fournit le signal $2s(t) = \exp(i(\Omega_I + \pi J)t) + \exp(i(\Omega_I - \pi J)t)$. La partie réelle spectre

$$S(\Omega) = A(\Omega_I + \pi J) + iD(\Omega_I + \pi J) + A(\Omega_I - \pi J) + iD(\Omega_I - \pi J) \quad (4.65)$$

présente deux raies d'absorption aux pulsations $\Omega_I + \pi J$ et $\Omega_I - \pi J$. Elles constituent un doublet en absorption et en phase. Ce dernier terme indique que les deux parties du

doublet sont de même signe. Le spectre qui résulte de l'évolution de I_y , dans les mêmes conditions, présente deux raies en dispersion et en phase. Les évolutions de S_x et de S_y sont semblables à celles de I_x et I_y , en remplaçant Ω_I par Ω_S . Pour une raison qui apparaîtra au paragraphe suivant, les états I_x, I_y, S_x et S_y sont dits "états non couplés" du système IS .

Reprenons la question de l'évolution libre de $\sigma(t = 0) = I_x$ mais avec une description utilisant les cohérences. On peut à ce stade tenter d'écrire $I_+ = I_x + iI_y$ et $I_- = I_x - iI_y$ en se rappelant qu'il s'agit de matrices à 16 éléments (4 fois 4) et non plus de matrices à 4 éléments (2 fois 2) comme pour les systèmes à un spin.

I_+ est une matrice d'ordre de cohérence +1 si une rotation d'angle ϕ autour de OZ donne $\exp(-i\phi)I_+$. Une rotation autour de OZ et d'angle ϕ correspond dans ce contexte au superopérateur associé à l'opérateur ϕF_z où

$$F_z = I_z + S_z \tag{4.66}$$

et autrement dit, à l'opérateur $\phi I_z + \phi S_z$. Etant donné que $\{S_z, I_{\pm}\} = 0$, les matrices I_+ et I_- sont transformées en $\exp(-i\phi)I_+$ et $\exp(i\phi)I_-$ par action de ϕF_z , ce qui leur confère respectivement un ordre de cohérence +1 et -1.

États couplés

Il est possible d'écrire $2I_x S_z = (I_+ + I_-)S_z = I_+ S_z + I_- S_z$ et facile à vérifier que $I_+ S_z$ et $I_- S_z$ sont aussi des matrices respectivement d'ordre de cohérence +1 et -1 puisque $\{S_z, 2I_{x,y} S_z\} = 0$ et $\{I_z, 2I_{x,y} S_z\} = 2\{I_z, I_{x,y}\} S_z$.

L'évolution de $2I_x S_z$ sous l'action de l'opérateur d'évolution libre $H = \Omega_I t I_z + \Omega_S t S_z + \pi J t 2I_z S_z$ est décrite par la figure 4.4.

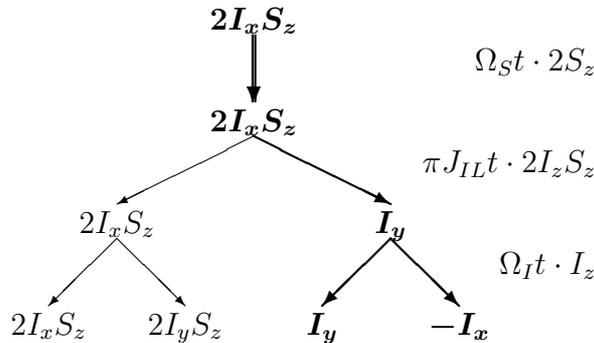


FIGURE 4.4 – Évolution libre d'un état $2I_x S_z$ d'un système IS .

Contrairement à ce qui se passe pour l'évolution de I_x où, à la fin du calcul, le coefficient multiplicatif de I_x et I_y varie en $\cos(\pi Jt)$, ici ces coefficients varient en $\sin(\pi Jt)$. Ainsi

$$s(t) = -\sin(\Omega_I t) \sin(\pi Jt) + i \cos(\Omega_I t) \sin(\pi Jt) \quad (4.67)$$

$$= i \exp(i\Omega_I t) \sin(\pi Jt) \quad (4.68)$$

Le développement de la fonction sinus en exponentielles complexes :

$$s(t) = \exp(i(\Omega_I t + \pi J)t)/2 - \exp(i(\Omega_I t - \pi J)t)/2 \quad (4.69)$$

fait apparaître deux raies en absorption mais de signes opposés : on parle alors d'un doublet antiphase. Il en est de même pour $2I_z S_x$, $2I_y S_z$ et $2I_x S_y$. Ces matrices de base décrivent des états du système appelés "états couplés".

La figure 4.5 montre les doublets produits par un noyau I couplé faiblement à partir des états (a) $2I_x S_z$ et (b) $2I_y S_z$.

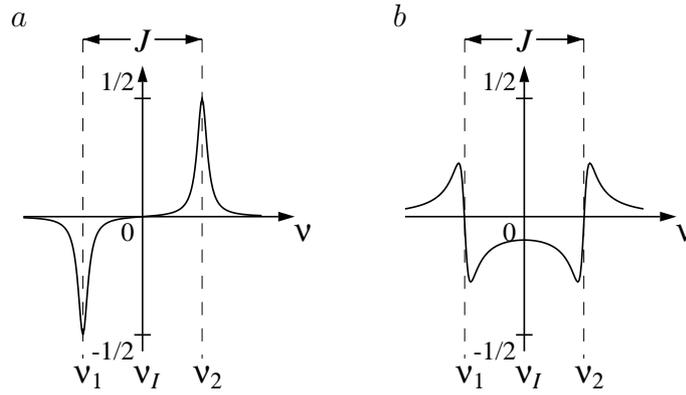


FIGURE 4.5 – (a) doublet antiphase en absorption issu de $I_x S_z$, (b) doublet antiphase en dispersion issu de $I_y S_z$

Les états I_- et $I_- S_z$ sont, nous l'avons vu, des matrices d'ordre de cohérence -1. Ils se convertissent l'un en l'autre par action de l'opérateur d'évolution libre mais conservent donc l'ordre de cohérence -1 :

$$I_x \xrightarrow{\pi Jt \cdot 2I_z S_z} \cos(\pi Jt) \cdot I_x + \sin(\pi Jt) \cdot 2I_y S_z \quad (4.70)$$

$$I_y \xrightarrow{\pi Jt \cdot 2I_z S_z} \cos(\pi Jt) \cdot I_y - \sin(\pi Jt) \cdot 2I_x S_z \quad (4.71)$$

D'où

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y \xrightarrow{\pi Jt \cdot 2I_z S_z} \cos(\pi Jt) \cdot I_{\pm} \mp i \sin(\pi Jt) \cdot 2I_{\pm} S_z \quad (4.72)$$

$$I_{\pm} \xrightarrow{Ht} \exp(\mp i\Omega_I t) (\cos(\pi Jt) \cdot I_{\pm} \mp i \sin(\pi Jt) \cdot 2I_{\pm} S_z) \quad (4.73)$$

De manière identique :

$$2I_{\pm}S_z \xrightarrow{Ht} \exp(\mp i\Omega_I t)(\cos(\pi Jt) \cdot 2I_{\pm}S_z \mp i \sin(\pi Jt) \cdot I_{\pm}) \quad (4.74)$$

Les matrices I_{\pm} et $2I_{\pm}S_z$ ne sont pas des cohérences du système étudié, toutefois leur ordre de cohérence n'est pas modifié par l'évolution libre, puisqu'elles évoluent comme une somme de deux matrices de même ordre de cohérence.

Ce résultat est très général : *l'évolution libre de fait pas varier l'ordre de cohérence d'un état.*

A partir de la demi somme et de la demi différence des équations 4.73 et 4.74, du fait que I_{\pm} est en fait $I_{\pm}E_S$, et des définitions :

$$S_{\alpha} = \frac{E_S + 2S_z}{2} \quad (4.75)$$

$$S_{\beta} = \frac{E_S - 2S_z}{2} \quad (4.76)$$

on obtient

$$I_{\pm}S_{\alpha} \xrightarrow{Ht} \exp(\mp i(\Omega_I + \pi J)t) \cdot I_{\pm}S_{\alpha} \quad (4.77)$$

$$I_{\pm}S_{\beta} \xrightarrow{Ht} \exp(\mp i(\Omega_I - \pi J)t) \cdot I_{\pm}S_{\beta} \quad (4.78)$$

ce qui prouve que les matrices $I_{\pm}S_{\alpha}$ et $I_{\pm}S_{\beta}$ sont des cohérences du système IS faiblement couplés, d'ordre de cohérence ± 1 . Il en est de même, par symétrie, pour les matrices $I_{\alpha}S_{\pm}$ et $I_{\beta}S_{\pm}$.

Les fréquences d'évolution de ces cohérences à simple quanta sont exactement les fréquences des transitions observables dans le diagramme énergétique du système IS . L'ordre de cohérence d'un terme de la matrice densité correspond de fait à la valeur de Δm_s de la transition qui lui est associée. Ce point est à la base du lien qui sera fait entre le formalisme de la matrice densité et la généralisation du modèle de Bloch.

États à 0 et double quanta

Parmi les états dont il n'a pas encore été question figurent ceux décrits par les opérateurs $2I_{x,y}S_{x,y}$. Le fait est qu'ils sont impossibles à produire à partir de l'état d'équilibre en utilisant une seule impulsion idéale, ce qui explique qu'ils n'aient pas encore été rencontrés avant ce point du texte. Ils sont cependant impliqués dans certaines expériences multi-impulsionnelles de grande importance pratique. La matrice $2I_xS_x$ s'exprime en fonction de I_+ , I_- , S_+ , S_- par la relation $2I_xS_x = (I_+ + I_-)(S_+ + S_-)/2$ soit $I_+S_+/2 + I_+S_-/2 + I_-S_+/2 + I_-S_-/2$.

A nouveau l'action de l'opérateur $\phi \cdot F_z$ sur ces quatre derniers opérateurs montre que ce sont des cohérences d'ordre respectivement +2, 0, 0 et -2. On parle alors de cohérence à double et à zéro quanta. Il est donc certain que l'évolution libre de $2I_x S_x$ ne fera apparaître aucune aimantation mesurable. La matrice $2I_x S_x$ évolue néanmoins, mais sans faire apparaître la constante de couplage puisque $2I_z S_z$ et $2I_x S_x$ commutent, comme indiqué sur la figure 4.6.

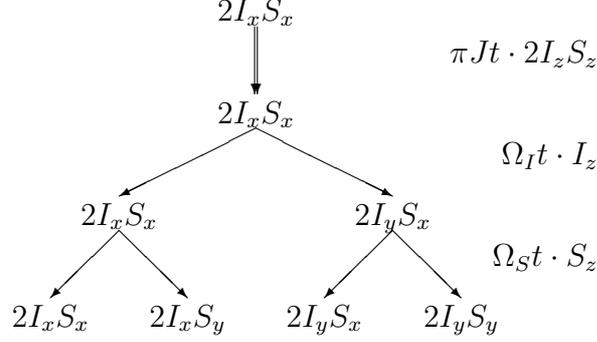


FIGURE 4.6 – Evolution libre d'un état $2I_x S_x$ d'un système IS .

Dans $\sigma(t)$, le coefficient multiplicatif de $2I_x S_x$ est $\cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t)$, qui vaut aussi $\cos((\Omega_I + \Omega_S)t)/2 + \cos((\Omega_I - \Omega_S)t)/2$. Les pulsations $\Omega_I + \Omega_S$ et $\Omega_I - \Omega_S$ sont les pulsations associées aux transitions à ± 2 et 0 quanta du système IS . Un calcul identique montre que chacune des quatre matrices associées aux transitions à 0 et ± 2 quanta évolue pour donner des combinaisons de ces quatre matrices. Cette observation est compatible avec la décomposition des matrices $2I_{x,y} S_{x,y}$ en termes d'ordre de cohérence 0 et ± 2 . En effet, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 I_{\pm} S_{\pm} &\xrightarrow{\pi Jt \cdot 2I_z S_z} I_{\pm} S_{\pm} \\
 &\xrightarrow{\Omega_I t I_z} \exp(i \mp \Omega_I t) I_{\pm} S_{\pm} \\
 &\xrightarrow{\Omega_S t S_z} \exp(i \mp \Omega_I t) \exp(i \mp \Omega_S t) I_{\pm} S_{\pm} \\
 &= \exp(i(\mp \Omega_I \mp \Omega_S)t) I_{\pm} S_{\pm}
 \end{aligned} \tag{4.79}$$

Il apparaît donc ici que les matrices $I_{\pm} S_{\pm}$ sont des cohérences. Leur fréquence d'évolution est égale aux fréquences des transitions à zéro et double quanta déduites du diagramme énergétique du système IS .

Ordres de cohérence partiels

On constate que l'ordre de cohérence d'un état s'obtient par addition des ordres de cohérence individuels associés aux noyaux I et S considérés séparément. En fait, consi-

dérons une cohérence générale $I_\lambda S_\mu$, avec λ, μ valant $z, +, -$, ou 0 pour signifier que l'opérateur n'y figure pas (et donc d'ordre de cohérence nul !). Alors,

$$I_\lambda S_\mu \xrightarrow{\phi \cdot I_z} \exp(-ip(I_\lambda)\phi) \cdot I_\lambda S_\mu \quad (4.80)$$

$$I_\lambda S_\mu \xrightarrow{\phi \cdot S_z} \exp(-ip(S_\mu)\phi) \cdot I_\lambda S_\mu \quad (4.81)$$

$$\begin{aligned} I_\lambda S_\mu &\xrightarrow{\phi \cdot F_z} \exp(-ip(I_\lambda)\phi) \exp(-ip(S_\mu)\phi) \cdot I_\lambda S_\mu \\ &= \exp(-i(p(I_\lambda) + p(S_\mu))\phi) \cdot I_\lambda S_\mu \end{aligned} \quad (4.82)$$

ce qui montre bien que

$$p(I_\lambda S_\mu) = p(I_\lambda) + p(S_\mu) \quad (4.83)$$

Les quantités $p(I_\lambda)$ et $p(S_\mu)$ sont appelées ordres de cohérence partiels, quantités dont la somme est l'ordre de cohérence total. Il est important aussi de noter que, dans la mesure où on ne considère que des systèmes de spins faiblement couplés, *les ordres de cohérence partiels sont invariants au cours des périodes d'évolution libre.*

Populations

Les matrices $E, I_z, S_z, 2I_z S_z$ sont invariantes par action des opérateurs d'évolution libre et ne sont sujettes qu'aux phénomènes liés à la relaxation longitudinale. Ces matrices ne constituent pas des cohérences mais des populations (voir 4.8), bien que leur invariance sous l'action de $\phi \cdot F_z$ permettent de leur attribuer un ordre de cohérence global nul, somme d'ordres de cohérence partiels nuls.

Il faut bien noter qu'un état comme $I_+ S_-$, bien que d'ordre de cohérence nul, n'est pas une population, car il n'est pas invariant par action de $\phi \cdot F_z$.

4.7.3 Système à trois spins

Les matrices de base utilisées pour décrire les systèmes à trois spins sont classables en sept catégories suivant les ordres de cohérences qui leur sont associés et l'existence d'états couplés. Pour chaque catégorie nous donnerons dans la table 4.1 un exemple représentatif et la possibilité ou non de donner de l'aimantation observable par évolution libre.

Les catégories originales introduites à cause de la présence d'un troisième noyau sont numérotées 4, 6 et 7.

Il convient d'insister ici sur le fait que l'état $2S_z L_x$, ligne 3 du tableau 4.1, n'est pas détectable en tant que tel, mais que son évolution libre conduit à un état observable. Il en est de même pour les états correspondants à la ligne 4.

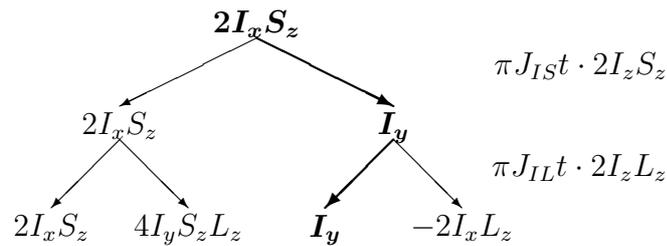
	Catégorie	Exemple	DéTECTABLE
1	Population (pseudo-ordre 0)	$4I_z S_z L_z$	non
2	Ordre ± 1 non couplé	L_x	oui
3	Ordre ± 1 couplé 1 fois	$2S_z L_x$	oui
4	Ordre ± 1 couplé 2 fois	$4I_x L_z S_z$	oui
5	Ordre 0, ± 2 non couplé	$2S_x L_y$	non
6	Ordre 0, ± 2 couplé	$4I_x S_y L_z$	non
7	Ordre $\pm 1, \pm 3$	$4I_x S_x L_x$	non

TABLE 4.1 – Classification des opérateurs pour les systèmes à trois spins

Considérons l'évolution des matrices I_x (type 2), $2I_x S_z$ (type 3) et $4I_x S_z L_z$ (type 4) selon l'opérateur d'évolution libre associé aux systèmes de trois noyaux faiblement couplés. Ces trois matrices commutent avec les opérateurs $\Omega_{St} \cdot S_z$, $\Omega_{Lt} \cdot L_z$ et $\pi J_{SLt} \cdot 2S_z L_z$. De plus, on ne s'intéresse qu'à la nature des résonances du noyau I couplé à S et L , qui doit être indépendante de l'offset de I , ce qui permet de choisir $\Omega_I = 0$. Ceci revient à ne pas prendre en compte l'opérateur $\Omega_{It} \cdot I_z$. Parmi les 6 termes initiaux de l'opérateur d'évolution libre, seuls $\pi J_{IS}t \cdot 2I_z S_z$ et $\pi J_{IL}t \cdot 2I_z L_z$ restent à considérer.

Le calcul de l'évolution de I_x a déjà été présenté en 4.4.2 et conduit à quatre raies en absorption de même signe (on dit aussi "en phase").

L'évolution de $2I_x S_z$ s'écrit :

FIGURE 4.7 – Evolution libre d'un état $2I_x S_z$ d'un système ISL .

Ainsi

$$s(t) = i \sin(\pi J_{IS}t) \cos(\pi J_{IL}t) \quad (4.84)$$

$$= i \sin(\pi(J_{IS} + J_{IL})t)/2 + i \sin(\pi(J_{IS} - J_{IL})t)/2 \quad (4.85)$$

En transformant les fonctions sinus en exponentielles complexes et après transformation de Fourier, on obtient quatre raies en absorption de fréquences et d'intensités

indiquées ci-dessous :

Fréquence	Intensité
$+J_{IS} + J_{IL}$	$+1/4$
$+J_{IS} - J_{IL}$	$+1/4$
$-J_{IS} + J_{IL}$	$-1/4$
$-J_{IS} - J_{IL}$	$-1/4$

On retrouve J_{IS} entre deux raies en antiphase et J_{IL} entre deux raies en phase. Dans cet exemple J_{IS} est appelé couplage actif car il intervient dans l'évolution de $2I_x S_z$ à la fois sur I_x et sur S_z . J_{IL} est ici un couplage inactif (ou passif) : il n'intervient dans l'évolution de $2I_x S_z$ que sur I_x . Un couplage actif donne lieu à une paire de pics antiphase alors qu'un couplage inactif donne lieu à une paire de raies en phase.

L'évolution de I_x ne conduit qu'à des pics en phase puisque tous les couplages sont passifs.

Dans l'évolution de $4I_x S_z L_z$ les constantes de couplage J_{IL} et J_{IS} sont toutes deux actives :

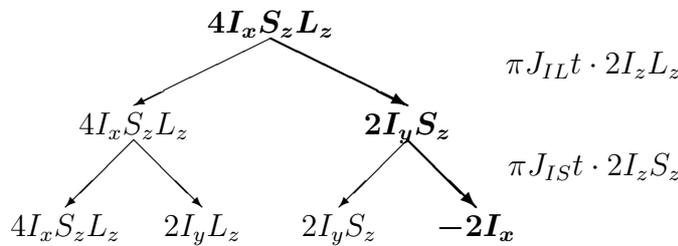


FIGURE 4.8 – Évolution libre d'un état $4I_x S_z L_z$ d'un système ISL .

Ainsi,

$$s(t) = -\sin(\pi J_{IS} t) \sin(\pi J_{IL} t) \tag{4.86}$$

$$= \cos(\pi(J_{IS} + J_{IL})t)/2 - \cos(\pi(J_{IS} - J_{IL})t)/2 \tag{4.87}$$

En transformant les fonctions cosinus en exponentielles complexes et après transformation de Fourier, on obtient quatre raies en absorption de fréquences et d'intensités indi-

quées ci-dessous :

Fréquence	Intensité
$+J_{IS} + J_{IL}$	$+1/4$
$+J_{IS} - J_{IL}$	$-1/4$
$-J_{IS} + J_{IL}$	$-1/4$
$-J_{IS} - J_{IL}$	$+1/4$

Les pics distants de J_{IS} d'une part et de J_{IL} d'autre part sont bien en antiphasé.

La figure 4.9 montre les doublets de doublets produits par un noyau I couplé faiblement aux noyaux S et L à partir des états (a) $2I_x S_z$ et (b) $4I_x S_z L_z$.

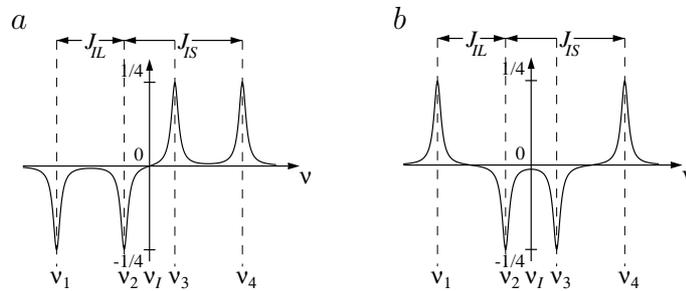


FIGURE 4.9 – (a) Doublet de doublet issu de $2I_x L_z$, antiphasé pour S (b) doublet de doublet issu de $4I_x S_z L_z$, doublement antiphasé (pour S et L)

Il est intéressant de noter qu'une matrice de base comme $4I_x S_x L_x$ ne donne aucune aimantation observable alors qu'elle s'exprime aussi comme $(I_+ + I_-)(S_+ + S_-)(L_+ + L_-)/2$ et contient donc des termes comme $I_+ S_- L_-$ d'ordre de cohérence total égal à -1 . L'existence d'un terme d'ordre de cohérence -1 est en effet une condition nécessaire mais non suffisante à l'obtention d'un signal. La production d'un signal détectable reste l'exclusivité des opérateurs I_- , S_- et L_- .

4.8 Populations

4.8.1 Systèmes à un spin

Un ensemble de P spins isolés en état d'équilibre dans le champ \vec{B}_0 est décrit par la matrice densité initiale

$$\sigma_0 = P \cdot E/2 + \Delta P \cdot I_z \quad (4.88)$$

où

$$P = p_\alpha + p_\beta \quad \text{et} \quad \Delta P = p_\alpha - p_\beta \quad (4.89)$$

en faisant intervenir les populations associées aux niveaux énergétiques E_α et E_β . Ces populations sont aisément déductibles à partir des coefficients de $E/2$ (qui est toujours égale à P) et de I_z :

$$p_\alpha = \frac{P + \Delta P}{2} \quad \text{et} \quad p_\beta = \frac{P - \Delta P}{2} \quad (4.90)$$

D'une manière générale, si

$$\sigma = a \cdot E/2 + b \cdot I_x + c \cdot I_y + d \cdot I_z \quad (4.91)$$

alors

$$p_\alpha = \frac{a + d}{2} \quad \text{et} \quad p_\beta = \frac{a - d}{2} \quad (4.92)$$

ce qui impose à a et d d'être des nombres réels.

L'invariance de $E/2$ et de I_z sous l'action de l'opérateur d'évolution libre entraîne l'invariance des populations des états énergétiques pendant ces périodes, en l'absence de relaxation longitudinale.

Une impulsion d'angle θ et de phase quelconque exercée sur un système en équilibre transforme I_z en $\cos \theta \cdot I_z + \dots$ et conduit donc à

$$p_\alpha = P \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad \text{et} \quad p_\beta = P \frac{1 - \cos \theta}{2} \quad (4.93)$$

avec pour conséquence que si $\theta = \pi/2$, alors les populations sont égales et la composante longitudinale de l'aimantation est nulle (certains auteurs parlent alors de saturation, même si l'aimantation transversale est non nulle). Une impulsion d'angle de nutation π échange p_α et p_β , conduisant à ce qui est désigné par "inversion de population". Le retour à l'équilibre est alors uniquement assuré par la relaxation longitudinale (en négligeant le "radiation damping"...). L'inversion de population offre donc un moyen, parmi d'autres, de mesurer le temps de relaxation T_1 d'un système.

Notons qu'il est aussi possible d'écrire

$$\sigma = \frac{a+d}{2} \cdot \frac{E+2I_z}{2} + \frac{a-d}{2} \cdot \frac{E-2I_z}{2} + b \cdot I_x + c \cdot I_y \quad (4.94)$$

qui, en introduisant les matrices

$$I_\alpha = \frac{E+2I_z}{2} \quad \text{et} \quad I_\beta = \frac{E-2I_z}{2} \quad (4.95)$$

se transforme en

$$\sigma = p_\alpha \cdot I_\alpha + p_\beta \cdot I_\beta + b \cdot I_x + c \cdot I_y \quad (4.96)$$

Le choix de I_α et I_β comme matrices de base au lieu de $E/2$ et I_z donne directement accès aux populations des différents états énergétiques possibles pour les noyaux. Ces opérateurs sont pour cette raison appelés opérateurs de population. L'écriture de σ sous la forme :

$$\sigma = p_\alpha \cdot I_\alpha + p_\beta \cdot I_\beta + \frac{b-ic}{2} \cdot I_+ + \frac{b+ic}{2} \cdot I_- \quad (4.97)$$

présente la matrice densité comme combinaison linéaire des opérateurs de population et des cohérences, représentation qui est la plus "naturelle" (un mathématicien dirait "canonique") d'après la définition de la matrice densité d'un système. Toutefois, la simplicité des règles de calcul est en faveur de l'emploi de la base des opérateurs cartésiens pour l'étude de l'évolution de σ sous l'action des hamiltoniens usuels (évolution libre et impulsions de radio-fréquence).

4.8.2 Systèmes à deux spins

Dans les systèmes à deux spins IS , quatre populations $p_{\alpha\alpha}$, $p_{\alpha\beta}$, $p_{\beta\alpha}$ et $p_{\beta\beta}$ sont à considérer, correspondant chacune à un état $m_s = \pm 1/2$ pour chaque noyau du système. Dans un cas général, la matrice densité contient l'information relative aux populations par l'intermédiaire des termes proportionnels à $E/2$, I_z , S_z et $2I_z S_z$. Si l'état du système est décrit par

$$\sigma = a_{E/2} \cdot E/2 + a_{I_z} \cdot I_z + a_{S_z} \cdot S_z + a_{2I_z S_z} \cdot 2I_z S_z + \text{autres termes...} \quad (4.98)$$

alors

$$2a_{E/2} = p_{\alpha\alpha} + p_{\alpha\beta} + p_{\beta\alpha} + p_{\beta\beta} = P \quad (4.99)$$

$$2a_{I_z} = p_{\alpha\alpha} + p_{\alpha\beta} - p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = \Delta P(I) \quad (4.100)$$

$$2a_{S_z} = p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} + p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = \Delta P(S) \quad (4.101)$$

$$2a_{2I_z S_z} = p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} - p_{\beta\alpha} + p_{\beta\beta} \quad (4.102)$$

ce qui montre que l'état initial du système est décrit par

$$\sigma_0 = P/2 \cdot E/2 + \Delta P(I)/2 \cdot I_z + \Delta P(S)/2 \cdot S_z \quad (4.103)$$

P (comme $\Delta P(I)$ et $\Delta P(S)$) intervient ici avec un facteur 2 au dénominateur. Cela se justifie de manière suivante : si toutes les populations sont égales, la population de chaque état énergétique est $P/4$. Dans ce cas $\sigma = P/4 \cdot E$ et donc les termes diagonaux de la matrice densité sont égaux aux populations. Dans la mesure où la matrice densité n'a pas été définie, cette explication relève plutôt du moyen mnémotechnique mais n'est pas sans fondement théorique.

Le terme proportionnel à $2I_z S_z$ apparaît dans les systèmes hors équilibre, même dépourvus d'aimantation transversale. Son rôle sera détaillé dans l'étude du transfert d'aimantation.

Les populations se déduisent des coefficients multiplicatifs des opérateurs cartésiens à l'aide des relations :

$$2p_{\alpha\alpha} = a_{E/2} + a_{I_z} + a_{S_z} + a_{2I_z S_z} \quad (4.104)$$

$$2p_{\alpha\beta} = a_{E/2} + a_{I_z} - a_{S_z} - a_{2I_z S_z} \quad (4.105)$$

$$2p_{\beta\alpha} = a_{E/2} - a_{I_z} + a_{S_z} - a_{2I_z S_z} \quad (4.106)$$

$$2p_{\beta\beta} = a_{E/2} - a_{I_z} - a_{S_z} + a_{2I_z S_z} \quad (4.107)$$

Alternativement, σ s'écrit comme combinaison des quatre opérateurs de population :

$$\sigma = p_{\alpha\alpha} \cdot P_{\alpha\alpha} + p_{\alpha\beta} \cdot P_{\alpha\beta} + p_{\beta\alpha} \cdot P_{\beta\alpha} + p_{\beta\beta} \cdot P_{\beta\beta} + \text{autres termes...} \quad (4.108)$$

avec

$$2P_{\alpha\alpha} = E/2 + I_z + S_z + 2I_z S_z \quad (4.109)$$

$$2P_{\alpha\beta} = E/2 + I_z - S_z - 2I_z S_z \quad (4.110)$$

$$2P_{\beta\alpha} = E/2 - I_z + S_z - 2I_z S_z \quad (4.111)$$

$$2P_{\beta\beta} = E/2 - I_z - S_z + 2I_z S_z \quad (4.112)$$

Comme pour les systèmes à un spin, les populations n'évoluent pas sous l'action des opérateurs de déplacement chimique. Elles n'évoluent pas non plus sous l'action de l'opérateur de couplage.

Une connaissance un peu plus approfondie de la théorie de la matrice densité laisse apparaître qu'un opérateur de population P_{ij} de l'ensemble des états d'un système à deux

spins est en fait le produit (direct) des opérateurs I_i et S_j (i et j valant α ou β). La base des 16 produits des opérateurs cartésiens obtenue à partir des bases $\{E_I/2, I_x, I_y, I_z\}$ et $\{E_S/2, S_x, S_y, S_z\}$ peut être remplacée par celle des produits formés à partir des bases $\{I_\alpha, I_\beta, I_+, I_-\}$ et $\{S_\alpha, S_\beta, S_+, S_-\}$. Cette base produit contient

1. 4 opérateurs de population : $I_\alpha S_\alpha, I_\alpha S_\beta, I_\beta S_\alpha, I_\beta S_\beta$
2. 4 cohérences à simple quanta de I : $I_+ S_\alpha, I_+ S_\beta, I_- S_\alpha, I_- S_\beta$
3. 4 cohérences à simple quanta de S : $I_\alpha S_+, I_\beta S_+, I_\alpha S_-, I_\beta S_-$
4. 2 cohérences à double quanta : $I_+ S_+, I_- S_-$
5. 2 cohérences à zéro quanta : $I_+ S_-, I_- S_+$

Comme pour un spin isolé, cette base est idéale tant que le système est soumis à des périodes d'évolution libre contenant tous les termes de l'hamiltonien correspondant. Il est toutefois souvent utile de faire agir séparément les différentes parties de l'hamiltonien, ainsi que, bien entendu des impulsions de radiofréquence. La base des produits des opérateurs cartésiens reste alors un bon compromis pour la facilité de conduite des calculs. Les règles de prévision de l'évolution de la matrice densité exprimées dans la base $\{E_I/2, I_+, I_-, I_z\}$ et les produits d'opérateurs qui en dérivent sont parfois très commodes pour analyser certaines situations. Les règles de calcul correspondantes seront introduites ou rappelées en temps utile.

4.8.3 Systèmes à trois spins

La généralisation des équations régissant les populations à des systèmes à trois spins, bien que fastidieuse, se fait sans plus de difficulté que pour les systèmes à deux spins. Ainsi, avec les mêmes notations que ci-dessus :

$$\sigma_0 = P/4 \cdot E/2 + \Delta P(I)/4 \cdot I_z + \Delta P(S)/4 \cdot S_z + \Delta P(L)/4 \cdot L_z \quad (4.113)$$

Le facteur 4 devient 8 pour les systèmes à quatre spins, et est multiplié par 2 chaque fois qu'il y a un noyau de plus dans le système de spins.

Le coefficient $a_{4I_z S_z L_z}$ de l'opérateur d'ordre longitudinal $4I_z S_z L_z$ se déduit des populations par :

$$\begin{aligned} 4a_{4I_z S_z L_z} = & p_{\alpha\alpha\alpha} - p_{\alpha\alpha\beta} - p_{\alpha\beta\alpha} + p_{\alpha\beta\beta} \\ & - p_{\beta\beta\alpha} + p_{\beta\beta\beta} + p_{\beta\beta\alpha} - p_{\beta\beta\beta} \end{aligned} \quad (4.114)$$

Les relations qui donnent les différentes populations en fonction des coefficients multiplicatifs des opérateurs cartésien s'écrivent, par exemple,

$$2p_{\alpha\alpha\alpha} = a_{E/2} + a_{I_z} + a_{S_z} + a_{L_z} + a_{2I_zS_z} + a_{2I_zL_z} + a_{2S_zL_z} + a_{4I_zS_zL_z} \quad (4.115)$$

le facteur 2 restant à l'identique quel que soit le nombre de spins dans le système. L'opérateur de population $P_{\alpha\alpha\alpha}$ dont le facteur multiplicatif est la population $p_{\alpha\alpha\alpha}$ est alors donné par :

$$4P_{\alpha\alpha\alpha} = E/2 + I_z + S_z + L_z + 2I_zS_z + 2I_zL_z + 2S_zL_z + 4I_zS_zL_z \quad (4.116)$$

4.9 Echo de spin

De nombreuses séquences d'impulsions contiennent le motif $T - (\pi) - T$, considéré comme un délai d'évolution de durée $2T$ "coupé" en son milieu par une impulsion RF d'angle π comme indiqué par la figure 4.10.

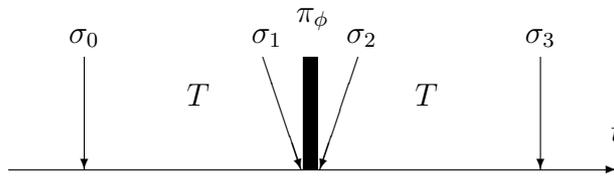


FIGURE 4.10 – Echo de spin

Les modifications subies par la matrice densité d'un système entre l'instant initial et l'instant final de cette séquence sont calculables par les règles usuelles de transformation des matrices de base. Il est néanmoins possible de simplifier les calculs en appliquant successivement l'impulsion RF et un opérateur d'évolution appelé opérateur réduit. Leur action est identique à celle effectuée par la succession des opérateurs associés à la séquence considérée. L'opérateur associé à une évolution libre de durée $2T$ est en fait amputé de certains termes suivant la nature du système de spins considéré et la sélectivité de l'impulsion d'angle π . L'impulsion centrale est associée à l'opérateur noté O_π .

Un traitement général de ce problème nécessiterait à nouveau de recourir à la théorie générale de l'opérateur densité. Seuls les résultats seront donnés ici, avec tout de même

une justification satisfaisante pour l'esprit. Le lecteur pourra à volonté vérifier que la transformation d'une matrice de base quelconque par la suite "normale" d'opérateurs (évolution libre, impulsion RF puis évolution libre) et par le raccourci de l'opérateur réduit coïncident :

$$\xrightarrow{T \cdot H} \xrightarrow{O_\pi} \xrightarrow{T \cdot H} \iff \xrightarrow{O_\pi} \xrightarrow{2T \cdot H_{\text{red}}} \quad (4.117)$$

Une autre manière de se persuader de l'exactitude du résultat sur des cas particuliers est de considérer l'évolution du vecteur aimantation dans le cadre du modèle de Bloch et de son extension aux systèmes couplés.

4.9.1 Système à un spin

Si le système étudié est constitué d'un unique noyau I , la règle qui donne l'expression de l'opérateur réduit s'établit aisément.

Pour avoir une vue globale de l'action de la séquence d'écho de spin, il faut commencer par savoir comment sont transformées les matrices de base I_x , I_y et I_z .

La matrice de base $\sigma_0 = I_z$ est invariante pendant la première période d'évolution, se transforme en $\sigma_2 = -I_z$ ($\cos \pi = -1$, $\sin \pi = 0$) sous l'action de l'impulsion d'angle π , quelque soit sa phase, reste ensuite égale à $-I_z$ jusqu'à la fin de la séquence ($\sigma_3 = -I_z$).

Considérons maintenant l'évolution de $\sigma_0 = I_x = (I_+ + I_-)/2$. Entre les instants 0 et 1, I_+ évolue en $\exp(-i\Omega_I T) \cdot I_+$ et I_- en $\exp(+i\Omega_I T) \cdot I_-$. Juste avant l'impulsion, la matrice densité du système est donc :

$$\sigma_1 = (\exp(-i\Omega_I T) \cdot I_+ + \exp(+i\Omega_I T) \cdot I_-)/2 \quad (4.118)$$

Sachant que

$$I_x \xrightarrow{\pi I_x} I_x \quad (4.119)$$

$$I_y \xrightarrow{\pi I_x} -I_y \quad (4.120)$$

$$I_x \xrightarrow{\pi I_y} -I_x \quad (4.121)$$

$$I_y \xrightarrow{\pi I_y} I_y \quad (4.122)$$

on détermine que

$$I_+ = I_x + iI_y \xrightarrow{\pi I_x} I_x - iI_y = I_- \quad (4.123)$$

$$I_- = I_x - iI_y \xrightarrow{\pi I_x} I_x + iI_y = I_+ \quad (4.124)$$

$$I_+ = I_x + iI_y \xrightarrow{\pi I_y} -I_x + iI_y = -I_- \quad (4.125)$$

$$I_- = I_x - iI_y \xrightarrow{\pi I_y} -I_x - iI_y = -I_+ \quad (4.126)$$

TABLE 4.2 – Influence de la phase de l'impulsion d'angle π sur l'aimantation issue de l'écho de spin

$$\begin{array}{ccc}
& \pi_x & \pi_y \\
I_x \rightarrow & I_x & -I_x \\
I_y \rightarrow & -I_y & I_y \\
I_z \rightarrow & -I_z & -I_z
\end{array}$$

A l'instant 2, si la phase ϕ de l'impulsion est nulle, la matrice densité du système vaut :

$$\sigma_2 = (\exp(-i\Omega_I T) \cdot I_- + \exp(+i\Omega_I T) \cdot I_+)/2 \quad (4.127)$$

Pendant le second délai de durée T , I_+ et I_- évoluent comme pendant le premier délai et donc

$$\begin{aligned} \sigma_3 &= (\exp(-i\Omega_I T) \exp(+i\Omega_I T) \cdot I_- \\ &\quad + \exp(+i\Omega_I T) \exp(-i\Omega_I T) \cdot I_+)/2 \end{aligned} \quad (4.128)$$

$$= (I_- + I_+)/2 \quad (4.129)$$

$$= I_x \quad (4.130)$$

La transformation subie par I_x , I_y et I_z suivant la phase de l'impulsion est donnée dans le tableau 4.2.

Tout se passe donc comme si toutes les matrices de base ne subissaient que l'action de l'impulsion π_ϕ , quelque soit sa phase ϕ . On constate que l'impulsion a supprimé complètement l'opérateur d'évolution libre de durée de $2T$, et que seul l'opérateur associé à l'impulsion est à prendre en compte.

Dans le cas du système à un spin, l'opérateur réduit est donc l'opérateur nul (celui qui donne toujours zéro), associé au super-opérateur identité (celui qui ne fait rien, comme il se doit pour un opérateur nul).

Un tel résultat est aisément visualisé à l'aide du modèle vectoriel. Alternativement, l'évolution de I_- est intéressante à considérer. A l'instant 1, son coefficient multiplicatif est $\exp(+i\Omega_I T)$ et devient brusquement (les impulsions sont idéales et donc infiniment brèves), à l'instant 2, $\exp(+i\Omega_I T)$, qui était le coefficient de I_+ à l'instant 1. Tout s'est passé pendant l'impulsion comme si T était devenu $-T$. Une impulsion π est donc une sorte de machine à remonter (ou à inverser) le temps. De manière équivalente, il suffit de

considérer que l'impulsion a transformé Ω_I en $-\Omega_I$ pendant la première période d'évolution libre. Le seconde période de durée T ne fait qu'annuler ce qui s'est passé pendant la première. Il est donc normal que le résultat ne fasse pas intervenir la valeur de Ω_I .

Le terme d'écho de spin a pour origine le comportement de l'aimantation macroscopique en présence d'un champ statique \vec{B}_0 inhomogène. Au terme du premier délai de durée T différents vecteurs aimantation liés à différentes localisations spatiales dans l'échantillon ont tourné autour de OZ avec des angles différents, comme indiqué sur la figure 2.9, page 28. Cela revient à dire que les différentes régions de l'espace sont associées à diverses valeurs de Ω_I . Il se peut très bien que \vec{M} soit nul à l'instant 1 pour cause de déphasage total de ses différentes composantes (aussi appelées *isochromats*). L'impulsion RF et le second délai vont amener chacune des composantes sur l'axe OX , indépendamment de leur position dans l'échantillon, car indépendamment de leur Ω_I . L'aimantation totale est ainsi "ressuscitée" à l'instant 3, comme un écho de la situation du système à l'instant 0.

L'impulsion d'angle π appliquée à l'aimantation transversale est appelée impulsion de *refocalisation* puisqu'elle la ramène à son intensité initiale après avoir été *défocalisée* par les inhomogénéités de \vec{B}_0 . Un affaiblissement de l'aimantation après le temps $2T$ est tout de même présent, lié à deux phénomènes physiques. Le premier, déjà cité, est la relaxation transversale, que rien ne peut refocaliser. Le second, qui est aussi irréversible, est lié à la diffusion translationnelle des molécules dans le cas d'échantillons liquides : ce que subit une molécule pendant le premier délai n'est parfaitement compensé pendant le second que si la molécule est restée à la même place. Plus les molécules bougent vite et moins la refocalisation des isochromats sera effective et plus le signal sera atténué. L'écho de spin est donc la technique expérimentale de base pour accéder à la fois aux temps T_2 "vrais" et à la mobilité des molécules en solution.

Le recours aux opérateurs I_+ et I_- n'était pas strictement nécessaire ici. Il a cependant permis de montrer aussi qu'une impulsion d'angle π entraîne une variation d'ordre de cohérence de ± 2 pour les états d'ordre ∓ 1 , ce qui ne sera pas sans importance par la suite. Si l'aimantation initiale est longitudinale, elle le reste, mais change de sens. On parle alors d'impulsion d'*inversion* (voir paragraphe 4.8.1).

4.9.2 Systèmes à deux spins

Nous considérons ici un système IS faiblement couplé.

Principe

Pour trouver H_{red} , il suffit d'écrire H et de n'en garder que les termes qui sont invariants par action de O_π .

Il n'y a dans le principe que deux possibilités pour O_π : soit la refocalisation ne s'exerce que sur I (ou sur S), soit elle s'exerce sur I et S simultanément. Dans le premier cas, l'impulsion est dite sélective. Le second cas, où la refocalisation n'est pas sélective, est celui des systèmes homonucléaires où $O_\pi = \pi \cdot (I_\phi + S_\phi)$ ainsi que celui des systèmes hétéronucléaires où deux impulsions d'angle π sont appliquées simultanément avec des phases qui ne sont pas nécessairement identiques.

Dans le premier cas, si $O_\pi = \pi \cdot I_{x,y}$ L'hamiltonien d'évolution libre

$$H = \Omega_I \cdot I_z + \Omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_z S_z \quad (4.131)$$

est réduit en

$$H_{\text{red}} = \Omega_S \cdot S_z \quad (4.132)$$

car

$$I_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} -I_z \quad (4.133)$$

$$S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} S_z \quad (4.134)$$

$$2I_z S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} -2I_z S_z \quad (4.135)$$

Il y a alors refocalisation de l'offset de I et du couplage. Tout se passe en effet comme si $\Omega_I = J = 0$. Par symétrie si l'impulsion π ne s'applique qu'au noyau S , ce sont son offset et le couplage qui sont refocalisés.

Dans le second cas, $O_\pi = \pi \cdot I_{x,y} + \pi \cdot S_{x,y}$. Sachant que :

$$I_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} \xrightarrow{\pi \cdot S_{x,y}} -I_z \quad (4.136)$$

$$S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} \xrightarrow{\pi \cdot S_{x,y}} -S_z \quad (4.137)$$

$$2I_z S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_{x,y}} \xrightarrow{\pi \cdot S_{x,y}} 2I_z S_z \quad (4.138)$$

et donc que seul le terme de couplage est invariant par action de O_π

$$H_{\text{red}} = \pi J \cdot 2I_z S_z \quad (4.139)$$

Les effets des offsets sont refocalisés et seule l'action du couplage subsiste. On voit que l'on dispose ici d'un outil extrêmement puissant qui permet au spectroscopiste de trier parmi les termes de l'hamiltonien ceux qui l'intéressent. Une grande partie de ce qui constitue les chapitres suivants est basée sur les idées présentées dans ce paragraphe.

Exemple avec $\pi_x(I)$ seul

Il n'est pas inintéressant d'étudier un exemple en regardant ce qui se passe en utilisant la base des cohérences et des populations, en partant de $\sigma_0 = I_x$ et avec, dans un premier temps $O_\pi = \pi \cdot I_x$. Sachant que $I_x = I_x E_S$, $2I_x = I_+ + I_-$ et que $E_S = S_\alpha + S_\beta$,

$$2\sigma_0 = I_+ S_\alpha + I_+ S_\beta + I_- S_\alpha + I_- S_\beta \quad (4.140)$$

Pour prendre des notations cohérentes avec les définitions de ν_1 et de ν_2 pour le système IS , on définit :

$$\Omega_1 = \Omega_I - \pi J = 2\pi\nu_1 \quad \text{et} \quad \Omega_2 = \Omega_I + \pi J = 2\pi\nu_2 \quad (4.141)$$

ce qui, d'après les équations 4.77 et 4.78 donne après la première période d'évolution libre :

$$\begin{aligned} 2\sigma_1 = & \exp(-i\Omega_2 T) \cdot I_+ S_\alpha \\ & + \exp(-i\Omega_1 T) \cdot I_+ S_\beta \\ & + \exp(+i\Omega_2 T) \cdot I_- S_\alpha \\ & + \exp(+i\Omega_1 T) \cdot I_- S_\beta \end{aligned} \quad (4.142)$$

L'opérateur $\pi \cdot I_x$ transforme I_+ en I_- et réciproquement :

$$\begin{aligned} 2\sigma_2 = & \exp(+i\Omega_2 T) \cdot I_+ S_\alpha \\ & + \exp(+i\Omega_1 T) \cdot I_+ S_\beta \\ & + \exp(-i\Omega_2 T) \cdot I_- S_\alpha \\ & + \exp(-i\Omega_1 T) \cdot I_- S_\beta \end{aligned} \quad (4.143)$$

ce qui revient, pendant la première période d'évolution libre, à inverser les rôles d'une part de Ω_1 avec $-\Omega_1$ et d'autre part de Ω_2 avec $-\Omega_2$. La situation est assez analogue avec celle étudiée pour un spin isolé. Le noyau S joue ici un rôle passif en substituant Ω_1 et Ω_2 à la seule Ω_I . Ainsi, après la seconde période d'évolution libre :

$$\begin{aligned} 2\sigma_3 = & \exp(+i\Omega_2 T) \exp(-i\Omega_2 T) \cdot I_+ S_\alpha \\ & + \exp(+i\Omega_1 T) \exp(-i\Omega_1 T) \cdot I_+ S_\beta \\ & + \exp(-i\Omega_2 T) \exp(+i\Omega_2 T) \cdot I_- S_\alpha \\ & + \exp(-i\Omega_1 T) \exp(+i\Omega_1 T) \cdot I_- S_\beta \\ = & 2\sigma_0 \end{aligned} \quad (4.144)$$

et donc $\sigma_3 = \sigma_0 = I_x$. Bien entendu le calcul direct est beaucoup plus rapide :

$$I_x \xrightarrow{O_{\pi=\pi \cdot I_x}} I_x \xrightarrow{TH_{\text{red}}=\Omega_S T S_z} I_x \quad (4.145)$$

Le calcul passant par les cohérences montre que l'impulsion a refocalisé à la fois les effets de l'offset de I du couplage en inversant le signe de Ω_1 et de Ω_2 .

Exemple avec $\pi_x(S)$ seul

Dans ce cas, σ_2 se déduit de σ_1 en inversant S_α et S_β ce qui revient à permuter les indices "1" et "2" de Ω pendant la première période d'évolution libre :

$$\begin{aligned} 2\sigma_2 = & \exp(-i\Omega_1 T) \cdot I_+ S_\alpha \\ & + \exp(-i\Omega_2 T) \cdot I_+ S_\beta \\ & + \exp(+i\Omega_1 T) \cdot I_- S_\alpha \\ & + \exp(+i\Omega_2 T) \cdot I_- S_\beta \end{aligned} \quad (4.146)$$

qui conduit à :

$$\begin{aligned} 2\sigma_3 = & \exp(-i\Omega_1 T) \exp(-i\Omega_2 T) \cdot I_+ S_\alpha \\ & + \exp(-i\Omega_2 T) \exp(-i\Omega_1 T) \cdot I_+ S_\beta \\ & + \exp(+i\Omega_1 T) \exp(+i\Omega_2 T) \cdot I_- S_\alpha \\ & + \exp(+i\Omega_2 T) \exp(+i\Omega_1 T) \cdot I_- S_\beta \end{aligned} \quad (4.147)$$

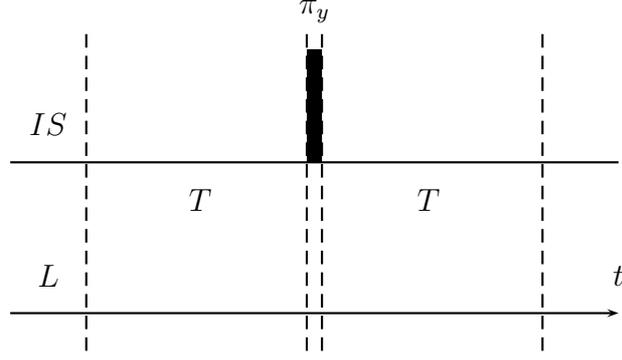
Sachant que

$$\Omega_1 T + \Omega_2 T = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} \cdot 2T = \Omega_I \cdot 2T \quad (4.148)$$

il apparaît que tout se passe à l'instant 3 comme si seul l'hamiltonien Ω_I avait agi pendant le temps $2T$, confirmant ainsi que l'action du couplage a été refocalisée.

Exemple avec $\pi_x(I)$ et $\pi_x(S)$

L'action des impulsions RF sur σ_1 permute I_- avec I_+ et S_α avec S_β . Cela est équivalent à combiner les transformations des deux exemples précédents : permutation des étiquettes "1" et "2" et changement de signe pendant la première période d'évolution libre. Ainsi, c'est la différence des pulsations $(\Omega_2 - \Omega_1)/2 = \pi J$ qui intervient et qui rend l'offset de I inopérant et préserve intacte l'action du couplage.

FIGURE 4.11 – Exemple d'écho de spin sur un système hétéronucléaire ISL

4.9.3 Système à trois spins

A titre d'exemple, un système ISL , soumis à la séquence d'écho de spin de la figure 4.11, évolue sous l'action successive de l'opérateur O_π lié à l'impulsion

$$O_\pi = \pi \cdot I_y + \pi \cdot S_y \quad (4.149)$$

et de l'hamiltonien réduit H_{red} pendant le temps $2T$. Les termes de l'hamiltonien d'évolution libre

$$H = \Omega_I \cdot I_z + \Omega_S \cdot S_z + \Omega_L \cdot L_z + \pi J_{IS} \cdot 2I_z S_z + \pi J_{IL} \cdot 2I_z L_z + \pi J_{SL} \cdot 2S_z L_z \quad (4.150)$$

sont transformés comme suit par O_π :

$$I_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} -I_z \quad (4.151)$$

$$S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} -S_z \quad (4.152)$$

$$L_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} L_z \quad (4.153)$$

$$2I_z S_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} 2I_z S_z \quad (4.154)$$

$$2I_z L_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} -2I_z L_z \quad (4.155)$$

$$2S_z L_z \xrightarrow{\pi \cdot I_y} \xrightarrow{\pi \cdot S_y} -2S_z L_z \quad (4.156)$$

ce qui conduit à

$$H_{\text{red}} = \Omega_L \cdot L_z + \pi J_{IS} \cdot 2I_z S_z \quad (4.157)$$

L'offset de L n'est pas refocalisé car il n'y a pas d'impulsion à sa fréquence, contrairement à I et L . Le couplage de ces derniers est le seul à subsister car H_{red} agit sur eux simultanément.

4.10 Programme de phase (suite)

4.10.1 Théorie

Ce paragraphe centralise les connaissances générales liées aux programmes de phase qui pourraient, et c'est parfois le cas, faire l'objet d'une étude particulière pour chaque séquence étudiée au cours des chapitres qui suivent.

La situation générale est la suivante : l'échantillon est dans un état initial d'ordre de cohérence nul, il subit l'action d'impulsions de RF et de délais d'évolution libre, (éventuellement organisés en écho de spin) et finalement les états d'ordre de cohérence -1 d'un type particulier de noyaux sont détectés. Sachant que l'évolution libre conserve l'ordre de cohérence, seules les impulsions sont capables de transformer un état d'ordre de cohérence défini en un ou plusieurs autres états d'ordre de cohérence égaux ou différents.

Dans la pratique, chaque impulsion peut donner lieu à une grande diversité de changement d'ordre de cohérence alors que l'expérimentateur souhaite ne sélectionner qu'un petit nombre de *chemins de transfert de cohérence* entre le 0 initial et le -1 final. La relaxation peut aussi créer de l'aimantation longitudinale non désirée qui sera ultérieurement transformée en cohérences sans intérêt ou nuisibles par rapport au résultat attendu. La variation systématique de la phase des impulsions et de la phase du récepteur permet de sélectionner le ou les chemins voulus, comme cela a été montré à propos de la compensation des défauts du récepteur.

Le programme de phase d'une acquisition peut être considéré comme une sorte de béquille qui va compenser un certain nombre de défauts, défauts du récepteur comme vu précédemment, ou les inexactitudes sur la valeur des angles des impulsions et des délais, ou encore les effets de la relaxation.

Dans un premier temps nous allons nous considérer un état A_a d'ordre de cohérence défini a et une impulsion *de phase nulle* qui transforme A en une combinaison d'états qui inclut (ou qui se limite à) B_b , état d'ordre de cohérence défini b .

$$A_a \xrightarrow{\theta_{\phi=0}} \dots + B_b + \dots \quad (4.158)$$

La question est d'abord de savoir comment va évoluer B_b si l'impulsion est de phase ϕ , puis de savoir comment une augmentation de cette phase se répercute dans le signal détecté. Le raisonnement qui va être tenu dans un premier temps considère un système homonucléaire IS où l'impulsion agit sur les deux noyaux à la fois de manière identique, sachant que la généralisation ne pose pas de problème.

Faire agir une impulsion d'angle de nutation θ et de phase ϕ sur un état quelconque revient à effectuer successivement les opérations suivantes :

1. faire tourner le système étudié d'un angle $-\phi$ autour de l'axe OZ
2. appliquer l'impulsion d'angle de nutation θ et de phase nulle
3. faire tourner le système d'un angle ϕ autour de l'axe OZ

qui sont bien équivalentes à laisser le système en place et à faire tourner l'axe de rotation lié à l'impulsion d'un angle ϕ dans le plan transversal à partir sa position sur l'axe OX (quand $\phi = 0$).

La première étape se traduit par l'action de l'opérateur $-\phi \cdot F_z$ où $F_z = I_z + S_z$ (voir équation 4.66, page 95, ainsi que la définition de l'ordre de cohérence) :

$$A_a \xrightarrow{-\phi \cdot F_z} \exp(+ia\phi) A_a \quad (4.159)$$

Par linéarité du superopérateur d'évolution, appliquée à la seconde étape,

$$\exp(+ia\phi) \cdot A_a \xrightarrow{\theta_{\phi=0}} \dots + \exp(+ia\phi) \cdot B_b + \dots \quad (4.160)$$

Ce qui conduit, après avoir effectué la rotation d'angle ϕ de la troisième étape, à :

$$A_a \xrightarrow{\theta_{\phi}} \dots + \exp(-ib\phi) \exp(+ia\phi) \cdot B_b + \dots \quad (4.161)$$

$$= \dots + \exp(-i\Delta p\phi) \cdot B_b + \dots \quad (4.162)$$

où

$$\Delta p = b - a \quad (4.163)$$

est le saut d'ordre de cohérence considéré ici. Avec un angle de phase différent ϕ' pour l'impulsion, le résultat est bien entendu identique dans sa forme :

$$A_a \xrightarrow{\theta_{\phi'}} \dots + \exp(-i\Delta p\phi') \cdot B_b + \dots \quad (4.164)$$

$$= \dots + \exp(-i\Delta p\Delta\phi) \exp(-i\Delta p\phi) \cdot B_b + \dots \quad (4.165)$$

En posant

$$\Delta\phi = \phi' - \phi \quad (4.166)$$

nous avons démontré qu'augmenter la phase ϕ de l'impulsion de $\Delta\phi$ a pour conséquence la transformation du membre de droite de l'équation 4.162 :

$$(\exp(-i\Delta p\phi) \cdot B_b) \xrightarrow{\phi \rightarrow \phi + \Delta\phi} \exp(-\Delta p\Delta\phi) \cdot (\exp(-i\Delta p\phi) \cdot B_b) \quad (4.167)$$

Pour que les signaux correspondants aux deux valeurs des phases ϕ et ϕ' soient additionnés il faut que le récepteur multiplie le signal produit avec ϕ' par $\exp(+i\Delta p\Delta\phi)$ avant de l'additionner à celui produit avec la phase ϕ . En effet, le facteur $\exp(-i\Delta p\Delta\phi)$ qui multiplie $\exp(-i\Delta p\phi) \cdot B_b$ quand la phase de l'impulsion passe de ϕ à ϕ' sera répercuté dans le signal détecté par linéarité de toutes les opérations qui suivent la production de B_b à partir de A_a . La multiplication par le récepteur du signal par $\exp(+i\Delta p\Delta\phi)$ est équivalente à une augmentation la phase du récepteur ϕ_R de

$$\Delta\phi_R = -\Delta p\Delta\phi \quad (4.168)$$

quand la phase de l'impulsion est augmentée de $\Delta\phi$.

L'équation 4.168 est très générale. Elle reste valable même si le système IS est fortement couplé, car l'opérateur F_z est encore pertinent pour décrire les rotations autour de OZ . Rien ne limite le nombre de spins du système, il suffit par exemple, pour un système ISL de définir $F_z = I_z + S_z + L_z$. Si le système est hétéronucléaire, F_z ne concerne que les opérateurs associés aux noyaux sollicités par l'impulsion dont la phase es modifiée.

La généralisation va même plus loin. Un groupe d'impulsions séparées par des délais joue le même rôle qu'une seule impulsion : une cohérence A_a d'ordre a est transformée, en autres, en une cohérence B_b d'ordre b . Si *toutes les phases* des impulsions du groupe sont augmentées de $\Delta\phi$ alors la phase du récepteur doit être modifiée selon l'équation 4.168 pour réaliser l'addition constructive des signaux.

4.10.2 Mise en œuvre

Les spectromètres modernes sont capables de faire varier les phases par pas de 0.1° ou moins et de manière précise grâce à la synthèse numérique des impulsions de RF. L'idée générale est d'avoir

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{n} \quad (4.169)$$

avec n entier de manière à parcourir toutes les valeurs entre 0 et 2π par pas identiques. On parle ainsi de *cycles de phases*. Par commodité n est une puissance de 2, à savoir 2, 4 le plus souvent et quand c'est nécessaire 8, mais cela peut être 12 dans certains cas. Il est souhaitable de sélectionner le ou les chemins voulus en choisissant n aussi petit que possible pour qu'un cycle complet de toutes les phases soit réalisé en un minimum de temps. Ce n'est pas impératif pour les expériences de RMN 1D mais peut devenir crucial pour les spectres 2D.

Avant de détailler un exemple la question qui se pose est : qu'advient-il des signaux issus d'un chemin de transfert de cohérence non sélectionné ? Imaginons qu'un saut d'ordre de cohérence Δp soit sélectionné. Pour un autre saut

$$A_a \xrightarrow{\theta_{\phi=0}} \dots + B'_{b'} + \dots \quad (4.170)$$

réalisé par la même impulsion, on définit $\Delta p' = b' - a$. Un saut de phase de l'impulsion $\Delta\phi$ entraîne une multiplication de $B'_{b'}$ par $\exp(-i\Delta p'\Delta\phi)$ et le changement de phase du récepteur fait de même par un facteur $\exp(+i\Delta p\Delta\phi)$ soit globalement une multiplication par un facteur $\exp(-i\Delta(\Delta p)\Delta\phi)$ avec

$$\Delta(\Delta p) = \Delta p' - \Delta p = b' - b \quad (4.171)$$

Si l'incrément de phase $\Delta\phi$ vaut $2\pi/n$ et que les signaux issus des n phases de l'impulsion sont co-additionnés, la partie du signal qui provient du transfert de A_a vers $B'_{b'}$ est multipliée par

$$S = \sum_{k=0}^{n-1} \exp(-2i\pi k\Delta(\Delta p)/n) \quad (4.172)$$

$$= \sum_{k=0}^{n-1} (\exp(-2i\pi\Delta(\Delta p)/n))^k \quad (4.173)$$

en tenant compte de l'action du changement de phase du récepteur.

Deux cas se présentent :

1. Si $\Delta(\Delta p)/n$ est entier (0 compris) alors S vaut n et le transfert de A_a vers $B'_{b'}$ est préservé, comme l'est celui de A_a vers B_b .

2. En posant

$$w = \exp(-2i\pi\Delta(\Delta p)/n) \quad (4.174)$$

alors

$$S = \sum_{k=0}^{n-1} w^k = \frac{1 - w^n}{1 - w} \quad (4.175)$$

$$\text{avec } w^n = \exp(-2i\pi\Delta(\Delta p)) \quad (4.176)$$

Si $\Delta(\Delta p)$ est non nul et strictement inférieur à n , $1 - w$ est non nul mais $1 - w^n = 0$ car $\Delta(\Delta p)$ est un nombre entier. Il en résulte que dans ce cas S est nul et donc que l'effet sur le signal du transfert de A_a vers $B'_{b'}$ est supprimé.

En résumé, si le transfert $A_a \rightarrow B_b$ de saut d'ordre de cohérence $\Delta p = b - a$ est préservé par application de la relation 4.168, alors tous les sauts $\Delta p' = b' - a$ tels que

$$\Delta p' = \dots, \Delta p - 2n, \Delta p - n, \Delta p, \Delta p + n, \Delta p + 2n, \dots \quad (4.177)$$

seront aussi préservés et les autres sauts seront rejetés et ne contribueront pas au signal final. Autrement dit, pour sélectionner des changements d'ordre de cohérence équidistants de n il faut cycler la phase de l'impulsion par pas

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{n} \quad (4.178)$$

Le résultat obtenu permet donc de choisir la taille du cycle de phase n qui puisse préserver simultanément deux chemins (c'est souvent utile) ou d'en favoriser un au détriment de tous les autres (c'est tout aussi utile).

4.10.3 Exemples

Impulsion-détection

L'exemple le plus simple est constitué par la séquence impulsion-détection, dessinée symboliquement sur la figure 4.12 et accompagnée de la représentation graphique de son chemin de transfert de cohérence.

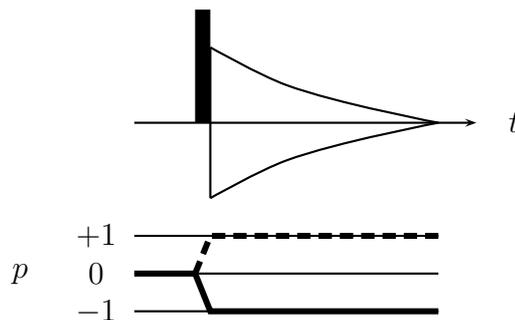


FIGURE 4.12 – Séquence impulsion – détection, chemin de transfert de cohérence

Le trait plein représente le seul chemin digne d'intérêt. Il est toutefois inévitable que l'impulsion d'angle $\pi/2$ produise à la fois un état I_- et un état I_+ . L'état I_+ n'est théoriquement pas détecté si le récepteur est parfait. L'équation 4.168 indique

$$\Delta\phi_R = \Delta\phi \quad (4.179)$$

$\phi(4)$	0	1	2	3
$\phi_R(4)$	0	1	2	3

TABLE 4.3 – Programme de phase de l'expérience impulsion-détection

puisque $\Delta p = -1$, résultat déjà établi précédemment qui constitue la base de l'écriture du programme de phase de l'expérience (Tableau 4.3).

Le nombre 4 entre parenthèses est la valeur de n . Les phases des impulsions et du récepteur sont données en multiples de $2\pi/n$, c'est-à-dire ici de $\pi/2$.

Si le récepteur n'est pas parfait, il peut détecter les $+1$ ($b' = +1$) quanta ce qui représente une valeur de $\Delta(\Delta p) = (+1) - (-1) = +2$ puisqu'on ne désire détecter que les états à -1 ($b = -1$) quanta. Il en résulte de si $n = 2$ alors $\Delta(\Delta p)/n$ est entier et donc que les états à $+1$ quanta qui pourraient être détectés par un récepteur affligé d'un défaut de quadrature le seront. Si $n = 4$ alors $\Delta(\Delta p)/n$ n'est pas entier et le défaut de quadrature est compensé.

Une composante continue issue du détecteur correspond à $b' = 0$, soit $\Delta(\Delta p) = (0) - (-1)$ et donc à $\Delta(\Delta p)/n$ non entier, que n soit égal à 2 ou 4, avec comme conséquence son élimination par le programme de phase.

Avant de quitter cette séquence fondamentale il convient de se rappeler qu'elle n'est pas exécutée qu'une fois puisque le programme de phase impose pratiquement 4 réalisations suivant le programme de phase. Une fois la première acquisition effectuée, il faut attendre "un certain temps" avant de recommencer, le temps que les cohérences disparaissent et que les populations se reconstituent sous l'effet de la relaxation. Il est généralement admis que cela est réalisé de manière satisfaisante quand le délai entre deux impulsions est de l'ordre de 5 fois T_1 . Ce temps peut être raccourci en utilisant une impulsion d'angle de nutation inférieur à $\pi/2$ qui va laisser une différence de population résiduelle. Cette population n'est en aucun cas détectable et est sans rapport avec l'éventuelle détection d'une composante continue par le récepteur.

Pour une valeur de délai inter-impulsion (ou temps de répétition) et une valeur de T_1 il existe une valeur de θ qui optimise le rapport signal sur bruit du spectre. En général, il s'établit au bout d'un petit nombre d'impulsions d'excitation un état d'équilibre de l'aimantation longitudinale avant impulsion qui est différent de l'état d'équilibre initial. Les premiers signaux ne sont donc pas strictement reproductibles, le temps que l'état stationnaire s'établisse. Afin de faire jouer pleinement son rôle au programme de phase,

les 2 ou 4 premiers SPL ne sont pas enregistrés.

Impulsion-écho de spin-détection

La figure 4.13 décrit la séquence en question ainsi que son chemin de transfert de cohérence.

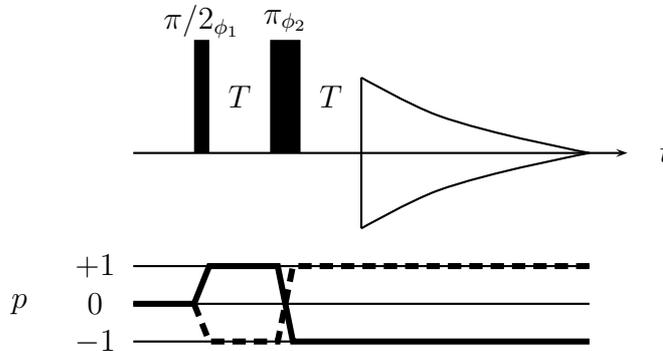


FIGURE 4.13 – Séquence impulsion – écho de spin – détection, chemin de transfert de cohérence

Elle peut par exemple servir à mesurer un temps de relaxation transversal vrai bien que le schéma réellement utilisé pour cela soit un peu plus élaboré. L'impulsion initiale (dite d'excitation) crée, si elle est parfaite, des états à $+1$ et -1 quanta. Si l'impulsion de refocalisation est parfaite, elle permute I_+ et I_- . C'est donc bien l'état à $+1$ quanta créé par la première impulsion qui va être détecté après transformation en état I_- par l'impulsion d'angle π et évolution pendant le second temps T .

Outre les habituels défauts du récepteur il faut considérer que l'impulsion d'excitation peut ne pas être parfaite, laissant de l'aimantation longitudinale qui en théorie est inversée par l'impulsion d'angle π si elle est parfaite. Si elle ne l'est pas, des cohérences non désirées car détectables vont apparaître. De même la relaxation pendant le premier temps T crée de l'aimantation longitudinale qui peut être transformée en aimantation détectable par une refocalisation imparfaite. Le programme de phase du tableau 4.4 a pour but d'éliminer ces défauts.

Pourquoi les angles de nutation des impulsions de RF seraient inexacts alors qu'il suffit expérimentalement d'en ajuster la durée ou l'intensité pour atteindre la valeur souhaitée ? Même si les constructeurs de sondes portent une grande attention à l'homogénéité du champ B_1 produit par les bobines, des inhomogénéités résiduelles font que l'angle de nutation d'une impulsion ne peut être la même en tous les points de l'échantillon. Cela

pas	1	2	3	4	5	6	7	8
ϕ_1 (4)	0	1	2	3				
ϕ_2 (4)	0	1	2	3	2	3	0	1
ϕ_R (4)	0	1	2	3				

TABLE 4.4 – Programme de phase de l'expérience impulsion – écho de spin – détection

est particulièrement sensible *in vivo* où l'échantillon lui-même est usuellement hétérogène. Le recours au cyclage de phase ou aux impulsions de gradient de champ est alors nécessaire.

Le chemin de transfert de cohérence qui doit être sélectionné (en trait plein) et l'équation 4.168 indiquent que

$$\Delta\phi_R = -\Delta\phi_1 \quad \text{et} \quad \Delta\phi_R = 2\Delta\phi_2 \quad (4.180)$$

pour chacune des phases des impulsions considérées séparément. Changer le couple de phases (ϕ_1, ϕ_2) en $(\phi_1 + \Delta\phi_1, \phi_2 + \Delta\phi_2)$ peut être réalisé en changeant d'abord ϕ_1 puis ϕ_2 , ce qui aboutit à

$$\Delta\phi_R = -\Delta p_1 \Delta\phi_1 - \Delta p_2 \Delta\phi_2 \quad (4.181)$$

c'est-à-dire dans le cas présent à

$$\Delta\phi_R = -\Delta\phi_1 + 2\Delta\phi_2 \quad (4.182)$$

Si $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2 = \Delta\phi$ alors

$$\Delta\phi_R = \Delta\phi \quad (4.183)$$

ce qui traduit bien le fait que l'ensemble des événements de la séquence transforme la population initiale en état à -1 quanta détectable.

Les valeurs indiquées dans le programme de phase sont toujours écrites "modulo n ", puisque les angles sont définis à 2π près. Lorsqu'une suite de valeurs de phase est reproduite à l'identique, cette suite n'est écrite qu'une fois. Les pas 1–4 du programme de phase ne sont destinés qu'à compenser les défauts du récepteur puisque toute la séquence est considérée en un seul bloc ($\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2 = \Delta\phi_R$). Les pas 5–8 sont identiques aux précédents sauf que ϕ_2 a été augmentée de π ce qui est suffisant ($n = 2$) pour éliminer les transferts $p = 0 \rightarrow p = -1$ ($\Delta p = -1$) induits par l'imperfection de l'angle π de la seconde impulsion. L'augmentation de ϕ_2 par π se traduit par $\Delta\phi_R = 2\pi$, équivalente à $\Delta\phi_R = 0$ et qui conduit donc à la répétition des valeurs de ϕ_R des pas 1–4 pour les pas 5–8.

4.11 Angle de nutation et variation d'ordre de cohérence

Dans la plupart des séquences impulsionnelles qui seront décrites par la suite, les angles de nutation des impulsions vaudront soit $\pi/2$ soit π , sachant que les écarts à ces valeurs nominales sont considérées comme des nuisances. Les séquences DEPT, COSY- θ et INADEQUATE font intervenir d'autres angles afin de moduler de manière contrôlée l'intensité des transferts de cohérence. Les paragraphes qui suivent regroupent les résultats nécessaires à la compréhension des mécanismes sous-jacents.

L'action d'une impulsion parfaite sur un ensemble de noyaux de même type se réduit toujours à l'application d'une succession d'opérateurs "mono-particulaires" (θI_ϕ , θS_ϕ , θL_ϕ , ...) dans un ordre quelconque. Il suffit donc de savoir comment agit une impulsion θI_x (de phase $\phi = 0$) sur les états du noyau I pour analyser tous les cas possibles et donner plus de sens concret à A_α et B_β de l'équation 4.158. En se plaçant dans une base où les éléments possèdent un ordre de cohérence défini, l'équation 4.162 permet d'extrapoler les résultats aux angles de phase quelconques.

L'opérateur $E_I/2$ est invariant par action de toute transformation linéaire. A partir des règles de calcul utilisant les opérateurs cartésiens et les définitions de I_+ et de I_- , il est possible par exemple de savoir ce que devient, par exemple I_+ sous l'action d'une impulsion θ_x dans la base $\{E_I, I_z, I_+, I_-\}$:

$$I_+ = I_x + iI_y \quad (4.184)$$

$$I_x \xrightarrow{\theta \cdot I_x} I_x \quad (4.185)$$

$$I_y \xrightarrow{\theta \cdot I_x} \cos \theta \cdot I_y + \sin \theta \cdot I_z \quad (4.186)$$

$$I_x = (I_+ + I_-)/2 \quad (4.187)$$

$$iI_y = (I_+ - I_-)/2 \quad (4.188)$$

$$I_+ \xrightarrow{\theta \cdot I_x} i \sin \theta \cdot I_z + \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot I_+ + \frac{1 - \cos \theta}{2} \cdot I_- \quad (4.189)$$

$$= i \sin \theta \cdot I_z + \cos^2(\theta/2) \cdot I_+ + \sin^2(\theta/2) \cdot I_- \quad (4.190)$$

Des calculs identiques fournissent :

$$I_- \xrightarrow{\theta \cdot I_x} -i \sin \theta \cdot I_z + \sin^2(\theta/2) \cdot I_+ + \cos^2(\theta/2) \cdot I_- \quad (4.191)$$

$$I_z \xrightarrow{\theta \cdot I_x} \cos \theta \cdot I_z + i/2 \sin \theta \cdot I_+ - i/2 \sin \theta \cdot I_- \quad (4.192)$$

Ces résultats sont visualisés directement sur la figure 4.14

Pour rappel, l'action de $\Omega_I t \cdot I_z$ dans la base considérée ici est décrite par les équations 4.61 et 4.62 et l'action des couplages scalaires est du ressort des équations 4.73 et 4.74.

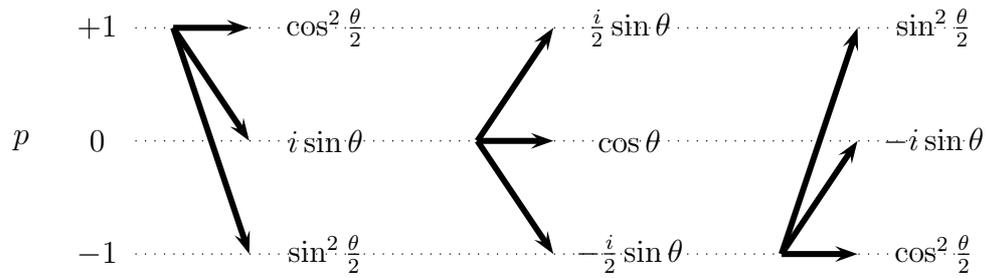


FIGURE 4.14 – Effet de l'angle de nutation sur les matrices de la base $\{E/2, I_z, I_+, I_-\}$

Par rapport à la base des opérateurs cartésiens, la simplicité et l'homogénéité des règles de calcul ont globalement disparu. En revanche, chaque saut d'ordre de cohérence individuel est maintenant associé à un coefficient multiplicatif qui traduit son efficacité et l'influence sur cette dernière de l'angle de l'impulsion.

4.12 Impulsions de gradient de champ statique

4.12.1 Principe

Pendant l'acquisition du signal de RMN, l'intensité du champ magnétique doit être aussi uniforme que possible dans le volume utile de l'échantillon, si le but poursuivi est l'enregistrement d'un spectre de haute résolution. La situation est sensiblement différente en imagerie. Comme cela a déjà mentionné, les inhomogénéités de \mathbf{B}_0 conduisent à un raccourcissement de T_2^* par rapport à T_2 et à un élargissement des raies spectrales après TF du signal enregistré.

L'introduction d'inhomogénéités de durée et d'intensité contrôlées, *avant* l'acquisition, permet en particulier de sélectionner un chemin de transfert de cohérence parmi plusieurs. Cela ne nécessite qu'une seule acquisition et non pas la co-accumulation de plusieurs signaux obtenus selon le programme de phase. Le rapport signal sur bruit pour un même échantillon et à temps d'enregistrement constant n'est toutefois jamais meilleur qu'avec le cyclage des phases.

Une bobine de fil conducteur, de géométrie particulière et parcourue par un courant, engendre un champ magnétique inhomogène au sein de l'échantillon. On peut montrer qu'avec les ordres de grandeur de \mathbf{B}_0 et du champ additionnel produit par cette bobine, la direction du champ $\vec{\mathbf{B}}_0$ n'est pas significativement affectée. La composante $\vec{\mathbf{B}}_{0z}$ de $\vec{\mathbf{B}}_0$ détermine toujours la fréquence de Larmor et donc seules les variations de $\vec{\mathbf{B}}_{0z}$ sont

à prendre en compte. En un point donné de l'échantillon, de coordonnées (x_0, y_0, z_0) , le gradient de $\vec{B}_{0z}(x, y, z)$ est le vecteur défini par :

$$\vec{G}(x_0, y_0, z_0) = (G_x, G_y, G_z) = \left(\left(\frac{\partial B_{0z}}{\partial x} \right)_{x=x_0}, \left(\frac{\partial B_{0z}}{\partial y} \right)_{y=y_0}, \left(\frac{\partial B_{0z}}{\partial z} \right)_{z=z_0} \right) \quad (4.193)$$

Une bobine dite "de gradient x " est conçue de manière à ce que G_y et G_z soient nuls et que G_x soit uniforme, c'est-à-dire indépendant de l'endroit choisi dans l'échantillon et donc de x_0 . Les bobines de gradient y et de gradient z sont conçues de manière analogue. Un gradient uniforme est accessible au moyen de trois bobines d'axes orthogonaux, chacune étant à l'origine de chaque composante du vecteur \vec{G} .

$$\vec{G} = (G_x, 0, 0) + (0, G_y, 0) + (0, 0, G_z) \quad (4.194)$$

Chacune des trois composantes de \vec{G} a une intensité qui est directement proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse la bobine correspondante. Il suffit donc de trois bobines et de trois amplificateurs de courant pilotables numériquement par l'ordinateur qui contrôle le spectromètre pour produire à volonté une inhomogénéité de \vec{B}_0 de caractéristiques connues.

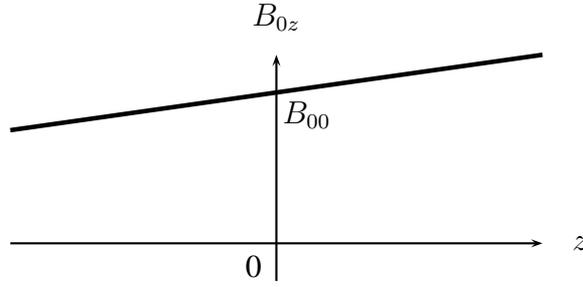
La géométrie des bobines est telle qu'en un point au voisinage du centre de l'échantillon \vec{B}_{0z} ne soit pas affecté par le gradient et vaille B_{00} , sa valeur en l'absence de courant dans les bobines. Le point de champ invariant sera pris comme origine O du système de coordonnées dans le référentiel du laboratoire. En un point M tel que $\vec{OM} = \vec{r}(x, y, z)$ et en présence du gradient uniforme \vec{G} ,

$$B_{0z} = B_{00} + xG_x + yG_y + zG_z = B_{00} + \vec{r} \cdot \vec{G} \quad (4.195)$$

équation qui satisfait à la définition 4.193 et à l'uniformité des gradients si G_x , G_y et G_z sont indépendants de x , y et z . La figure 4.15 montre l'action sur B_{0z} d'un gradient z uniforme.

Les gradients de champ \vec{B}_0 sont établis au cours d'une séquence d'impulsions à des moments bien précis pendant une durée limitée (de l'ordre de la milliseconde). On parle alors d'impulsions de gradient de champ statique. Notons qu'il est aussi possible de mettre à profit en spectroscopie et en imagerie des impulsions de gradient de champ RF (gradients B_1) qui ne seront pas abordées ici.

Un noyau I d'offset Ω_I a une pulsation de résonance $\omega_I(\vec{r} = \vec{0}) = \omega^{rf} + \Omega_I$ à l'origine O du système de coordonnées. Une augmentation de B_0 de $\vec{r} \cdot \vec{G}$ entraîne au

FIGURE 4.15 – Variation du champ statique en fonction de z en présence d'un gradient uniforme.

point M une augmentation de pulsation de résonance de $\gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}}$:

$$\omega_I(\vec{\mathbf{r}}) = \omega^{\text{rf}} + \Omega_I + \gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}} \quad (4.196)$$

Tout se passe donc comme si

$$\Omega_I(\vec{\mathbf{r}}) = \Omega_I + \gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}} \quad (4.197)$$

Un état initial $\sigma_0(\vec{\mathbf{r}}) = I_-$, traduisant l'existence d'une aimantation transversale détectable, devient au bout du temps τ :

$$\sigma(\tau, \vec{\mathbf{r}}) = \exp(i(\Omega_I + \gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}})\tau) I_- \quad (4.198)$$

$$= \exp(i\Omega_I\tau) \exp(i\gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau) I_- \quad (4.199)$$

$$= \exp(i\gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau) \sigma(\tau, \vec{\mathbf{0}}) \quad (4.200)$$

La phase ϕ de l'aimantation, angle entre $\vec{\mathbf{M}}_{xy}$ et l'axe OX du référentiel tournant, vaut donc $\Omega_I\tau$ à l'origine et $\Omega_I\tau + \gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau$ au point M . La phase à l'origine et au temps τ reflète simplement la précession "naturelle" de l'aimantation pendant la durée de l'impulsion de gradient.

Le gain $\Delta\phi$ de phase de l'aimantation causée par l'impulsion de gradient est alors :

$$\Delta\phi(\tau, \vec{\mathbf{r}}) = \phi(\tau, \vec{\mathbf{r}}) - \phi(\tau, \vec{\mathbf{0}}) = \gamma \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau \quad (4.201)$$

Soit $\vec{\mathbf{u}}$ le vecteur unitaire directeur du gradient :

$$\vec{\mathbf{G}} = G\vec{\mathbf{u}} \quad (4.202)$$

La décomposition de $\vec{\mathbf{r}}$ en ses composantes $\vec{\mathbf{r}}_{\parallel}$ et $\vec{\mathbf{r}}_{\perp}$ respectivement parallèles et perpendiculaires à $\vec{\mathbf{u}}$ donne

$$\Delta\phi(\tau, \vec{\mathbf{r}}) = \gamma(\vec{\mathbf{r}}_{\parallel} + \vec{\mathbf{r}}_{\perp}) \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau \quad (4.203)$$

$$= \gamma \vec{\mathbf{r}}_{\parallel} \cdot \vec{\mathbf{G}}\tau \quad (4.204)$$

$$= \gamma G\tau r_{\parallel} \quad (4.205)$$

indépendamment de \vec{r}_\perp . Ainsi tous les points tels que les vecteurs \vec{r} ne diffèrent entre eux que par \vec{r}_\perp , c'est-à-dire tous ceux qui sont dans un même plan perpendiculaire à \vec{G} , présentent le même gain de phase. Un plan *isophase* est caractérisé par sa distance r_\parallel à l'origine O mesurée le long de la direction de \vec{G} . Deux plans isophases présentent un écart de phase de 2π lorsque leur distance λ est donnée par :

$$2\pi = \gamma G \tau \lambda \quad (4.206)$$

$$\text{soit } \lambda = \frac{2\pi}{\gamma G \tau} \quad (4.207)$$

et qui est une longueur qui définit la périodicité de la phase de long de \vec{u} .

Puisqu'une longueur d'onde est une période spatiale (distance entre deux répétitions d'un phénomène périodique dans l'espace), on peut lui associer une fréquence spatiale $1/\lambda$ et une pulsation spatiale $k = 2\pi/\lambda$:

$$k = \gamma G \tau \quad (4.208)$$

telle que

$$\Delta\phi(\tau, \vec{r}) = kr_\parallel \quad (4.209)$$

$$\Delta\phi(\tau, \vec{r}) = \vec{k} \cdot \vec{r} \quad (4.210)$$

$$\text{avec } \vec{k} = k\vec{u} \quad (4.211)$$

sachant que dans ce contexte le vecteur \vec{k} n'est pas le vecteur directeur de l'axe Oz du référentiel du laboratoire. Le vecteur \vec{k} est appelé *vecteur d'onde* :

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\gamma G_x \tau, \gamma G_y \tau, \gamma G_z \tau) \quad (4.212)$$

Le plus souvent l'impulsion de gradient n'a pas une forme rectangulaire car l'établissement et la coupure brutale du courant dans la bobine de gradient causent des perturbations de B_0 qui perdurent au delà du temps souhaité. Parmi les formes d'impulsion courantes figure l'arche de sinussoïde (la fonction sinus prise entre 0 et π). Dans le cas général :

$$\Delta\phi(\tau, \vec{r}) = \gamma r_\parallel \int_0^\tau G(t) dt \quad (4.213)$$

$$= \gamma \tau r_\parallel \int_0^\tau \frac{1}{\tau} G(t) dt \quad (4.214)$$

$$= \gamma \langle G \rangle \tau r_\parallel \quad (4.215)$$

$$= \langle \vec{k} \rangle \cdot \vec{r} \quad (4.216)$$

où la notation $\langle . \rangle$ indique une valeur moyenne. Du fait de l'analogie entre les équations 4.210 et 4.216, \vec{k} désignera par la suite toujours le vecteur \vec{k} moyen.

En résumé, la phase de l'aimantation observable est augmentée au point $M(x, y, z)$ d'une quantité $\Delta\phi(\tau, \vec{r})$ par rapport à la phase à l'origine du fait de l'impulsion de gradient de champ statique \vec{G} de durée τ :

$$\Delta\phi(\tau, \vec{r}) = \vec{k} \cdot \vec{r} \quad (4.217)$$

$$\text{avec } \vec{k} = \gamma \vec{G} \tau \quad (4.218)$$

Ce résultat est exploitable soit pour la compréhension des séquences impulsionnelles d'imagerie, soit pour la sélection des chemins de transfert de cohérence en spectroscopie. C'est vers cette dernière direction que la suite du texte est orientée.

4.12.2 Sélection d'un chemin de transfert de cohérence

Des impulsions de gradient de champ statique sont introduites pendant les périodes d'évolution libre des séquences d'impulsion afin de sélectionner un chemin de transfert de cohérence. Cela laisse libre le choix pour chaque impulsion de l'intensité G et de la durée τ , en considérant, dans une première approche, que les gradients seront tous de direction Oz :

$$\Delta\phi = kz = \gamma G \tau z \quad (4.219)$$

Impulsion RF – Gradient – Détection

Cette séquence est sans intérêt pratique comme cela deviendra bientôt évident, mais elle permet d'introduire la condition d'observation d'un signal dans les expériences utilisant les gradients. A la fin de l'impulsion RF un état $\sigma_1 = I_-$ va être créé. Il va évoluer pendant l'impulsion de gradient jusqu'à σ_2 avant d'être détecté. Sans que cela n'ait de conséquence sur le résultat final, un système à un spin I sera considéré ici. Au point origine O , où règne toujours le champ B_{00} quelque soit l'intensité du gradient, la phase de l'aimantation est $\Omega_I \tau$ du fait son évolution libre. A l'altitude z de l'échantillon :

$$\phi = \Omega_I \tau + kz \quad (4.220)$$

et donc

$$\sigma_1(z) = \exp(i\Omega_I \tau) \exp(ikz) \quad (4.221)$$

En considérant que le point O est situé au milieu de la partie utile de l'échantillon de hauteur h , z est compris entre $-h/2$ et $h/2$ et donc :

$$\sigma_2(t) = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{+h/2} \exp(i\Omega_I t) \sigma_1(z) dz \quad (4.222)$$

$$= \exp(i\Omega_I t) \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{+h/2} \sigma_1(z) dz \quad (4.223)$$

équation qui montre que ce qui est important est l'intégrale sur z du facteur multiplicatif du ou des termes qui vont donner de l'aimantation détectable juste au début de l'acquisition.

$$\frac{1}{h} \int_{-h/2}^{+h/2} \sigma_1(z) dz = \exp(i\Omega_I \tau) \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{+h/2} \exp(ikz) dz \quad (4.224)$$

$$= \exp(i\Omega_I \tau) \frac{1}{h} \left[\frac{\exp(ikz)}{ik} \right]_{-h/2}^{+h/2} \quad (4.225)$$

$$= \exp(i\Omega_I \tau) \left(\frac{\exp(ikh/2) - \exp(-ikh/2)}{2i \cdot hk/2} \right) \quad (4.226)$$

$$= \exp(i\Omega_I \tau) \text{sinc}(kh/2) \quad (4.227)$$

La fonction sinus cardinal ($\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$) tend rapidement vers zéro quand x augmente puisque $|\text{sinc}(x)| \leq 1/x$. En RMN du proton, dès que G dépasse quelques $10^{-4} \text{ T.cm}^{-1}$ pour τ de l'ordre de la milliseconde, le signal détectable est pratiquement nul. Cela veut dire pratiquement que si les cohérences susceptibles d'évoluer pour donner de l'aimantation détectable dépendent de z , alors leur contribution au signal est nulle. Il est clair que l'impulsion de gradient n'est d'aucun intérêt dans l'expérience impulsion-détection et qu'elle n'est pas susceptible de compenser les éventuels défauts du récepteur.

En résumé, seules contribueront au signal les cohérences d'ordre -1 dont l'intensité est indépendante de z si un gradient sur z a été utilisé. Un gradient appliqué sur l'axe x ou l'axe y conduit à un résultat analogue.

Cas général

Pendant une impulsion de gradient de durée τ toutes les cohérences évoluent d'une part selon l'hamiltonien d'évolution libre, de manière indépendante des coordonnées spatiales, et sont multipliées par un facteur $\exp(i\Delta\phi)$ où $\Delta\phi$ dépend à la fois de la position et de \vec{k} . La discussion se résume ici à savoir exprimer $\phi(\vec{r})$ tout au long des transferts de cohérence successifs, depuis l'état initial jusqu'au début de l'acquisition.

Considérons un système de trois noyaux ISL et un état d'ordre cohérence défini $I_{p_I} S_{p_S} L_{p_L}$ caractérisé par les ordres de cohérence partiels p_I , p_S et p_L . Une impulsion de

gradient \vec{G} transforme I_{p_I} en $\exp(-ip_I\gamma_I\tau\vec{G}\cdot\vec{r})I_{p_I}$, S_{p_S} en $\exp(-ip_S\gamma_S\tau\vec{G}\cdot\vec{r})S_{p_S}$, et L_{p_L} en $\exp(-ip_L\gamma_L\tau\vec{G}\cdot\vec{r})L_{p_L}$. Ainsi :

$$I_{p_I}S_{p_S}L_{p_L} \longrightarrow \exp(-i\tau(p_I\gamma_I + p_S\gamma_S + p_L\gamma_L)\vec{G}\cdot\vec{r})I_{p_I}S_{p_S}L_{p_L} \quad (4.228)$$

La grandeur intéressante ici est

$$F = p_I\gamma_I + p_S\gamma_S + p_L\gamma_L \quad (4.229)$$

qui conduit à :

$$\Delta\phi = -F\tau\vec{G}\cdot\vec{r} \quad (4.230)$$

résultat dont la généralisation à tout système de spin est triviale.

Si la séquence d'impulsions contient plusieurs impulsions de gradient de même durée τ , chaque impulsion de gradient \vec{G}_i agissant sur un état caractérisé par F_i contribue à augmenter ϕ :

$$\Delta\phi = -\tau \left(\sum_i F_i \vec{G}_i \right) \cdot \vec{r} \quad (4.231)$$

L'ensemble des états considérés constitue un chemin de transfert de cohérence qui sera préservé par les impulsions de gradient si

$$\sum_i F_i \vec{G}_i = \vec{0} \quad (4.232)$$

ou, si toutes les impulsions de gradient sont créées par la même bobine :

$$\sum_i F_i G_i = 0 \quad (4.233)$$

Écho de spin avec gradient

La séquence d'impulsion de la figure 4.16 est un écho de spin, analogue à celle de la figure 4.13 mais où deux impulsions de gradient z , d'intensité G_1 et G_2 et de même durée τ ont été insérées.

Les deux impulsions de gradient étant de durées identiques, les cohérences à $+1$ et -1 quanta évoluent symétriquement. La relation 4.229 donne $F_1 = (+1)\gamma$ et $F_2 = (-1)\gamma$ qui conduisent, d'après 4.233, à

$$\gamma G_1 - \gamma G_2 = 0 \quad (4.234)$$

$$G_1 = G_2 \quad (4.235)$$

qui est la condition d'observation d'un signal pour cette séquence impulsionnelle.

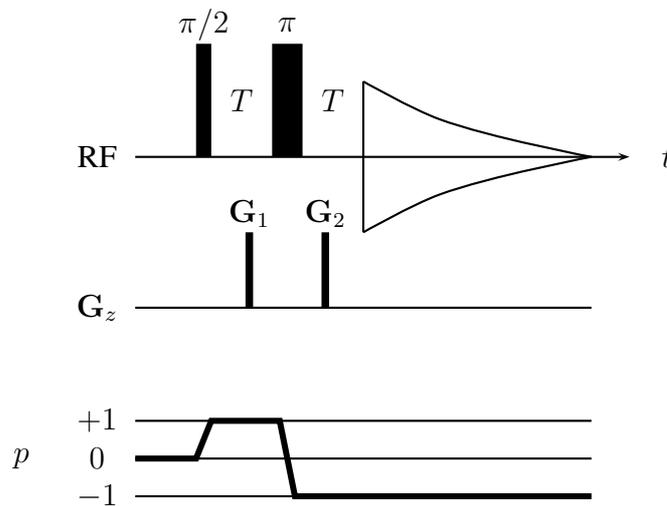


FIGURE 4.16 – Séquence impulsion – écho de spin – détection, avec gradients

L'effet des impulsions de gradient et de RF est visualisé sur la figure 4.17. La première impulsion de la séquence 4.16 crée la même aimantation transversale en chaque endroit de l'échantillon (a). L'impulsion de gradient G_1 (sur l'axe OZ) fait tourner l'aimantation d'un angle proportionnel à la coordonnée z et cause donc une variation hélicoïdale de l'aimantation (b). Le pas de l'hélice est $2\pi/k_z = 2\pi/\gamma G_1 \tau$. L'impulsion RF de refocalisation fait passer "devant" tout ce qui est "derrière" le plan moyen de l'échantillon, et réciproquement. Cela est équivalent à changer le sens de l'hélice, sans en changer le pas (c). Enfin, la seconde impulsion de gradient G_2 , identique à G_1 ramène l'aimantation transversale dans sa position initiale et en tout point de l'échantillon. C'est la situation dans laquelle l'intensité du signal enregistré est maximale.

4.13 Matrice densité et modèle vectoriel

La présentation du modèle vectoriel pour les systèmes de spins isolés est l'objet du chapitre 2.

De la même manière qu'un système à un spin est caractérisé par une unique fréquence de résonance et est classiquement décrit par un seul vecteur aimantation, un système de deux spins faiblement couplés est caractérisé par quatre fréquences de résonance et est décrit, dans le cadre du modèle vectoriel, par quatre vecteurs.

Les quatre états de spin $\alpha\alpha$, $\beta\alpha$, $\alpha\beta$ et $\beta\beta$ sont liés par quatre transitions à ± 1 quanta, comme indiqué sur la figure 3.3. Deux vecteurs aimantation seront associés aux

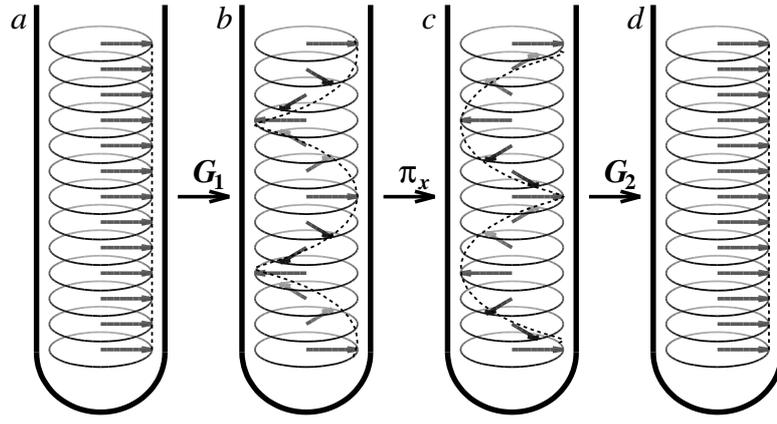


FIGURE 4.17 – Écho de spin avec gradient. *a.* Aimantation transversale initiale. *b.* effet de la première impulsion de gradient. *c.* Inversion de l’aimantation. *d.* effet de la seconde impulsion de gradient.

transitions du noyau I et deux au noyau S . L’aimantation d’équilibre du noyau I résulte de la somme des différences de populations :

$$\Delta P(I) = (p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha}) + (p_{\alpha\beta} - p_{\beta\beta}) \quad (4.236)$$

Le modèle vectoriel considère l’évolution des deux composantes de l’aimantation dues aux noyaux I d’une part et de des deux composantes dues aux noyaux S d’autre part. Pour chaque noyau, une composante diffère de l’autre par l’état α ou β de l’autre noyau. La composante notée $\vec{M}_{I\alpha}$ correspond à la paire d’états $(\alpha\alpha, \beta\alpha)$ liée à la transition du noyau I quand le noyau S se trouve dans l’état α . La fréquence de cette transition est $\nu_1 = \nu_I - J/2$. La composante transversale du vecteur $\vec{M}_{I\alpha}$ est sujette à un mouvement de précession de fréquence ν_1 dans le référentiel du laboratoire. Le système IS est décrit par l’ensemble des quatre vecteurs $\vec{M}_{I\alpha}$, $\vec{M}_{I\beta}$, $\vec{M}_{\alpha S}$ et $\vec{M}_{\beta S}$.

La matrice densité d’un système de 2 spins évolue dans un espace de dimension 16, alors qu’un ensemble de 4 vecteurs dans un espace physique de dimension 3 ne fait intervenir que 12 coordonnées. Les 4 (16 – 12) coordonnées manquantes sont celles qui décrivent les 4 cohérences à 0 et ± 2 quanta du système. Tant que l’on ne cherche pas à mettre en œuvre des expériences fondées sur des évolutions autres que celles des populations et des cohérences d’ordre ± 1 , le modèle vectoriel est susceptible de fournir une interprétation graphique correcte des observations.

Du point de vue du formalisme des opérateurs, les trois coordonnées du vecteur $\vec{M}_{I\alpha}$ sont fournies par les coefficients multiplicatifs des opérateurs $I_x S_\alpha$, $I_y S_\alpha$ et $I_z S_\alpha$, la matrice densité étant exprimée dans ce qui pourrait être une base $\{ I_x S_\alpha, I_y S_\alpha, I_z S_\alpha, I_x S_\beta,$

$I_y S_\beta, I_z S_\beta, I_\alpha S_x, I_\alpha S_y, I_\alpha S_z, I_\beta S_x, I_\beta S_y, I_\beta S_z$ } du sous-espace des états susceptibles d'être décrits par le formalisme vectoriel. Ce n'est pas une base car

$$2I_z S_z = I_z(S_\alpha - S_\beta) = I_z S_\alpha - I_z S_\beta \quad (4.237)$$

$$2I_z S_z = (I_\alpha - I_\beta)S_z = I_\alpha S_z - I_\beta S_z \quad (4.238)$$

et en sachant qu'un même état ne peut être décrit de deux manières différentes comme combinaisons linéaires des mêmes états de base. Toutefois, cet ensemble de 12 éléments contient 8 états d'ordre de cohérence ± 1 qui constituent une base. Le modèle vectoriel est donc particulièrement adapté au suivi de l'évolution de l'aimantation transversale. L'extension aux opérateurs de population est néanmoins acceptable, sous réserve de ne pas être trop sourcilieux sur la rigueur mathématique.

L'état initial du système, en omettant la partie proportionnelle à la matrice identité, s'écrit :

$$\sigma_0 = \Delta P(I)/2 \cdot I_z + \Delta P(S)/2 \cdot S_z \quad (4.239)$$

$$= \frac{1}{2} (\Delta P(I)(I_z S_\alpha + I_z S_\beta) + \Delta P(S)(I_\alpha S_z + I_\beta S_z)) \quad (4.240)$$

ce qui correspond graphiquement à la figure 4.18 où la superposition des paires de vecteurs identiques est remplacée par une flèche double. La partie gauche de la figure se rapporte au noyau I et les annotations α et β décrivent l'état de spin du noyau S .

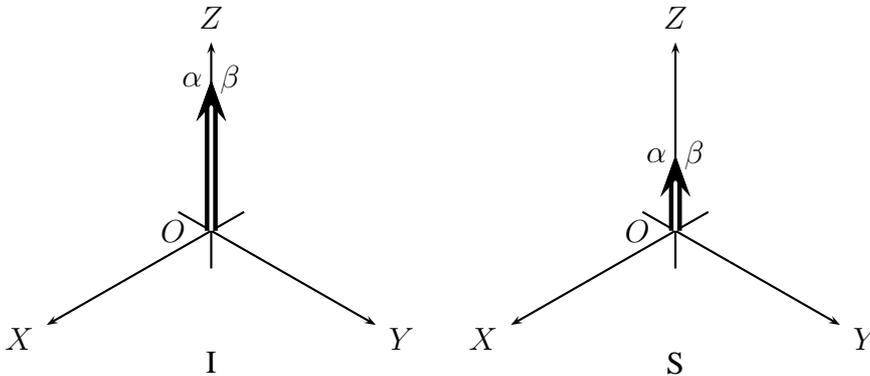


FIGURE 4.18 – Représentation vectorielle de l'état initial d'un système IS

Une impulsion de RF $\pi/2_y$ appliquée à la fréquence de I amène l'aimantation sur l'axe OX du référentiel tournant lié à I . En d'autres termes :

$$I_z S_\alpha \xrightarrow{\pi/2_y} I_x S_\alpha \quad \text{et} \quad I_z S_\beta \xrightarrow{\pi/2_y} I_x S_\beta \quad (4.241)$$

Les vecteurs $\vec{M}_{I\alpha}$ et $\vec{M}_{I\beta}$, superposés sur l'axe OX juste après l'impulsion, vont ensuite évoluer à leur pulsation de précession propres $\Omega_{I\alpha} = \Omega_I - \pi J$ et $\Omega_{I\beta} = \Omega_I +$

πJ dans le référentiel tournant, comme sur la figure 4.19 limitée à la représentation du plan transversal XOY . Après un temps t dévolution libre du système sous l'action de l'hamiltonien H , $\vec{M}_{I\alpha}$ et $\vec{M}_{I\beta}$ tournent respectivement des angles $\theta_\alpha = \Omega_{I\alpha}t$ et $\theta_\beta = \Omega_{I\beta}t$. L'angle entre les deux vecteurs est $2\pi Jt$.

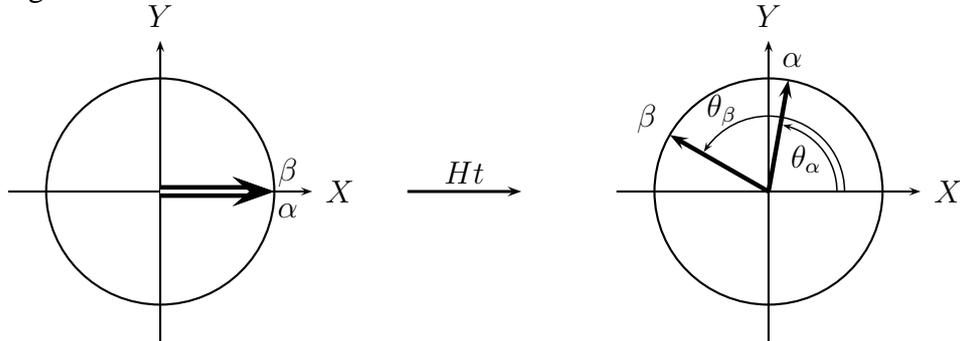


FIGURE 4.19 – Evolution de l'aimantation transversale du noyau I d'un système IS

La détection des deux composantes de l'aimantation de I conduit après TF à un doublet de lorentziennes en phase de fréquences séparées de la constante de couplage J et centrées sur ν_I . Le même raisonnement peut être effectué indépendamment (système IS hétéronucléaire) ou simultanément (système IS homonucléaire) pour le noyau S .

Le modèle vectoriel aide à visualiser simplement l'action d'un écho de spin de durée $2T$ sur l'aimantation transversale du noyau I d'un système IS hétéronucléaire, et ceci dans les trois situations possibles (figure 4.20) :

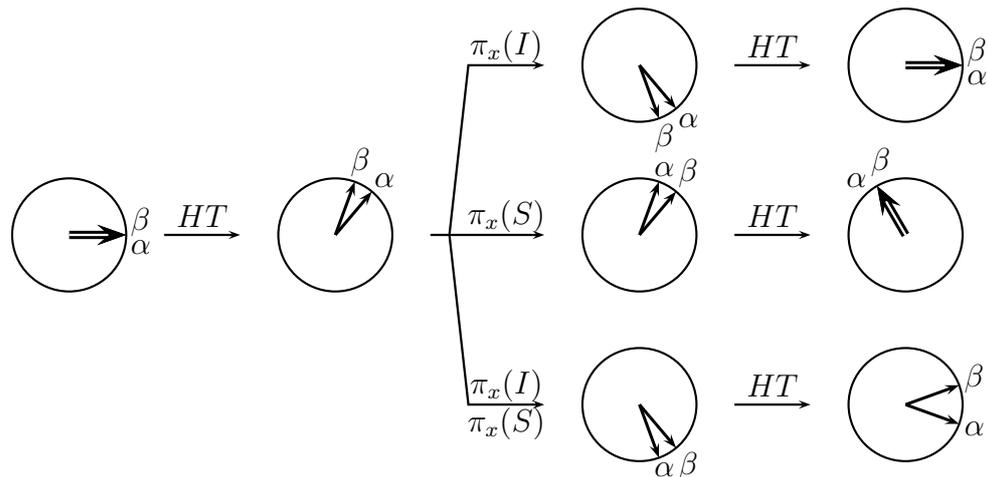


FIGURE 4.20 – Évolution de l'aimantation transversale du noyau I d'un système IS pendant un écho de spin.

1. Seul I subit une impulsion RF π_x . Pendant la deuxième partie de l'écho chaque composante décrit exactement le même angle que pendant la première partie. Elle

se retrouvent à leur emplacement initial quel que soit Ω_I et J . Les effets du couplage et de l'offset de I sont refocalisés.

2. Seul S subit une impulsion RF π_x . L'impulsion sur S permute les "étiquettes" α et β :

$$S_\alpha \xrightarrow{\pi_x(S)} S_\beta \quad \text{et} \quad S_\beta \xrightarrow{\pi_x(S)} S_\alpha \quad (4.242)$$

avec pour conséquence que chaque composante a tourné à la pulsation $\Omega_I + \pi J$ pendant T et $\Omega_I - \pi J$ aussi pendant T . Les composantes se superposent au temps $2T$ comme si elles avaient tourné à la pulsation Ω_I . L'effet du couplage est refocalisé.

3. I et S subissent une impulsion RF π_x . Le vecteur $\vec{M}_{I\alpha}$ a tourné à la pulsation $\Omega_I - \pi J$ pendant la première période, est devenu $\vec{M}_{I\beta}$ par action de l'impulsion $\pi_x(S)$ et a tourné à la pulsation $\Omega_I + \pi J$ pendant la seconde période. Tout se passe comme si seul le couplage avait agi pendant $2T$. L'effet de l'offset de I (et de S , par symétrie) est refocalisé.

Le lecteur pourra constater qu'utiliser une impulsion π_y transforme les vecteurs finaux en leur opposé, en plein accord avec la description de l'écho de spin utilisant la matrice densité. Ce tableau du modèle vectoriel sera complété lors de l'étude du transfert d'aimantation cohérent.

L'extension du modèle à un système ISL faiblement couplé fait apparaître pour chaque noyau quatre composantes. Ainsi, celles du noyau I seront notées $\vec{M}_{I\alpha\alpha}$, $\vec{M}_{I\beta\alpha}$, $\vec{M}_{I\alpha\beta}$ et $\vec{M}_{I\beta\beta}$. Les principes exposés aux paragraphes précédents s'appliquent de manière immédiate.

Chapitre 5

Expériences à une dimension

La plus simple des expériences à une dimension (1D) est celle où après une période de mise ou de remise en équilibre de l'échantillon, l'excitation des systèmes de spins par une unique impulsion de radiofréquence est suivie de la détection du signal de précession libre. Le terme "1D" est relatif au fait que le spectre obtenu après TF est une fonction d'une seule variable fréquentielle. Des expériences 1D plus complexes font intervenir la relaxation, divers types de transfert d'aimantation, la spectroscopie à plusieurs quanta ou le découplage pour améliorer ou compléter les informations contenues dans les spectres "élémentaires". Les mesures des temps de relaxation et d'effet Overhauser nucléaire précisent la nature de l'environnement des noyaux à travers l'espace. Les liaisons chimiques sont le support du couplage scalaire et autorisent l'analyse des systèmes de spin grâce aux transferts d'aimantation. Enfin, le découplage est une méthode expérimentale indispensable en RMN hétéronucléaire car elle apporte à la fois une simplification des spectres et une amélioration de la sensibilité. Des applications de ces concepts à la spectroscopie 1D hétéronucléaire et aux expériences homonucléaires sélectives 1D seront présentées ci-après.

5.1 Effet Overhauser Nucléaire, nOe

Le problème le plus critique posé par l'enregistrement de spectres de noyaux isotopiquement dilués et de faible rapport gyromagnétique est l'obtention d'un rapport signal sur bruit suffisant pour permettre une l'exploitation analytique des données. C'est par exemple le cas des noyaux de ^{13}C .

L'effet Overhauser nucléaire se manifeste par une modification des intensités de cer-

taines résonances lorsque d'autres sont saturées. Cet effet se manifeste entre noyaux de nature semblable ou différente, ainsi qu'entre noyaux et électrons (effet Overhauser électronique), pour peu qu'un couplage dipolaire existe entre les spins des particules.

Le couplage dipolaire est l'interaction directe qui s'exerce à travers l'espace entre deux particules qui possèdent un moment magnétique. En considérant ces deux particules dans un état quantique défini par les deux valeurs de m_s , l'énergie de l'interaction dépend de l'orientation de la droite qui joint les particules avec la direction de \vec{B}_0 . Au cours du temps, la réorientation aléatoire des molécules au sein d'un liquide isotrope produit une interaction dont l'intensité est nulle en moyenne. Le couplage dipolaire est ainsi indétectable si on ne considère que les fréquences de résonance des noyaux. Toutefois, l'existence d'une interaction d'intensité aléatoire entre noyaux contribue à la relaxation de leur aimantation macroscopique (il faut, à ce niveau de l'exposé, l'admettre). De fait, toute perturbation aléatoire des niveaux énergétiques des noyaux contribue à la relaxation. L'existence du couplage dipolaire a pour conséquence que la relaxation longitudinale de chaque noyau est influencée par celle de l'autre noyau.

Considérons deux noyaux I et S de rapports gyromagnétiques γ_I et γ_S . Les différences de population $\Delta P(I)$ et $\Delta P(S)$ sont aussi appelées polarisations et notées P_I et P_S , dont les valeurs d'équilibre sont P_I^{eq} et P_S^{eq} . L'évolution des polarisations est donnée par les équations de Solomon :

$$\frac{dP_I}{dt} = -\rho_I(P_I - P_I^{\text{eq}}) - \sigma(P_S - P_S^{\text{eq}}) \quad (5.1)$$

$$\frac{dP_S}{dt} = -\rho_S(P_S - P_S^{\text{eq}}) - \sigma(P_I - P_I^{\text{eq}}) \quad (5.2)$$

qui constituent une généralisation de l'équation 2.37 relative à la relaxation longitudinale.

La grandeur σ caractérise la vitesse (en s^{-1}) de relaxation *croisée* entre les noyaux I et S . Dans le cas où σ est nul, les aimantations de I et S évoluent indépendamment. Ainsi

$$\frac{1}{T_1(I)} = \rho_I^{\text{dipolaire}} + \rho_I^{\text{autres}} \quad (5.3)$$

En effet, la relaxation longitudinale de I est en partie causée par son interaction dipolaire avec S , mais aussi par d'autres influences de nature aléatoire.

La saturation de l'aimantation du noyau S par un champ de radiofréquence continu (voir section 2.7) d'intensité suffisante conduit à $P_S = 0$ et donc à une évolution des polarisations jusqu'à un nouvel état stationnaire différent de l'état d'équilibre. A l'état

stationnaire, l'équation 5.1 conduit à

$$0 = -\rho_I(P_I - P_I^{\text{eq}}) + \sigma P_S^{\text{eq}} \quad (5.4)$$

$$\frac{(P_I - P_I^{\text{eq}})}{P_I^{\text{eq}}} = \frac{\sigma P_S^{\text{eq}}}{\rho_I P_I^{\text{eq}}} \quad (5.5)$$

Sachant d'après l'équation 1.21 que les polarisations d'équilibre sont proportionnelles aux rapports gyromagnétiques, le rapport d'effet Overhauser η s'écrit :

$$\eta = \frac{(P_I - P_I^{\text{eq}})}{P_I^{\text{eq}}} = \frac{\gamma_S \sigma}{\gamma_I \rho_I} \quad (5.6)$$

Il caractérise l'augmentation relative d'intensité du signal de I lorsque l'aimantation des noyaux S est préalablement saturée puisque pour un noyau donné, l'intensité des signaux mesurés est proportionnelle aux différences de population. Dans les situations où le couplage dipolaire est le mécanisme de relaxation prépondérant et que les molécules se réorientent très rapidement (petites molécules en solution de faible viscosité), le rapport σ/ρ_I vaut $1/2$, et donc

$$\frac{M_z(I)}{M_z^{\text{eq}}(I)} = 1 + \eta = 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \quad (5.7)$$

5.2 Découplage

Considérons un système hétéronucléaire de deux noyaux I et S couplés scalairement. L'évolution d'un état $I_{x,y}$ conduit, pendant la détection de l'aimantation de I , à deux raies de résonance aux fréquences $\Omega_I \pm \pi J$ et d'intensité moitié par rapport à un noyau non couplé.

Si les noyaux S subissent en permanence une série d'échos de spin, l'hamiltonien effectif d'évolution, $\Omega_I I_z$, ne fait pas intervenir la constante de couplage. L'aimantation de I évolue alors comme si I n'était pas couplé à S . L'évolution libre d'un terme $2I_{x,y}S_z$ ne peut alors pas conduire à ces termes $I_{x,y}$ et n'est donc pas susceptible de produire un signal.

Dans la pratique, la série d'échos de spin pourrait être constituée d'une série d'impulsions à 180 degrés sans délai intercalé. Sous cette forme, découpler serait équivalent à envoyer un champ de radiofréquence continu. Si on désire que le découplage soit uniforme pour l'ensemble des noyaux I dont la fréquence de résonance s'étend sur plusieurs (ou dizaines de) kHz, cela implique des valeurs de champ B_1^{max} incompatibles avec les contraintes matérielles liées à la sonde ou à l'échantillon (ou aux deux) par suite soit de l'effet Joule soit des pertes diélectriques. Les séquences utilisées pour le découplage *large*

bande sont constituée d'impulsions modulées en phase, en durée, voire en amplitude, le plus souvent optimisées par calcul numérique.

Notons qu'une telle séquence, appliquée sur l'aimantation d'équilibre de S conduit aussi à la saturation de cette aimantation.

5.3 RMN du ^{13}C

L'enregistrement d'un spectre de RMN du ^{13}C (noyaux I), dans sa forme la plus simple, requiert la saturation de l'aimantation des ^1H (noyaux S) et l'obtention d'un état stationnaire pour l'aimantation des noyaux I , l'excitation de l'aimantation des noyaux de ^{13}C , puis la détection du signal avec application d'une séquence de découplage sur les noyaux ^1H . En résumé, il s'agit d'une séquence relaxation – impulsion – acquisition analogue à celle étudiée jusqu'ici sauf que les noyaux non observés sont soumis en permanence à une séquence de découplage.

Sauf superposition accidentelle ou liée à la symétrie des molécules étudiés, chaque atome de carbone fournit une résonance identifiable par le déplacement chimique associé. L'information de couplage avec les noyaux ^1H est perdue, mais en contrepartie les enchevêtrements de multiplets qui rendent les spectres peu lisibles sont éliminés. L'intensité des signaux des ^{13}C liés à des ^1H est multipliée par un facteur pouvant aller jusqu'à 3 ($\gamma_S/\gamma_I = 4$ dans l'équation 5.7). Les signaux des carbones quaternaires ne profitent évidemment pas (ou peu) de l'effet Overhauser. De plus, leur temps de relaxation peut valoir plusieurs secondes car ils ne sont que faiblement soumis à la relaxation dipolaire. Le temps qu'il faudrait attendre entre deux impulsions (temps de répétition T_R) pour que l'aimantation de I revienne près de sa valeur initiale rend peu efficace l'augmentation du rapport signal sur bruit par accumulation de plusieurs SPL. Cela conduit à utiliser un angle de nutation de l'aimantation optimisé par rapport à T_R et à T_1 , angle qui peut être très inférieur à $\pi/2$ et qui dépend de T_1 , grandeur qui est inconnue le plus souvent. La saturation partielle des signaux de ^{13}C et l'inégalité des noyaux devant l'effet Overhauser rend hasardeuses les tentatives de tirer une information quantitative des spectres enregistrés dans des conditions inappropriées.

L'enregistrement de spectres de RMN du ^{13}C dans des conditions quantitatives requiert de n'actionner le découplage que pendant l'acquisition du signal et d'utiliser le T_R le plus long possible compatible avec le rapport signal sur bruit désiré et le temps total de mesure disponible.

L'augmentation de l'intensité des signaux des noyaux S peut aussi être réalisée sans recourir à l'effet Overhauser, comme indiqué ci-après.

5.4 Transfert hétéronucléaire d'aimantation

Dans la suite du texte, et contrairement à ce qui est écrit depuis le début de ce chapitre, les noyaux ^1H seront notés I et les hétéronoyaux S , indépendamment de la nature du noyau détecté. Dans l'étude de l'effet Overhauser, il est d'usage d'appeler S le noyau dont l'aimantation est saturée.

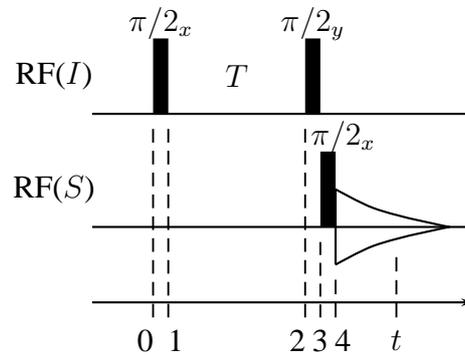


FIGURE 5.1 – Principe du transfert d'aimantation hétéronucléaire.

5.4.1 Principe

Détaillons l'effet de la séquence 5.1 sur la matrice densité initiale $I_z + aS_z$ d'un système scalairement couplé IS où $a = \gamma_S/\gamma_I$, soit $a = 0,25$ si S désigne les noyaux de ^{13}C . Le temps T vaut $1/2J$. Calculons l'évolution de I_z aux instants 1 à 4 en faisant l'hypothèse simplificatrice $\Omega_I = 0$:

$$\sigma_1 = -I_y \quad (5.8)$$

$$\sigma_2 = -\cos\left(\frac{\pi J}{2J}\right) \cdot I_y + \sin\left(\frac{\pi J}{2J}\right) \cdot 2I_x S_z = 2I_x S_z \quad (5.9)$$

$$\sigma_3 = -2I_z S_z \quad (5.10)$$

$$\sigma_4 = 2I_z S_y \quad (5.11)$$

Le spectre correspondant à l'évolution libre de σ_4 est un doublet antiphase en dispersion d'intensité relative 1. Le second terme de l'état initial, aS_z , commute avec tous

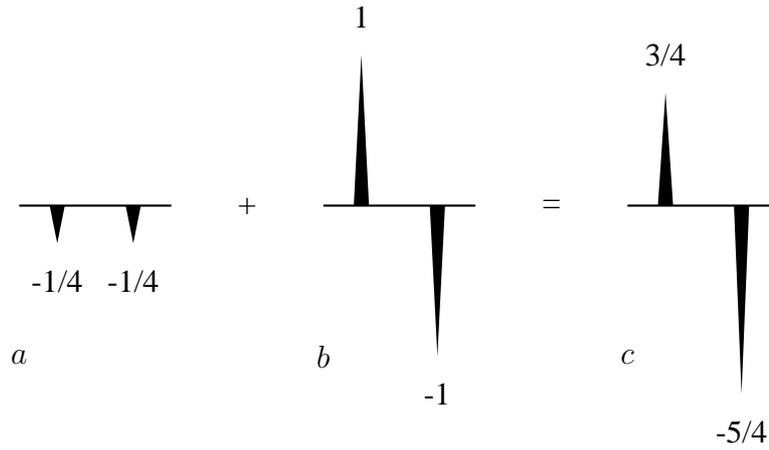


FIGURE 5.2 – Intensités des pics obtenues par la séquence de la Figure 5.1. *a.* contribution des noyaux S , *b.* contribution des noyaux I , *c* résultat.

les opérateurs qui interviennent entre les instants 0 et 3 et reste donc inchangé jusque là. L'impulsion $\pi/2$ sur S le transforme en $-aS_y$ qui évolue ensuite pour donner un doublet en phase et en dispersion d'intensité relative $-a$. Le spectre réellement observé, après correction de la phase (présentation des raies en absorption) consiste en une paire de raies d'intensités relatives $(1 - a)$ et $(-1 - a)$ soit $3/4$ et $-5/4$ si $a = 0,25$ (Figure 5.2). En comparaison les intensités relatives des composantes du doublet qui aurait été obtenu par la séquence impulsion-détection, sans effect Overhauser ni découplage, valent a et a .

L'étape-clé du transfert d'aimantation est la transformation subie par le système sous l'action simultanée (si on considère des impulsions de durée pratiquement nulle) des deux impulsions d'angle $\pi/2$ sur un état couplé du noyau I qui produit un état couplé du noyau S . L'intensité du signal de pulsation Ω_S qui provient du transfert d'aimantation est proportionnelle à l'aimantation initiale du noyau I , plus importante que celle de S .

Il doit nécessairement y avoir entre les phases des deux impulsions appliquées aux noyaux I un écart de $\pi/2$. Si la phase de la seconde impulsion était nulle :

$$\sigma_2 = 2I_x S_z \quad (5.12)$$

$$\sigma_3 = 2I_x S_z \quad \text{car } \sigma_2 \text{ et } I_x \text{ commutent} \quad (5.13)$$

$$\sigma_4 = -2I_x S_y \quad (5.14)$$

Cet état à 0 et 2 quanta évolue sans donner de signal, ce qui n'est pas le but recherché ici.

Dans l'expérience décrite par la figure 5.1, le temps T a été choisi égal à $1/2J$ pour que l'état non couplé σ_1 n'évolue seulement que vers un état couplé. Dans la réalité il n'y a pas une valeur unique de J mais une certaine dispersion autour d'une valeur moyenne (environ 145 Hz, si S est un noyau de ^{13}C). Dans le cas général $\sigma_2 = -\cos(\pi JT)I_y +$

$\sin(\pi JT)2I_x S_z$. Le second terme conduit au signal souhaité, mais son intensité dépend de $\sin(\pi JT)$, qui vaut ± 1 lorsque πJT vaut $(2n + 1)\pi/2$, c'est à dire lorsque T est un multiple impair de $1/2J$. Le terme proportionnel à I_y reste inchangé sous l'action de l'impulsion $\pi/2_y(I)$; il ne contribue donc pas au signal enregistré aux fréquences du noyau S .

5.4.2 Lien avec le modèle vectoriel

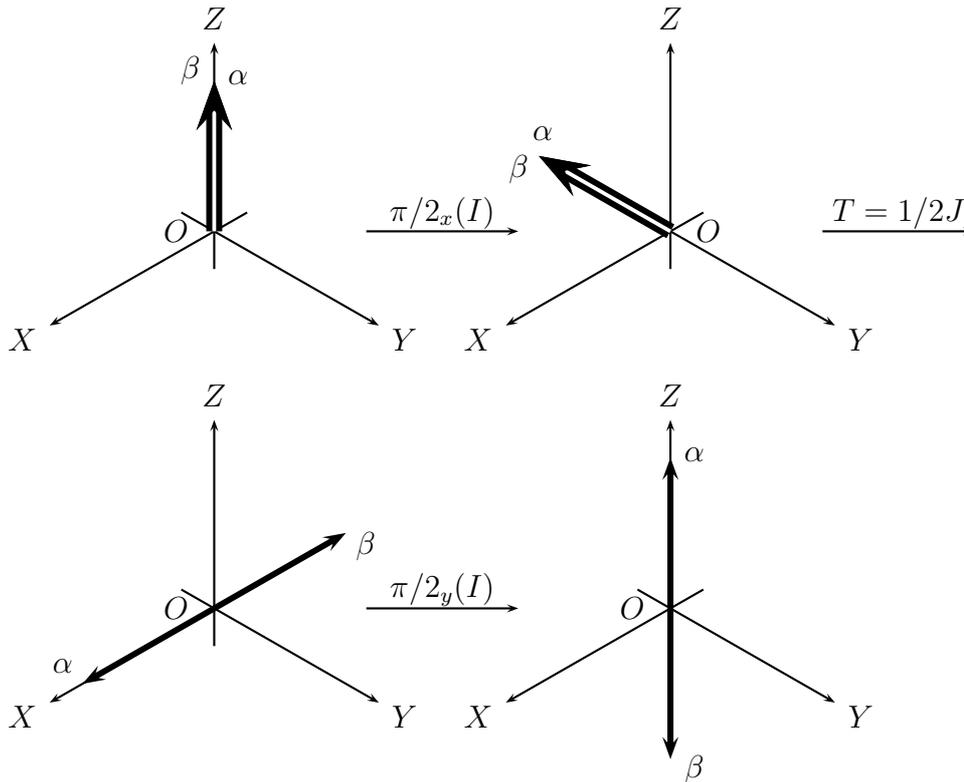


FIGURE 5.3 – Transfert d'aimantation selon le modèle vectoriel

L'évolution de l'aimantation initiale des noyaux I entre les instants 0 et 3 est retracée par la figure 5.3. L'évolution pendant T correspond à une rotation de $\pm J/2 \cdot 1/2J = \pm 1/4$ de tour, soit un angle de $\pm\pi/2$. La représentation vectorielle de l'état $2I_z S_z$ est constituée d'une paire de vecteurs opposés (donc de somme nulle). Le terme de l'état initial $P_I/2 \cdot I_z$ contribue aux populations $(p_{\alpha\alpha}, p_{\alpha\beta}, p_{\beta\alpha}, p_{\beta\beta})$ pour $(P_I/4, P_I/4, -P_I/4, -P_I/4)$ selon les équations 4.104 à 4.107. L'état $P_I/2 \cdot 2I_z S_z$ contribue, d'après les mêmes équations pour $(P_I/4, -P_I/4, -P_I/4, P_I/4)$ aux populations des 4 états du système. Cela revient à dire que la séquence $\pi/2_x(I) - 1/2J - \pi/2_y(I)$ a inversé sélectivement les populations des états $\alpha\beta$ et $\beta\beta$, ce correspond bien à l'inversion de la partie de l'aimantation de I qui est étiquetée β en ce qui concerne l'état du noyau S . Après l'instant 3, l'intensité de

la résonance de S étiquetée α est proportionnelle à $p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} = P_I/2$. L'intensité de celle étiquetée β est $p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = -P_I/2$. En résumé, l'aimantation initiale de I devient à l'instant 3 la source d'un doublet antiphase pour S , d'intensité totale certes nulle, mais dont chacune des composantes est plus intense (d'un facteur γ_I/γ_S) que les composantes en phase issues de l'aimantation initiale du noyau S . L'origine du transfert d'aimantation via l'état $2I_z S_z$ peut être vue dans l'identité des membres de droite des équations 4.237 et 4.238, identité qui permet de transférer les vecteurs opposés obtenus à l'instant 3 depuis le référentiel tournant des noyaux I vers celui des noyaux S .

5.4.3 Le transfert INEPT

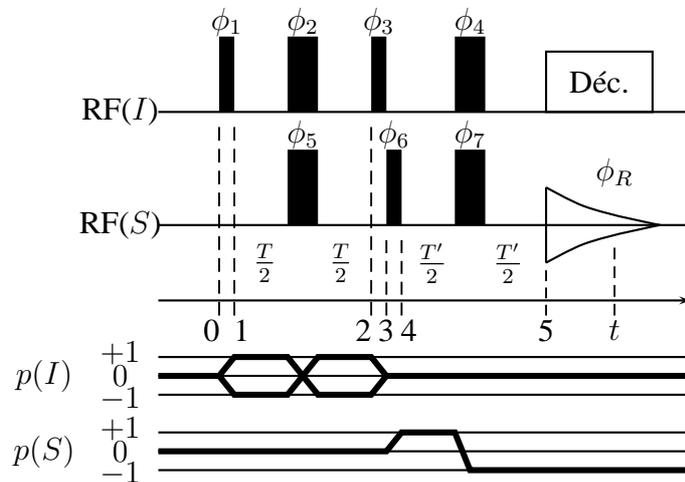


FIGURE 5.4 – Séquence INEPT et son chemin de transfert de cohérence.

L'expérience qui vient d'être décrite présente deux défauts. L'intensité des raies dépend de Ω_I selon $\cos(\Omega_I/2J)$ comme le montrerait un calcul plus complet. Le découplage hétéronucléaire appliqué pendant la détection du SPL annulerait l'amélioration de l'intensité du signal acquise grâce au transfert de polarisation : le terme $2I_z S_y$ ne fournit aucun signal s'il y a découplage pendant l'acquisition, seule reste l'évolution de $-a.S_z$.

Le remède à ces deux problèmes est le même et est apporté par l'introduction de deux séquences d'écho de spin de durée T , l'une avant, et l'autre après l'étape de transfert d'aimantation (Figure 5.4). Ces échos concernent simultanément les noyaux I et S . Ainsi, entre les instants 0 et 5, leurs offsets n'interviennent pas. L'état couplé de S produit par le transfert d'aimantation est converti en un état non couplé pendant $T' = T = 1/2J$, état qui évolue à la seule fréquence Ω_S pendant l'acquisition découplée des noyaux I .

L'aimantation initiale de S est transformée en aimantation antiphase qui reste indétectable pendant l'acquisition.

5.4.4 INEPT ou effet Overhauser ?

En RMN du ^{13}C , l'augmentation de sensibilité obtenue par effet Overhauser est au plus d'un facteur $1 + \gamma(^1\text{H})/2\gamma(^{13}\text{C}) = 3$. Celle apportée par la séquence INEPT est $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^{13}\text{C}) = 4$, à peine légèrement supérieure, surtout s'il est tenu compte de l'effet cumulatif des erreurs de calibration des impulsions et des effets d'offset.

Sachant que $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^{15}\text{N}) = -10$, l'avantage de la séquence INEPT est clair puisque l'effet Overhauser ne peut fournir au plus qu'une amplification des signaux d'un facteur 4 (en valeur absolue). La réalisation pratique de spectres de RMN de ^{15}N reste toutefois restreinte aux échantillons très concentrés car l'abondance naturelle de ce noyau n'est que 0,37 %.

5.4.5 Programme de phase

Les phases des impulsions, de ϕ_1 à ϕ_7 sauf ϕ_3 , peuvent arbitrairement être toutes prises égales à 0, et ϕ_3 à $\pi/2$ pour une raison exposée ci-dessus. L'impulsion de phase ϕ_1 crée de l'aimantation transversale (± 1 quanta) de I , celle de phase ϕ_2 inverse les ordres de cohérence et celle de phase ϕ_3 transforme les cohérences en populations (0 quanta). A la suite de cela, l'impulsion de phase ϕ_6 crée des états à ± 1 quanta de S . Toutefois seule la transition vers l'état où $p(S) = 1$ est matérialisé sur la figure 5.4. En effet, seul ce chemin conduit à de l'aimantation observable de S ($p(S) = -1$) après inversion des ordres de cohérence par l'impulsion de phase ϕ_7 . Notons que les impulsions de phase ϕ_4 et ϕ_5 ne causent pas de changement d'ordre de cohérence.

L'équation 4.168 relie les variations des phases des impulsions avec celles de la phase du récepteur qui conduisent à une addition cohérente des signaux et à l'élimination d'un certain nombre d'artefacts instrumentaux possibles, issus des imperfections du récepteur, de la calibration imparfaite des impulsions, des effets d'offset, ou de la durée approximative des délais. Le chemin de transfert de cohérence pour le noyau S est sélectionné par :

$$\Delta\phi_R = 0\Delta\phi_5 - \Delta\phi_6 + 2\Delta\phi_7 \quad (5.15)$$

Si les trois phases des impulsions sur S sont augmentées simultanément de $\Delta\phi_{5,6,7}$, alors

$$\Delta\phi_R = \Delta\phi_{5,6,7} \quad (5.16)$$

ce qui est nécessaire pour détecter l'aimantation transversale de S formée à partir de son aimantation longitudinale, qu'elle provienne du terme aS_z ou de I_z via le mécanisme de transfert. Le programme de phase minimum pourrait donc consister à fixer simultanément $\Delta\phi_R$, $\Delta\phi_5$, $\Delta\phi_6$ et $\Delta\phi_7$ à $\Delta\phi_{5,6,7} = \pi/2$, bien que $\Delta\phi_{5,6,7} = \pi$ pourrait suffire, sachant que les pics issus du défaut de quadrature ont une intensité qui les rend généralement indétectables dans le bruit du spectre. De manière équivalente, il suffit de cycliser identiquement les phases de ϕ_R , ϕ_6 et ϕ_7 . Le cyclage des phases ϕ_5 et ϕ_7 est susceptible de compenser les défauts de ces impulsions d'angle π , sans que cela fasse ici l'objet d'une démonstration.

pas	1	2	3	4	5	6	7	8
	9	10	11	12	13	14	15	16
ϕ_1 (4)	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	2	2	2	2	2	2	2
ϕ_2 (4)	0	2						
ϕ_3 (4)	1	1	3	3				
ϕ_4 (4)	0	2						
ϕ_5 (4)	0	2						
ϕ_6 (4)	0	0	0	0	1	1	1	1
	2	2	2	2	3	3	3	3
ϕ_7 (4)	0	2	0	2	1	3	1	3
ϕ_R (4)	0	0	2	2	1	1	3	3

TABLE 5.1 – Programme de phase de l'expérience INEPT

En ce qui concerne le noyau I , il serait par exemple possible de cycliser ϕ_1 indépendamment des autres phases. Pour garder les deux chemins correspondants à $\Delta p = +1$ et $\Delta p = -1$, soit $\Delta(\Delta p) = 2$, il faut choisir $\Delta\phi_1 = \pi$, comme indiqué par l'équation 4.178. Il en est de même pour ϕ_3 . Dans les deux cas ϕ_R reste inchangée. L'incrément de phase $\Delta\phi_2 = \pi/2$, et à plus forte raison $\Delta\phi_2 = \pi$, préserve les deux chemins. où $\Delta p = +2$ et $\Delta p = -2$. Le fait d'imposer aussi $\phi_3 - \phi_1 = \pm\pi/2$ ne relève pas de la théorie du programme de phase. Il n'est en effet pas suffisant de sélectionner un ou des chemins, il faut aussi que tous les transferts soient associés à un coefficient de transfert non nul pour qu'il signal soit détecté.

Parmi les choix possibles, le programme de phase de la table 5.1 satisfait aux nécessités énoncées ci-dessus. L'alternance des phases ϕ_2 , ϕ_4 , ϕ_5 et ϕ_7 des impulsions d'angle π

ne cause aucun changement de ϕ_R (pas pairs et impairs). L'inversion de ϕ_3 entraîne celle de ϕ_R (pas 1 et 3, 2 et 4, etc...). L'augmentation simultanée de ϕ_6 et ϕ_7 de $\pi/2$ nécessite une augmentation identique de ϕ_R (pas 1 et 5, 2 et 6, etc...). Finalement, l'inversion de ϕ_1 cause celle de ϕ_R (pas 1 et 9, 2 et 10, etc...). Le cyclage n'est pas total sur l'ensemble de toutes les impulsions pour que le programme de phase reste de dimension raisonnable tout en éliminant les causes principales d'artefacts.

5.4.6 Edition des spectres par la séquence INEPT

Un atome S lié à aucun atome I (un carbone quaternaire, par exemple) ne fournit aucun signal puisqu'une inversion de ϕ_1 ou de ϕ_3 , à laquelle les noyaux S est insensible, s'accompagne de l'inversion de ϕ_R et donc de la disparition du signal par soustraction. L'analyse du comportement d'un système I_2S et I_3S fait apparaître que si $T = T' = 1/2J(IS)$, la séquence INEPT produit un signal nul. Si $\pi JT' = \alpha$, l'intensité des signaux issus des groupes IS , I_2S et I_3S dépend de α selon une loi qui leur est spécifique. Des combinaisons linéaires des spectres obtenus permettent de fabriquer des sous-spectres dans lesquelles n'apparaissent que les signaux des noyaux S liés à 1, 2 ou 3 de noyaux I . L'opération ainsi effectuée s'appelle "édition des spectres".

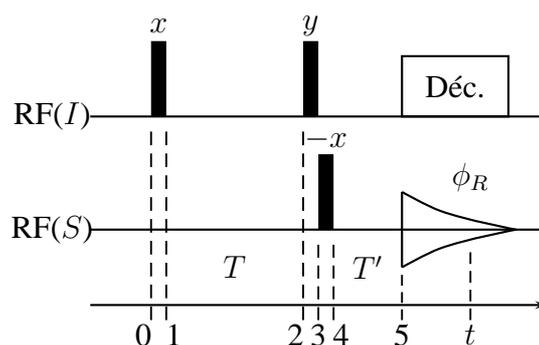


FIGURE 5.5 – Séquence INEPT simplifiée pour l'analyse de l'édition spectrale.

Pour simplifier le travail d'analyse, la séquence de la figure 5.5 sera considérée, en imposant de plus $\Omega_S = 0$ et $\Omega_I = 0$ puisque les échos de spin de la figure 5.4 ont été supprimés. Seule l'aimantation initiale des noyaux I sera prise en compte sachant que celle des noyaux S produit un signal qui est éliminé par le programme de phases.

Systeme IS

A l'instant 4 l'état du système est décrit par l'équation 5.11. Ainsi :

$$\sigma_5 = -2I_z S_y \cos \alpha + S_x \sin \alpha \quad (5.17)$$

sachant que par commodité d'écriture la phase de l'impulsion sur S a été inversée. La partie σ'_5 de σ_5 qui contribue au signal mesurable pendant le découplage des noyaux I est

$$\sigma'_5(IS) = \sin \alpha S_x \quad (5.18)$$

et qui fournit un signal d'intensité maximale quand $\alpha = \pi/2$.

Systeme I_2S

Ce système sera traité comme un système $II'S$ où $\Omega_{I'} = 0$, $J_{II'} = 0$ et $J_{I'S} = J_{IS} = J$. De l'état initial

$$\sigma_0 = I_z + I'_z + aS_z \quad (5.19)$$

seule l'évolution du premier terme sera analysée, sachant que celle du second terme est identique par symétrie entre I et I' et que celle du troisième ne contribue pas au signal. Comme pour le système IS , $\sigma_4 = -2I_z S_y$. Pendant T' , ce terme évolue sous l'action de $\alpha 2I_z S_z$ et de $\alpha 2I'_z S_z$ puisqu'aucun de ces deux opérateurs ne commute avec σ_4 . Pour que de l'aimantation non couplée de S soit produite à l'instant 5, il faut ne considérer que la production d'un terme S_x par action de $\alpha 2I_z S_z$ sur σ_4 puis la conservation de ce terme S_x par action de $\alpha 2I'_z S_z$:

$$-2I_z S_y \xrightarrow{\alpha 2I_z S_z} \sin \alpha S_x + \dots \xrightarrow{\alpha 2I'_z S_z} \sin \alpha \cos \alpha S_x + \dots \quad (5.20)$$

L'addition des contributions des noyaux I et I' aboutit à

$$\sigma'_5(I_2S) = 2 \sin \alpha \cos \alpha S_x \quad (5.21)$$

qui est bien nulle si $T' = T$ puisque dans ce cas $\alpha = \pi/2$ et donc $\sin \alpha = 0$.

Systeme I_3S

Ce système sera traité comme un système $II'I''S$ où $\Omega_{I'} = \Omega_{I''} = 0$, $J_{II'} = J_{II''} = J_{I'I''} = 0$ et $J_{I'S} = J_{I''S} = J_{IS} = J$. La démarche exposée pour un système I_2S s'étend sans difficulté au système I_3S . Ainsi :

$$\sigma'_5(I_3S) = 3 \cos^2 \alpha \sin \alpha S_x \quad (5.22)$$

Si $\alpha = \pi/4$ alors les signaux des systèmes IS , I_2S et I_3S fournissent des pics spectraux d'intensités toutes de même signe, si $\alpha = \pi/2$, seuls les pics des systèmes IS sont visibles, et enfin si $\alpha = 3\pi/4$ les intensités des pics des groupes I_2S sont de signe opposé à ceux des groupes IS et I_3S . L'enregistrement de trois spectres avec $\alpha = \pi/4$, $\pi/2$ et $3\pi/4$ permet donc de déterminer le nombre de noyaux I attachés au noyau S . Si ce nombre est nul, l'expérience impulsion – détection permet de visualiser les signaux correspondants. L'expérience INEPT n'est généralement pas utilisée pour ses possibilités d'édition spectrale car toutes les valeurs de J ne sont pas identiques dans une molécule donnée. La dispersion des valeurs de J conduit à des spectres difficiles à phaser et les méthodes utilisées sont soit l'enregistrement de spectres J -modulés ou de spectres DEPT. Toutefois, les considérations développées ci-dessus ne sont pas inutiles car elles montrent que l'aimantation transversale des noyaux S évolue de manières distinctes selon le nombre de noyaux I attachés. De plus, le transfert d'aimantation INEPT est un élément présent dans de nombreuses séquences impulsionsnelles en RMN 2D hétéronucléaire.

5.5 Spectres DEPT

Les séquences INEPT et DEPT sont l'une comme l'autre utilisables pour éditer des sous-spectres de noyaux S en fonction du nombre de noyaux I voisins. La séquence DEPT (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) présente l'avantage de n'être que peu sensible à la dispersion des valeurs des constantes de couplage J_{IS} . Elle est aussi basée sur le transfert d'aimantation des noyaux I vers les noyaux S . L'analyse de son fonctionnement sera effectuée d'abord sur une version simplifiée pour laquelle il est nécessaire de considérer $\Omega_I = \Omega_S = 0$ (Fig. 5.6).

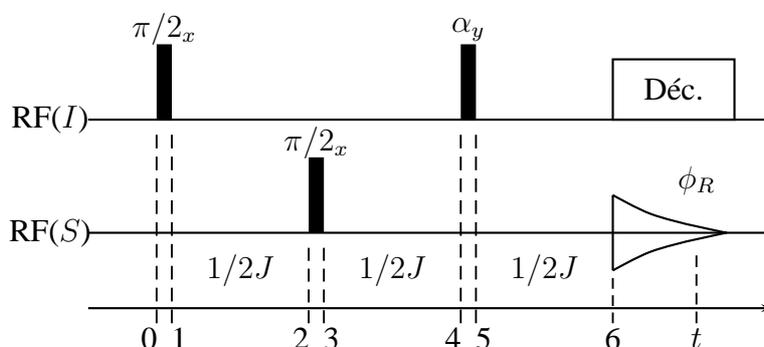


FIGURE 5.6 – Séquence DEPT simplifiée

Quel que soit le nombre de noyaux I liés au noyau S , l'aimantation de chaque noyau

I est produit un état à 0 et ± 2 quanta à l'instant 3 :

$$\sigma_0 = I_z \quad (5.23)$$

$$\sigma_1 = -I_y \quad (5.24)$$

$$\sigma_2 = 2I_x S_z \quad (5.25)$$

$$\sigma_3 = -2I_x S_y \quad (5.26)$$

L'effet du second délai $1/2J$ est de produire des états à 0 et ± 2 quanta couplés des noyaux I' et I'' quand ceux-ci existent. Notons que σ_3 commute avec $2I_z S_z$. Ainsi :

$$\begin{array}{ll} \text{Système} & \sigma_4 \\ IS & : -2I_x S_y \end{array} \quad (5.27)$$

$$I_2 S : +4I_x I'_z S_x \quad (5.28)$$

$$I_3 S : +8I_x I'_z I''_z S_y \quad (5.29)$$

Il faut que la seconde impulsion sur les noyaux I soit de phase y pour que σ_5 et donc σ_6 soit un état à zéro quanta de I . L'angle de cette impulsion pouvant être de valeur arbitraire, seule la partie de σ_5 qui est à 0 quanta pour I sera conservée dans la suite du calcul. La transformation de I_x en I_z est liée à un coefficient multiplicatif $\sin \alpha$, alors que la préservation de I'_z ou de I''_z est liée à $\cos \alpha$:

$$\begin{array}{ll} \text{Système} & \sigma_5 \\ IS & : +\sin \alpha \cdot 2I_z S_y + \dots \end{array} \quad (5.30)$$

$$I_2 S : -\sin \alpha \cos \alpha \cdot 4I_z I'_z S_x + \dots \quad (5.31)$$

$$I_3 S : -\sin \alpha \cos^2 \alpha \cdot 8I_z I'_z I''_z S_y + \dots \quad (5.32)$$

Pendant le troisième délai, l'action du ou des couplages conduit à l'état non couplé S_x modulé par la valeur de l'angle α :

$$\begin{array}{ll} \text{Système} & \sigma_6 \\ IS & : -\sin \alpha \cdot S_x + \dots \end{array} \quad (5.33)$$

$$I_2 S : +\sin \alpha \cos \alpha \cdot S_x + \dots \quad (5.34)$$

$$I_3 S : -\sin \alpha \cos^2 \alpha \cdot S_x + \dots \quad (5.35)$$

La séquence complète (Fig. 5.7) se distingue de la séquence simplifiée par la présence d'impulsions de refocalisation situées au milieu des périodes d'évolution de l'aimantation

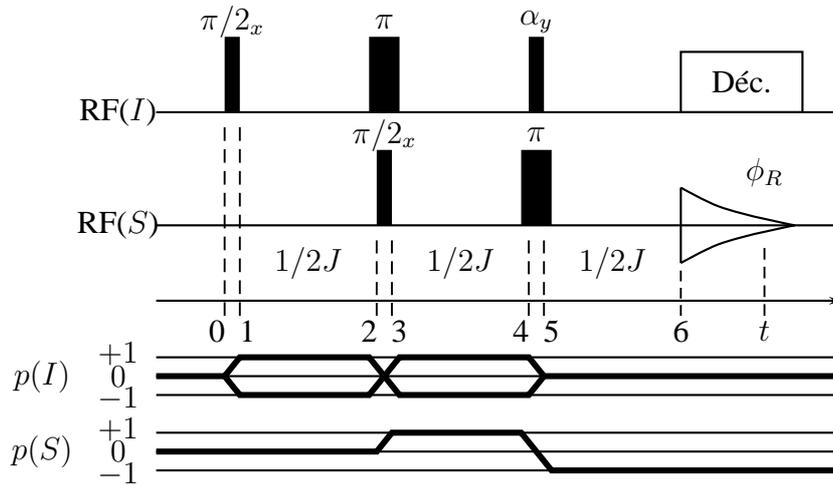


FIGURE 5.7 – Séquence DEPT complète

transversale des noyaux I (entre les instants 1 et 4) et S (instants 3 et 6). Le résultat produit par cette séquence d'impulsions est alors indépendant des valeurs de Ω_I et Ω_S . Le calcul de σ_6 à partir de σ_5 fait aussi apparaître une inversion de signe pour les systèmes IS et I_3S . Dans ces deux cas, σ_5 contient la matrice de base S_y dont le signe est inversé par application de l'opérateur πS_x . En tenant compte du fait que chaque noyau de type I contribue au signal $s(t)$ et donc au spectre mesuré, l'intensité relative du pic produit par le noyau S d'un système I_nS est proportionnelle à $n \sin \alpha \cos^{n-1} \alpha$.

Pratiquement, il faut enregistrer trois spectres $S(\pi/4)$, $S(\pi/2)$ et $S(3\pi/4)$. Si S_1 , S_2 et S_3 désignent les spectres issus des systèmes IS , I_2S et I_3S de la substance étudiée, considérés séparément et affectés des coefficients 1, 2 et 3, alors

$$S(\alpha) = \sum_{n=1}^3 \sin \alpha \cos^{n-1} \alpha \cdot S_n = \sum_{n=1}^3 c_n(\alpha) S_n \quad (5.36)$$

Les coefficients $c_n(\alpha)$ sont donnés dans la table 5.8

$c_n(\alpha)$	1	2	3
$\pi/4$	$\sqrt{2}/2$	$1/2$	$\sqrt{2}/4$
$\pi/2$	1	0	0
$3\pi/4$	$\sqrt{2}/2$	$-1/2$	$\sqrt{2}/4$

FIGURE 5.8 – Intensités relatives $c_n(\alpha)$ des pics fournis par la séquence DEPT

L'édition spectrale consiste à inverser l'équation 5.36 par application de l'équation

5.37 :

$$S_n = \sum_{n=1}^3 d_n(\alpha) S(\alpha) \quad (5.37)$$

où les coefficients $d_n(\alpha)$ sont fournis par la table 5.9.

$d_n(\alpha)$	$\pi/4$	$\pi/2$	$3\pi/4$
1	0	1	0
2	1	0	-1
3	$\sqrt{2}$	-2	$\sqrt{2}$

FIGURE 5.9 – Édition spectrale par combinaison de spectres DEPT

Dans les conditions réelles d'utilisation, les impulsions peuvent ne pas être parfaitement calibrées. Les coefficients $c_n(\alpha)$ sont alors différents de ceux donnés dans la table 5.8. L'édition spectrale requiert alors un ajustement manuel des coefficients $d_n(\alpha)$ de la table 5.9.

Le spectre $S(3\pi/4)$ aussi appelé spectre DEPT-135 ($3\pi/4 = 135^\circ$) contient souvent l'information recherchée, pour peu que les valeurs des déplacements chimiques des noyaux S ou qu'un spectre 2D permette de distinguer les systèmes IS des systèmes I_3S . Il n'est pas alors nécessaire de recourir à la procédure DEPT dans son ensemble.

5.6 Spectre J -modulé

La séquence d'impulsions J -modulée 5.10 permet de discriminer les systèmes de spins I_nS selon la parité de n , $n = 0$ inclus. Elle donne la même information que le séquence DEPT-135, avec l'avantage supplémentaire de faire apparaître les signaux des noyaux S isolés.

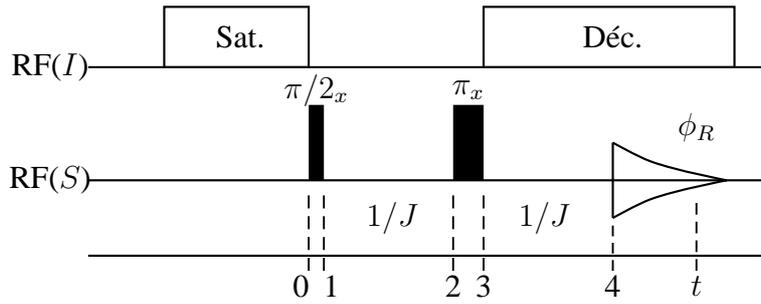
Les noyaux S dipolairement couplés aux noyaux I voient leur aimantation d'équilibre augmentée par l'effet Overhauser dû à la saturation de l'aimantation des noyaux I .

Un noyau S non couplé scalairement va subir un écho de spin d'hamiltonien effectif nul :

$$\sigma_0 = S_z \quad (5.38)$$

$$\sigma_1 = -S_y \quad (5.39)$$

$$\sigma_4 = S_y \quad (5.40)$$

FIGURE 5.10 – Séquence *J*-modulée

Il n'est pas possible d'appliquer directement la règle de l'hamiltonien moyen si le noyau S est couplé à un ou plusieurs noyaux I puisque l'écho n'est pas de structure symétrique par rapport à l'impulsion de refocalisation. En prenant l'exemple d'un système I_3S , la succession des opérateurs qui agissent entre les instants 1 et 4 est :

$$\xrightarrow{\pi \cdot 2I_z S_z} \xrightarrow{\pi \cdot 2I'_z S_z} \xrightarrow{\pi \cdot 2I''_z S_z} \xrightarrow{\Omega_S / J \cdot S_z} \xrightarrow{\pi \cdot S_x} \xrightarrow{\Omega_S / J \cdot S_z} \quad (5.41)$$

Chacun des trois premiers opérateurs changent le signe de σ_1 . Les trois derniers opérateurs constituent un écho de spin comme si S était isolé. En conséquence, tout se passe comme si les opérateurs

$$\xrightarrow{\pi \cdot 2I_z S_z} \xrightarrow{\pi \cdot 2I'_z S_z} \xrightarrow{\pi \cdot 2I''_z S_z} \xrightarrow{\pi \cdot S_x} \quad (5.42)$$

agissent sur $\sigma_1 = -S_y$.

La généralisation aux systèmes IS et I_2S est immédiate et conduit à :

Système	σ_4	
S	$: +S_y$	(5.43)

IS	$: -S_y$	(5.44)
------	----------	--------

I_2S	$: +S_y$	(5.45)
--------	----------	--------

I_3S	$: -S_y$	(5.46)
--------	----------	--------

Les signes des pics spectraux de deux noyaux S sont opposés lorsque les parités des nombres de noyaux I avec qui ils couplent sont différentes.

Le programme de phase de l'expérience *J*-modulée est celui d'une séquence d'écho de spin, comme décrit dans le tableau 4.4, page 122.

5.7 Mesure des temps de relaxation

5.7.1 Mesure de T_1

La mesure du temps de relaxation longitudinale nécessite

- d'amener la composante M_z de l'aimantation \vec{M} hors de sa valeur d'équilibre M_z^{eq}
- de laisser évoluer \vec{M} pendant des temps τ convenablement choisis,
- de convertir l'aimantation longitudinale "relaxée" en aimantation transversale détectable
- d'enregistrer les FID pour les différentes valeurs de τ
- d'étudier la variation de l'intensité des résonances en fonction de τ pour déduire la valeur de T_1 .

La première étape est réalisable soit par saturation de l'aimantation ($\vec{M} = \vec{0}$, section 2.7), soit par inversion au moyen d'une impulsion d'angle π . La seconde solution est celle qui procure le plus grand écart possible entre M_z et M_z^{eq} et qui est la plus simple à mettre en œuvre ; c'est celle qui est généralement retenue. La séquence impulsionnelle correspondante est décrite dans la figure 5.11.

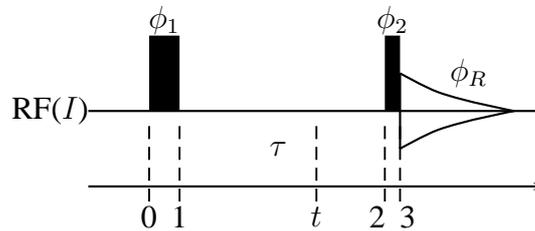


FIGURE 5.11 – Mesure de T_1

Quelle que soit la phase ϕ_1 de la première impulsion, l'état initial σ_0 d'un noyau I est transformée en $\sigma_1 = -I_z$. D'une manière plus générale, à l'instant 1, $M_z = -\alpha M_z^{\text{eq}}$ où $\alpha = 1$ pour une inversion parfaite et $\alpha = 0$ pour la saturation totale de \vec{M} . En écrivant $m(t) = M_z(t) - M_z^{\text{eq}}$ (ici $t = 0$ correspond à l'instant 1), l'équation 2.37 devient

$$\frac{dm(t)}{dt} = -\frac{m(t)}{T_1} \quad (5.47)$$

dont la solution est

$$m(t) = m(0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (5.48)$$

Sachant que $m(0) = -(1 + \alpha)M_z^{\text{eq}}$,

$$M_z(\tau) = M_z^{\text{eq}} \left(1 - (1 + \alpha) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (5.49)$$

L'aimantation longitudinale à l'instant 2 est convertie en aimantation transversale détectable à partir de l'instant 3, qui fournit un signal proportionnel à $M_z(\tau)$. L'intensité $I(\tau)$ du pic spectral issu du noyau I est alors

$$I(\tau) = I(\infty) \left(1 - (1 + \alpha) \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (5.50)$$

puisque le signal maximal est obtenu lorsque l'aimantation a pu "relaxer" pendant un temps plusieurs fois supérieur à T_1 . Plus précisément, si $\alpha = 1$ alors $I(5T_1) = 0.987$, ce qui peut être considéré comme égal 1 à 1,3 % près et satisfaisant en fonction des autres sources d'erreur. L'extraction de la valeur de T_1 à partir des intensités mesurées pour un ensemble de valeurs de τ est du ressort des techniques d'ajustement non linéaire, sauf si on considère comme connue la valeur de $I(\infty)$. Alors,

$$\log(1 + \alpha) - \frac{\tau}{T_1} = \log\left(1 - \frac{I(\tau)}{I(\infty)}\right) \quad (5.51)$$

La représentation graphique de la fonction $f(\tau)$ définie par

$$f(\tau) = \log\left(1 - \frac{I(\tau)}{I(\infty)}\right) \quad (5.52)$$

est une droite de pente $-1/T_1$ et d'abscisse à l'origine $\log(1 + \alpha)$.

L'inversion incomplète de l'aimantation peut avoir pour origine soit une mauvaise calibration de l'impulsion, soit l'effet d'offset (ou les deux). Les figures 2.7, et à plus forte raison, 2.8 montrent qu'une inversion parfaite n'est possible que pour un noyau en résonance ou très proche de la résonance. L'inversion incomplète peut être combattue par l'utilisation d'une impulsion composite.

L'impulsion composite d'inversion la plus simple qu'il soit possible d'imaginer est dérivée de l'expression de l'hamiltonien réduit pour un système à un spin établie à la section 4.9.1 et qui peut se résumer par

$$\frac{\alpha I_z}{\rightarrow} \quad \frac{\pi I_x}{\rightarrow} \quad \frac{\alpha I_z}{\rightarrow} \iff \frac{\pi I_x}{\rightarrow} \quad (5.53)$$

puisque l'hamiltonien réduit, sans ce cas, est nul. La permutation circulaire des axes OX, OY et OZ ($Z \rightarrow X$, $X \rightarrow Y$ et $Y \rightarrow Z$) laisse formellement l'équivalence des rotations 5.53 inchangée :

$$\frac{\alpha I_x}{\rightarrow} \quad \frac{\pi I_y}{\rightarrow} \quad \frac{\alpha I_x}{\rightarrow} \iff \frac{\pi I_y}{\rightarrow} \quad (5.54)$$

La séquence d'impulsions $\alpha_x - 2\alpha_y - \alpha_x$ est donc équivalente à une impulsion π_y lorsque $\alpha = \pi/2$. La propriété intéressante de cette séquence est qu'elle assure une meilleure inversion que l'impulsion $2\alpha_y$ (ou $2\alpha_x$, de manière équivalente) lorsque α est

voisin de $\pi/2$. Cela est clairement visible sur la figure 5.12. A droite, l'impulsion centrale amène l'aimantation du dessus du plan transversal vers le dessous, dans une position quasiment symétrique, et rend ainsi possible une meilleure inversion qu'à gauche.

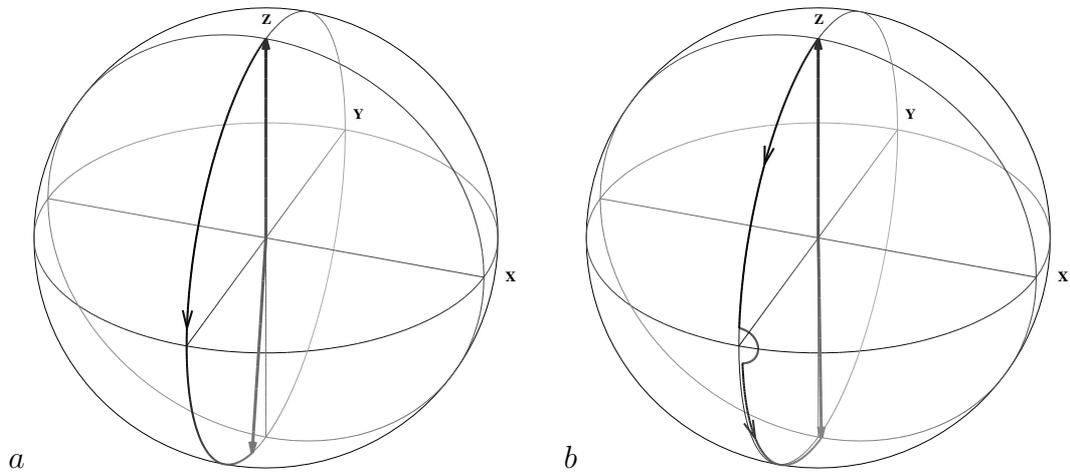


FIGURE 5.12 – Effet d'une erreur de calibration sur l'inversion de l'aimantation d'équilibre. A gauche l'inversion est effectuée par une impulsion 170_x° . et à droite par la séquence $85_x^\circ - 170_y^\circ - 85_x^\circ$.

Une méthode rapide de mesure de T_1 consiste à utiliser la séquence de la figure 5.11 et à rechercher expérimentalement la valeur τ_0 de τ telle que $I(\tau_0) = 0$. L'équation 5.50 avec $\alpha = 1$ donne alors

$$\tau_0 = T_1 \log(2). \quad (5.55)$$

ce qui permet d'évaluer T_1 .

5.7.2 mesure de T_2

La démarche adoptée ici est la même que celle qui précède, à savoir une "préparation" de l'aimantation qui révèle la grandeur à mesurer, suivie de l'enregistrement du spectre proprement dit. Pour mesurer T_2 , il faut donc laisser évoluer l'aimantation transversale pendant un temps τ puis détecter l'évolution libre de \vec{M} . Pendant le temps τ , \vec{M} évolue sous l'action de l'offset Ω_I du noyau I étudié, offset qui dépend de la localisation du noyau I dans l'échantillon si \vec{B}_{0z} est inhomogène. On mesurerait alors plutôt T_2^* que T_2 (voir figure 2.9). Une séquence d'écho de spin de durée τ permet de rendre l'évolution de \vec{M} indépendante de Ω_I . Le cas où I est scalairement couplé à un autre noyau de même type sera traité en détail dans le cadre de la spectroscopie 2D J -résolue (—). L'écho de spin est alors incapable de compenser l'action de l'opérateur de couplage qui subsiste dans

l'hamiltonien réduit (equation 4.139) et qui introduit une distorsion de phase. L'analyse des données expérimentales devient alors beaucoup plus difficile. Toutefois, le T_2 d'un noyau couplé peut être mesuré à condition que $J\tau \ll 1$ pour toutes les valeurs de τ utilisées.

En pratique, la préparation de l'aimantation consiste à faire subir 1, 2, 3, ..., n séquences d'écho de spin de durées identiques τ_1 . Les durées τ d'évolution de l'aimantation transversale sont alors $\tau_1, 2\tau_1, 3\tau_1, \dots, \tau_n = n\tau_1$ (Figure 5.13).

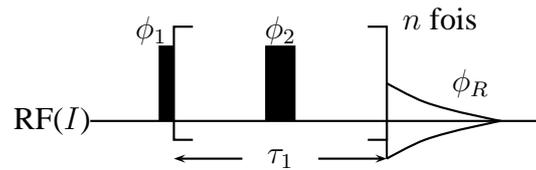


FIGURE 5.13 – Mesure de T_2

A ce niveau de l'analyse, l'intensité du signal enregistré après un temps d'écho τ_n est donnée par

$$I(\tau_n) = \pm I(0) \exp\left(-\frac{\tau_n}{T_2}\right) \quad (5.56)$$

Le signe de $I(\tau_n)$ dépend de la relation entre ϕ_1 et ϕ_2 et de la parité de n . En effet, si $\phi_2 = \phi_1 \pm \pi/2$ (séquence 1), alors l'opérateur qui décrit l'état du système juste après la première impulsion commute avec l'opérateur associé aux impulsions de refocalisation. Le signe de $I(\tau_n)$ est alors invariable. Si $\phi_2 - \phi_1$ vaut 0 ou π (séquence 2), les opérateurs en question ne commutent pas et chaque écho multiplie $I(\tau_n)$ par -1 . La supériorité de la séquence 1 sur la séquence 2 est manifeste si on considère l'impact des imperfections des impulsions de refocalisation sur le signal, imperfections dues à une mauvaise calibration de B_1 (ou à son homogénéité dans l'échantillon) ainsi qu'à l'effet d'offset. Il faut pour s'en rendre compte étudier les événements qui se déroulent pendant deux échos successifs (Figures 5.14 et 5.15).

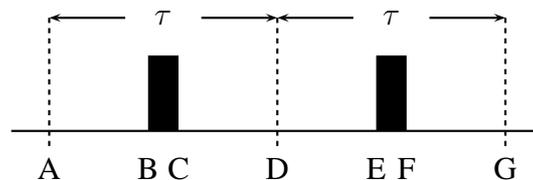


FIGURE 5.14 – Double écho de spin. Les instants marqués A à G font référence à la figure 5.15.

Pendant les périodes de précession libre ($A \rightarrow B$, $C \rightarrow D$, $D \rightarrow E$ et $F \rightarrow G$), l'aimantation

tourne d'un même angle autour de l'axe OZ (dans cet exemple, il vaut 45°) et l'angle des impulsions de refocalisation n'est pas π (ici, il vaut 160°). L'aimantation à l'instant D, dans la figure de gauche (séquence 1), est située au dessus du plan transversal au lieu d'être dessus, comme ce serait le cas si l'impulsion était parfaite. Cette erreur est compensée par le deuxième écho et l'aimantation en G n'est que faiblement différente de celle à l'instant initial A. La figure de droite montre que si $\phi_2 = \phi_1$ (séquence 2), l'aimantation en D arrive en dessous du plan transversal et s'en retrouve deux fois plus éloigné en G à l'issue du second écho. L'effet des erreurs de calibration est alors cumulatif.

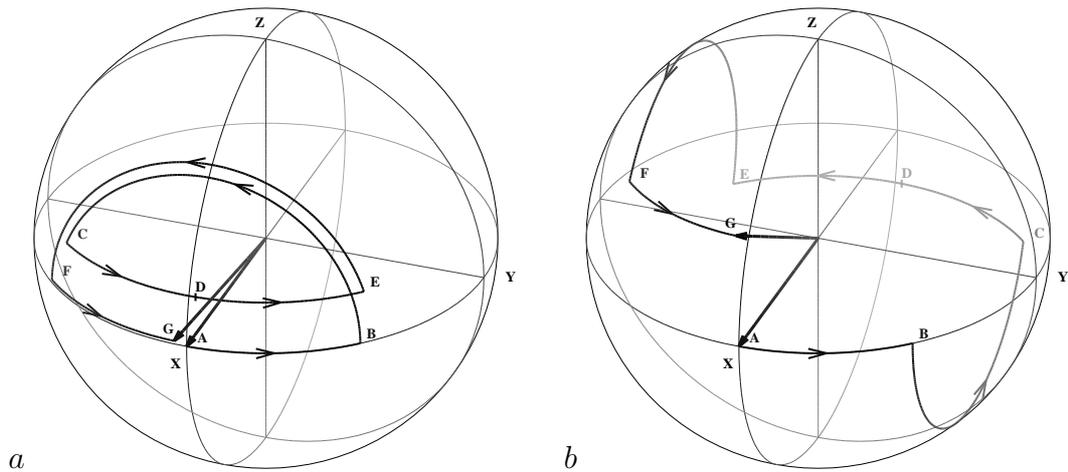


FIGURE 5.15 – Effet d'une erreur de calibration sur l'évolution de l'aimantation au cours d'un double écho de spin. A gauche $\phi_2 - \phi_1 = \pi/2$ (Séquence 1, ou CPMG) et à droite $\phi_1 = \phi_2$ (Séquence 2, ou CP).

La séquence 2 est aussi appelée séquence de Carr–Purcell. Elle a été améliorée par le déphasage de $\pi/2$ des impulsions de refocalisation par rapport à l'impulsion d'excitation pour aboutir à séquence de Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG). L'enregistrement des signaux qu'elle produit lorsque n est pair minimise les erreurs sur la mesure de T_2 .

La valeur de T_2 est obtenue à partir de la représentation graphique de la fonction $f(\tau_n)$ définie par

$$f(\tau_n) = \log \left(\frac{I(\tau_n)}{I(0)} \right) = -\frac{\tau_n}{T_2} \quad (5.57)$$

La fonction $f(\tau_n)$ est linéaire et sa pente est $-1/T_2$.

La non-équivalence d'un écho de durée totale $n\tau_1$ et de n échos de durée τ_1 n'apparaît que lorsqu'on considère le mouvement brownien des molécules au sein de l'échantillon liquide et l'existence du gradient \vec{g} de B_{0z} , constant dans le temps, et dû au réglage imparfait des courants dans les bobines de shim. Il s'agit bien ici du gradient qui caractérise

les inhomogénéités de B_{0z} et dont l'effet est combattu par la succession des échos de spin.

Les noyaux d'un petit élément de volume de l'échantillon qui auraient subi un champ $B_0(\vec{r})$ au cours de la première moitié du temps d'écho et un champ différent pendant la seconde moitié ne verrait pas son aimantation parfaitement refocalisé à la fin de l'écho. Un traitement plus rigoureux de cette vision simpliste des évènements indique qu'à la fin d'un écho, le signal recueilli est d'autant plus atténué que le gradient résiduel \vec{g} est intense et que les molécules sont mobiles. La phase du signal n'est pas affectée. La mobilité des noyaux est caractérisée par une grandeur, le coefficient de diffusion translationnelle, notée D . Il est possible de montrer qu'à cause de la diffusion

$$I(\tau_1) = I(0) \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_2}\right) \exp(-D\gamma^2 g^2 \tau_1^3/12) \quad (5.58)$$

$$= I'(\tau_1) \exp(-D\gamma^2 g^2 \tau_1^3/12) \quad (5.59)$$

où I' désigne l'intensité du signal en l'absence de diffusion. Après n échos de durée τ_1 , l'intensité I_n du signal est

$$I_n(\tau_n) = I'(\tau_n) \exp(-nD\gamma^2 g^2 \tau_1^3/12) \quad (5.60)$$

Avec un seul écho de durée τ_n l'intensité I_1 du signal s'écrit

$$I_1(\tau_n) = I'(\tau_n) \exp(-D\gamma^2 g^2 (n\tau_1)^3/12) \quad (5.61)$$

$$= I'(\tau_n) \exp(-nD\gamma^2 (ng)^2 \tau_1^3/12) \quad (5.62)$$

L'utilisation de n échos au lieu d'un seul est donc équivalente à réduire d'un facteur n l'intensité du gradient résiduel et donc à réduire l'effet de la diffusion sur la mesure de T_2 .

Chapitre 6

Expériences à deux dimensions

Une séquence impulsionnelle dont le but est la production d'un spectre de RMN 2D n'est pas plus difficile à analyser qu'une séquence 1D. Elle est en effet constituée d'impulsions de radio-fréquence et de gradient de champ statique séparées par des délais ou des périodes d'acquisition du signal. L'acquis théorique des chapitres précédents trouve naturellement ici un nouveau domaine d'application.

6.1 Généralités

L'utilisation de la plus fréquente de la RMN 2D est la recherche de paires de noyaux couplés. Il est alors question de spectres 2D de corrélation des déplacements chimiques. Cette expression indique que le déplacement chimique d'un noyau est corrélé à celui d'un d'autre noyau si ces deux noyaux sont couplés ensemble. L'acronyme COSY a été formée à partir de l'expression "COrrélation SpectroscopY". L'expérience historique relatée en 1971 a été suivie de très nombreux développements et d'autres séquences impulsionnelles dédiées à la spectroscopie de corrélation ont vu le jour et reçu diverses appellations.

Le grand intérêt de la RMN 2D est de concentrer sur un seul spectre l'information relative à toutes les paires de noyaux, pour un type de couplage donné. On distingue en effet les spectres 2D homonucléaires ($^1\text{H} - ^1\text{H}$, comme les spectres COSY et NOESY) des spectres 2D hétéronucléaires ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ par exemple, comme le spectre HSQC). La recherche de paires de noyaux couplés est une étape essentielle à l'interprétation des spectres de molécules complexes. En effet, l'existence d'un couplage scalaire indique que les noyaux concernés sont séparés par un petit nombre de liaisons chimiques ; elle fournit donc une information sur la connectivité des atomes d'une molécule, c'est-à-dire

sur sa formule développée plane. De plus, un couplage dipolaire est une source de relaxation croisée et révèle donc une proximité spatiale entre les noyaux. Un spectre NOESY permet ainsi de préciser la configuration d'une molécule, c'est-à-dire sa structure tridimensionnelle.

En plus de la corrélation des déplacements chimiques, une autre famille d'expériences de RMN 2D produit des spectres dits "de séparation des interactions". Dans cette catégorie, un spectre J -résolu fournit une vision séparée des déplacements chimiques et des motifs de couplage scalaire. Cette expérience facilite la mesure de ces constantes et vient compléter les informations conformationnelles apportées par l'expérience NOESY, elle permet de plus une lecture simplifiée des déplacements chimiques

Pour tenter de réduire la difficulté d'apprentissage des concepts spécifiques à la RMN 2D (ou nD...) la séquence COSY "à un seul noyau" sera d'abord traitée. Il n'y a aucun intérêt à utiliser la séquence COSY sur des systèmes à un spin puisque le but de la séquence COSY est de révéler les couplages entre deux noyaux. Toutefois, l'analyse de la séquence COSY sur un tel système est commode pour introduire le concept de modulation et montrer comment le problème central de la détermination du signe des fréquences dans les deux dimensions a été résolu. Les résultats généraux obtenus à partir de cet exemple faciliteront l'étude des autres séquences. La COSY "à un noyau" ne faisant pas intervenir de système de spins couplés, la description vectorielle de l'évolution de l'aimantation nucléaire est suffisante. Cela réduit au minimum l'aspect calculatoire, souvent dissuasif, des explications relatives à la compréhension de la RMN 2D.

6.2 La COSY "à un noyau"

6.2.1 Séquence

La séquence de base, figure 6.1, est constituée d'un délai de relaxation, d'une impulsion d'excitation, d'un délai d'évolution de durée nommé t_1 , d'une impulsion dite "de transfert" et d'une période d'acquisition où le signal est mesuré aux instants t_2 . Cette séquence n'est autre qu'une séquence 1D un peu particulière. L'expérience n'acquiert l'appellation 2D que si elle est réalisée pour plusieurs valeurs de t_1 . Les angles de nutation des deux impulsions seront considérés comme égaux à $\pi/2$. Le signal enregistré est une fonction de t_2 mais aussi du temps t_1 et des phases ϕ_1 et ϕ_2 des impulsions. En fait, seule la phase relative des impulsions est significative puisque leur augmentation simultanée de

$\pi/2$ produit une multiplication du signal par i qui peut être compensée en augmentant la phase du récepteur de $\pi/2$. Le système étudié est un ensemble de noyaux identiques notés I et caractérisés par leur offset Ω_I et leurs temps de relaxation T_{1I} et T_{2I} . L'effet des inhomogénéités de B_0 ne sera pas pris en compte dans un premier temps.

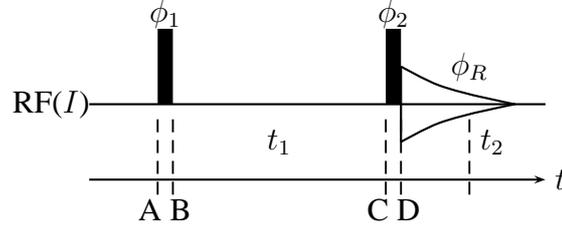


FIGURE 6.1 – Séquence COSY

6.2.2 Modulation d'amplitude, méthode de States

L'aimantation initiale

$$\vec{M}(t_A) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} \quad (6.1)$$

devient

$$\vec{M}(t_B) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{si } \phi_1 = 0 \quad \text{et} \quad \vec{M}(t_B) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{si } \phi_1 = \pi/2 \quad (6.2)$$

après la première impulsion. Après le délai de durée t_1 , l'aimantation devient

$$\vec{M}(t_C) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} \sin(\Omega_I t_1) \\ -\cos(\Omega_I t_1) \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{si } \phi_1 = 0 \quad (6.3)$$

$$\vec{M}(t_C) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} \cos(\Omega_I t_1) \\ \sin(\Omega_I t_1) \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{si } \phi_1 = \pi/2 \quad (6.4)$$

en considérant que ni la relaxation transversale ni la relaxation longitudinale ne sont intervenus pendant t_1 . En réalité, leur action se traduit par le facteur d'amortissement de l'aimantation transversale $r_{2I}(t_1) = \exp(-t_1/T_{2I})$ et le facteur de "repousse" de l'aimantation longitudinale $r_{1I}(t_1) = 1 - \exp(-t_1/T_{1I})$ (équations 2.44 et 2.45), si bien que les

équations 6.3 et 6.4 deviennent :

$$\vec{\bar{M}}(t_C) = M^{\text{eq}} \begin{cases} \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ -\cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ r_{1I}(t_1) \end{cases} \quad \text{si } \phi_1 = 0 \quad (6.5)$$

$$\vec{\bar{M}}(t_C) = M^{\text{eq}} \begin{cases} \cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ r_{1I}(t_1) \end{cases} \quad \text{si } \phi_1 = \pi/2 \quad (6.6)$$

La seconde impulsion, de phase 0 ou π , préserve la composante sur l'axe OX de l'aimantation transversale et transfère l'autre sur l'axe OZ . La composante initialement présente sur OZ est basculée dans le plan transversal sur l'axe OY . Avec $\phi_2 = 0$,

$$\vec{\bar{M}}(t_D) = M^{\text{eq}} \begin{cases} \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ -r_{1I}(t_1) \\ -\cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \end{cases} \quad \text{si } \phi_1 = 0 \quad (6.7)$$

$$\vec{\bar{M}}(t_D) = M^{\text{eq}} \begin{cases} \cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \\ -r_{1I}(t_1) \\ \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \end{cases} \quad \text{si } \phi_1 = \pi/2 \quad (6.8)$$

Dans les deux cas, la composante de l'aimantation sur l'axe OX immédiatement avant le début de l'acquisition du signal est identique à celle obtenue par application d'une unique impulsion de phase y , à ceci près que l'*amplitude* est en ici modulée par un facteur qui dépend du produit $\Omega_I t_1$. La modulation est dite "en sinus" quand les axes de rotation associés aux deux impulsions sont colinéaires et "en cosinus" quand ils sont orthogonaux.

L'aimantation présente sur l'axe OX donne lieu aux signaux

$$s_S(t_1, t_2) = s_0 \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.9)$$

$$s_C(t_1, t_2) = s_0 \cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.10)$$

où les indices S et C font référence aux deux types de modulation d'amplitude et s_0 est l'intensité du SPL obtenu par une seule impulsion de phase $\pi/2$. La quantité s_0 est un nombre réel, ce qui sous-entend que le détecteur n'introduit pas de déphasage du signal. Le facteur multiplicatif s_0 sera considéré par la suite comme égal à 1, sans perte de généralité pour l'exposé. La partie réelle des signaux temporels est représentée sur la partie gauche de la figure 6.2. La TF de ces signaux, considérés comme des fonctions de la

variable temporelle d'acquisition t_2 donne

$$f_S(t_1, \Omega_2) = \sin(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \times (A_I(\Omega_2 - \Omega_I) + iD_I(\Omega_2 - \Omega_I)) \quad (6.11)$$

$$f_C(t_1, \Omega_2) = \cos(\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \times (A_I(\Omega_2 - \Omega_I) + iD_I(\Omega_2 - \Omega_I)) \quad (6.12)$$

où $A_I(\Omega_2)$ et $D_I(\Omega_2)$ sont les fonctions lorentziennes en absorption et en dispersion centrées autour de la fréquence nulle. Le temps d'acquisition étant nommé t_2 , la variable fréquentielle associée a été nommée Ω_2 . La partie réelle des spectres, dont les intensités

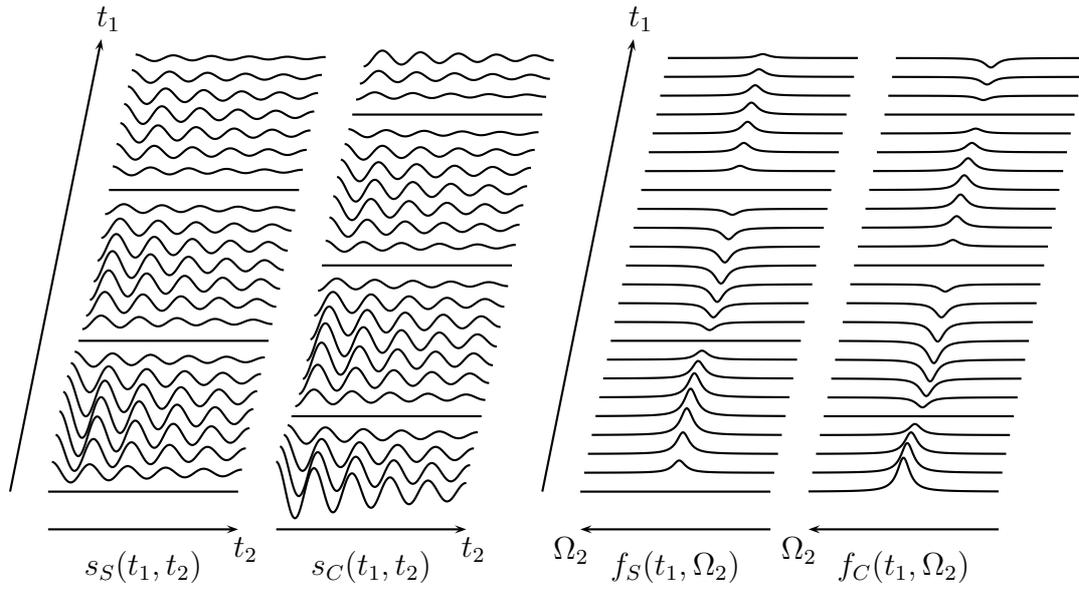


FIGURE 6.2 – Signaux temporels 2D modulés en amplitude (à gauche) et leur TF (à droite)

sont modulées en sinus et en cosinus (voir la partie droite de la figure 6.2) peuvent être combinées pour donner un signal complexe virtuel (c'est-à-dire fabriqué sans avoir été enregistré physiquement) $f(t_1, \Omega_2)$ dont l'intérêt apparaîtra bientôt.

$$f(t_1, \Omega_2) = \text{Re}(f_S(t_1, \Omega_2)) + i \text{Re}(f_C(t_1, \Omega_2)) \quad (6.13)$$

$$= i \exp(-\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \times A_I(\Omega_2 - \Omega_I) \quad (6.14)$$

Ainsi $f(t_1, \Omega_2)$, considéré pour chaque valeur de Ω_2 , varie en fonction de t_1 comme un SPL ordinaire. Avec la méthode choisie pour la construction de la fonction f , c'est la pulsation $-\Omega_I$ qui intervient pendant t_1 puisque $\sin x + i \cos x = i(\cos x - i \sin x) = i \exp(-ix)$. De la même manière qu'un SPL est enregistré à partir de $t_2 = 0$ par intervalles $\delta t_2 = 1/\Delta F_2$ pour disposer d'une fenêtre spectrale de largeur ΔF_2 , il suffit de faire varier t_1 à partir de 0 par pas $\delta t_1 = 1/\Delta F_1$ pour déterminer la fréquence d'évolution de l'aimantation pendant t_1 à l'intérieur d'une fenêtre spectrale de largeur ΔF_1 . La TF de

toutes les fonctions $S(t_1, \Omega_2)$, chacune correspondant à une valeur particulière de Ω_2 et étant donc considérée comme une fonction de la variable temporelle t_1 , fournit

$$S(\Omega_1, \Omega_2) = i \times (A_I(\Omega_1 + \Omega_I) + iD_I(\Omega_1 + \Omega_I)) \times A_I(\Omega_2 - \Omega_I) \quad (6.15)$$

Une correction de phase de $\pi/2$ (une multiplication par $-i$) et la conservation de la seule partie réelle conduit à

$$S(\Omega_1, \Omega_2) = A_I(\Omega_1 + \Omega_I) \times A_I(\Omega_2 - \Omega_I) \quad (6.16)$$

qui correspond à une raie élémentaire en absorption pure d'un spectre de RMN 2D, et dont le maximum se trouve à $(\Omega_1, \Omega_2) = (-\Omega_I, \Omega_I)$. Dans la pratique, le spectre 2D est représenté en fonction de $-\Omega_1$ (sur un axe vertical dirigé de haut en bas) et de Ω_2 (sur un axe horizontal dirigé, comme en RMN 1D, de droite à gauche) de sorte que l'évolution de l'aimantation d'un même noyau pendant t_1 et t_2 se traduit par un pic situé sur la diagonale principale du spectre, orientée du haut à droite vers le bas à gauche dans le sens des déplacements chimiques croissants. Les axes verticaux et horizontaux sont respectivement désignés sous le noms d'axes F_1 et F_2 . La figure 6.3 fournit une représentation graphique des formes de raies usuelles en RMN 2D.

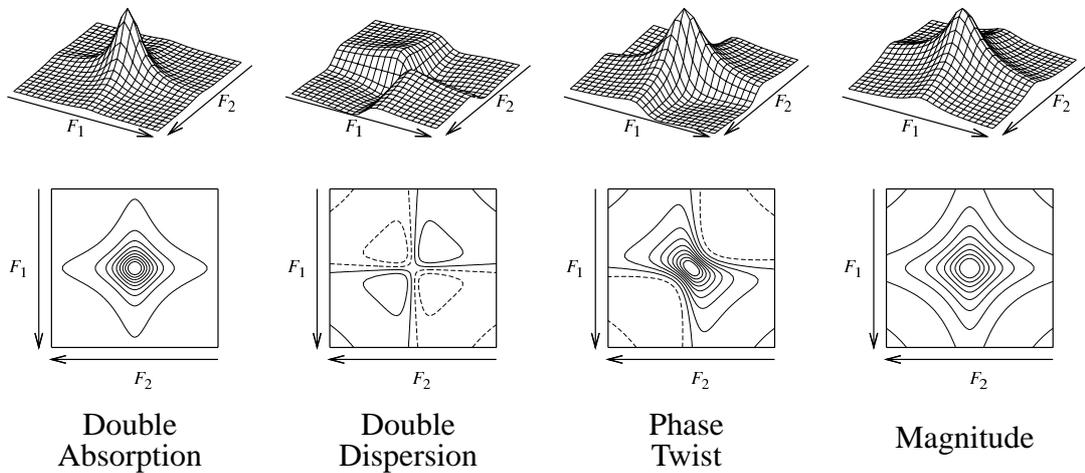


FIGURE 6.3 – Formes de raies en RMN 2D

Le cas particulier qui a été détaillé dans les paragraphes précédents est celui où le noyau dont l'aimantation évolue pendant t_1 (I) est le même que celui dont l'aimantation évolue pendant t_2 . Dans le cas général, il faut considérer que l'aimantation d'un noyau S , qui évolue pendant t_1 , est transférée sur un noyau I avant la détection du signal créé par ce dernier. Alors, les signaux enregistrés dépendent de t_1 au travers de facteurs $\sin(\Omega_S t_1)$ ou $\cos(\Omega_S t_1)$ multipliés par un facteur d'amortissement $r_{2S} = \exp(-t_1/T_{2S})$ où Ω_S et

T_{2S} caractérisent le noyau S :

$$s_S(t_1, t_2) = \sin(\Omega_S t_1) r_{2S}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.17)$$

$$s_C(t_1, t_2) = \cos(\Omega_S t_1) r_{2S}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.18)$$

L'expérience COSY, effectuée sur un système à un spin, ne peut pas donner lieu à un transfert d'aimantation, ce qui conduit à identifier S avec I . D'une manière encore plus générale, la fréquence d'évolution pendant t_1 peut n'être ni Ω_I ni Ω_S , mais une autre comme $\Omega_I + \Omega_S$, fréquence d'évolution des états à double quanta dans un spectre IN-ADEQUATE ou encore πJ dans un spectre J -résolu.

Ce qui vient d'être décrit passe sous silence les signaux issus des composantes de l'aimantation sur l'axe OY décrites dans les équations 6.7 et 6.8. Leur évolution en fonction de t_1 ne comporte aucune partie oscillante et sa TF selon t_1 produit un pic centré autour de la fréquence Ω_1 nulle. En effet, dans le facteur $1 - \exp(-t_1/T_{1I})$, le terme 1 conduit à un spectre nul partout sauf pour $\Omega_1 = 0$ et le terme $-\exp(-t_1/T_{1I})$ conduit à une raie lorentzienne centrée sur $\Omega_1 = 0$. Si t_1 est suffisamment grand par rapport à T_{1I} pour que r_{1I} soit significativement non nul, alors des pics indésirables sont visibles sur l'axe F_1 du spectre. Ces pics axiaux sont éliminés par action du programme de phase de la séquence. Si $\phi_2 = \pi$ au lieu de 0, alors, à l'instant $t = t_D$ la composante de l'aimantation sur l'axe OX est inchangée et celle sur OY est inversée. Le signal indésirable est donc éliminé par addition des SPL produits avec $\phi_2 = 0$ et $\phi_2 = \pi$. Le nombre de scans minimum par valeur de t_1 nécessaire pour obtenir un spectre 2D dépourvu de pic axiaux est donc de 4, 2 pour chaque type de modulation.

L'ensemble de la procédure d'acquisition et de traitement qui vient d'être décrite fournit à la fois des pics en absorption pure et permet de déterminer le signe de la fréquence d'évolution de l'aimantation pendant t_1 . Ces deux objectifs sont atteints parce qu'il est possible d'enregistrer séparément les signaux modulés en sinus et en cosinus. En imaginant que seule la modulation en cosinus ait été enregistrée, il serait impossible de distinguer $\cos(\Omega_I t_1)$ de $\cos(-\Omega_I t_1)$ et avec la modulation en sinus de distinguer $\sin(\Omega_I t_1)$ de $-\sin(-\Omega_I t_1)$. La procédure est désignée parfois par l'acronyme SHR, formé à partir des initiales des auteurs de la publication qui l'a formalisée : States, Haberkorn et Ruben. Il est plus commun de parler de la méthode "States", caractérisée par l'enregistrement d'un signal modulé en sinus et d'un signal modulés en cosinus, les deux étant enregistrés pour chaque valeur de t_1 multiple entier de la période d'échantillonnage $\delta t_1 = 1/\Delta F_1$, et comme indiqué sur la figure 6.4.

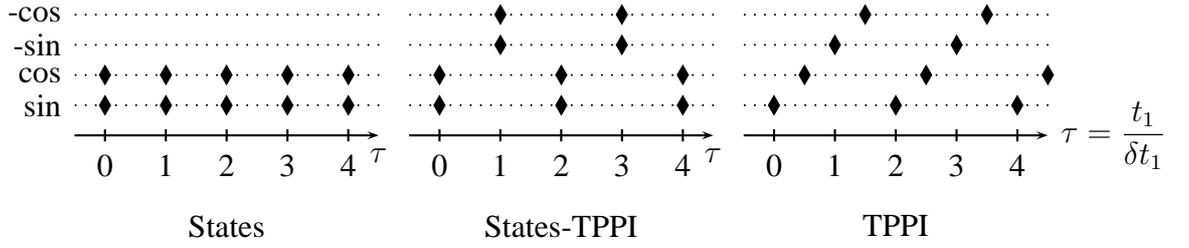


FIGURE 6.4 – Les modes d'acquisition en modulation d'amplitude

6.2.3 Méthode States-TPPI

Une variante de la méthode States permet de déplacer les pics axiaux de leur position centrale vers les bords de la fenêtre spectrale en F_1 , c'est-à-dire à un endroit où ils sont potentiellement moins gênants. L'échantillonnage du signal est ici encore effectuée par incrémentation de t_1 à partir d'une valeur nulle et par pas $\delta t_1 = 1/\Delta F_1$. Les signaux $s_S(t_1 = 0, t_2)$ et $s_C(t_1 = 0, t_2)$ sont enregistrés comme précédemment, ϕ_2 et ϕ_R restant nuls pendant toute l'acquisition des données. Les signaux à $t_1 = \delta t_1$ sont enregistrés avec $\phi_1 = \pi$. Chaque incrémentation ultérieure de t_1 est aussi accompagnée d'une incrémentation de π de la valeur de ϕ_1 , comme indiqué au milieu de la figure 6.4. Cette incrémentation de phase proportionnelle au temps (sous-entendu t_1) ou "Time Proportional Phase Increment", TPPI, donne à la méthode le nom "States-TPPI". Elle cause une inversion de l'aimantation sur l'axe OX en $t = t_B$ et donc une multiplication des signaux s_S et s_C par -1 une fois sur deux, lorsque $\tau = t_1/\delta t_1$ est impair. Le signal complexe "virtuel" $f'(t_1, \Omega_2)$ construit après TF des signaux selon t_2 se déduit de celui obtenu par la méthode States selon

$$f'(t_1, \Omega_2) = f(t_1, \Omega_2) \exp(i\pi\tau) \quad (6.19)$$

où τ est le nombre d'incrément de t_1 effectués. Le signal indésirable produit pendant t_2 par la relaxation longitudinale pendant t_1 ne dépend pas de ϕ_1 puisque la repousse de l'aimantation longitudinale commence toujours à partir de zéro après la première impulsion. Le facteur $\exp(i\pi\tau)$ vaut alternativement 1 et -1 à chaque modification de t_1 . Ainsi

$$\exp(i\pi\tau) = \exp(2i\pi\tau\delta t_1\Delta F_1/2) \quad (6.20)$$

$$= \exp(i(2\pi\Delta F_1/2)t_1) \quad (6.21)$$

et donc d'après l'équation 6.14

$$f'(t_1, \Omega_2) = i \exp(-(\Omega_I - (2\pi\Delta F_1/2)t_1)r_{2I}(t_1)) \times A_I(\Omega_2 - \Omega_I) \quad (6.22)$$

La fréquence en F_1 du pic souhaité est donc décalée de $-\Delta F_1/2$ et celle du pic indésirable est restée à l'identique, c'est-à-dire à 0. La permutation des deux parties de spectre qui cor-

respondent aux intervalles de fréquence $[0, \Delta F_1/2[$ et $[-\Delta F_1/2, 0[$ restaure l'apparence usuelle du spectre tout en plaçant le pic précédemment axial vers le bord de la fenêtre spectrale, comme souhaité. De plus, rien n'interdit d'utiliser la procédure States-TPPI avec deux scans pour chaque valeur de t_1 et chaque type de modulation, avec alternance de ϕ_2 à ϕ_R constant, afin d'éliminer le pic non désiré. Cela double le temps d'acquisition minimal de l'enregistrement mais se justifie si l'amélioration du rapport signal sur bruit est nécessaire.

6.2.4 Méthode TPPI

Une troisième possibilité existe pour créer un pic en absorption pure à partir des signaux modulés en amplitude. Elle est calquée sur le "Redfield trick" décrit au paragraphe 2.12, sauf que l'alternance dans la sélection du canal de détection est remplacée par l'alternance des modulations en sinus et cosinus. L'incrément de t_1 est alors la moitié de celui requis par la méthode States. L'augmentation de t_1 s'accompagne d'une augmentation de la phase de ϕ_1 d'une valeur de $\pi/2$ ce qui confère le nom de TPPI à la méthode, à ne pas confondre avec States-TPPI ! Les SPL sont alors modulés successivement en sinus, cosinus, $-\sinus$, $-\cosinus$, sinus, etc..., comme indiqué par la figure 6.4. Le doublement de la largeur de la fenêtre spectrale en F_1 consécutive à la division par 2 de δt_1 est nécessaire puisque les fréquences d'évolution apparaissent comme augmentées de $\Delta F_1/2$. La TF des colonnes du tableau des données nécessite l'emploi de l'algorithme de TF adapté aux données réelles et dans lequel les spectres ne sont calculés que pour les fréquences positives. La fréquence nulle se trouvant au bord de la fenêtre spectrale (au lieu d'être au milieu lorsque l'algorithme de FT des données complexes est utilisé), les pics issus de la relaxation longitudinale pendant t_1 n'occupent pas le centre du spectre.

6.2.5 Modulation de phase

Une étape de phasage des spectres 2D est nécessaire pour présenter les pics en double absorption car s_0 n'est un nombre réel que dans le cadre d'une étude théorique. Les spectres produits par les méthodes States ou TPPI ou leurs variantes sont pour cela communément appelés "spectres phasés". Le phasage nécessite un logiciel dédié et un ordinateur tout-à-fait banal selon les critères actuels, mais il n'en a pas toujours été ainsi.

Une procédure d'acquisition et de traitement des données, encore utilisée aujourd'hui, résout le problème du signe des fréquences pendant t_1 mais fournit des signaux qu'il faut

apodiser de manière particulière et présenter en magnitude pour être regardables, mais évitent, comme il sera vu ci-après, l'opération de phasage. L'idée est ici de produire une *modulation de phase* à partir de signaux modulés en amplitude. Comme cela sera expliqué par la suite, certaines séquences ne sont capable de produire qu'un seul de type de modulation de phase (l'expérience *J*-résolue) et d'autres de produire deux types de modulation de phase (N et P, ou écho et anti-écho) qui, une fois les signaux combinés ensemble, fournissent des signaux modulés en sinus et cosinus et susceptibles d'être traités comme exposé ci-dessus.

Produire pendant t_1 une modulation de phase de type N, aussi appelée "écho", (voir ci-après pour l'origine de ces dénominations) revient, dans le cas général à fabriquer un signal $s_N(t_1, t_2)$ proportionnel à $\exp(-i\Omega_S t_1)$ et à $\exp(i\Omega_I t_2)$. L'indice N se rapporte au fait que la fréquence Ω_S intervient par sa forme *négative*. La présence du facteur $\exp(-i\Omega_S t_1)$ assure que le signe de la fréquence d'évolution de l'aimantation pendant t_1 est déterminé sans ambiguïté. Le signal s_N s'obtient aisément à partir des signaux s_S et s_C

$$s_N(t_1, t_2) = s_S(t_1, t_2) + i s_C(t_1, t_2) \quad (6.23)$$

$$= i \times \exp(-i\Omega_S t_1) r_{2S}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.24)$$

ce qui revient dans le cas particulier de la COSY à enregistrer deux scans pour une même valeur de t_1 , avec $\phi_2 = 0$, et avec, pour le premier scan, $\phi_1 = 0$ et $\phi_R = 0$ ou avec, pour le second scan, $\phi_1 = \pi/2$ et $\phi_R = -\pi/2$. En diminuant toutes les phases de $\pi/2$ dans le second scan, on obtient $(\phi_1, \phi_2, \phi_R) = (0, -\pi/2, \pi)$, ce qui élimine, par inversion de ϕ_R , tout éventuel défaut de composante continue du récepteur. Les pics axiaux en $\Omega_1 = 0$ sont eux éliminés par répétition des deux scans avec inversion de ϕ_2 à ϕ_R constant, comme indiqué dans le tableau 6.1.

pas	1	2	3	4
ϕ_1 (4)	0	0	0	0
ϕ_2 (4)	0	3	2	1
ϕ_R (4)	0	2	0	2

TABLE 6.1 – Programme de phase de l'expérience COSY avec modulation de phase N

Le calcul du spectre 2D nécessite dans un premier temps la TF de chaque SPL. Ainsi,

en omettant le facteur $r_{2S}(t_1)$ pour alléger l'écriture,

$$f_N(t_1, \Omega_2) = i \times \exp(-i\Omega_S t_1) \times (A_I(\Omega_2 - \Omega_I) + iD_I(\Omega_2 - \Omega_I)) \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} &= (\sin(\Omega_S t_1)A_I(\dots) - \cos(\Omega_S t_1)D_I(\dots)) \\ &\quad + i(\sin(\Omega_S t_1)D_I(\dots) + \cos(\Omega_S t_1)A_I(\dots)) \end{aligned} \quad (6.26)$$

La partie réelle des spectres obtenus pour des valeurs croissantes de t_1 , comme leur partie imaginaire, sont des mélanges de raies lorentziennes en absorption et en dispersion. Cette caractéristique justifie pleinement l'appellation "modulation de phase" donnée à cette méthode d'enregistrement.

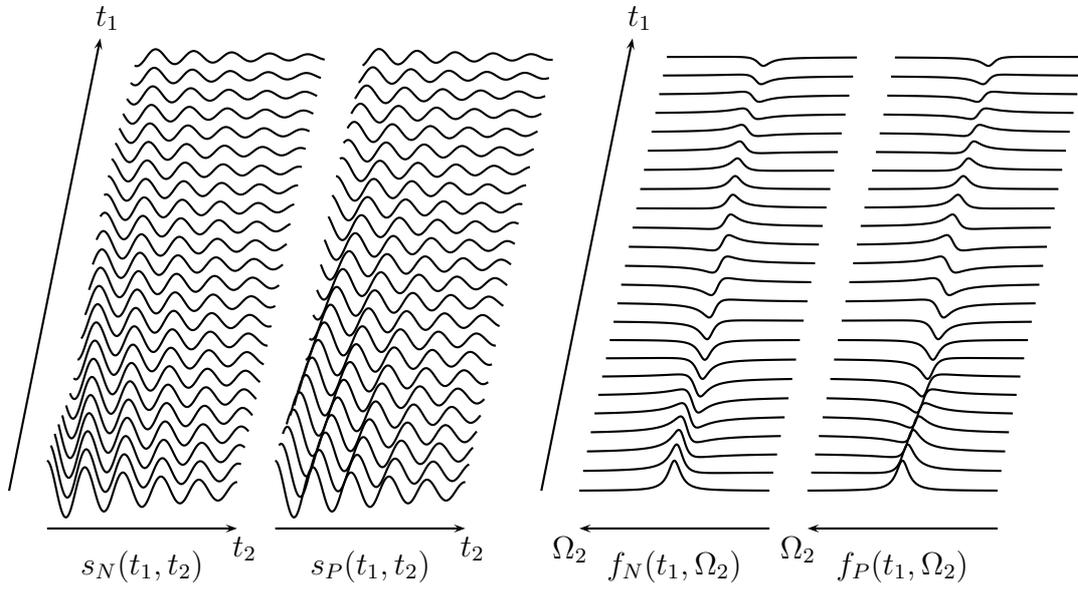


FIGURE 6.5 – Signaux temporels 2D modulés en phase (à gauche) et leur TF (à droite)

En considérant f_N comme une collection de fonctions de la variable t_1 , leur TF donne le spectre 2D

$$\begin{aligned} S_N(\Omega_1, \Omega_2) &= i \times (A_S(\Omega_1 + \Omega_S) + iD_S(\Omega_1 + \Omega_S)) \\ &\quad \times (A_I(\Omega_2 - \Omega_I) + iD_I(\Omega_2 - \Omega_I)) \end{aligned} \quad (6.27)$$

$$\begin{aligned} &= -(A_S(\dots)D_I(\dots) + D_S(\dots)A_I(\dots)) \\ &\quad + i(A_S(\dots)A_I(\dots) - D_S(\dots)D_I(\dots)) \end{aligned} \quad (6.28)$$

Le pic en double absorption $A_S(\Omega_1 + \Omega_S)A_I(\Omega_2 - \Omega_I)$ est superposé au pic en double dispersion (figure 6.3) centré à la même position et donne un pic de forme complexe, dite "phase twist" (figure 6.3), qui présente des parties positives et négatives et qui a

surtout l'inconvénient d'être plus large que le pic en double dispersion seul, et donc moins résolutif. L'application d'une fonction d'apodisation particulière peut toutefois contribuer à l'atténuation de la partie dispersive des pics, mais au prix d'une perte importante en rapport signal sur bruit. Le problème des signes alternés à l'intérieur d'un même pic est résolu en présentant le spectre en magnitude :

$$S_M(\Omega_1, \Omega_2) = |S(\Omega_1, \Omega_2)|. \quad (6.29)$$

représenté sur la figure 6.3. Dans le cas des systèmes à deux noyaux (et plus) couplés, le spectre COSY N en mode magnitude n'est constitué que de pics positifs, alors que le spectre phasé correspondant montre des pics positifs et négatifs dont les positions relatives sont porteuses d'une information qui est perdue dans le spectre COSY N.

Toute la discussion précédente s'applique à la COSY P, avec

$$s_P(t_1, t_2) = s_S(t_1, t_2) - i s_C(t_1, t_2) \quad (6.30)$$

$$= -i \times \exp(i\Omega_S t_1) r_{2S}(t_1) \times \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.31)$$

ce qui nécessite un programme de phase dont l'élaboration est laissée aux soins du lecteur. La partie réelle des SPL modulés en phase N et P et la partie réelle des spectres correspondants, obtenus après TF selon t_2 sont représentées sur la figure 6.5. A part une différence de signe dans la fréquence d'évolution de l'aimantation du noyau S pendant t_1 (respectivement $-\Omega_S$ et $+\Omega_S$ pour la COSY N et la COSY P), la différence entre s_N et s_P se manifeste quand B_0 est inhomogène. Considérons un cas théorique où la relaxation serait infiniment lente, sur un système homonucléaire à l'instant $t_2 = t_1$:

$$s_N(t_1, t_1) = i \exp(-i\Omega_S t_1) \times \exp(i\Omega_I t_1) = i \exp(i(\Omega_I - \Omega_S)t_1) \quad (6.32)$$

$$s_P(t_1, t_1) = -i \exp(i\Omega_S t_1) \times \exp(i\Omega_S t_1) = i \exp(i(\Omega_I + \Omega_S)t_1) \quad (6.33)$$

Un écart ΔB_0 de champ magnétique statique entre deux points de l'échantillon cause un écart de fréquence de résonance $\Delta\Omega_I = \Delta\Omega_S = \gamma\Delta B_0$. La différence $\Omega_I - \Omega_S$ est indépendante des inhomogénéités de B_0 , ce que n'est pas vrai pour la somme $\Omega_I + \Omega_S$ où les écarts se cumulent. Dans la COSY N, la magnitude du signal en $t_2 = t_1$ est identique à celle en $t_2 = 0$. Alors que dans la COSY P, la somme des contributions des différentes parties de l'échantillon, chacune affectée d'un facteur de phase différent de sa voisine, ne peut redevenir en $t_2 = t_1$ aussi intense qu'elle était en $t_2 = 0$. La résurrection du signal à $t_2 = t_1$ dans la COSY N justifie le terme de COSY-écho. Une telle situation a déjà été rencontrée dans le contexte de l'analyse de l'écho de spin créé par impulsion d'angle

π . Par antisymétrie, la COSY-P est qualifiée de COSY-antiécho. Le signal d'une COSY N présente donc l'avantage d'être moins atténué que celui d'une COSY P par un défaut d'homogénéité du champ. L'écart entre les deux est d'autant plus marqué que la largeur des raies due à T_2 seul est faible devant celle due à T_2^* . La COSY N, par la simplicité de sa mise en œuvre est la première expérience de RMN 2D qui a suscité un grand intérêt parmi les chimistes.

6.2.6 Méthode écho/antiécho

La création directe de signaux modulés en phase, de type N et P, sans passer par la production de signaux modulés en amplitude est possible pour le spectre COSY à condition d'utiliser des impulsions de gradient de champ statique. Nous les supposons idéales dans un premier temps, c'est-à-dire suffisamment courtes pour que l'évolution de l'aimantation due à la précession pendant l'impulsion soit négligeable, ce qui n'est généralement pas le cas. Il est toutefois possible de créer une séquence d'impulsions qui imite au mieux le comportement de la séquence idéale.

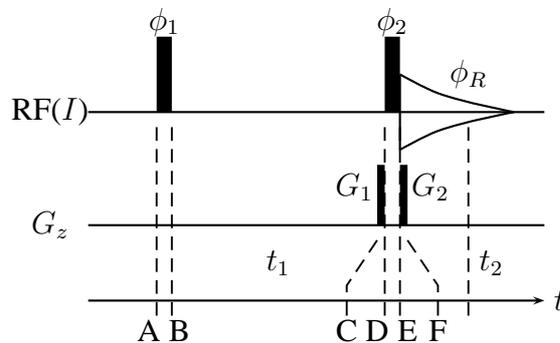


FIGURE 6.6 – Séquence COSY avec gradients (version théorique)

La séquence décrite par la figure 6.6 est identique à celle de la figure 6.1 jusqu'au point C. Les phases ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_R sont prises égales à 0. Au point d'altitude z de l'échantillon, l'aimantation transversale subit entre t_C et t_D une rotation dans le plan transversal d'angle $k_1 z$ où $k_1 = \gamma G_1 \tau$ et où τ est la durée des impulsions de gradient. L'angle de rotation $k_1 z$ s'ajoute à $\Omega_I t_1$ subi par l'aimantation pendant t_1 . Ainsi, après la seconde impulsion :

$$\vec{M}(t_E) = M^{\text{eq}} \begin{vmatrix} \sin(\Omega_I t_1 + k_1 z) r_{2I}(t_1) \\ -r_{1I}(t_1) \\ -\cos(\Omega_I t_1 + k_1 z) r_{2I}(t_1) \end{vmatrix} \quad (6.34)$$

Entre t_E et l'instant t_2 de la détection, l'aimantation tourne de $k_2 z + \Omega_I t_2$ dans le plan transversal ($k_2 = \gamma G_2 \tau$). La contribution au signal en provenance de l'altitude z de l'échantillon est donc

$$s(z, t_1, t_2) = (\sin(\Omega_I t_1 + k_1 z) r_{2I}(t_1) - i r_{1I}(t_1)) \times \exp(i(k_2 z + \Omega_I t_2)) r_{2I}(t_2) \quad (6.35)$$

Le développement de la fonctions sinus en exponentielles complexes conduit à une somme de trois termes :

$$\begin{aligned} s(z, t_1, t_2) = & -\frac{i}{2} \exp(i(k_1 + k_2)z) \exp(i\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \\ & + \frac{i}{2} \exp(i(k_2 - k_1)z) \exp(-i\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \\ & - i \exp(ik_2 z) \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \end{aligned} \quad (6.36)$$

La condition pour détecter un signal modulé pendant t_1 de la part de l'ensemble de l'échantillon est d'avoir soit $k_1 + k_2 = 0$ soit $k_2 - k_1 = 0$, afin qu'une des deux fonctions exponentielles complexes *a priori* dépendantes de z soient égale à 1 quel que soit z dans le premier ou le second terme de l'équation 6.36. Le troisième terme est issu de la relaxation longitudinale pendant t_1 et est éliminé lorsque $k_2 \neq 0$. Ainsi

$$G_1 = -G_2 \quad \Rightarrow \quad s(t_1, t_2) = -\frac{i}{2} \exp(i\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.37)$$

$$G_1 = G_2 \quad \Rightarrow \quad s(t_1, t_2) = \frac{i}{2} \exp(-i\Omega_I t_1) r_{2I}(t_1) \exp(i\Omega_I t_2) r_{2I}(t_2) \quad (6.38)$$

Ces signaux sont respectivement identiques, à un facteur 1/2 près, à $s_P(t_1, t_2)$ et $s_N(t_1, t_2)$. La détermination du signe de la fréquence d'évolution de l'aimantation transversale pendant t_1 est résolu implicitement et le type de modulation de phase dépend du signe relatif de l'intensité des gradients. Les pics axiaux sont éliminés sans recourir au programme de phase. En choisissant de n'enregistrer que les signaux s_N , la séquence COSY avec gradients permet d'obtenir un spectre COSY non phasé et sans artefacts en n'enregistrant qu'un seul SPL par valeur de t_1 . Ce choix est tout-à-fait acceptable si la concentration de l'échantillon est suffisante et si les informations spécifiques apportées par la COSY phasée ne sont pas désirées. L'enregistrement des deux modulations de phase autorise aussi la création de signaux modulés en amplitude, susceptibles d'être ensuite traités comme s'ils provenaient d'une acquisition de signaux modulés en amplitude :

$$s_S = \frac{1}{2i} (s_P - s_N) \quad \text{et} \quad s_C = \frac{1}{2} (s_P + s_N) \quad (6.39)$$

Une telle stratégie d'acquisition porte le nom d'écho/antiécho. Une variante consiste à augmenter ϕ_1 et ϕ_R de π à chaque incrémentation de t_1 , ce qui laisse les signaux dé-

sirés invariants et ne nécessite donc pas de modification du protocole de TF; elle porte naturellement le nom d'écho/antiécho-TPPI.

6.2.7 Modulation et chemin de transfert de cohérence

Les deux types de modulation, phase et amplitude, font appel à deux manières de sélectionner le chemin de transfert de cohérence de la séquence COSY.

FIGURE 6.7 – Chemins de transfert de cohérence de l'expérience COSY

La première impulsion et la période d'évolution t_1 transforment l'état initial I_z selon

$$I_z \xrightarrow{\pi/2I_x} -I_y = i/2(I_+ - I_-) \quad (6.40)$$

$$\xrightarrow{\Omega_I t_1} i/2(\exp(-i\Omega_I t_1)I_+ - \exp(i\Omega_I t_1)I_-) \quad (6.41)$$

La seconde impulsion, de phase nulle, transforme I_+ et I_- selon

$$I_+ \xrightarrow{\pi/2I_x} 1/2I_+ + 1/2I_- + iI_z \quad (6.42)$$

$$I_- \xrightarrow{\pi/2I_x} 1/2I_+ + 1/2I_- - iI_z \quad (6.43)$$

En ne conservant que les termes détectables, multiples de I_-

$$I_z \longrightarrow i/4(\exp(-i\Omega_I t_1) - \exp(i\Omega_I t_1))I_- \quad (6.44)$$

$$= 1/2 \sin(\Omega_I t_1)I_- \quad (6.45)$$

le résultat attendu est obtenu. Toutefois, ce calcul montre que l'obtention d'une modulation en sinus du signal acquis pendant t_2 dépend de l'évolution simultanée pendant t_1 des états I_+ et I_- . Il en est de même pour la modulation en cosinus lorsque $\phi_1 = \pi/2$ et $\phi_2 = 0$.

Pour obtenir une modulation d'amplitude, il est donc nécessaire de conserver deux chemins d'ordres de cohérence de signes opposés (ici $p = \pm 1$) pendant t_1 . La seconde impulsion de l'expérience COSY réalise alors simultanément les transferts $p = 1 \rightarrow p = -1$ et $p = -1 \rightarrow p = -1$, avec donc $\Delta p = -2$ et $\Delta p = 0$. Pour préserver deux chemins avec $\Delta(\Delta p) = 2$, il faut cycloper la phase de ϕ_2 par pas de $2\pi/\Delta(\Delta p) = \pi$. Une augmentation de ϕ_2 de π ne s'accompagne alors d'aucun changement de ϕ_R , comme annoncé ci-dessus. L'aimantation longitudinale qui est créée par la relaxation pendant t_1

correspond à un état caractérisé par $p = 0$. Son excitation par la seconde impulsion fournit de l'aimantation détectable, avec $p = -1$. Le saut $\Delta p = -1$ ne satisfait pas à la relation $\Delta\phi_R$ (ici 0) = $-\Delta p$ (ici -1) $\cdot \Delta\phi_2$ (ici π) ce qui élimine le pic axial.

D'une manière générale, si une séquence 2D crée des cohérences à $\pm p$ quanta (ici $p = 1$) pendant t_1 , alors une augmentation simultanée de la phase de toutes impulsions situées entre le début de l'expérience ($p = 0$) et le début de t_1 d'une quantité $\pi/2/\Delta p$ (ici $\Delta\phi_1 = \pi/2$) transforme une modulation en sinus en une modulation en cosinus. Les augmentations ultérieures des phases, d'une même quantité que précédemment conduisent à des modulations en -sinus, -cosinus, sinus, etc...

La sélection d'un unique chemin de transfert de cohérence pendant t_1 conduit à une modulation de phase du signal enregistré pendant t_2 . Si seul l'ordre $p = 1$ est conservé alors

$$I_z \xrightarrow{\pi/2I_x} i/2I_+ + \dots \xrightarrow{\Omega_I t_1 I_z} i/2 \exp(-i\Omega_I t_1) I_+ \xrightarrow{\pi/2I_x} -i/4 \exp(-i\Omega_I t_1) I_- \quad (6.46)$$

La phase du signal varie donc à la fréquence $-\Omega_I$ pendant t_1 et $+\Omega_I$ pendant t_2 , ce qui conduit à un spectre COSY N.

La sélection d'un seul chemin de transfert de cohérence est réalisable en faisant varier ϕ_1 et ϕ_2 par pas de $\pi/2$ selon

$$\Delta\phi_R = -\Delta\phi_1 + 2\Delta\phi_2 \quad (6.47)$$

ce qui correspond bien à ce qui a été écrit précédemment sur la base d'une analyse complète de la séquence d'impulsions.

La sélection par les gradients, dans le cas de la COSY N, conduit à

$$(+1)G_1 + (-1)G_2 = 0 \quad (6.48)$$

$$\text{soit } G_1 = G_2 \quad (6.49)$$

résultat à nouveau obtenu sans calcul laborieux effectué à chaque point de l'échantillon en fonction de la coordonnée z .

6.3 COSY, système de deux noyaux faiblement couplés

Le système homonucléaire de spins IS considéré ici se caractérise par les offsets Ω_I et Ω_S et la constante de couplage J . La séquence utilisée est celle de la figure 6.1. L'état initial du système

$$\sigma_A = I_z + S_z \quad (6.50)$$

l'opérateur associé à l'impulsion de phase 0 ou $\pi/2$

$$H_x = \pi/2(I_x + S_x) \quad \text{ou} \quad H_y = \pi/2(I_y + S_y) \quad (6.51)$$

et l'opérateur d'évolution libre

$$H_{\text{evo}} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + \pi J I_z S_z \quad (6.52)$$

font jouer aux noyau I et S des rôles complètement équivalents. Il suffit donc de savoir comment évolue la partie I_z de l'état initial pour établir le schéma complet du spectre 2D COSY du système de spins étudié.

Annexe A

Référentiel tournant

Le référentiel tournant, défini au paragraphe 2.3, tourne autour de l'axe Oz du référentiel du laboratoire à la fréquence ω^{rf} , fréquence des impulsions de radio-fréquence appliquées à l'échantillon (figure 2.4). Ce changement de repère est introduit pour faciliter la résolution de l'équation 2.29 :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)) \quad (\text{A.1})$$

Les vecteurs de base \vec{i}' , \vec{j}' et \vec{k}' du référentiel tournant se déduisent des vecteurs de base \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} du référentiel du laboratoire par les relations :

$$\begin{aligned} \vec{i}' &= \cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{i} + \sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{j} \\ \vec{j}' &= -\sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{i} + \cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{j} \\ \vec{k}' &= \vec{k} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Les formules de transformation inverse s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{i} &= \cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{i}' - \sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{j}' \\ \vec{j} &= \sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{i}' + \cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{j}' \\ \vec{k} &= \vec{k}' \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Le signe de ω^{rf} est choisi de manière à ce que le référentiel tournant évolue dans le même sens que la précession de Larmor.

Les coordonnées du vecteur \vec{M} sont définies dans le repère fixe et dans le repère tournant par :

$$\vec{M} = M_x \cdot \vec{i} + M_y \cdot \vec{j} + M_z \cdot \vec{k} \quad (\text{A.4})$$

$$\vec{M} = M'_x \cdot \vec{i}' + M'_y \cdot \vec{j}' + M'_z \cdot \vec{k}' \quad (\text{A.5})$$

La variation d'un vecteur au cours du temps dépend du repère où elle est considérée. Ainsi un vecteur fixe dans le référentiel tournant (solidaire des axes OX , OY et OZ) varie dans le référentiel du laboratoire. Le signe prime (') sera utilisé par la suite pour désigner la dérivée par rapport au temps d'une grandeur vectorielle, considérée dans le référentiel tournant.

Pour évaluer $d\vec{M}/dt$ dans le référentiel du laboratoire, membre de gauche de l'équation A.1, à partir des coordonnées de \vec{M} dans le référentiel tournant il faut tenir compte de la variation des vecteurs de base de ce dernier dans le référentiel du laboratoire. Pour cela, il faut exprimer \vec{M} dans le référentiel tournant :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= \frac{dM'_x}{dt} \cdot \vec{i}' + M'_x \cdot \frac{d\vec{i}'}{dt} \\ &\quad + \frac{dM'_y}{dt} \cdot \vec{j}' + M'_y \cdot \frac{d\vec{j}'}{dt} \\ &\quad + \frac{dM'_z}{dt} \cdot \vec{k}' + M'_z \cdot \frac{d\vec{k}'}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

La dérivée de \vec{M} par rapport au temps, calculée dans le référentiel tournant, n'est autre que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)' &= \frac{d(M'_x \cdot \vec{i}' + M'_y \cdot \vec{j}' + M'_z \cdot \vec{k}')}{dt} \\ &= \frac{dM'_x}{dt} \cdot \vec{i}' + \frac{dM'_y}{dt} \cdot \vec{j}' + \frac{dM'_z}{dt} \cdot \vec{k}' \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

et qui est bien différente de la dérivée de \vec{M} vue dans le référentiel du laboratoire. La différence entre les deux fait intervenir les dérivées des vecteurs de base du référentiel tournant vues dans le référentiel du laboratoire. Ces dérivées se calculent aisément à partir des équations A.2 :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{i}'}{dt} &= -\omega^{\text{rf}} \sin(\omega^{\text{rf}} t) \cdot \vec{i}' + \omega^{\text{rf}} \cos(\omega^{\text{rf}} t) \cdot \vec{j}' = +\omega^{\text{rf}} \cdot \vec{j}' \\ \frac{d\vec{j}'}{dt} &= -\omega^{\text{rf}} \cos(\omega^{\text{rf}} t) \cdot \vec{i}' - \omega^{\text{rf}} \sin(\omega^{\text{rf}} t) \cdot \vec{j}' = -\omega^{\text{rf}} \cdot \vec{i}' \\ \frac{d\vec{k}'}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} M'_x \cdot \frac{d\vec{i}'}{dt} + M'_y \cdot \frac{d\vec{j}'}{dt} + M'_z \cdot \frac{d\vec{k}'}{dt} &= -\omega^{\text{rf}} M'_y \cdot \vec{i}' + \omega^{\text{rf}} M'_x \cdot \vec{j}' \\ &= (\omega^{\text{rf}} \vec{k}') \wedge \vec{M} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

En reportant les résultats A.7 et A.9 dans A.6 on obtient

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)' + (\omega^{\text{rf}} \vec{k}') \wedge \vec{M} \quad (\text{A.10})$$

La partie du champ $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$ qui tourne dans le même sens que le mouvement de précession de Larmor (équation 2.26) s'exprime dans le référentiel tournant à l'aide des équations de transformation A.3 :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{B}}_1(t) &= B_1^{\max} \cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) (\cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{\mathbf{i}}' - \sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{\mathbf{j}}') \\ &\quad + B_1^{\max} \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) (\sin(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{\mathbf{i}}' + \cos(\omega^{\text{rf}}t) \cdot \vec{\mathbf{j}}')\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned}&= B_1^{\max} (\cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \cos(\omega^{\text{rf}}t) + \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \sin(\omega^{\text{rf}}t)) \cdot \vec{\mathbf{i}}' \\ &\quad + B_1^{\max} (-\cos(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \sin(\omega^{\text{rf}}t) + \sin(\omega^{\text{rf}}t + \phi) \cos(\omega^{\text{rf}}t)) \cdot \vec{\mathbf{j}}' \\ &= B_1^{\max} (\cos \phi \cdot \vec{\mathbf{i}}' + \sin \phi \cdot \vec{\mathbf{j}}')\end{aligned}\quad (\text{A.12})$$

Comme attendu, $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$ est immobile dans le référentiel tournant. L'angle de phase ϕ de l'impulsion est l'angle constant que fait $\vec{\mathbf{B}}_1$ avec l'axe OX . Le vecteur unitaire colinéaire avec $\vec{\mathbf{B}}_1$ dans le référentiel tournant sera noté $\vec{\mathbf{u}}$:

$$\vec{\mathbf{u}} = \cos \phi \cdot \vec{\mathbf{i}}' + \sin \phi \cdot \vec{\mathbf{j}}' \quad (\text{A.13})$$

conduisant à

$$\vec{\mathbf{B}}_1(t) = B_1^{\max} \vec{\mathbf{u}} \quad (\text{A.14})$$

où la dépendance de $\vec{\mathbf{B}}_1$ en fonction du temps réside dans le fait que $\vec{\mathbf{u}}$ tourne par rapport au référentiel du laboratoire.

En posant

$$\omega_0 = -\gamma B_1 \quad \text{et} \quad \Omega_1 = -\gamma B_1^{\max} \quad (\text{A.15})$$

l'équation A.1 retranscrite dans le référentiel tournant devient :

$$\left(\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} \right)' + \omega^{\text{rf}} \cdot \vec{\mathbf{k}} \wedge \vec{\mathbf{M}} = \left(\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} \right)' + \omega^{\text{rf}} \cdot \vec{\mathbf{k}} \wedge \vec{\mathbf{M}} = -\vec{\mathbf{M}} \wedge (\omega_0 \cdot \vec{\mathbf{k}} + \Omega_1 \cdot \vec{\mathbf{u}}) \quad (\text{A.16})$$

soit encore

$$\left(\frac{d\vec{\mathbf{M}}}{dt} \right)' = -\vec{\mathbf{M}} \wedge ((\omega_0 - \omega^{\text{rf}}) \cdot \vec{\mathbf{k}} + \Omega_1 \cdot \vec{\mathbf{u}}) \quad (\text{A.17})$$

Dans le référentiel tournant le vecteur $(\omega_0 - \omega^{\text{rf}}) \cdot \vec{\mathbf{k}} + \Omega_1 \cdot \vec{\mathbf{u}}$ est immobile. L'équation du mouvement de $\vec{\mathbf{M}}$ examinée dans le référentiel tournant se ramène donc formellement à celle du mouvement de $\vec{\mathbf{M}}$ dans le référentiel du laboratoire en présence du seul champ $\vec{\mathbf{B}}_0$ (figure 2.5). Il suffit de considérer que l'aimantation de l'échantillon est soumise à un champ magnétique appelé *champ effectif* $\vec{\mathbf{B}}^{\text{eff}}$ défini par

$$(\omega_0 - \omega^{\text{rf}}) \cdot \vec{\mathbf{k}} + \Omega_1 \cdot \vec{\mathbf{u}} = -\gamma \cdot \vec{\mathbf{B}}^{\text{eff}} = \vec{\Omega}^{\text{eff}} \quad (\text{A.18})$$

Ainsi :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)' = \vec{M} \wedge \vec{B}^{\text{eff}} \quad (\text{A.19})$$

Dans le référentiel tournant le mouvement de \vec{M} soumis simultanément aux champs \vec{B}_0 et $\vec{B}_1(t)$ est un mouvement de précession autour de l'axe de \vec{B}^{eff} à la fréquence $\Omega^{\text{eff}}/2\pi$. Lorsque le champ $\vec{B}_1(t)$ est nul, Ω^{eff} vaut $\omega_0 - \omega^{\text{rf}}$. Ceci était prévisible puisqu'alors \vec{M} tourne autour de l'axe Oz (ou OZ) à la pulsation ω_0 dans le référentiel du laboratoire et que le référentiel mobile tourne dans le même sens à la pulsation ω^{rf} autour de ce même référentiel.

Annexe B

Transformation de Fourier

Bien que d'innombrables ouvrages existent sur le sujet, cette annexe, sans prétention de rigueur mathématique aucune, est destinée à montrer que les équations qui définissent la TF sont accessibles sans trop de développements théoriques.

B.1 Série de Fourier

Le concept de d'analyse en séries de Fourier ne s'applique qu'aux fonctions périodiques. Son étude constitue cependant le préliminaire à celle de la TF. Une fonction $x(t)$ de la variable réelle t et à valeurs réelles est périodique de période T si

$$x(t + kT) = x(t) \quad \text{avec} \quad k \in \mathbb{Z} \quad (\text{B.1})$$

En conséquence, la connaissance de x pour t dans l'intervalle $[t_0, t_0 + T[$ suffit pour définir x partout. La relation

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{2\pi}{T} \quad (\text{B.2})$$

définit la fréquence ν_0 et la pulsation ω_0 de la fonction $x(t)$.

Le développement de $x(t)$ en série de Fourier s'écrit :

$$x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)] \quad (\text{B.3})$$

Le fait que le coefficient a_0 soit divisé par 2 dans le premier terme est une commodité qui prendra son sens un peu plus tard. Ainsi, $x(t)$ est la somme d'une constante $a_0/2$ et d'une somme de fonctions cosinus et sinus de pulsations $\omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0, \dots$. Ces dernières étant des fonctions dont la valeur moyenne sur une période est nulle, il en ressort que $a_0/2$ représente la valeur moyenne de $x(t)$. La fonction $a_1 \cos(\omega_0 t) + b_1 \sin(\omega_0 t)$ ($n = 1$) est de

même pulsation que $x(t)$ et s'appelle la composante fondamentale de $x(t)$. Toute fonction sinusoïdale $A \cos(\omega_0 t + \phi)$ d'amplitude A , de pulsation ω_0 et de phase à l'origine ϕ est susceptible de se mettre sous cette forme, avec $a_1 = A \cos \phi$ et $b_1 = -\sin \phi$. Les fonctions $a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)$ avec $n > 1$ sont appelées harmoniques d'ordre n . L'ensemble des valeurs $a_0, a_1, \dots, a_n, \dots, b_1, \dots, b_n, \dots$ définissent entièrement la fonction $x(t)$ et sont les coefficient du développement de $s(t)$ en série de Fourier. Une fonction $x(t)$ étant donnée, le problème est savoir calculer ces coefficients.

Le calcul des coefficients de Fourier repose sur les résultats suivants :

$$\int_{t_0}^{t_0+T} \cos(n\omega_0 t) \cos(m\omega_0 t) dt = 0 \quad \text{si } n \neq m \quad (\text{B.4})$$

$$\int_{t_0}^{t_0+T} \sin(n\omega_0 t) \sin(m\omega_0 t) dt = 0 \quad \text{si } n \neq m \quad (\text{B.5})$$

$$\int_{t_0}^{t_0+T} \cos(n\omega_0 t) \sin(m\omega_0 t) dt = 0 \quad (\text{B.6})$$

et

$$\int_{t_0}^{t_0+T} \cos^2(n\omega_0 t) dt = \int_{t_0}^{t_0+T} \sin^2(n\omega_0 t) dt = \frac{T}{2} \quad (\text{B.7})$$

Ces résultats s'obtiennent aisément en considérant les identités trigonométriques

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) + \cos(a + b)] \quad (\text{B.8})$$

$$\sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) - \cos(a + b)] \quad (\text{B.9})$$

$$\sin a \cos b = \frac{1}{2} [\sin(a + b) - \sin(a - b)] \quad (\text{B.10})$$

avec $a = n\omega_0 t$ et $b = m\omega_0 t$. Sachant que $n > 0$ et $m > 0$, $a - b$ et $a + b$ sont non nuls lorsque $a \neq b$. Il en résulte que le membre de gauche des relations B.4 et B.5 est nul car les fonctions intégrées sont de moyenne nulle sur un nombre entier de périodes. Même si $a = b$ ($n = m$), la fonction intégrée dans la relation B.6 conduit aussi à une valeur nulle.

La valeur de a_0 s'obtient en intégrant les deux membres de l'équation B.3 sur une période :

$$\int_{t_0}^{t_0+T} x(t) dt = \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{a_0}{2} dt = \frac{a_0 T}{2} \quad (\text{B.11})$$

d'où

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} s(t) dt \quad (\text{B.12})$$

Chaque coefficient a_n est obtenu en multipliant les deux membres de l'équation B.3 par $\cos(n\omega_0 t)$ et en les intégrant sur une période :

$$\int_{t_0}^{t_0+T} x(t) \cos(n\omega_0 t) dt = a_n \int_{t_0}^{t_0+T} \cos^2(n\omega_0 t) dt = \frac{a_n T}{2} \quad (\text{B.13})$$

d'où

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t) \cos(n\omega_0 t) dt \quad (\text{B.14})$$

qui reste valable quand $n = 0$ (à cause du facteur 1/2 appliqué à a_0 dans l'équation B.3).

De même,

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t) \sin(n\omega_0 t) dt \quad (\text{B.15})$$

qui reste valable si $n = 0$, en définissant $b_0 = 0$.

Les coefficients a_n et b_n peuvent être définis pour $n < 0$ à partir des relations B.14 et B.15 :

$$a_{-n} = a_n \quad \text{et} \quad b_{-n} = -b_n \quad (\text{B.16})$$

Le remplacement dans l'équation B.3 des fonctions sinus et cosinus par les fonctions exponentielles complexes équivalentes fournit :

$$\begin{aligned} x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\exp(in\omega_0 t) + \exp(-in\omega_0 t)}{2} \\ + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{\exp(in\omega_0 t) - \exp(-in\omega_0 t)}{2i} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n - ib_n}{2} \exp(in\omega_0 t) \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n + ib_n}{2} \exp(-in\omega_0 t) \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned} x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n - ib_n}{2} \exp(in\omega_0 t) \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{-n} - ib_{-n}}{2} \exp(i(-n)\omega_0 t) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{a_n - ib_n}{2} \exp(in\omega_0 t) \quad (\text{B.20})$$

En définissant c_n par

$$c_n = \frac{a_n - ib_n}{2} \quad (\text{B.21})$$

les deux énoncés suivants sont équivalents :

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp(in\omega_0 t) \quad (\text{B.22})$$

$$c_n = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t) \exp(-in\omega_0 t) dt \quad (\text{B.23})$$

Ils constituent une reformulation de B.3 où la décomposition d'une fonction périodique de période T s'effectue sur l'ensemble des fonctions exponentielles complexes $\exp(in\omega_0 t)$ ($-\infty < n < \infty, n \in \mathbb{Z}$).

Si la fonction périodique $x(t)$ est à valeurs complexes alors ses parties réelle $x'(t)$ et imaginaire $x''(t)$ sont aussi périodiques et susceptibles d'être décomposées en séries de Fourier :

$$x(t) = x'(t) + ix''(t) \quad (\text{B.24})$$

$$c_n(t) = c'_n(t) + ic''_n(t) \quad (\text{B.25})$$

où les coefficients c'_n et c''_n sont respectivement issus de la décomposition de $x'(t)$ et $x''(t)$. Les relations B.22 et B.23 s'appliquent donc aussi aux fonctions périodiques à valeurs complexes.

B.2 Transformation de Fourier

L'analyse d'une fonction par TF constitue une extension du concept de décomposition en série de Fourier lorsque cette fonction n'est pas périodique. On considère alors la fonction $\hat{x}(t)$ périodique de période T telle que

$$\hat{x}(t) = x(t) \quad \text{pour} \quad -\frac{T}{2} \leq t \leq \frac{T}{2} \quad (\text{B.26})$$

Lorsque T tend vers l'infini, $\hat{x}(t)$ tend vers $x(t)$, ω_0 tend vers 0, et donc la différence de pulsations entre deux harmoniques consécutives tend vers 0. Les définitions

$$\omega_0 = d\omega \quad \omega = n\omega_0 \quad \text{et} \quad \hat{y}(\omega_0) = c_n \quad (\text{B.27})$$

et l'approximation de la somme discrète du membre de gauche de l'équation B.22 conduisent aux relations :

$$\omega_0 \hat{x}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{y}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{B.28})$$

$$\hat{y}(\omega) = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \hat{x}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B.29})$$

Le passage à la limite quand T tend vers l'infini permet d'écrire l'identité

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \exp(-i\omega t) dt \right] \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{B.30})$$

sous réserve que les intégrales en question convergent. Cette dernière relation conduit à définir la fonction $y(\omega)$ comme TF de $x(t)$ et $x(t)$ comme la TF inverse de $y(\omega)$:

$$x(t) = K \int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{B.31})$$

$$y(\omega) = K' \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B.32})$$

$$2\pi K K' = 1 \quad (\text{B.33})$$

Plusieurs attitudes sont possibles vis-à-vis de K et de K' :

- le mépris : $K = K' = 1$,
- l'attachement au concept de synthèse de Fourier où $x(t)$ est une somme de fonctions exponentielles complexes : $K = 1$ et $K' = 1/2\pi$,
- l'attachement à la symétrie formelle entre $x(t)$ et $y(\omega)$: $K = K' = 1/\sqrt{2\pi}$.

B.3 TF d'une fonction réelle

Si $x(t)$ est une fonction à valeurs réelle, les parties réelles et imaginaires de sa TF s'écrivent

$$\operatorname{Re}[y(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{B.34})$$

$$\operatorname{Im}[y(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \sin(\omega t) dt \quad (\text{B.35})$$

Lorsque $x(t)$ représente un signal *causal*, c'est-à-dire tel que $x(t) = 0$ si $t < 0$, alors la borne de inférieure de l'intégrale dans les équations B.34 et B.35 est remplacée par 0 comme dans les équations 2.111 et 2.112.

Annexe C

Évolution des états et relations de commutation

C.1 Principe

Cette annexe est destinée à exposer le lien entre les règles de calcul de l'évolution de la matrice densité d'un système et les relations de commutation de l'hamiltonien d'évolution (indépendant du temps) avec l'opérateur qui caractérise l'état initial du système. Cela donne l'opportunité de sortir du cadre particulier où les termes d'un hamiltonien composé de plusieurs termes doivent impérativement tous commuter entre eux. Les applications possibles vont de l'étude des systèmes homonucléaires fortement couplés aux effets d'offset et au mélange isotrope. Nous allons donc considérer le problème de l'évolution d'un état A sous l'action d'un hamiltonien H appliqué pendant un temps t .

Dans cette annexe, les règles de commutation des opérateurs sont écrites à l'aide de la notation "officielle", à savoir $[A, B]$ pour le commutateur de A et de B , sachant que

$$[A, B] = i\{A, B\} = AB - BA \quad (\text{C.1})$$

Cette définition, même si elle reste abstraite tant que les matrices des opérateurs ne sont pas connues de manière explicite, indique trois propriétés de base des commutateurs :

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C] \quad [\lambda A, B] = \lambda[A, B] \quad [A, B] = -[B, A] \quad (\text{C.2})$$

C.1.1 Rappel des axiomes

Les relations qui servent à calculer l'évolution de la matrice de base d'un système dans la base des produits d'opérateurs cartésiens ont été introduites au paragraphe 4.2.4 :

$$\text{si } [H, A] = 0 \quad \text{alors} \quad A \xrightarrow{Ht} A \quad (\text{C.3})$$

$$\text{si } [H, A] \neq 0 \quad \text{alors} \quad A \xrightarrow{Ht} \cos(at)A + \sin(at)B \quad (\text{C.4})$$

où a est un nombre réel qui caractérise H . Ces relations, que le lecteur a été obligé d'admettre, constituent de fait des axiomes de base pour les calculs d'évolution de l'état des systèmes de spins. Elles se justifient bien entendu à partir des principes de base de la mécanique quantique et de la définition de l'opérateur densité. D'autres formulations de ce qui est ici considéré comme des axiomes sont possibles et cette annexe a pour but de les énoncer.

L'équation C.3 n'appelle aucun commentaire particulier (la double flèche souligne l'invariance de A). L'équation C.4 devient générale quand elle est écrite :

$$\begin{array}{ll} \text{si} & [H, A] = iaB \\ & [H, B] = -iaA \end{array} \quad \text{alors} \quad \begin{array}{l} A \xrightarrow{Ht} \cos(at)A + \sin(at)B \\ B \xrightarrow{Ht} \cos(at)B - \sin(at)A \end{array} \quad (\text{C.5})$$

ce qui correspond effectivement à la situation rencontrée avec les produits d'opérateurs cartésiens lorsque H ne comprend qu'un seul terme. L'axiome C.5 définit l'action du superopérateur relatif à l'application de H pendant le temps t sur les opérateurs A et B . Toute combinaison de ces opérateurs évolue en donnant une combinaison de ces mêmes opérateurs. Mathématiquement, le sous-espace engendré par A et B est stable par action du superopérateur d'évolution. Puisque ce sous-espace est de dimension 2, l'axiome C.5 définit ce qu'il convient d'appeler un problème d'ordre 2.

Une autre formulation de l'axiome C.5 est donnée par :

$$\begin{array}{ll} \text{si} & [H, A] = -aB \\ & [H, B] = -aA \end{array} \quad \text{alors} \quad \begin{array}{l} A \xrightarrow{Ht} \cos(at)A + i \sin(at)B \\ B \xrightarrow{Ht} \cos(at)B + i \sin(at)A \end{array} \quad (\text{C.6})$$

qui s'obtient à partir de C.5 en remplaçant B par iB et a par $-a$. Ainsi :

$$\begin{aligned} [\pi J 2 I_z S_z, I_-] &= [\pi J 2 I_z S_z, I_x - i I_y] \\ &= i \pi J 2 I_y S_z - \pi J 2 I_x S_z \\ &= -\pi J 2 I_- S_z \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

De la même manière,

$$[\pi J 2I_z S_z, 2I_- S_z] = -\pi J I_- \quad (\text{C.8})$$

d'où le résultat établi précédemment (équations 4.73 et 4.74) :

$$I_- \xrightarrow{\pi J t 2I_z S_z} \cos(\pi J t) I_- + i \sin(\pi J t) 2I_- S_z \quad (\text{C.9})$$

$$2I_- S_z \xrightarrow{\pi J t 2I_z S_z} \cos(\pi J t) 2I_- S_z + i \sin(\pi J t) I_- \quad (\text{C.10})$$

C.1.2 Axiomes équivalents

En effectuant la somme membre à membre des commutateurs de l'axiome C.6 on obtient

$$[H, A + B] = -a(A + B) \quad (\text{C.11})$$

avec pour conséquence :

$$A + B \xrightarrow{Ht} \exp(iat)(A + B) \quad (\text{C.12})$$

pour tout état initial $A + B$.

L'axiome C.13 :

$$\text{si } [H, A] = -aA \quad \text{alors } A \xrightarrow{Ht} \exp(iat)A \quad (\text{C.13})$$

est équivalent à C.5 tout en ne faisant intervenir qu'un seul opérateur A .

En effet, si

$$[H, A] = iaB \quad \text{et} \quad [H, B] = -iaA \quad (\text{C.14})$$

(hypothèse de C.5) alors

$$[H, A] = a(iB) \quad \text{et} \quad [H, iB] = aA \quad (\text{C.15})$$

d'où, en considérant la somme et la différence membre à membre :

$$[H, A + iB] = a(A + iB) \quad (\text{C.16})$$

$$[H, A - iB] = -a(A - iB) \quad (\text{C.17})$$

avec pour conséquence

$$A + iB \xrightarrow{Ht} \exp(-iat)(A + iB) \quad (\text{C.18})$$

$$A - iB \xrightarrow{Ht} \exp(iat)(A - iB) \quad (\text{C.19})$$

soit encore, en calculant les demi sommes et différences

$$A \xrightarrow{Ht} \cos(at)A + \sin(at)B \quad (\text{C.20})$$

$$B \xrightarrow{Ht} \cos(at)B - \sin(at)B \quad (\text{C.21})$$

qui est la solution attendue à un problème d'ordre 2.

L'axiome C.13 définit un problème d'ordre 1, vu que tout multiple de A est transformé en un multiple de l'unique opérateur A . Il est possible de démontrer que tout calcul d'évolution d'un état peut se ramener à un ensemble de problèmes d'ordre 1. Les relations C.5 et C.6 en sont des conséquences pratiques à utiliser.

La relation C.13 s'applique lorsque lorsque A est une cohérence du système étudié, subissant l'effet de l'hamiltonien d'évolution libre, en vertu de la définition même d'une cohérence. Ainsi, le résultat

$$I_- \xrightarrow{\Omega_I t I_z} \exp(i\Omega t) I_- \quad (\text{C.22})$$

est une conséquence immédiate de la relation de commutation

$$[\Omega_I I_z, I_-] = -\Omega_I I_- \quad (\text{C.23})$$

C.1.3 Un problème général d'ordre 2

Le problème considéré dans ce paragraphe correspond aux relations de commutation

$$[H, A] = -aA - bB \quad \text{et} \quad [H, B] = -bA + aB \quad (\text{C.24})$$

Il existe une méthode un peu longue mais systématique pour prédire comment vont évoluer A et B . En remarquant que dans les cas précédents $[H, [H, A]]$ était un multiple de A , le calcul de cette quantité donne ici :

$$[H, -aA - bB] = -a(-aA - bB) - b(-bA + aB) \quad (\text{C.25})$$

$$= (a^2 + b^2)A \quad (\text{C.26})$$

$$= c^2 A \quad (\text{C.27})$$

en posant

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{C.28})$$

Les hypothèses C.24 peuvent alors être réécrites

$$[H, A] = -c \frac{aA + bB}{c} \quad \text{et} \quad [H, \frac{aA + bB}{c}] = -cA \quad (\text{C.29})$$

ce qui d'après C.6 implique :

$$A \xrightarrow{Ht} \cos(ct)A + i \sin(ct) \frac{aA + bB}{c} \quad (\text{C.30})$$

soit

$$A \xrightarrow{Ht} \left(\cos(ct) + i \frac{a}{c} \sin(ct) \right) A + i \frac{b}{c} \sin(ct) B \quad (\text{C.31})$$

En remarquant que dans C.24 A est permuté avec B lorsque a est changé en $-a$:

$$B \xrightarrow{Ht} \left(\cos(ct) - i \frac{a}{c} \sin(ct) \right) B + i \frac{b}{c} \sin(ct) A \quad (\text{C.32})$$

C.2 Applications

C.2.1 Couplages forts

Le calcul des spectres AB où deux noyaux A et B forment un système de spins fortement couplés est un grand "classique" de l'application du formalisme de la mécanique quantique à la RMN. L'approche développée dans cette annexe nous permet d'obtenir le même résultat, sans introduire ni diagonalisation d'opérateur hamiltonien ni calcul de moment de transition. Nous continueront d'appeler I et S les noyaux couplés, ν_I et ν_S leur fréquence de résonance et J leur constante de couplage.

L'opérateur hamiltonien complet de ce système est :

$$H = 2\pi\nu_I I_z + 2\pi\nu_S S_z + 2\pi J \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (\text{C.33})$$

$$= 2\pi\nu_I I_z + 2\pi\nu_S S_z + \pi J (2I_x S_x + 2I_y S_y + 2I_z S_z) \quad (\text{C.34})$$

écriture qui fait apparaître le couplage (scalaire) comme résultant du produit scalaire des opérateurs vectoriels liés à la mesure du moment cinétique de spin de I et de S .

Si le but recherché n'est que de décrire l'évolution de l'aimantation du système à l'issue d'une impulsion RF et pendant l'acquisition du signal, il suffit de prévoir comment évolue $I_- + S_-$ sous l'action de H pendant le temps t . Toutefois les équations qui seront écrites permettent d'aller plus loin, notamment de décrire l'effet des couplages forts dans certaines expériences de RMN 2D.

Dans un système IS , les deux noyaux ont des fréquences de résonance différentes l'une de l'autre, même si l'expression C.34 de H traduit l'existence d'une certaine symétrie. L'écriture

$$H = \pi(\nu_I + \nu_S)(I_z + S_z) + \pi J 2I_z S_z + \pi(\nu_I - \nu_S)(I_z - S_z) + \pi J (2I_x S_x + 2I_y S_y) \quad (\text{C.35})$$

fait apparaître quatre termes. Les deux premiers sont totalement symétriques vis-à-vis de I et S , le troisième concentre toute la non-symétrie de H , alors que le quatrième est celui qui est négligé lorsque le couplage est faible, c'est-à-dire lorsque $|J| \ll |\nu_I - \nu_S|$. Il suffit de supprimer le quatrième terme dans C.35 pour retrouver l'expression 4.24. Le choix de la décomposition C.35 de H n'est pas évident *a priori* et il ne faut pas que le lecteur se vexe de ne pas l'avoir trouvée lui-même.

Les notations

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (\text{C.36})$$

$$H_1 = \pi J 2I_z S_z \quad (\text{C.37})$$

$$H_2 = aH_3 + bH_4 \quad \text{avec} \quad a = \pi J \quad \text{et} \quad b = \pi(\nu_I - \nu_S) \quad (\text{C.38})$$

$$H_3 = 2I_x S_x + 2I_y S_y \quad (\text{C.39})$$

$$H_4 = I_z - S_z \quad (\text{C.40})$$

simplifient les expressions qui vont suivre. Connaissant l'évolution de I_- , il suffit de changer b en $-b$ pour trouver celle de S_- . Il est facile de vérifier que

$$[H_0, H_1] = [H_0, H_2] = [H_1, H_2] = 0 \quad (\text{C.41})$$

à partir des relations de commutation entre produits d'opérateurs cartésiens. Il faut toutefois ajouter à la liste celles qui sont connues, celles du type $[I_z, 2I_x S_x] = i 2I_y S_x$ qui obéissent à la même logique que $[2I_z S_z, I_x] = i 2I_y S_z$.

La nullité des commutateurs de H_0 , H_1 et H_2 pris deux par deux permet d'appliquer successivement ces trois opérateurs pendant le temps t . Nous cherchons donc σ_3 tel que :

$$\sigma_0 = I_- \xrightarrow{H_0 t} \sigma_1 \xrightarrow{H_1 t} \sigma_2 \xrightarrow{H_2 t} \sigma_3 \quad (\text{C.42})$$

Sachant que $[I_z + S_z, I_-] = -I_-$,

$$\sigma_1 = \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t)\sigma_0 \quad (\text{C.43})$$

il suffit de calculer σ_5 :

$$\sigma_0 = I_- \xrightarrow{H_1 t} \sigma_4 \xrightarrow{H_2 t} \sigma_5 \quad (\text{C.44})$$

et d'écrire :

$$\sigma_3 = \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t)\sigma_5 \quad (\text{C.45})$$

L'opérateur H_2 est constitué de deux termes qui ne commutent pas entre eux. A partir des relations :

$$\begin{aligned} [H_3, I_-] &= 2I_z S_- & [H_4, I_-] &= -I_- \\ [H_3, 2I_z S_-] &= I_- & [H_4, 2I_z S_-] &= 2I_z S_- \end{aligned} \quad (\text{C.46})$$

on déduit les relations de commutation pour H_2 :

$$[H_2, I_-] = -b I_- + a 2I_z S_- \quad (\text{C.47})$$

$$[H_2, 2I_z S_-] = a I_- + b 2I_z S_- \quad (\text{C.48})$$

qui se ramènent aux hypothèses C.24 moyennant les transformations :

$$I_- \rightarrow A \quad 2I_- S_z \rightarrow B \quad -b \rightarrow -a \quad a \rightarrow -b \quad (\text{C.49})$$

avec pour conséquence :

$$I_- \xrightarrow{H_2 t} \left(\cos ct + i \frac{b}{c} \sin ct \right) I_- - i \frac{a}{c} \sin ct 2I_z S_- \quad (\text{C.50})$$

De même, les relations de commutation :

$$[H_2, 2I_- S_z] = -b I_- S_z + a S_- \quad (\text{C.51})$$

$$[H_2, S_-] = a I_- S_z + b S_- \quad (\text{C.52})$$

conduisent à :

$$2I_- S_z \xrightarrow{H_2 t} \left(\cos ct + i \frac{b}{c} \sin ct \right) 2I_- S_z - i \frac{a}{c} \sin ct S_- \quad (\text{C.53})$$

L'hamiltonien H_2 transforme donc de l'aimantation transversale du noyau I en aimantation transversale de S et réciproquement. Ceci n'a pas lieu lorsque le système est faiblement couplé et est en fait dû aux propriétés de commutation de H_3 . D'après C.9 et dans le contexte de ce paragraphe,

$$\sigma_4 = \cos at I_- + i \sin at 2I_- S_z \quad (\text{C.54})$$

Les équations C.50, C.53 puis C.45 fournissent le moyen de calculer σ_5 puis σ_3 à partir de σ_4 :

$$\begin{aligned} \sigma_3 = \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t) & \left[\left(\cos at \left(\cos ct + i \frac{b}{c} \sin ct \right) I_- + \frac{a}{c} \sin at \sin ct S_- \right. \right. \\ & \left. \left. + \sin at \left(\cos ct + i \frac{b}{c} \sin ct \right) 2I_- S_z - i \frac{a}{c} \cos at \sin ct 2I_z S_- \right] \quad (\text{C.55}) \end{aligned}$$

L'évolution de I_- sous l'action de H préserve bien l'ordre de cohérence total (-1) bien qu'un état d'ordre de cohérence partiel -1 du noyau I (I_-) évolue pour donner un terme d'ordre de cohérence partiel 0 ($2I_z S_-$) de ce même noyau.

A partir de σ_3 , l'expression du signal $s_I(t)$ qui provient de l'évolution de I_- sous l'action de H pendant le temps t est la somme des des coefficients multiplicatifs de I_- et S_- dans l'expression de σ_3 :

$$s_I(t) = \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t) \left[\cos at \left(\cos ct + i\frac{b}{c} \sin ct \right) + \frac{a}{c} \sin at \sin ct \right] \quad (\text{C.56})$$

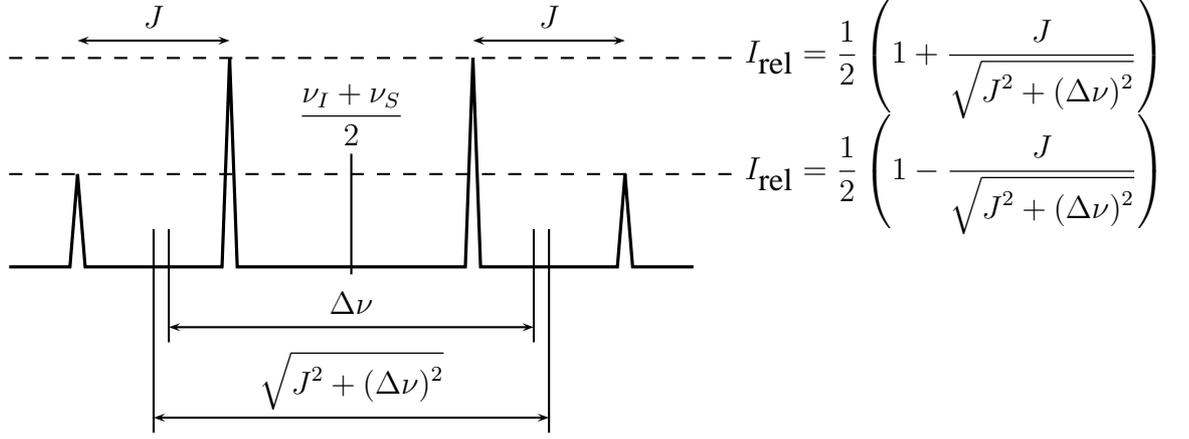


FIGURE C.1 – Spectre issu d'un système IS fortement couplé.

Le signal $s_S(t)$ qui provient de S se déduit de $s_I(t)$ en remplaçant b par $-b$. En conséquence, le signal détecté $s(t)$ s'écrit :

$$s(t) = s_I(t) + s_S(t) \quad (\text{C.57})$$

$$= 2 \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t) \left(\cos at \cos ct + \frac{a}{c} \sin at \sin ct \right) \quad (\text{C.58})$$

Le signal $s(t)$ se décompose comme la somme de deux termes $s_s(t)$ et $s_a(t)$, où les indices a et s signifient symétrique et anti-symétrique :

$$s_s(t) = \frac{1}{2} \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t) (\exp(ict) + \exp(-ict))(\exp(iat) + \exp(-iat)) \quad (\text{C.59})$$

$$s_a(t) = -\frac{1}{2} \frac{a}{c} \exp(i\pi(\nu_I + \nu_S)t) (\exp(ict) - \exp(-ict))(\exp(iat) - \exp(-iat)) \quad (\text{C.60})$$

En se rappelant que

$$a = \pi J \quad \text{et} \quad \frac{c}{\pi} = \sqrt{J^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (\text{C.61})$$

la TF de $s_s(t)$ fournit quatre raies d'intensités relatives toutes égales à $\frac{1}{2}$ et celle de $s_a(t)$ fournit quatre raies aux mêmes fréquences mais avec des intensités $\pm \frac{\pi J}{2c}$. Le spectre issu de la TF de $s(t)$ présente donc les caractéristiques indiquées dans le tableau C.1 et

illustrées par la figure C.1. La somme des intensités relatives de deux raies distantes de J en fréquence est toujours égale à 1. Le couplage fort n'affecte donc pas le caractère quantitatif des spectres.

TABLE C.1 – Spectre d'un système IS fortement couplé

Fréquence	Intensité
$\frac{1}{2} (\nu_I + \nu_S + \frac{c}{\pi} + J)$	$\frac{1}{2} (1 - \frac{\pi J}{c})$
$\frac{1}{2} (\nu_I + \nu_S + \frac{c}{\pi} - J)$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{\pi J}{c})$
$\frac{1}{2} (\nu_I + \nu_S - \frac{c}{\pi} + J)$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{\pi J}{c})$
$\frac{1}{2} (\nu_I + \nu_S - \frac{c}{\pi} - J)$	$\frac{1}{2} (1 - \frac{\pi J}{c})$

Deux cas particuliers sont intéressants à mentionner : celui où $J \ll \Delta\nu$ et celui où $\Delta\nu = 0$. Si $J \ll \Delta\nu$, en faisant une approximation au premier ordre, $c = \pi \Delta\nu$ et alors les fréquences sont identiques à celles d'un système faiblement couplé et les raies "externes" présentent une intensité relative un peu plus faible que les raies internes, comme indiqué dans le tableau C.2. Le lecteur pourra vérifier que l'allure du spectre n'est pas modifiée si J est changé en $-J$.

TABLE C.2 – Spectre d'un système IS pas trop fortement couplé

Fréquence	Intensité
$\nu_I + \frac{J}{2}$	$\frac{1}{2} (1 - \frac{J}{\Delta\nu})$
$\nu_I - \frac{J}{2}$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{J}{\Delta\nu})$
$\nu_S + \frac{J}{2}$	$\frac{1}{2} (1 + \frac{J}{\Delta\nu})$
$\nu_S - \frac{J}{2}$	$\frac{1}{2} (1 - \frac{J}{\Delta\nu})$

Si $\Delta\nu = 0$ alors les deux noyaux ont la même fréquence de résonance ν_{IS} et $c = \pi J$. Les raies externes sont d'intensités nulles et les deux raies internes sont superposées à la fréquence ν_{IS} avec chacune une intensité relative de 1, soit 2 au total. Ce résultat est général : tout se passe comme si la constante de couplage de deux noyaux magnétiquement équivalents est nulle.

C.2.2 Mélange isotrope

Un système homonucléaire couplé (fortement ou faiblement) IS soumis à une suite ininterrompue d'échos de spin évolue comme si les offsets des noyaux I et S sont nuls, puisque leur action est en annulée (refocalisée) à chaque instant. L'hamiltonien d'évolution est alors

$$H = 2\pi J \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (\text{C.62})$$

$$= \pi J (2I_x S_x + 2I_y S_y + 2I_z S_z) \quad (\text{C.63})$$

à comparer avec C.34. L'expression de H ne fait intervenir qu'un produit scalaire d'opérateurs, invariant par permutation des axes, faisant ainsi que H soit qualifié d'*isotrope*.

L'évolution de l'aimantation d'un des noyaux, I par exemple, sous l'action de H peut être prédite de diverses manières. Celle présentée ici essaye de réutiliser au maximum les équations écrites dans les paragraphes précédents. La séquence de calculs adoptée est la suivante :

$$\sigma_0 = I_{\pm} \xrightarrow{aH_2 t} \sigma_1 \xrightarrow{aH_1 t} \sigma_2 \quad (\text{C.64})$$

où

$$H = a H_1 + a H_2 \quad (\text{C.65})$$

$$a = \pi J \quad (\text{C.66})$$

$$H_1 = 2I_z S_z \quad (\text{C.67})$$

$$H_2 = 2I_x S_x + 2I_y S_y \quad (\text{C.68})$$

Sachant que

$$[H_2, I_{\pm}] = \mp 2I_z S_{\pm} \quad \text{et} \quad [H_2, 2I_z S_{\pm}] = \mp I_{\pm} \quad (\text{C.69})$$

on déduit :

$$\sigma_1 = \cos at I_{\pm} \pm i \sin at 2I_z S_{\pm} \quad (\text{C.70})$$

De même, à partir de :

$$\begin{aligned} [H_1, I_{\pm}] &= \pm 2I_{\mp} S_z & [H_1, 2I_{\pm} S_z] &= \pm I_{\mp} \\ [H_1, 2I_z S_{\pm}] &= \pm S_{\pm} & [H_1, S_{\pm}] &= \pm 2I_z S_{\pm} \end{aligned} \quad (\text{C.71})$$

il vient :

$$I_{\pm} \xrightarrow{aH_1 t} \cos at I_{\pm} \mp i \sin at 2I_{\mp} S_z \quad (\text{C.72})$$

$$2I_z S_{\pm} \xrightarrow{aH_1 t} \cos at 2I_z S_{\pm} \mp i \sin at S_{\pm} \quad (\text{C.73})$$

et donc

$$\begin{aligned} \sigma_2 = \cos at(\cos at I_{\pm} \mp i \sin at 2I_{\pm} S_z) \\ \pm i \sin at(\cos at 2I_z S_{\pm} \mp i \sin at 2S_{\pm}) \end{aligned} \quad (\text{C.74})$$

soit, en calculant la demi-somme des équations d'évolution de I_+ et de I_- :

$$I_x \xrightarrow{Ht} \sigma_x(t) = \cos^2 at I_x + \sin^2 at S_x + \sin at \cos at (2I_y S_z - 2I_z S_y) \quad (\text{C.75})$$

ou encore

$$\sigma_x(t) = \frac{I_x + S_x}{2} + \cos(2\pi Jt) \frac{I_x - S_x}{2} + \frac{1}{2} \sin(2\pi Jt) (2I_y S_z - 2I_z S_y) \quad (\text{C.76})$$

Ainsi, après un temps $\tau = 1/(2J)$ d'évolution, l'aimantation transversale (en phase) I_x du noyau I est intégralement convertie en aimantation transversale (en phase) S_x du noyau S et revient à l'état initial après une seconde période de durée τ . Notons qu'en dehors des instants où l'aimantation est intégralement sur I ou sur S , des états anti-phase, d'intensité relative maximale $1/2$, sont aussi créés. Le processus de transfert d'aimantation entre noyaux qui vient d'être décrit porte le nom de *mélange isotrope*, à cause de la nature de l'hamiltonien qui en est la cause. Le mélange isotrope constitue le fondement de l'expérience TOCSY.

L'hamiltonien C.63 préserve l'ordre de cohérence total des états qui sont mélangés : I_- , S_- , $2I_- S_z$ et $2I_z S_-$. Le calcul de l'évolution de I_x peut aussi être mené en n'utilisant que les règles d'évolution des opérateurs cartésiens, sachant que les trois termes qui constituent l'hamiltonien C.63 commutent entre eux :

$$I_x \xrightarrow{2I_x S_x t} I_x \xrightarrow{2I_y S_y t} \xrightarrow{2I_z S_z t} \sigma_x(t) \quad (\text{C.77})$$

avec bien entendu un résultat identique à C.76. Suivant la même procédure, l'évolution de I_y donne un résultat $\sigma_y(t)$ qui se déduit de $\sigma_x(t)$ par permutation circulaire des indices x , y et z . L'évolution de I_{\pm} en $\sigma_x(t) \pm i\sigma_y(t)$ fait apparaître la conservation de l'ordre de cohérence ± 1 .

C.2.3 Effet d'offset

Position du problème

Pendant une impulsion RF de phase nulle, l'hamiltonien qui agit sur un noyau I isolé, considéré dans le référentiel tournant, résulte de l'interaction due à l'offset du noyau et au

champ RF (statique dans le référentiel tournant). La description classique des phénomènes est détaillée dans l'annexe A. L'usage de la matrice densité a été limité le plus souvent aux impulsions parfaites, pour laquelle l'action du champ RF est très notablement supérieure à toutes les autres. Les opérateurs associés aux impulsions sont alors $I_{\pm x, \pm y}$. Dans la réalité, l'hamiltonien qui agit pendant une impulsion RF de phase nulle s'écrit

$$H = a I_z + b I_x \quad \text{avec} \quad a = \Omega_I \quad \text{et} \quad b = \Omega_1 \quad (\text{C.78})$$

Le traitement classique nous apprend que l'aimantation effectue un mouvement de précession autour de la direction du champ effectif. Le but de ce paragraphe est d'arriver à ce résultat à l'aide du formalisme développé précédemment et aussi d'introduire le concept de sélectivité des impulsions de RF.

Solution du problème général

Le système se trouve dans l'état initial $\sigma_0 = I_z$. Les relations de commutation :

$$[H, I_z] = -ib I_y \quad (\text{C.79})$$

$$[H, I_y] = -ia I_x + ib I_z \quad (\text{C.80})$$

$$[H, I_x] = ia I_y \quad (\text{C.81})$$

indiquent que le problème qui est traité est d'ordre 3. Tous les problèmes pour lesquels les relations de commutation ont la même structure sont traitables à l'aide des considérations qui vont suivre. On peut citer dans cette catégorie l'action d'un champ RF en résonance sur un noyau couplé.

Il faut en fait trouver trois combinaisons de I_x , I_y et I_z pour lesquelles les relations de commutation se ramènent aux cas précédemment étudiés. De manière immédiate :

$$[H, a I_z + b I_x] = 0 \quad (\text{C.82})$$

ce qui signifie que $a I_z + b I_x$ ou tout multiple de celui-ci est invariant par action de H . Ainsi la direction du vecteur $\vec{M} = a \vec{k}' + b \vec{x}'$ joue le rôle de la direction du champ effectif. L'aimantation décrite par I_y est perpendiculaire à celle décrite par $a I_z + b I_x$ car le produit scalaire des vecteurs correspondants est nul. L'évolution de I_y est gouvernée par les relations :

$$[H, I_y] = i(-a I_x + b I_z) \quad (\text{C.83})$$

$$[H, -a I_x + b I_z] = -i(a^2 + b^2)I_y \quad (\text{C.84})$$

En introduisant les notations :

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_I^2} = \Omega^{\text{eff}} \quad (\text{C.85})$$

$$U = \frac{a I_x + b I_z}{c} = \cos \theta I_x + \sin \theta I_z \quad (\text{C.86})$$

$$V = I_y \quad (\text{C.87})$$

$$W = \frac{-a I_x + b I_z}{c} = -\sin \theta I_x + \cos \theta I_z \quad (\text{C.88})$$

les relations de commutation deviennent

$$[H, U] = 0 \quad (\text{C.89})$$

$$[H, V] = icW \quad (\text{C.90})$$

$$[H, W] = -icV \quad (\text{C.91})$$

ramenant ainsi un problème d'ordre 3 à deux problèmes, l'un d'ordre 0 et l'autre d'ordre 2. Les équations d'évolution s'écrivent alors :

$$U \xrightarrow{Ht} U \quad (\text{C.92})$$

$$V \xrightarrow{Ht} \cos ct V + \sin ct W \quad (\text{C.93})$$

$$W \xrightarrow{Ht} -\sin ct V + \cos ct W \quad (\text{C.94})$$

Ce qui correspond bien à une rotation de l'aimantation autour de la direction de U (par abus de langage, il s'agit en fait de la direction de l'aimantation décrite par U) à la pulsation Ω^{eff} .

Pour déterminer le devenir d'un vecteur aimantation initial quelconque il faut l'écrire dans la base $\{U, V, W\}$, utiliser les équations d'évolution ci-dessus puis réécrire l'état $\sigma(t)$ du système au temps t dans la base $\{I_x, I_y, I_z\}$. Ainsi :

$$xI_x + yI_y + zI_z = x'U + y'V + z'W \xrightarrow{Ht} x''U + y''V + z''W = x'''I_x + y'''I_y + z'''I_z \quad (\text{C.95})$$

En considérant chacun des triplets de facteurs multiplicatifs comme les coordonnées cartésiennes de vecteurs dans l'espace physique muni du repère $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$, l'opération qui transforme (x', y', z') en (x'', y'', z'') est, d'après ce qui précède, la rotation d'angle $\Omega^{\text{eff}}t$ autour de l'axe dirigé par \vec{i}' .

Le passage de (x'', y'', z'') vers (x''', y''', z''') est explicité par :

$$\begin{aligned} & x'''I_x + y'''I_y + z'''I_z \\ &= x''U + y''V + z''W \end{aligned} \quad (\text{C.96})$$

$$= x''(\cos \theta I_x + \sin \theta I_z) + y''I_y + z''(-\sin \theta I_x + \cos \theta I_z) \quad (\text{C.97})$$

$$= (x'' \cos \theta - z'' \sin \theta)I_x + y''I_y + (x'' \sin \theta + z'' \cos \theta)I_z \quad (\text{C.98})$$

qui définit la transformations des vecteurs de base de l'espace physique :

$$(x'', y'', z'') = (1, 0, 0) \longrightarrow (\cos \theta, 0, \sin \theta) = (x''', y''', z''') \quad (\text{C.99})$$

$$(0, 1, 0) \longrightarrow (0, 1, 0) \quad (\text{C.100})$$

$$(0, 0, 1) \longrightarrow (-\sin \theta, 0, \cos \theta) \quad (\text{C.101})$$

et qui correspond donc à une rotation d'angle θ dans le plan (\vec{i}', \vec{k}') autour de l'axe défini par \vec{j}' .

Le passage de (x, y, z) vers (x', y', z') est l'opération inverse de celui de (x'', y'', z'') vers (x''', y''', z''') et correspond donc à une rotation d'angle $-\theta$ dans le plan (\vec{i}', \vec{k}') autour de l'axe défini par \vec{j}' . Cette rotation transforme la direction du champ effectif donnée par les coordonnées $(\cos \theta, 0, \sin \theta)$ en $(1, 0, 0)$.

En résumé, la rotation d'angle $\Omega^{\text{eff}}t$ autour de l'axe du champ effectif est identique à l'application successive de trois opérations :

1. Une rotation d'angle $-\theta$ autour de l'axe OY, rotation qui amène le champ effectif sur l'axe OX
2. Une rotation autour de OX d'angle $\Omega^{\text{eff}}t$
3. Une rotation d'angle θ qui ramène le champ effectif à sa position d'origine.

Toute rotation autour d'un axe quelconque contenu dans un plan défini par deux axes du référentiel est équivalente à la composition de 3 rotations autour des axes de ce référentiel. Si l'axe de rotation est défini par deux angles polaires θ et ϕ quelconques (la phase de l'impulsion n'est pas nécessairement nulle ou multiple de $\pi/2$), alors, il faut en tout d'abord ramener l'axe de rotation dans le plan XOZ par une rotation d'angle $-\phi$ autour de OZ , puis appliquer les trois rotations mentionnées ci-dessus, et enfin appliquer une rotation d'angle ϕ autour de OZ pour ramener l'axe à sa position initiale. Cette composition de cinq rotations se résume par :

$$R_\alpha(\theta, \phi) = R_\phi(\pi/2, 0)R_\theta(0, \pi/2)R_\alpha(0, 0)R_{-\theta}(0, \pi/2)R_{-\phi}(\pi/2, 0) \quad (\text{C.102})$$

où $R_\alpha(\theta, \phi)$ désigne la rotation d'angle α autour d'un axe défini par les angles θ (compté à partir du plan XOY) et ϕ (compté à partir du plan XOZ). Dans le membre de droite de l'équation C.102, la première opération à appliquer est celle la plus à droite ; sa réécriture en terme de superopérateurs est

$$\xrightarrow{-\phi I_z} \xrightarrow{\theta I_y} \xrightarrow{\alpha I_x} \xrightarrow{-\theta I_y} \xrightarrow{-\phi I_z} \quad (\text{C.103})$$

L'angle θ a été transformé en son opposé car c'est l'opérateur θI_y qui transforme $\cos \theta I_x + \sin \theta I_y$ (direction du champ effectif) en I_x (axe pour la rotation d'angle α). Ce changement de signe est dû au fait que le trièdre $(\vec{i}, \vec{k}, \vec{j})$ est d'orientation opposée à $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$.

Lien avec l'écho de spin

Un cas particulier intéressant concerne la définition de ce qu'est, par exemple, une rotation d'angle $-\alpha$ autour de l'axe OZ ($\theta = \pi/2, \phi = 0$). On peut considérer qu'il s'agit d'une rotation d'angle α autour de l'axe OZ qui aurait été préalablement et subséquentement tourné de π autour d'un axe horizontal quelconque défini par $(\theta = 0, \phi)$. Ainsi :

$$R_{-\alpha}(\pi/2, 0) = R_{\pi}(0, \phi)R_{\alpha}(\pi/2, 0)R_{\pi}(0, \phi) \quad (\text{C.104})$$

soit encore :

$$R_{\pi}(0, \phi)R_{\alpha}(\pi/2, 0) = R_{-\alpha}(\pi/2, 0)R_{\pi}(0, \phi) \quad (\text{C.105})$$

qui se traduit en termes de superopérateurs par

$$\xrightarrow{\alpha I_z} \xrightarrow{\pi I_{x,y}} \iff \xrightarrow{\pi I_{x,y}} \xrightarrow{-\alpha I_z} \quad (\text{C.106})$$

L'équivalence C.106 entre successions d'opérateurs est à base de la justification de la construction de l'hamiltonien réduit associé aux séquences d'écho de spin. Pour un système à un spin, on posant $\alpha = \Omega_I T$, les équivalences :

$$\xrightarrow{\alpha I_z} \xrightarrow{\pi I_{x,y}} \xrightarrow{\alpha I_z} \iff \xrightarrow{\pi I_{x,y}} \xrightarrow{-\alpha I_z} \xrightarrow{\alpha I_z} \quad (\text{C.107})$$

$$\iff \xrightarrow{\pi I_{x,y}} \quad (\text{C.108})$$

montrent bien que l'hamiltonien réduit est nul et que seule subsiste l'action de l'impulsion de refocalisation.

L'extension aux systèmes à plusieurs spins est fondée sur une généralisation de C.106, à savoir :

$$\xrightarrow{\alpha 2I_z S_z} \xrightarrow{\pi I_x S_{x,y}} \iff \xrightarrow{\pi I_x S_{x,y}} \xrightarrow{-\alpha 2I_z S_z} \quad (\text{C.109})$$

Sélectivité des impulsions

Le but est ici de déterminer les composantes de l'aimantation en fonction de l'offset de l'impulsion qui lui est appliquée sachant d'une part que l'aimantation initiale est celle d'équilibre et que l'angle de nutation α_0 à offset nul est constant. La phase de l'impulsion

sera $\phi = \pi/2$, de manière à ce que si $\alpha_0 = \pi/2$ alors l'aimantation finale sera mesurée positivement sur l'axe OX .

Pour cela, il sera fait appel aux transformations de l'identité C.103 :

$$\sigma_0 = I_z \xrightarrow{-\pi/2 I_z} I_z \xrightarrow{\theta I_y} \sigma_1 \xrightarrow{\alpha I_x} \sigma_2 \xrightarrow{-\theta I_y} \sigma_3 \xrightarrow{\pi/2 I_z} \sigma_4 \quad (\text{C.110})$$

qui fournissent :

$$\sigma_1 = \cos \theta I_z + \sin \theta I_x \quad (\text{C.111})$$

$$\sigma_2 = \cos \theta (\cos \alpha I_z - \sin \alpha I_y) + \sin \theta I_x \quad (\text{C.112})$$

$$\sigma_2 = \sin \theta I_x - \cos \theta \sin \alpha I_y + \cos \theta \cos \alpha I_z \quad (\text{C.113})$$

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & \sin \theta (\cos \theta I_x + \sin \theta I_z) - \sin \alpha \cos \theta I_y \\ & + \cos \theta \cos \alpha (\cos \theta I_z - \sin \theta I_x) \end{aligned} \quad (\text{C.114})$$

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & \sin \theta \cos \theta (1 - \cos \alpha) I_x - \sin \alpha \cos \theta I_y \\ & + (\sin^2 \theta + \cos \alpha \cos^2 \theta) I_z \end{aligned} \quad (\text{C.115})$$

$$\begin{aligned} \sigma_4 = & \sin \alpha \cos \theta I_x + \sin \theta \cos \theta (1 - \cos \alpha) I_y \\ & + (\sin^2 \theta + \cos \alpha \cos^2 \theta) I_z \end{aligned} \quad (\text{C.116})$$

On pose alors :

$$v = \Omega_I / \Omega_1 \quad (\text{C.117})$$

$$\Omega^{\text{eff}} = \Omega_1 \sqrt{1 + v^2} \quad (\text{C.118})$$

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{1 + v^2} \quad (\text{C.119})$$

$$\cos \theta = \frac{v}{\sqrt{1 + v^2}} \quad (\text{C.120})$$

$$\sin \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + v^2}} \quad (\text{C.121})$$

La variable sans dimension v caractérise l'offset en prenant Ω_1 comme unité de mesure.

La sélectivité de l'impulsion est mesurée par les fonctions de la variable v :

$$\frac{M_x}{M_z^{\text{eq}}} = \frac{\sin(\alpha_0 \sqrt{1 + v^2})}{\sqrt{1 + v^2}} \quad (\text{C.122})$$

$$\frac{M_y}{M_z^{\text{eq}}} = \frac{v}{1 + v^2} \left(1 - \cos(\alpha_0 \sqrt{1 + v^2}) \right) \quad (\text{C.123})$$

$$\frac{M_z}{M_z^{\text{eq}}} = \frac{\cos(\alpha_0 \sqrt{1 + v^2}) + v^2}{1 + v^2} \quad (\text{C.124})$$

dont les représentations graphiques pour $\alpha_0 = \pi/2$ et $\alpha_0 = \pi$ sont données par la figure C.2.

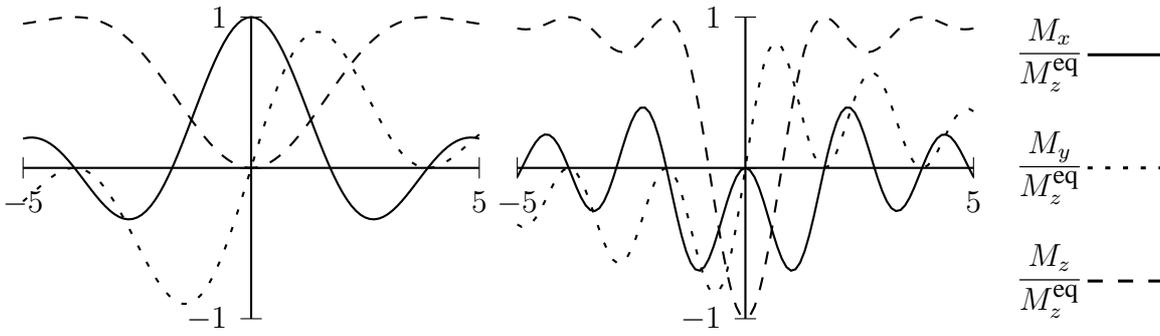


FIGURE C.2 – Sélectivité d'une impulsion rectangulaire, à gauche d'angle $\pi/2$, à droite d'angle π

Rotation générale dans l'espace physique

$R(\vec{r})$ désigne ici le vecteur produit par une rotation d'angle α appliquée au vecteur \vec{r} . Le sens et la direction de l'axe de rotation sont définis par un vecteur unitaire \vec{u} . Le vecteur \vec{r} se décompose en deux vecteurs \vec{r}_{\parallel} et \vec{r}_{\perp} respectivement parallèles et perpendiculaires à \vec{u} :

$$\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \vec{r}_{\perp} \quad (\text{C.125})$$

La composante parallèle à \vec{u} est la projection de \vec{r} sur \vec{u} . En considérant que \vec{u} est un vecteur unitaire :

$$\vec{r}_{\parallel} = (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u} \quad (\text{C.126})$$

$$\vec{r}_{\perp} = \vec{r} - (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u} \quad (\text{C.127})$$

Par linéarité de l'opération de rotation :

$$R(\vec{r}) = R(\vec{r}_{\parallel}) + R(\vec{r}_{\perp}) \quad (\text{C.128})$$

Par définition de \vec{r}_{\parallel} , $R(\vec{r}_{\parallel}) = \vec{r}_{\parallel}$. Le vecteur \vec{r}_{\perp} tourne d'un angle α dans le plan défini par lui-même et $\vec{u} \wedge \vec{r}_{\perp}$. Sachant que $\vec{u} \wedge \vec{r}_{\perp} = \vec{u} \wedge \vec{r}$ car $\vec{u} \wedge (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u} = 0$,

$$R(\vec{r}_{\perp}) = \cos \alpha \vec{r}_{\perp} + \sin \alpha \vec{u} \wedge \vec{r} \quad (\text{C.129})$$

et donc

$$R(\vec{r}) = (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u} + \cos \alpha (\vec{r} - (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u}) + \sin \alpha (\vec{u} \wedge \vec{r}) \quad (\text{C.130})$$

$$= \cos \alpha \vec{r} + \sin \alpha (\vec{u} \wedge \vec{r}) + (1 - \cos \alpha) (\vec{u} \cdot \vec{r}) \vec{u} \quad (\text{C.131})$$

La relation entre \vec{r} et $R(\vec{r})$ est linéaire. Il suffit de savoir comment sont transformés les vecteurs de base de l'espace physique pour savoir comment est transformé tout vecteur. L'équation C.131 est à la base de la prédiction numérique des fonctions de sélectivité des impulsions "formées" (shaped pulses, en anglais) pendant lesquelles Ω_1 voire ϕ varient.

Annexe D

Un peu de maths...

D.1 Nombres complexes

D.1.1 Écritures et définitions

Un nombre complexe z est défini par

$$z = a + ib \quad \text{avec} \quad i^2 = -1 \quad \text{et} \quad a, b \text{ deux nombres réels} \quad (\text{D.1})$$

Cette définition mériterait une digression philosophico-mathématique, mais ce n'est pas ici le lieu pour le faire. La définition D.1 peut se réécrire :

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{a^2 + b^2} \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} + i \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \\ &= |z| (\cos \theta + i \sin \theta) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Les quantités réelles $|z|$ et θ sont respectivement nommées module et argument du nombre complexe z . La dérivée de la fonction f de la variable θ définie par

$$f(\theta) = \cos \theta + i \sin \theta \quad (\text{D.3})$$

possède une propriété intéressante :

$$\begin{aligned} f'(\theta) &= -\sin \theta + i \cos \theta \\ &= i(\cos \theta + i \sin \theta) \\ &= if(\theta) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Trouver la fonction $f(\theta)$ qui possède cette propriété et qui satisfasse la relation D.3 revient à résoudre l'équation différentielle

$$\frac{df}{d\theta} = if. \quad (\text{D.5})$$

Ainsi

$$\begin{aligned}\frac{df}{f} &= i d\theta \\ d \log(f) &= d(i\theta)\end{aligned}$$

$$\log(f) = i\theta + K \quad (\text{D.6})$$

La constante K vaut 0 car $\log(f(0)) = 0$ et donc

$$\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta} = \exp(i\theta) \quad (\text{D.7})$$

Ce résultat, combiné avec l'équation D.2 conduit à l'écriture d'un nombre complexe à partir de son module et de son argument :

$$z = |z|e^{i\theta} \quad (\text{D.8})$$

aussi appelée écriture "trigonométrique" ou "exponentielle complexe".

Le complexe conjugué \bar{z} d'un nombre complexe $z = a + ib$ est défini par :

$$\bar{z} = a - ib \quad (\text{D.9})$$

avec comme écriture trigonométrique

$$\bar{z} = |z|e^{-i\theta} \quad (\text{D.10})$$

D.1.2 Opérations entre nombres complexes

Considérons deux nombres complexes z_1 et z_2

$$z_1 = a_1 + ib_1 \quad z_1 = |z_1|e^{i\theta_1}$$

$$z_2 = a_2 + ib_2 \quad z_2 = |z_2|e^{i\theta_2}$$

Les opérations entre nombres complexes sont définies par

$$z_1 + z_2 = (a_1 + a_2) + i(b_1 + b_2) \quad (\text{D.11})$$

$$z_1 - z_2 = (a_1 - a_2) + i(b_1 - b_2) \quad (\text{D.12})$$

$$z_1 z_2 = (a_1 a_2 - b_1 b_2) + i(a_1 b_2 + a_2 b_1) \quad (\text{D.13})$$

$$z_1 z_2 = |z_1| |z_2| \exp(i(\theta_1 + \theta_2)) \quad (\text{D.14})$$

$$z_1 \bar{z}_1 = |z_1|^2 \quad (\text{D.15})$$

$$\frac{1}{z_1} = \frac{1}{|z_1|} \exp(-i\theta) = \frac{\bar{z}_1}{|z_1|^2} \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{|z_1|}{|z_2|} \exp(i(\theta_1 - \theta_2)) = \frac{z_1 \bar{z}_2}{|z_2|^2} \quad (\text{D.17})$$

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{(a_1 a_2 + b_1 b_2) + i(a_2 b_1 - a_1 b_2)}{a_2^2 + b_2^2} \quad (\text{D.18})$$

L'identification entre le plan vectoriel et l'ensemble des nombres complexes est illustré par la figure 2.12, page 35. L'addition et soustraction des nombres complexes est équivalente aux mêmes opérations effectuées sur les vecteurs. Le module d'un nombre complexe est la norme du vecteur associé, son argument est l'angle formé entre le vecteur et le vecteur \vec{i} . La transformation d'un nombre complexe en son complexe conjugué correspond à l'opération de symétrie par rapport à l'axe OX de direction \vec{i} .

La multiplication d'un nombre complexe par un autre nombre complexe de module 1 et d'argument θ est équivalente à une rotation d'angle θ :

$$z_1 \exp(i\theta) = |z_1| \exp(i(\theta_1 + \theta)) \quad (\text{D.19})$$

Le module de z_1 est inchangé et son argument a été augmenté de θ . La description d'une opération de rotation plane est donc très simplement décrite en utilisant les nombre complexes.

