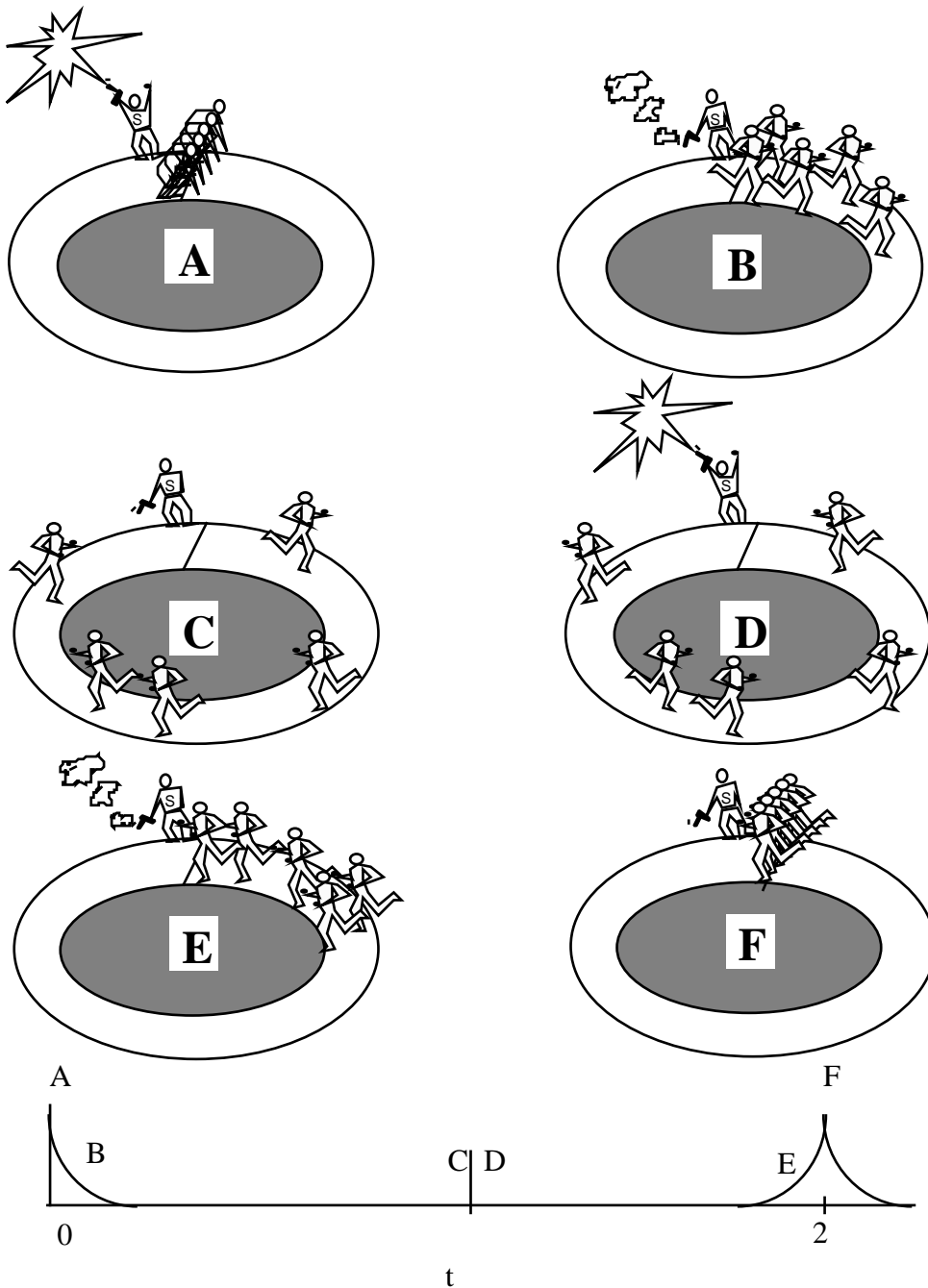


# RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE



---

## TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION.....	3
2.	DESCRIPTION CLASSIQUE.....	4
3.	DESCRIPTION QUANTIQUE.....	10
3.1	<i>Quelques rappels sur la matrice densité.....</i>	10
3.2	<i>Matrice densité d'un système à deux niveaux d'énergie (spin 1/2).....</i>	12
3.3	<i>Valeur moyenne ("expectation value") de l'aimantation.....</i>	20
4.	LIEN ENTRE LA THÉORIE MICROSCOPIQUE ET LA THÉORIE MACROSCOPIQUE: L'AIMANTATION $\vec{M}$ .....	22
5.	PHÉNOMÈNE DE RELAXATION, TEMPS DE RELAXATION $T_1$ ET $T_2$ .....	27
6.	LE SIGNAL RMN: LE FID.....	29
7.	ÉCHOS DE SPIN.....	32
8.	DIFFUSION DE SPIN.....	36
9.	INTERACTION DIPOLAIRE DANS LES SOLIDES.....	40
10.	INTERACTION DIPOLAIRE DANS LES LIQUIDES.....	44
11.	KNIGHT SHIFT DANS LES MÉTAUX.....	44
12.	RMN DANS UN MATERIAU FERROMAGNÉTIQUE.....	45
13.	RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLÉAIRE (RQN).....	45
	BIBLIOGRAPHIE.....	50
	ANNEXE A: DESCRIPTION QUANTIQUE (SCHROEDINGER).....	51
	ANNEXE B: DESCRIPTION QUANTIQUE (APPROCHE PERTURBATIVE).....	60
	ANNEXE C: INTERACTION DIPOLAIRE ET STRUCTURE SPECTRALE DU GYPSE.....	66
	ANNEXE D: TABLE DES FREQUENCES DE RESONANCE.....	76
	ANNEXE E: TABLE DES DECALAGES DE KNIGHT.....	80
	ANNEXE F: PROGRAMME DE TRAVAIL PROPOSÉ.....	82

## 1. INTRODUCTION

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a traversé ces dernières décennies une phase de développement explosif. L'avènement de spectromètres RMN à transformée de Fourier et de puissants micro-ordinateurs a ouvert aux physiciens, chimistes et biologistes des perspectives tout à fait nouvelles. Contrairement à ses débuts, la RMN n'est plus seulement confinée à l'application en physique du solide et en chimie. Combinée à des techniques sophistiquées d'imagerie, elle s'est imposée en médecine comme puissante méthode non invasive de diagnostic (dépistage de tumeurs cancéreuses par exemple).

La résonance magnétique nucléaire est une branche de la spectroscopie hertzienne, le mot spectroscopie étant pris au sens très large d'étude des niveaux d'énergie d'un système matériel et des transitions induites entre ces niveaux par absorption ou par émission de rayonnement électromagnétique. Pour déterminer la séparation entre deux niveaux d'énergie d'un système, problème fondamental de la spectroscopie, une méthode naturelle consiste à trouver une grandeur mesurable  $G$ , fonction connue de la séparation à mesurer. La précision d'une telle méthode qu'on appellera "statique" ou "non-résonante" est souvent médiocre parce qu'elle est au plus celle de la mesure de  $G$  et que la relation fonctionnelle entre la grandeur mesurée  $G$  et l'inconnue fait intervenir en général des paramètres pas toujours bien connus. Dans une méthode "résonante", le système étudié est irradié par un champ de radiofréquence dont on peut faire varier la fréquence. Tant que la condition de résonance  $\omega = \nu$  n'est pas réalisée, la probabilité pour qu'une transition du système étudié soit induite par le champ est très faible, mais elle augmente considérablement quand on passe par la valeur  $\omega_0 = \nu_0/h$ . Si l'augmentation du taux de transition entraîne une modification détectable du système, la mesure de  $\nu$  se réduit à une mesure de fréquence.

En RMN, le système étudié est un ensemble de spins nucléaires (appelés aussi moments magnétiques nucléaires). La description la plus simple du phénomène est celle de l'absorption par le système de spins de l'énergie fournie par un générateur de radiofréquences. Le manque de sensibilité des méthodes électromagnétiques de détection, dû au fait que les énergies mises en jeu sont précisément celles des transitions induites et qu'il n'y a pas d'effet d'amplification naturel, oblige à opérer avec un grand nombre de spins nucléaires ( $10^{18}$  ou plus). Ceci à son tour, nécessite l'emploi d'échantillons de matière condensée: solides, liquides ou gaz fortement comprimés. Avant que la résonance ne soit induite, les spins nucléaires seront par conséquent en équilibre thermique avec le milieu environnant ou "réseau". Contrairement à d'autres expériences de résonance dans la matière condensée, le couplage des spins avec le réseau est

---

ici, non pas une petite perturbation plus ou moins gênante, mais au contraire, une des conditions essentielles de la détection électromagnétique.

Un problème très important est alors celui de la relaxation spin-réseau, c'est-à-dire l'ensemble des mécanismes par lesquels les spins nucléaires sont pour ainsi dire "informés" de la température du réseau et se mettent en équilibre avec celui-ci. Bien qu'une constante de temps unique ne décrive pas toujours correctement la tendance des spins à se mettre en équilibre thermique avec le réseau, on introduit en général une telle constante qui donne au moins un ordre de grandeur des temps mis en jeu dans cette évolution. On parlera du temps de relaxation spin-réseau et il constituera une information essentielle pour l'interprétation des phénomènes observés. Ainsi, par le biais des spins nucléaires, il sera possible d'obtenir des informations sur "l'environnement" des noyaux.

Une expérience de résonance nucléaire en régime permanent peut ainsi s'interpréter comme étant le produit de deux phénomènes jouant en sens inverse, la relaxation qui tend à établir une distribution de Boltzmann des populations de spins nucléaires d'une part et le champ électromagnétique qui tend à uniformiser ces différentes populations d'autre part. Une façon plus "expérimentale" de cerner le phénomène consiste à le décrire comme une précession forcée de l'aimantation nucléaire dans un champ de radiofréquence appliqué, l'effet de cette précession étant d'induire une force électromotrice détectable dans une bobine réceptrice.

## 2. DESCRIPTION CLASSIQUE

Pour pouvoir décrire les phénomènes de la résonance magnétique à l'aide d'une approche classique (donc sans faire appel à la physique quantique), il s'avère nécessaire d'attribuer deux propriétés aux noyaux des atomes étudiés:

1. Le noyau possède un moment cinétique  $\vec{j}$  (il "tourne" sur lui-même)
2. Le noyau possède un moment magnétique  $\vec{m}$ , appelé aussi spin, colinéaire avec  $\vec{j}$  tel que  $\vec{m} = \gamma \vec{j}$ . La constante de proportionnalité  $\gamma$  est appelée rapport gyromagnétique du noyau.  $\gamma$  est caractéristique de l'isotope considéré (et non pas de l'élément).

Considérons donc un système de moment cinétique  $\vec{j}$  possédant un moment magnétique  $\vec{m} = \gamma \vec{j}$  que l'on plonge dans un champ magnétique statique  $\vec{H}_0$ . D'après les lois de l'électromagnétisme classique, le moment  $\vec{m}$  subit un couple  $\vec{C} = \vec{m} \times \vec{H}_0$ . Le théorème du moment cinétique s'écrit donc:

$$\frac{d\vec{j}(t)}{dt} = \vec{C}(t) \quad (2.1)$$

d'où:

$$\frac{d\vec{m}(t)}{dt} = \vec{m}(t) \times \vec{H}_0 \quad (2.2)$$

Si on multiplie scalairement les deux membres de cette équation soit par  $\vec{m}(t)$  soit par  $\vec{H}_0$ , on obtient les deux équations

$$\frac{d(\vec{m}(t) \cdot \vec{m}(t))}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{d(\vec{H}_0 \cdot \vec{m}(t))}{dt} = 0 \quad (2.4)$$

$\|\vec{m}(t)\|$  et  $\vec{H}_0 \cdot \vec{m}$  sont donc deux constantes du mouvement. C'est-à-dire que le module du moment magnétique et l'angle entre  $\vec{H}_0$  et  $\vec{m}$  sont constants à tout instant  $t$ . En projetant l'équation (2.2) dans le plan perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ , il vient

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \vec{m} \times \vec{H}_0$$

$$\frac{d^2 \vec{m}}{dt^2} = \frac{d\vec{m}}{dt} \times \vec{H}_0 = \left( \frac{d\vec{m}}{dt} \times \vec{H}_0 \right) \times \vec{H}_0$$

$$\boxed{\frac{d^2 \vec{m}}{dt^2} = -\gamma^2 \cdot H_0^2 \cdot \vec{m}} \quad (2.5)$$

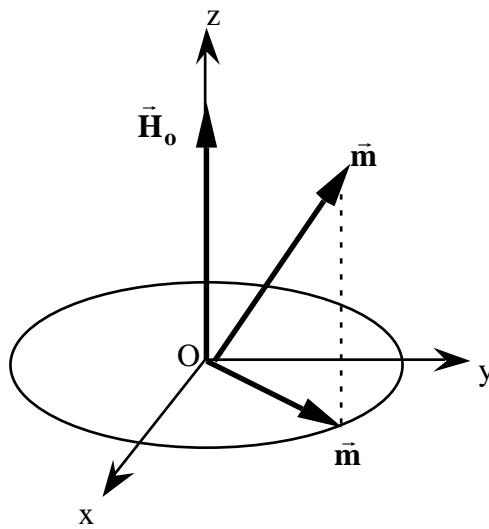


Fig. 2.1: Précession du moment magnétique autour du champ magnétique.

C'est l'équation d'un mouvement de rotation de pulsation  $\omega_0 = -\gamma \cdot H_0$ .  $\vec{m}$  a donc un mouvement de précession autour de  $\vec{H}_0$  avec une pulsation  $\omega_0 = -\gamma \cdot H_0$  appelée *pulsation de Larmor*.

A ce niveau, il est particulièrement judicieux d'introduire un repère tournant  $(O, x', y', z')$  avec une vitesse angulaire représentée par le vecteur  $\vec{\omega} = \omega_0 \cdot \vec{e}_z$ . Le théorème de la composition des vitesses relie la dérivée par rapport au temps d'un vecteur quelconque  $\vec{A}(t)$ , calculée dans le référentiel du laboratoire  $(O, x, y, z)$ ,  $\frac{d\vec{A}(t)}{dt}$ , à la dérivée  $\frac{d\vec{A}(t)}{dt'}$  du même vecteur dans un repère mobile  $(O, x', y', z')$  par

$$\frac{d\vec{A}(t)}{dt} = \frac{\vec{A}(t)}{t} + \vec{\omega} \times \vec{A} \tag{2.6}$$

Dans le repère tournant (O, x', y', z') l'équation (2.2) devient donc

$$\frac{d\vec{m}(t)}{dt} = \dot{\vec{m}} \times \vec{H}_0 + \vec{\omega} \times \vec{m} \tag{2.7}$$

Si nous introduisons le champ effectif  $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \vec{\omega}$  (somme de  $\vec{H}_0$  et du champ fictif  $\vec{\omega}$ ), nous aurons

$$\boxed{\frac{d\vec{m}(t)}{dt} = \dot{\vec{m}} \times \vec{H}_{\text{eff}}} \tag{2.8}$$

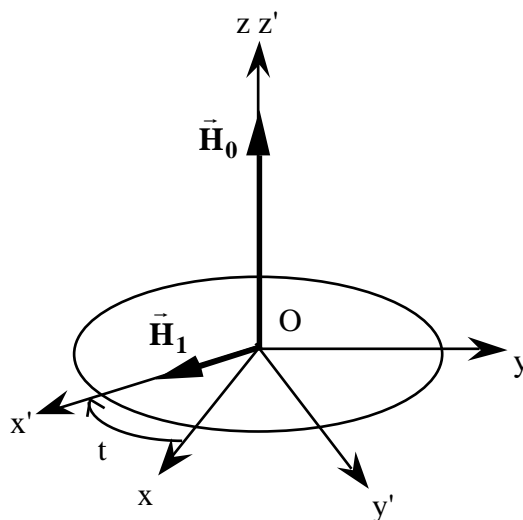


Fig.2.2: Le champ  $\vec{H}_1$  est fixe et parallèle à Ox' dans le repère tournant Ox'y'z' de vitesse angulaire  $\vec{\omega}$ .

L'équation du mouvement de  $\vec{m}$  dans le repère tournant est donc de la même forme que l'équation (2.2), c'est-à-dire que dans (O, x', y', z')  $\vec{m}$  a un mouvement de précession autour

du champ  $\vec{H}_{\text{eff}}$ . Remarquons que si  $\omega = -\gamma \cdot H_0$  alors  $\vec{H}_{\text{eff}} = 0$ . Dans un tel système,  $\frac{d\vec{m}(t)}{dt} = 0$  et le moment magnétique est un vecteur fixe dans  $(O, x', y', z')$ .

Supposons maintenant que l'on applique au système un champ  $\vec{H}(t) = \vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)$  où  $\vec{H}_0 = H_0 \cdot \vec{e}_z$  est constant et  $\vec{H}_1$  est perpendiculaire à  $\vec{H}_0$  et tournant autour de  $\vec{H}_0$  à une vitesse angulaire  $\omega_1$ . Le champ efficace vaut alors:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \frac{\omega_1}{\omega} \vec{H}_1 \tag{2.9}$$

$$H_{\text{eff}} = \|\vec{H}_{\text{eff}}\| = \sqrt{H_0^2 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2} H_1^2} \tag{2.10}$$

Posons  $\theta = \arctan\left(\frac{\omega_1}{\omega} \frac{H_1}{H_0}\right)$  d'où

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{\omega} \cdot \left[ \left( \frac{\omega_1}{\omega} H_1 \right)^2 + H_0^2 \right]^{1/2} \tag{2.11}$$

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{\omega} \cdot \left[ \left( \frac{\omega_1}{\omega} H_1 \right) \vec{e}_x + H_0 \vec{e}_z \right] \tag{2.12}$$

L'angle  $\theta$  entre  $\vec{H}_0$  et  $\vec{H}_{\text{eff}}$  est donné par

$$\text{tg } \theta = \frac{H_1}{H_0 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2} H_1} = \frac{1}{\omega} \frac{\omega_1}{H_0} \tag{2.13}$$

Les équations (2.11), (2.12) et (2.13) résument l'essentiel de la résonance magnétique nucléaire. Considérons un moment magnétique  $\vec{m}$  précessant autour de  $\vec{H}_0$  à l'instant  $t = 0$ . Il se trouve dans l'état d'énergie la plus basse possible.



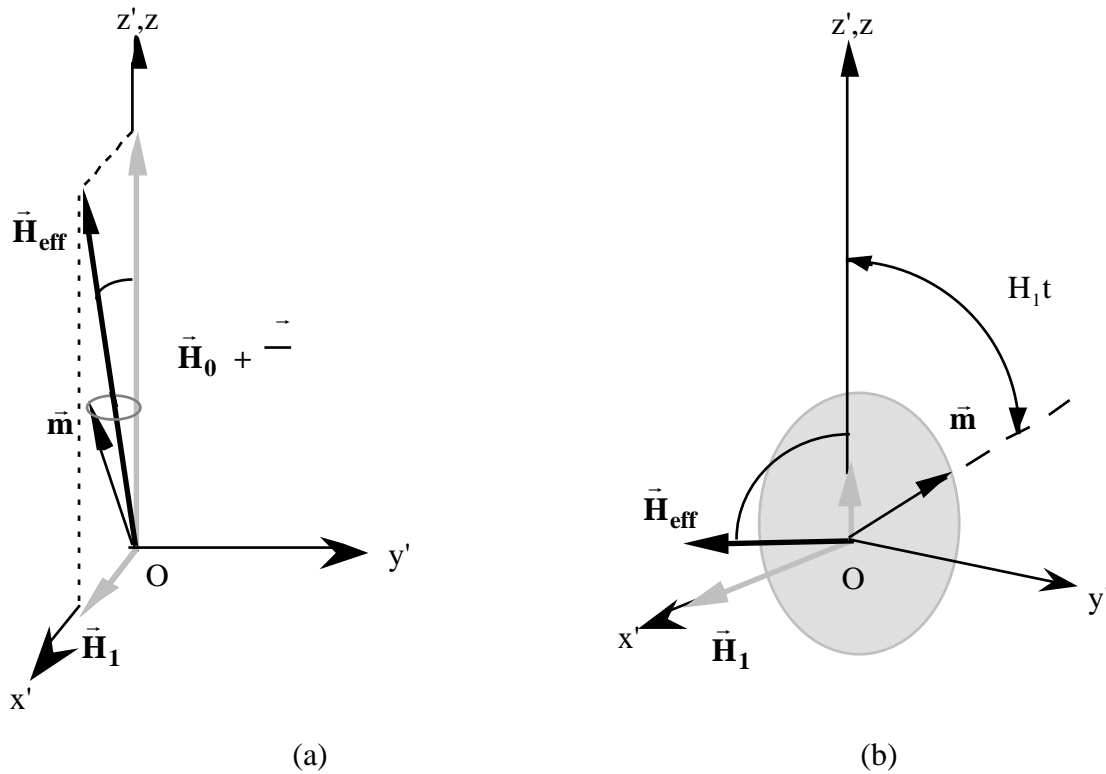


Fig.2.3: Dans le repère tournant,  $\vec{H}_{\text{eff}}$  est petit hors résonance et la réorientation de  $\vec{m}$  est faible (a). A la résonance  $\vec{m}$  est réorienté d'un angle  $H_1 t$  si  $H_1$  est appliqué pendant un temps  $t$  (b).

On constate que l'angle entre  $\vec{H}_0$  et  $\vec{H}_{\text{eff}}$  reste très petit si  $|\omega_0 - \omega| \gg |\omega_1|$ ; le champ efficace est donc pratiquement parallèle à  $\vec{H}_0$ . La précession de  $\vec{m}$  autour de  $\vec{H}_{\text{eff}}$  n'affecte donc pratiquement pas l'orientation du moment magnétique (Fig. 2.3 a). Au contraire, si la condition dite de résonance est réalisée,  $|\omega_0 - \omega| \ll |\omega_1|$ , l'angle est grand et le mouvement de précession de  $\vec{m}$  autour de  $\vec{H}_{\text{eff}}$  entraîne une réorientation appréciable (Fig. 2.3 b). La largeur de la résonance, i. e. la valeur de la différence  $|\omega_0 - \omega|$  au-dessous de laquelle l'effet est appréciable est de l'ordre de  $\omega_1$ .

Le principe d'une expérience de RMN devient ainsi plus clair: il s'agit de plonger un ensemble de spins (l'échantillon solide ou liquide) dans un champ magnétique statique ( $\vec{H}_0$ ) et d'appliquer un champ radiofréquence ( $\vec{H}_1$ ) à la fréquence de Larmor des spins dans le plan perpendiculaire à la direction de  $\vec{H}_0$ . L'application du champ radiofréquence est limitée dans le temps d'où le terme d'impulsion radiofréquence. Nous noterons que les équations ne décrivent pas le retour du système à l'équilibre initial. La description de l'évolution du système s'arrête pour ainsi dire avec la fin de l'impulsion radiofréquence. Cette première phase de l'expérience RMN peut être considérée comme la phase d'excitation ou de perturbation du système. Une fois

le champ  $\vec{H}_1$  coupé le système perturbé évoluera librement vers son état d'équilibre initial. Cette phase de relaxation sera à l'origine du signal RMN mesuré expérimentalement et fera l'objet d'une description plus détaillée aux paragraphes 4 et 5.

### 3. DESCRIPTION QUANTIQUE

Un formalisme de type "matrice densité" a été choisi pour ce paragraphe. D'autres approches sont néanmoins possibles. Elles sont traitées en détail dans les annexes A et B

#### 3.1 Quelques rappels sur la matrice densité

Considérons un système ayant une probabilité  $p_k$  d'être dans un état  $|k\rangle$  avec  $\sum_k p_k = 1$ . La valeur moyenne ("expectation value") d'une observable  $\mathbf{A}$  dans l'état  $|k\rangle$  est donnée par

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \langle k | \mathbf{A} | k \rangle \tag{3.1.1}$$

Dans le cas d'un mélange statistique d'états  $|k\rangle$ , la valeur moyenne de l'observable  $\mathbf{A}$  est

$$\langle \bar{\mathbf{A}} \rangle = \sum_k p_k \langle k | \mathbf{A} | k \rangle \tag{3.1.2}$$

Soit alors une base orthonormée  $\{|m\rangle\}$  de l'espace des états du système. La relation de fermeture permet d'écrire

$$|k\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m | k \rangle \tag{3.1.3}$$

et par conséquent en vertu de (3.1.2)

$$\langle \bar{\mathbf{A}} \rangle = \sum_{m, n, k} p_k \langle k | m \rangle \langle m | \mathbf{A} | n \rangle \langle n | k \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \bar{\mathbf{A}} \rangle = \sum_{m,n} p_k \langle n | \mathbf{A} | m \rangle \langle m | n \rangle \quad (3.1.4)$$

Posons la définition suivante

$$\rho_k = \sum_{m,n} p_k |m\rangle \langle n| \quad (3.1.5)$$

et (3.1.4) prend alors la forme

$$\langle \bar{\mathbf{A}} \rangle = \sum_{m,n} \langle n | \rho_k \mathbf{A} | m \rangle \langle m | n \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \bar{\mathbf{A}} \rangle = \text{Tr}(\rho_k \mathbf{A}) \quad (3.1.6)$$

L'opérateur  $\rho_k$  est appelé *opérateur densité* ou plus couramment *matrice densité*.

Remarques:

- \* Par commodité, nous omettrons la notation de la barre de moyenne:  $\langle \bar{\mathbf{A}} \rangle \rightarrow \langle \mathbf{A} \rangle$
- \* Rien n'est spécifié concernant la nature des états  $|m\rangle$ . En particulier, ils ne sont pas obligatoirement orthonormés.
- \* La matrice de l'opérateur  $\rho_k$  n'est pas forcément diagonale.
- \*  $\rho_k$  est auto-adjoint.
- \* Souvent, le choix de la base  $\{|m\rangle\}$  se fait de sorte que l'hamiltonien  $H_0$  du système non perturbé soit diagonal dans cette base.

Déterminons maintenant l'équation du mouvement de  $\rho_k$ . Soit  $H$  l'hamiltonien du système et  $|m\rangle$  son état. L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$i\hbar \frac{d|k\rangle}{dt} = H|k\rangle \tag{3.1.7}$$

Si nous considérons l'élément de matrice  $\langle n| |m\rangle$ , il vient

$$i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} \langle n|k\rangle \langle k|m\rangle \tag{3.1.8}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = i\hbar \sum_k p_k \left\langle n \left| \frac{d}{dt} |k\rangle \right. \right\rangle \langle k|m\rangle + \langle n|k\rangle \left\langle \frac{d}{dt} |m\rangle \right\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = \sum_k p_k \left\langle n \left| i\hbar \frac{d}{dt} |k\rangle \right. \right\rangle \langle k|m\rangle + \langle n|k\rangle \left\langle \frac{d}{dt} |m\rangle \right\rangle^*$$

où \* indique le conjugué complexe. L'injection de l'équation (3.1.7) donne

$$i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = \sum_k p_k \left( \langle n|H|k\rangle \langle k|m\rangle - \langle n|k\rangle \langle k|H|m\rangle \right)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = \langle n|H \cdot \sum_k p_k |k\rangle \langle k| - \sum_k p_k |k\rangle \langle k| \cdot H|m\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle n| |m\rangle}{dt} = \langle n|H \cdot - \cdot H|m\rangle \tag{3.1.9}$$

d'où l'équation d'évolution de la matrice densité

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} = [H, \ ]} \tag{3.1.10}$$

### 3.2 Matrice densité d'un système à deux niveaux d'énergie (spin 1/2)

Considérons un système composé d'un spin  $\frac{1}{2}$  plongé dans un champ magnétique externe

statique  $\vec{H}_0$ . De plus on applique un champ radiofréquence (rf)  $\vec{H}_1$  perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ . Définissons le repère du laboratoire (O, x, y, z) de sorte que

$$\begin{aligned} \vec{H}_0 &= H_0 \vec{e}_z \\ \vec{H}_1 &= H_1 (\cos \omega t \vec{e}_x + \sin \omega t \vec{e}_y) \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

où  $\omega$  est la pulsation du champ rf. Soit  $\vec{J}$  l'opérateur de spin.

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2} (J_x \vec{e}_x + J_y \vec{e}_y + J_z \vec{e}_z) \quad (3.2.2)$$

avec

$$J_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad J_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad J_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.2.3)$$

L'hamiltonien  $H$  du système s'écrit

$$H = - (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) \vec{J} = - H_0 J_z - H_1 (\cos \omega t J_x + \sin \omega t J_y)$$

$$\Rightarrow \boxed{H = - H_0 J_z - H_1 e^{\frac{-i \omega t J_z}{\hbar}} J_x e^{\frac{+i \omega t J_z}{\hbar}}} \quad (3.2.4)$$

*Démonstration de la relation  $J_x \cos \omega t + J_y \sin \omega t = e^{\frac{-i \omega t J_z}{\hbar}} J_x e^{\frac{+i \omega t J_z}{\hbar}}$*

$$J_x \cos \omega t + J_y \sin \omega t = \frac{1}{2} (J_+ e^{-i \omega t} + J_- e^{+i \omega t})$$

avec

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + i J_y \\ J_- &= J_x - i J_y \end{aligned}$$

Soient les deux fonctions  $F_{\pm}(t) = e^{\frac{-i \omega t J_z}{\hbar}} J_{\pm} e^{\frac{+i \omega t J_z}{\hbar}}$

$$\frac{dF_{\pm}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{J}_z e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} \mathbf{J}_{\pm} e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} + \frac{i}{\hbar} e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} \mathbf{J}_{\pm} \mathbf{J}_z e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}}$$

$$\Rightarrow \frac{dF_{\pm}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} (\mathbf{J}_z \mathbf{J}_{\pm} - \mathbf{J}_{\pm} \mathbf{J}_z) e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}}$$

Rappelons que

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y] &= i \hbar \mathbf{J}_z \\ [\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z] &= i \hbar \mathbf{J}_x & d'o\grave{u} & & [\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_{\pm}] &= \pm \hbar \mathbf{J}_{\pm} \\ [\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_x] &= i \hbar \mathbf{J}_y \end{aligned}$$

Par conséquent

$$\frac{dF_{\pm}(t)}{dt} = \mp i F_{\pm}(t)$$

Par intégration de l'équation différentielle

$$F_{\pm}(t) = F_{\pm}(0) e^{\mp i t}$$

Par définition de  $F_{\pm}(t)$ , nous avons  $F_{\pm}(0) = \mathbf{J}_{\pm}$  d'où  $F_{\pm}(t) = \mathbf{J}_{\pm} e^{\mp i t}$  et donc

$$e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} \mathbf{J}_{\pm} e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} = \mathbf{J}_{\pm} e^{\mp i t}$$

Il vient finalement

$$\mathbf{J}_x \cos t + \mathbf{J}_y \sin t = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_+ e^{-i t} + \mathbf{J}_- e^{+i t}) = e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} \frac{\mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_-}{2} e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}}$$

$$\Rightarrow \mathbf{J}_x \cos t + \mathbf{J}_y \sin t = e^{\frac{-i t \mathbf{J}_z}{\hbar}} \mathbf{J}_x e^{\frac{+i t \mathbf{J}_z}{\hbar}}$$

Pour éliminer la dépendance temporelle de  $H$ , nous introduisons un repère en rotation autour

de l'axe Oz avec une pulsation  $\omega$ . Le passage du repère du laboratoire au repère tournant s'effectue par une rotation d'angle  $\omega t$  autour de l'axe Oz. Une telle rotation est représentée par

l'opérateur  $R = e^{\frac{i \mathbf{J}_z \omega t}{\hbar}}$ . Soit alors  $R$  la matrice densité dans le repère en rotation.

$$R = R R^{-1} \tag{3.2.5}$$

En injectant cette expression dans l'équation (3.1.10), il vient

$$i\hbar \frac{d(R^{-1} R)}{dt} = [H, R^{-1} R]$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{dR^{-1}}{dt} R + R^{-1} \frac{dR}{dt} = [H, R^{-1} R]$$

$$\Rightarrow i\hbar \left[ -\frac{i \mathbf{J}_z}{\hbar} R^{-1} R + R^{-1} \frac{dR}{dt} \right] = [H, R^{-1} R]$$

Il est clair que  $[\mathbf{J}_z, R] = 0$  et  $[\mathbf{J}_z, R^{-1}] = 0$  et par conséquent

$$i\hbar R^{-1} \frac{dR}{dt} = - R^{-1} \mathbf{J}_z R + R^{-1} \frac{dR}{dt} R + [H, R^{-1} R]$$

$$\Rightarrow i\hbar R^{-1} \frac{dR}{dt} = - R^{-1} [\mathbf{J}_z, R] R + [H, R^{-1} R]$$

$$\Rightarrow i\hbar R^{-1} \frac{dR}{dt} = - R^{-1} [\mathbf{J}_z, R] R + [(-H_0 \mathbf{J}_z - H_1 R^{-1} \mathbf{J}_x R), R^{-1} R]$$

$$\Rightarrow i\hbar R^{-1} \frac{dR}{dt} = - R^{-1} [\mathbf{J}_z, R] R + R^{-1} [(-H_0 \mathbf{J}_z - H_1 \mathbf{J}_x), R] R$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{dR}{dt} = [(-H_0 \mathbf{J}_z - \mathbf{J}_z - H_1 \mathbf{J}_x), R]$$

d'où l'équation d'évolution de  $R$

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} {}^R &= [H_{eff}, {}^R] \\
 H_{eff} &= -\gamma \hbar H_0 J_z + \gamma \hbar H_1 J_x
 \end{aligned}
 } \tag{3.2.6}$$

Dans le repère en rotation, l'équation d'évolution de la matrice densité est donc de la même forme que dans le repère du laboratoire, mais l'hamiltonien  $H_{eff}$  (indépendant du temps) traduit l'interaction du spin avec un champ magnétique effectif  $\vec{H}_{eff} = H_0 \vec{e}_z + H_1 \vec{e}_x$ . Pour simplifier les notations, nous poserons par la suite

$$\begin{aligned}
 H_{eff} &= (\gamma \hbar H_0 J_z + \gamma \hbar H_1 J_x) \\
 \omega_0 &= -\gamma H_0 \\
 \omega_1 &= -\gamma H_1
 \end{aligned} \tag{3.2.7}$$

Pour calculer les éléments de matrice de  ${}^R$  à partir de l'équation (3.2.6), nous devons introduire une base d'états propres de l'hamiltonien Zeeman du système. Celui-ci étant équivalent à l'opérateur  $J_z$  à des constantes multiplicatives près, la base cherchée sera formée par les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  tels que

$$\begin{aligned}
 J_z |+\rangle &= +\frac{\hbar}{2} |+\rangle & \text{avec } |+\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 J_z |-\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle & \text{en notation vectorielle} &
 \end{aligned} \tag{3.2.8}$$

La matrice densité sera de taille 2x2 et ses éléments dans la base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  seront définis par

$$\begin{aligned}
 \rho_{++}^R &= \langle + | {}^R | + \rangle \\
 \rho_{--}^R &= \langle - | {}^R | - \rangle \\
 \rho_{-+}^R &= \langle - | {}^R | + \rangle \\
 \rho_{+-}^R &= \langle + | {}^R | - \rangle
 \end{aligned}
 \quad \text{avec} \quad
 \rho^R = \begin{pmatrix} \rho_{++}^R & \rho_{+-}^R \\ \rho_{-+}^R & \rho_{--}^R \end{pmatrix} \tag{3.2.9}$$

D'après (3.2.6) il découle par exemple



$$i\hbar \frac{d\langle +|^R|+\rangle}{dt} = \langle +|[\mathbf{H}_{eff}, \mathbf{I}^R]|+\rangle = \langle +|\mathbf{H}_{eff}^R|+\rangle - \langle +|^R\mathbf{H}_{eff}|+\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle +|^R|+\rangle}{dt} = \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle\langle +|^R|+\rangle + \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle\langle -|^R|+\rangle$$

$$- \langle +|^R|+\rangle\langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle - \langle +|^R|-\rangle\langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle$$

et de manière similaire pour les autres éléments de matrice, il vient donc

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{matrix} R \\ ++ \end{matrix} = \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \begin{matrix} R \\ ++ \end{matrix} + \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \begin{matrix} R \\ -+ \end{matrix} - \begin{matrix} R \\ ++ \end{matrix} \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle - \begin{matrix} R \\ +- \end{matrix} \langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \quad (3.2.10)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{matrix} R \\ +- \end{matrix} = \langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \begin{matrix} R \\ +- \end{matrix} + \langle -|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} - \begin{matrix} R \\ +- \end{matrix} \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle - \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} \langle -|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \quad (3.2.11)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{matrix} R \\ -+ \end{matrix} = \langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \begin{matrix} R \\ -+ \end{matrix} + \langle -|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} - \begin{matrix} R \\ -+ \end{matrix} \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle - \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} \langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \quad (3.2.12)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} = \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} + \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \begin{matrix} R \\ -+ \end{matrix} - \begin{matrix} R \\ -- \end{matrix} \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle - \begin{matrix} R \\ +- \end{matrix} \langle -|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle \quad (3.2.13)$$

Sachant que

$$\langle +|\mathbf{J}_x|+\rangle = 0 \quad \langle +|\mathbf{J}_y|+\rangle = 0 \quad \langle +|\mathbf{J}_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2} \quad (3.2.14)$$

$$\langle -|\mathbf{J}_x|-\rangle = 0 \quad \langle -|\mathbf{J}_y|-\rangle = 0 \quad \langle -|\mathbf{J}_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2} \quad (3.2.15)$$

$$\langle -|\mathbf{J}_x|+\rangle = \frac{\hbar}{2} \quad \langle -|\mathbf{J}_y|+\rangle = i\frac{\hbar}{2} \quad \langle -|\mathbf{J}_z|+\rangle = 0 \quad (3.2.16)$$

$$\langle +|\mathbf{J}_x|-\rangle = \frac{\hbar}{2} \quad \langle +|\mathbf{J}_y|-\rangle = -i\frac{\hbar}{2} \quad \langle +|\mathbf{J}_z|-\rangle = 0 \quad (3.2.17)$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} \langle +|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & - \\ & \end{pmatrix} \\ \langle -|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle &= -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & - \\ & \end{pmatrix} \\ \langle -|\mathbf{H}_{eff}|+\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{matrix} 1 \\ \end{matrix} \\ \langle +|\mathbf{H}_{eff}|-\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{matrix} 1 \\ \end{matrix} \end{aligned}$$

nous obtenons finalement le système d'équations suivant

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ ++ \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.18)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ -- \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.19)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ -+ \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} - \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ -+ \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.20)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ +- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ +- \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.21)$$

$$(3.2.18) + (3.2.19) \Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ ++ \\ + \\ -- \end{pmatrix} = 0$$

$$(3.2.18) - (3.2.19) \Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ ++ \\ - \\ -- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix}$$

$$(3.2.20) + (3.2.21) \Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ + \\ +- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ - \\ +- \end{pmatrix}$$

$$(3.2.21) - (3.2.20) \Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ - \\ +- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ + \\ +- \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix}$$

Pour simplifier la résolution de ce système d'équations différentielles couplées, il est pratique de supposer que la condition de résonance est vérifiée (i.e.  $\omega_0 = \omega - H_0$ ), donnant ainsi

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ ++ \\ + \\ -- \end{pmatrix} = 0 \quad (3.2.22)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ ++ \\ - \\ -- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.23)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ + \\ +- \end{pmatrix} = 0 \quad (3.2.24)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} R \\ +- \\ - \\ +- \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} - \\ +- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ - \\ +- \end{pmatrix} \quad (3.2.25)$$

En dérivant les équations (3.2.23) et (3.2.25) par rapport au temps, nous aurons

$$\frac{d^2 \begin{pmatrix} R_{++} & - & R_{--} \end{pmatrix}}{dt^2} = - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} R_{++} & - & R_{--} \end{pmatrix} \quad (3.2.26)$$

$$\frac{d^2 \begin{pmatrix} R_{+-} & - & R_{-+} \end{pmatrix}}{dt^2} = - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} R_{+-} & - & R_{-+} \end{pmatrix} \quad (3.2.27)$$

Les solutions de ces deux équations harmoniques sont

$$R_{++}(t) - R_{--}(t) = \begin{pmatrix} R_{++}(0) & - & R_{--}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t - i \begin{pmatrix} R_{+-}(0) & - & R_{-+}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \quad (3.2.28)$$

$$R_{+-}(t) - R_{-+}(t) = \begin{pmatrix} R_{+-}(0) & - & R_{-+}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t - i \begin{pmatrix} R_{++}(0) & - & R_{--}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \quad (3.2.29)$$

or les équations (3.2.22) et (3.2.24) imposent

$$\begin{aligned} R_{++}(t) + R_{--}(t) &= R_{++}(0) + R_{--}(0) \Rightarrow R_{--}(t) = R_{++}(0) + R_{--}(0) - R_{++}(t) \\ R_{+-}(t) + R_{-+}(t) &= R_{+-}(0) + R_{-+}(0) \Rightarrow R_{-+}(t) = R_{+-}(0) + R_{-+}(0) - R_{+-}(t) \end{aligned}$$

d'où finalement (par injection dans (3.2.28) et (3.2.29))

$$\begin{aligned} R_{++}(t) &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} R_{++}(0) + R_{--}(0) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} R_{++}(0) - R_{--}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t - i \begin{pmatrix} R_{+-}(0) - R_{-+}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \right\} \\ R_{--}(t) &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} R_{++}(0) + R_{--}(0) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{++}(0) - R_{--}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t + i \begin{pmatrix} R_{+-}(0) - R_{-+}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \right\} \\ R_{-+}(t) &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} R_{+-}(0) + R_{-+}(0) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{+-}(0) - R_{-+}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t + i \begin{pmatrix} R_{++}(0) - R_{--}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \right\} \\ R_{+-}(t) &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} R_{+-}(0) + R_{-+}(0) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} R_{+-}(0) - R_{-+}(0) \end{pmatrix} \cos \omega_1 t - i \begin{pmatrix} R_{++}(0) - R_{--}(0) \end{pmatrix} \sin \omega_1 t \right\} \end{aligned}$$

Ce sont les éléments de la matrice densité **dans le repère en rotation.**

### 3.3 Valeur moyenne ("expectation value") de l'aimantation

Soit  $M$  l'aimantation du système. Il s'agit maintenant de déterminer les valeurs moyennes de  $M$  à un instant  $t$  **pendant l'application du champ rf.**

$$\langle M_x(t) \rangle = \text{Tr} \left( {}^R(t) M_x \right) = \text{Tr} \left( {}^R(t) \mathbf{J}_x \right) \quad (3.3.1)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = \text{Tr} \left( {}^R(t) M_y \right) = \text{Tr} \left( {}^R(t) \mathbf{J}_y \right) \quad (3.3.2)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \text{Tr} \left( {}^R(t) M_z \right) = \text{Tr} \left( {}^R(t) \mathbf{J}_z \right) \quad (3.3.3)$$

En écrivant explicitement la trace du produit matriciel en terme des éléments de matrice, il vient

$$\langle M_x(t) \rangle = \left\{ {}^R_{++} \langle + | \mathbf{J}_x | + \rangle + {}^R_{+-} \langle - | \mathbf{J}_x | + \rangle + {}^R_{-+} \langle + | \mathbf{J}_x | - \rangle + {}^R_{--} \langle - | \mathbf{J}_x | - \rangle \right\}$$

$$\langle M_y(t) \rangle = \left\{ {}^R_{++} \langle + | \mathbf{J}_y | + \rangle + {}^R_{+-} \langle - | \mathbf{J}_y | + \rangle + {}^R_{-+} \langle + | \mathbf{J}_y | - \rangle + {}^R_{--} \langle - | \mathbf{J}_y | - \rangle \right\}$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \left\{ {}^R_{++} \langle + | \mathbf{J}_z | + \rangle + {}^R_{+-} \langle - | \mathbf{J}_z | + \rangle + {}^R_{-+} \langle + | \mathbf{J}_z | - \rangle + {}^R_{--} \langle - | \mathbf{J}_z | - \rangle \right\}$$

En y injectant les expressions (3.2.14) à (3.2.17), nous en tirons

$$\langle M_x(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left( {}^R_{+-}(t) + {}^R_{-+}(t) \right) \quad (3.3.4)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = i \frac{\hbar}{2} \left( {}^R_{+-}(t) - {}^R_{-+}(t) \right) \quad (3.3.5)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left( {}^R_{++}(t) - {}^R_{--}(t) \right) \quad (3.3.6)$$

En substituant les éléments de la matrice densité par leurs expressions explicites, nous obtenons enfin

$$\langle M_x(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left( {}^R_{+-}(0) + {}^R_{-+}(0) \right) \quad (3.3.7)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left\{ i \left( {}^R_{+-}(0) - {}^R_{-+}(0) \right) \cos \omega_1 t + \left( {}^R_{++}(0) - {}^R_{--}(0) \right) \sin \omega_1 t \right\} \quad (3.3.8)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left\{ \left( {}^R_{++}(0) - {}^R_{--}(0) \right) \cos \omega_1 t - i \left( {}^R_{+-}(0) - {}^R_{-+}(0) \right) \sin \omega_1 t \right\} \quad (3.3.9)$$

Supposons qu'à l'instant  $t=0$  (au moment où on enclenche  $\vec{H}_1$ ) le système soit à l'équilibre thermique:

$$\langle M_x(0) \rangle = 0 \tag{3.3.10}$$

$$\langle M_y(0) \rangle = 0 \tag{3.3.11}$$

$$\langle M_z(0) \rangle = M_0 \tag{3.3.12}$$

Par injection dans (3.3.7), (3.3.8) et (3.3.9), ces conditions initiales entraînent

$$R_{+-}(0) + R_{-+}(0) = 0 \tag{3.3.13}$$

$$R_{+-}(0) - R_{-+}(0) = 0 \tag{3.3.14}$$

$$R_{++}(0) - R_{--}(0) = \frac{2M_0}{\hbar} \tag{3.3.15}$$

d'où finalement

$$\langle M_x(t) \rangle = 0 \tag{3.3.16}$$

$$\langle M_y(t) \rangle = M_0 \sin \omega_1 t \tag{3.3.17}$$

$$\langle M_z(t) \rangle = M_0 \cos \omega_1 t \tag{3.3.18}$$

Si le champ rf est appliqué pendant une durée telle que  $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$  (on parlera d'une impulsion  $\frac{\pi}{2}$  ou  $90^\circ$ ), les composantes de l'aimantation à l'instant  $t$  valent

$$\langle M_x(t) \rangle = 0$$

$$\langle M_y(t) \rangle = M_0$$

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

Après un pulse de durée telle que  $\omega_1 t = \pi$  (impulsion  $\pi$  ou  $180^\circ$ ), les composantes de l'aimantation valent

$$\begin{aligned} \langle M_x(t) \rangle &= 0 \\ \langle M_y(t) \rangle &= 0 \\ \langle M_z(t) \rangle &= -M_0 \end{aligned}$$

Ces résultats correspondent bien à l'image classique de l'effet d'une impulsion  $\frac{\pi}{2}$  respectivement  $\pi$ . Comme pour la description classique abordée au paragraphe 2, le retour à l'équilibre initial n'est pas décrit par ces équations.

#### 4. LIEN ENTRE LA THÉORIE MICROSCOPIQUE ET LA THÉORIE MACROSCOPIQUE: L'AIMANTATION $\vec{M}$

Jusqu'à présent, nous avons donné une explication du phénomène de résonance magnétique à un niveau microscopique. Pour des raisons déjà évoquées dans l'introduction, il sera cependant nécessaire de travailler avec un grand nombre de moments magnétiques. Il est par conséquent judicieux d'introduire une grandeur macroscopique et d'étudier son évolution dans le temps.

Supposons que les moments  $\vec{m}$  soient indépendants les uns des autres. L'équation d'évolution de chacun d'entre eux dans le référentiel tournant (O,x',y',z') est toujours donnée par (2.8). Soit maintenant  $\vec{M}$  la somme vectorielle des moments magnétiques  $\vec{m}$  sur l'ensemble des noyaux étudiés

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{m}_i \tag{4.1}$$

En appliquant cette définition à l'équation d'évolution microscopique nous obtenons l'équation macroscopique suivante

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}} \tag{4.2}$$

$$\frac{\vec{M}}{t} = \left( M_{y'} H_{\text{eff } z'} - M_{z'} H_{\text{eff } y'} \right) \vec{e}_{x'} + \left( M_{z'} H_{\text{eff } x'} - M_{x'} H_{\text{eff } z'} \right) \vec{e}_{y'} + \left( M_{x'} H_{\text{eff } y'} - M_{y'} H_{\text{eff } x'} \right) \vec{e}_{z'}$$

En utilisant la définition de  $\vec{H}_{\text{eff}}$

$$H_{\text{eff } x'} = H_1 \quad H_{\text{eff } y'} = 0 \quad H_{\text{eff } z'} = H_0 + \dots$$

nous obtenons le système d'équations

$$\begin{aligned} \frac{M_{x'}}{t} &= \dots M_{y'} \cdot H_0 + \dots \\ \frac{M_{y'}}{t} &= \dots M_{z'} \cdot H_1 - M_{x'} H_0 + \dots \\ \frac{M_{z'}}{t} &= \dots M_{y'} H_1 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Ces équations ne sont cependant pas complètes puisqu'elles ne tiennent pas compte du phénomène de relaxation de l'aimantation (il n'y a pas de terme d'amortissement). C'est le mérite de F. Bloch d'avoir proposé les équations d'évolution complètes portant aujourd'hui son nom. Il a supposé que l'interaction des moments avec leur entourage, la **relaxation spin-réseau**, et l'interaction entre les moments eux-mêmes, la **relaxation spin-spin**, étaient des processus soumis à des temps caractéristiques  $T_1$  et  $T_2$  respectivement. Cette hypothèse est vraie pour les liquides mais pas pour les solides en ce qui concerne  $T_2$ . Après la résonance,  $M_{x'}$  et  $M_{y'}$  tendent exponentiellement vers leur valeur d'équilibre, qui est nulle, avec un temps  $T_2$  et  $M_{z'}$  tend exponentiellement vers la valeur d'équilibre  $M_0$  avec un temps  $T_1$ . Les équations de Bloch finales sont ainsi:

$$\frac{M_{x'}}{t} = M_{y'} \cdot \omega_1 - \frac{M_{x'}}{T_2} \tag{4.4}$$

$$\frac{M_{y'}}{t} = [-M_{x'} \cdot \omega_1 - M_{z'} \cdot \omega_1] - \frac{M_{y'}}{T_2} \tag{4.5}$$

$$\frac{M_{z'}}{t} = \omega_1 \cdot M_{y'} - \frac{(M_{z'} - M_0)}{T_1} \tag{4.6}$$

avec  $\omega_1 = \gamma \cdot H_1$ . La résolution de ces équations ne présente pas de difficultés particulières. Un état stationnaire sera caractérisé par

$$\frac{M_{x'}}{t} = \frac{M_{y'}}{t} = \frac{M_{z'}}{t} = 0 \tag{4.7}$$

Habituellement,  $\|\vec{H}_1\| \ll \|\vec{H}_0\|$  et donc  $\omega_1 \ll \omega_0$ . Si  $\|\vec{H}_1\|$  est petit,  $M_{x'}$  et  $M_{y'}$  le seront aussi (i.e.  $M_{x'} = 0(H_1)$  et  $M_{y'} = 0(H_1)$ ) et (4.7) se résume alors à

$$\frac{M_{z'}}{t} = 0 \Rightarrow M_{z'} = M_0 + \omega_1 \cdot M_{y'} \cdot T_1 \tag{4.8}$$

Soit  $\vec{M} = M_{x'} \vec{e}_{x'} + M_{y'} \vec{e}_{y'}$  que nous noterons  $M = M_{x'} + i \cdot M_{y'}$ . Il découle des équations (4.4) et (4.5) que

$$\frac{M}{t} = \omega_1 \cdot (M_{y'} - i \cdot M_{x'}) - \frac{(M_{x'} + i \cdot M_{y'})}{T_2} - i \cdot M_{z'} \cdot \omega_1$$

et comme  $M_{z'} = M_0$  il vient

$$\frac{M}{t} = -M \left( \frac{1}{T_2} - i \omega_1 \right) - i \cdot M_0 \cdot \omega_1$$



En définissant par  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2} - i$ , nous obtenons l'équation différentielle

$$\frac{M}{t} = -\frac{1}{T_2} \cdot M - i \cdot M_{0z}$$

dont la solution est

$$M(t) = A \cdot e^{-t/T_2} - i \cdot M_{0z} \cdot t \quad (4.9)$$

Le premier terme de la solution est appelé solution transitoire. Le deuxième terme est le terme de solution stationnaire. Au bout d'un temps suffisamment long, le terme transitoire disparaîtra et il restera

$$M = -i \cdot M_{0z} \cdot t = \frac{M_{0z} \cdot t}{\frac{1}{T_2^2} + (\dots)^2} - i \cdot \frac{M_{0z} \cdot \frac{1}{T_2}}{\frac{1}{T_2^2} + (\dots)^2}$$

Les solutions stationnaires au premier ordre des équations de Bloch sont donc de la forme

$$M_{x'} = M_0 \frac{1 \cdot T_2^2}{1 + (T_2 \cdot \dots)^2} \quad (4.10)$$

$$M_{y'} = M_0 \frac{(-1) \cdot T_2}{1 + (T_2 \cdot \dots)^2} \quad (4.11)$$

et par injection dans (4.8)

$$M_{z'} = M_0 \left( 1 - \frac{T_1 T_2}{1 + (T_2 \cdot \dots)^2} \right) \quad (4.12)$$

Elles sont représentées graphiquement par la figure 4.1. On les appelle "spectres d'absorption et de dispersion". La raie d'absorption définie par (4.11) est appelée raie de Lorentz ou Lorentzienne. Elle est caractérisée par une largeur à mi-hauteur  $= \frac{2}{T_2}$ .

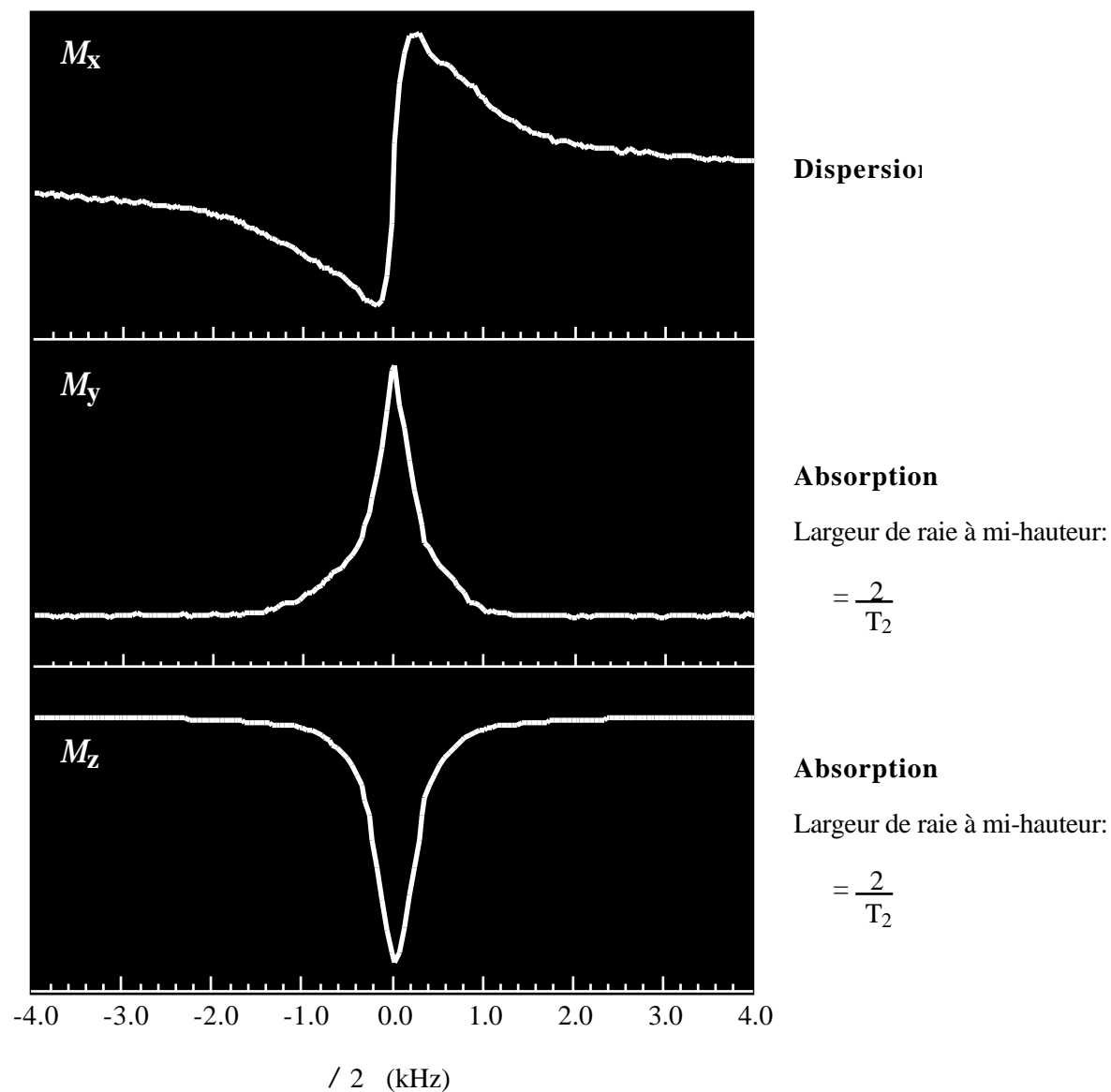


Fig.4.1: Solutions stationnaires des équations de Bloch: spectres expérimentaux obtenus par RMN des noyaux d'hydrogène dans de l'eau.

## 5. PHÉNOMÈNE DE RELAXATION, TEMPS DE RELAXATION $T_1$ ET $T_2$

Après une impulsion ayant fait pivoter l'aimantation  $\vec{M}$  d'un angle  $\frac{\pi}{2}$ , celle-ci sera parallèle à l'axe  $Oy'$  (Fig.5.1(a)). L'aimantation n'est à ce moment là sûrement pas dans un état d'équilibre thermique avec son environnement (le réseau). Son énergie n'est pas minimale (il y a eu absorption de l'énergie rf) et son entropie n'est pas maximale. Cette dernière constatation n'est pas immédiate. Intuitivement, elle découle de l'interprétation de l'aimantation comme un ensemble de moments magnétiques indépendants qui précèdent tous avec la même phase. Il y a donc un certain ordre dans le système par opposition au désordre "maximal" correspondant à des moments magnétiques ayant des phases aléatoirement différentes de sorte que leur somme vectorielle s'annule. Etant donné qu'à l'origine (avant l'impulsion rf), il n'y avait pas de cohérence de phases dans le plan  $Ox'y'$ ,  $\vec{M}$  n'avait pas de composante dans ce plan. Celle-ci est générée par la réorientation de  $\vec{M}$ . Immédiatement après l'impulsion, les moments magnétiques sont en phase les uns par rapport aux autres. Un spin donné ressent cependant des petits champs magnétiques locaux, créés par ses plus proches voisins, qui entraînent des variations de sa vitesse de précession. Les spins vont par conséquent se déphaser les uns par rapport aux autres et se répartir "en éventail" dans le plan  $Ox'y'$  (Fig.5.1(b)). Ce plan étant perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ , on parle de "relaxation transversale" ou de relaxation "spin-spin" en faisant allusion au mécanisme mis en jeu. Ainsi,  $M_{y'}$  décroît exponentiellement avec une constante de temps  $T_2$ , le temps de relaxation spin-spin

$$M_{y'}(t) = e^{-t/T_2} \quad (5.1)$$

En même temps, les moments magnétiques cèdent de l'énergie au réseau pour tendre vers un équilibre thermique avec celui-ci. Cette perte d'énergie entraîne une réorientation des moments selon l'axe d'équilibre  $Oz'$  (Fig.5.1(c) et (d)). Ainsi  $M_{z'}$ , qui était nulle juste après l'impulsion, tendra vers sa valeur d'équilibre  $M_0$  avec un temps caractéristique  $T_1$ , le temps de relaxation spin-réseau. Il est clair que lorsque les moments sont revenus à leur position d'équilibre et que  $M_{z'} = M_0$ , il ne peut plus y avoir de composante de  $\vec{M}$  dans le plan  $Ox'y'$ . Donc  $T_2$  ne pourra jamais être plus long que  $T_1$ , par contre il pourra être plus court.

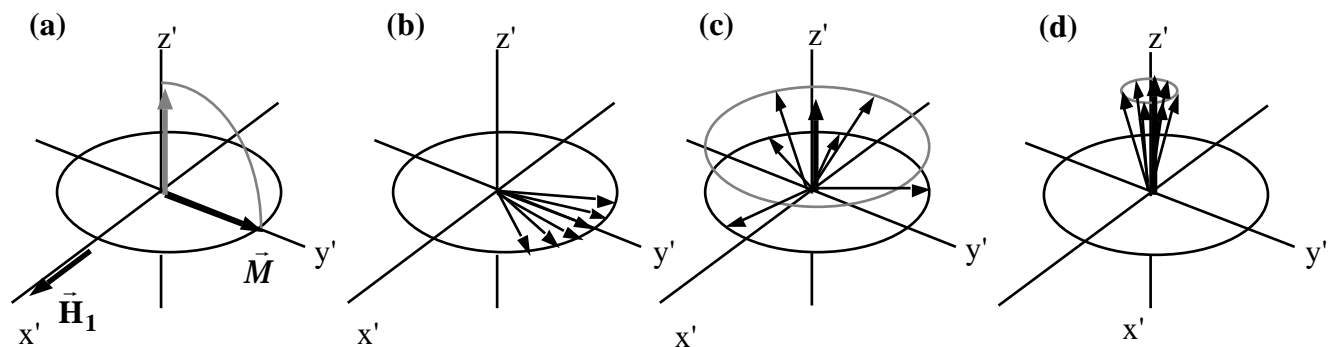


Fig.5.1: Phénomènes de relaxation

Jusqu'ici nous avons admis implicitement que le champ magnétique était toujours parfaitement homogène. Dans les champs créés expérimentalement, ce n'est en général pas le cas et il existe toujours des petites inhomogénéités spatiales. Nous avons vu au paragraphe précédent, que dans le cas d'un champ homogène, le spectre correspondant au signal de  $M_y$ , était une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur

$$\text{hom} = \frac{2}{T_2} \tag{5.2}$$

En présence d'un champ inhomogène (on prendra une inhomogénéité  $H_0$ ) la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne aura une contribution supplémentaire due précisément à cette inhomogénéité. Le champ variant entre  $H_0 - \frac{H_0}{2}$  et  $H_0 + \frac{H_0}{2}$  la pulsation de Larmor des moments magnétiques variera entre  $|\gamma \cdot H_0 - \frac{H_0}{2}|$  et  $|\gamma \cdot H_0 + \frac{H_0}{2}|$  d'où une contribution à la largeur de raie donnée par

$$\text{inh} = |\gamma \cdot H_0| \tag{5.3}$$

La largeur totale de la raie spectrale observée vaudra donc

$$= T_{2, \text{hom}} + T_{2, \text{inh}} = \frac{2}{T_2} + \gamma \cdot H_0 \quad (5.4)$$

Par analogie avec la relation (5.2), nous pouvons définir  $T_2^*$  par

$$= \frac{2}{T_2^*} \quad (5.5)$$

où  $T_2^*$  est le temps de relaxation transversale observé. Il tient compte de la relaxation transversale naturelle et des inhomogénéités du champ statique. En injectant (5.5) dans (5.4), nous aurons

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \cdot \frac{H_0}{2} \quad (5.6)$$

Il est alors clair que  $T_2^* < T_2$  et que  $M_{y'}$  disparaîtra plus rapidement qu'en champ homogène. Nous avons finalement la relation  $T_2^* < T_2 < T_1$ .

## 6. LE SIGNAL RMN: LE FID

Supposons que l'on applique le champ  $\vec{H}_1$  le long de l'axe  $Ox'$  (dans le repère en rotation), à la résonance, pendant un temps  $t$  tel que l'aimantation pivote d'un angle  $\frac{\pi}{2}$  (en RMN pulsée, on parlera d'une impulsion 90 ou  $\frac{\pi}{2}$ ).  $\vec{M}$  est un vecteur fixe dans le repère tournant (c.f. paragraphe 2) et sera parallèle à  $Oy'$  juste après l'impulsion. Le dispositif expérimental est en général conçu de telle sorte que le changement d'orientation de  $\vec{M}$  entraîne une force électromotrice induite dans une bobine dont l'axe est contenu dans le plan transversal  $Ox'y'$ .

C'est par conséquent l'amplitude de  $\vec{M}$  (composante transversale) en fonction du temps qui déterminera l'amplitude de la f.e.m induite et donc du signal obtenu à la réception. Ce signal est appelé "Free Induction Decay" (FID). "Free" parce qu'on l'observe en l'absence de toute excitation du système (après l'impulsion).

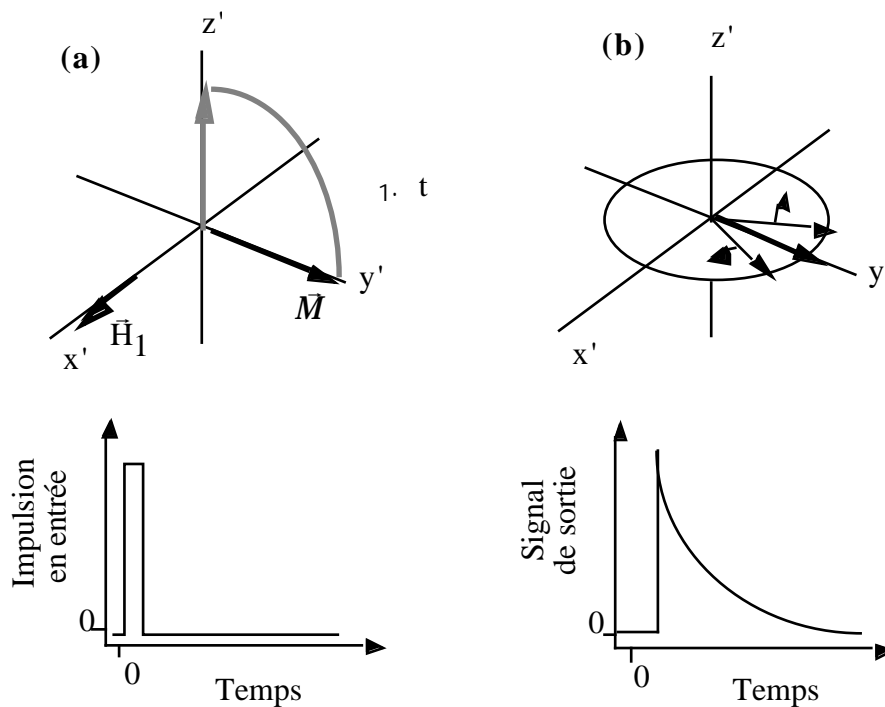


Fig.6.1: Après l'application d'une impulsion 90 (a), le signal RMN appelé Free Induction Decay est enregistré pendant la relaxation.

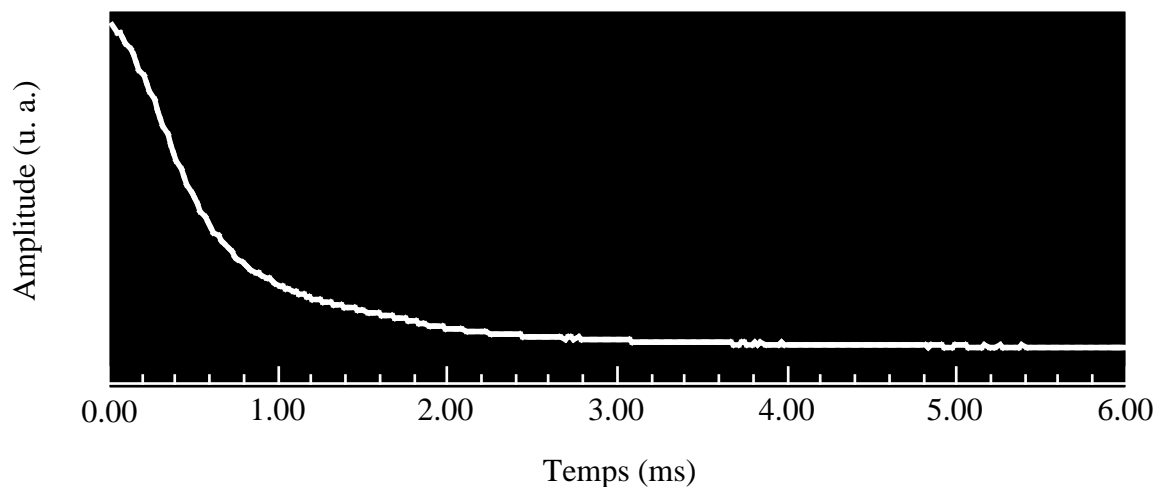


Fig.6.2: FID en condition de résonance (RMN des noyaux d'hydrogène dans de l'eau).

“Induction” parce qu’il est obtenu par induction dans la bobine réceptrice. A cause de la relaxation et des inhomogénéités de champ,  $\vec{M}$  tendra vers sa valeur d’équilibre, donc zéro, et le signal décroîtra d’où le nom de “Decay” (Fig.6.1 et Fig. 6.2). Le FID est un signal temporel.

Supposons maintenant que la radiofréquence (rf) ne corresponde pas exactement à  $\omega_0$  (i.e.  $\omega_0$ ). Dans le référentiel tournant avec la vitesse de rotation  $\omega$ , juste après l’impulsion  $90^\circ$ ,  $\vec{M}$  sera parallèle à  $Oy'$  mais ne sera plus fixe.  $\vec{M}$  aura un mouvement de rotation par rapport au référentiel tournant, superposant ainsi au FID une oscillation dont la fréquence est proportionnelle à la vitesse de rotation de  $\vec{M}$  par rapport à  $(O, x', y', z')$  (Fig.6.3). On dira que le signal est “hors-résonance”.

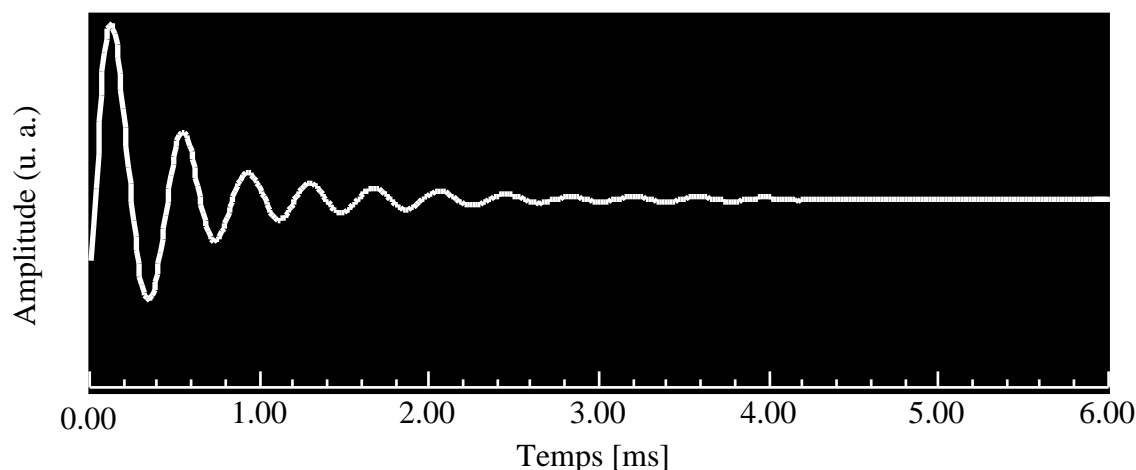


Fig.6.3: FID en condition “hors-résonance” (RMN des noyaux d’hydrogène dans de l’eau).

En spectroscopie optique conventionnelle, on utilise une source lumineuse blanche dont on filtre une fréquence que l’on envoie sur l’échantillon pour mesurer son absorption. En balayant tout le spectre lumineux, on peut établir le spectre d’absorption de l’échantillon. En RMN, la technique équivalente existe également. On l’appelle “spectroscopie RMN en passage lent” mais elle présente des désavantages sur le plan de la sensibilité. Elle consiste à irradier l’échantillon avec un rayonnement rf dont on fait varier continûment la fréquence. Le signal reçu (le “spectre”) est un signal fréquentiel. On montre en théorie des systèmes à réponse linéaire que, en absence de tout défaut d’origine instrumentale, le FID et le spectre sont liés entre eux par une transformation de Fourier. En RMN pulsée, la plus largement répandue de nos jours, on mesure le FID et on détermine le spectre par l’application d’une transformée de Fourier. Il est

très important de noter que l'information physique que portent les deux types de signaux est exactement la même. Toujours est-il qu'un spectre est plus facile à interpréter qu'un FID.

## 7. ÉCHOS DE SPIN

De façon très générale, la décroissance du FID n'est pas irréversible. En appliquant une deuxième impulsion un temps  $\tau$  ( $\ll T_1$ ) après la première, il est possible de faire croître de nouveau le signal RMN qui (dans la plupart des cas), à un  $\tau$  passera à travers un maximum, en général plus faible que l'amplitude initiale du FID, à un temps  $2\tau$ . Ce signal supplémentaire est appelé écho de spin. L'utilisation d'une méthode de mesure avec écho a été proposée pour la première fois par E. L. Hahn qui cherchait une méthode de mesure exacte de  $T_2$ .

La méthode ingénieuse proposée par Hahn consiste à envoyer une séquence d'impulsions sous la forme  $90^\circ$ ,  $\tau$ ,  $180^\circ$  et à observer à l'instant  $2\tau$  un écho de spin. Son principe est illustré par la figure 7.1 ci-dessous. En a),  $\vec{M}$  pivote de  $90^\circ$  lorsqu'on applique  $\vec{H}_1$  selon l'axe  $Ox'$ . L'aimantation totale  $\vec{M}$  peut être interprétée comme la somme vectorielle d'aimantations macroscopiques  $\vec{M}_i$  générées dans différentes zones de l'échantillon et provenant de noyaux soumis à des valeurs légèrement différentes du champ magnétique, celui-ci n'étant pas parfaitement homogène. Les pulsations de Larmor des  $\vec{M}_i$  ont donc une distribution centrée sur  $\omega_0$  (la fréquence de précession correspondant à la résonance proprement dite). A cause de ces petites variations de précession, les  $\vec{M}_i$  seront légèrement déphasés les uns par rapport aux autres, certains d'entre eux précessant plus vite et d'autres plus lentement que le repère (pulsation  $\omega_0$ ). Ils auront ainsi tendance à s'étaler "en éventail" dans le plan transversal (b). A l'instant  $\tau$  après l'impulsion  $90^\circ$ , un pulse  $180^\circ$  est appliqué également selon l'axe  $Ox'$ . Son effet se traduit par une rotation de  $180^\circ$  de chaque  $\vec{M}_i$  (c) ; "l'éventail" fait une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $Ox'$ . Les  $\vec{M}_i$  qui précessent plus vite que le repère par exemple (rotation anti-horaire) se rapprochent de l'observateur.

Ils continueront naturellement à précesser plus vite mais après l'impulsion leur mouvement aura tendance à les éloigner de l'observateur ("l'éventail" se resserre) (d). L'impulsion ayant été pratiquement instantanée, les  $\vec{M}_i$  seront à nouveau en phase à l'instant  $2\tau$  le long de l'axe  $Oy'$  négatif (e). La continuité du mouvement entraînera ensuite à nouveau un déphasage ("l'éventail"



s'ouvre à nouveau) (f). La remise en phase des  $\vec{M}_i$  induira un signal atteignant son maximum à l'instant  $2\tau$  : c'est l'écho de spin.

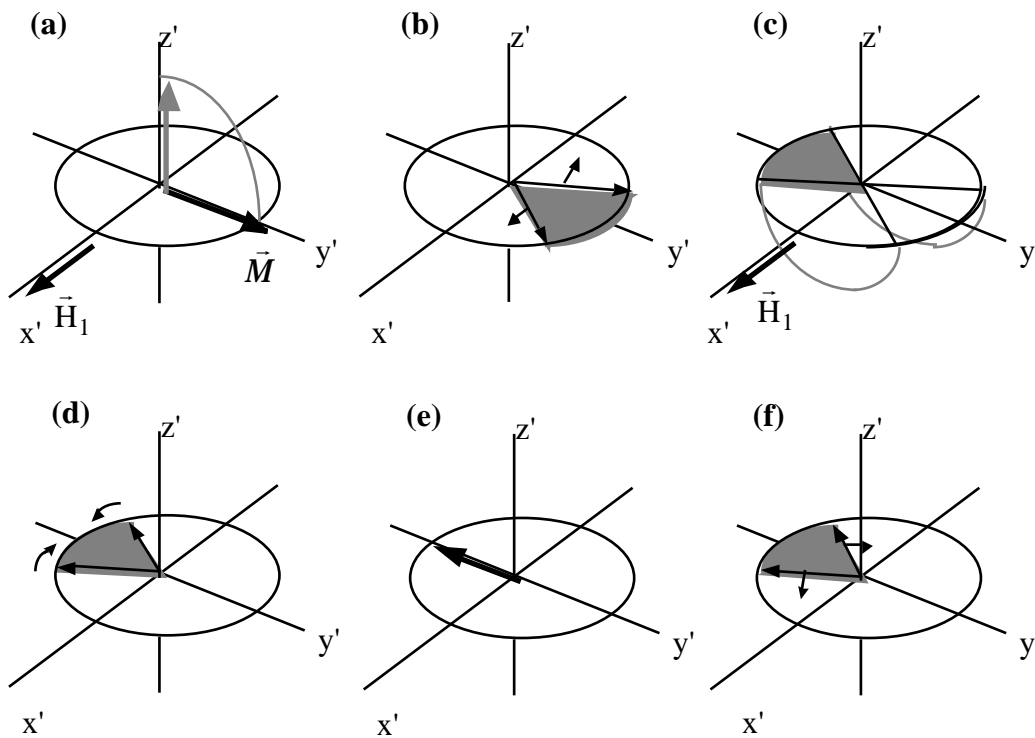


Fig.7.1: Principe de la méthode d'écho de spin proposée par Hahn et décrite en détail dans le texte (voir aussi la couverture de la notice).

Une manière imagée de se représenter le phénomène, consiste à considérer un groupe de coureurs participant à une course à pied (voir couverture de la notice). Au temps  $t = 0$ , les coureurs sont tous alignés sur la ligne de départ et le starter donne le coup de feu pour le départ (les spins sont tous en phase après l'impulsion  $90^\circ$ ). Au fur et à mesure que le temps s'écoule, le peloton de coureurs s'étire (cela correspond au déphasage des spins). A un instant donné, le starter donne un deuxième coup de feu (correspondant à l'impulsion  $180^\circ$ ) et les coureurs font demi-tour pour courir en sens inverse. Si on admet que les coureurs ne se fatiguent pas et courent à une vitesse constante, le plus rapide, qui est maintenant dernier, aura rattrapé tous les autres coureurs au bout d'un temps  $\tau$  après le coup de feu (c'est le rephasage des spins à l'instant  $t = 2\tau$ ). Ainsi tous les coureurs passeront la ligne d'arrivée ensemble (les spins rephasés donnent l'écho).

Si aucune relaxation transversale n'a eu lieu jusque-là, l'amplitude de l'écho sera la même que celle du FID suivant l'impulsion  $90^\circ$ , mais évidemment négative puisque l'aimantation

totale est cette fois orientée selon l'axe  $Oy'$  négatif. Néanmoins, chaque  $\vec{M}_i$  diminue au cours du temps 2 suite à la relaxation transversale (les moments magnétiques  $\vec{m}$  formant  $\vec{M}_i$  se déphasent).

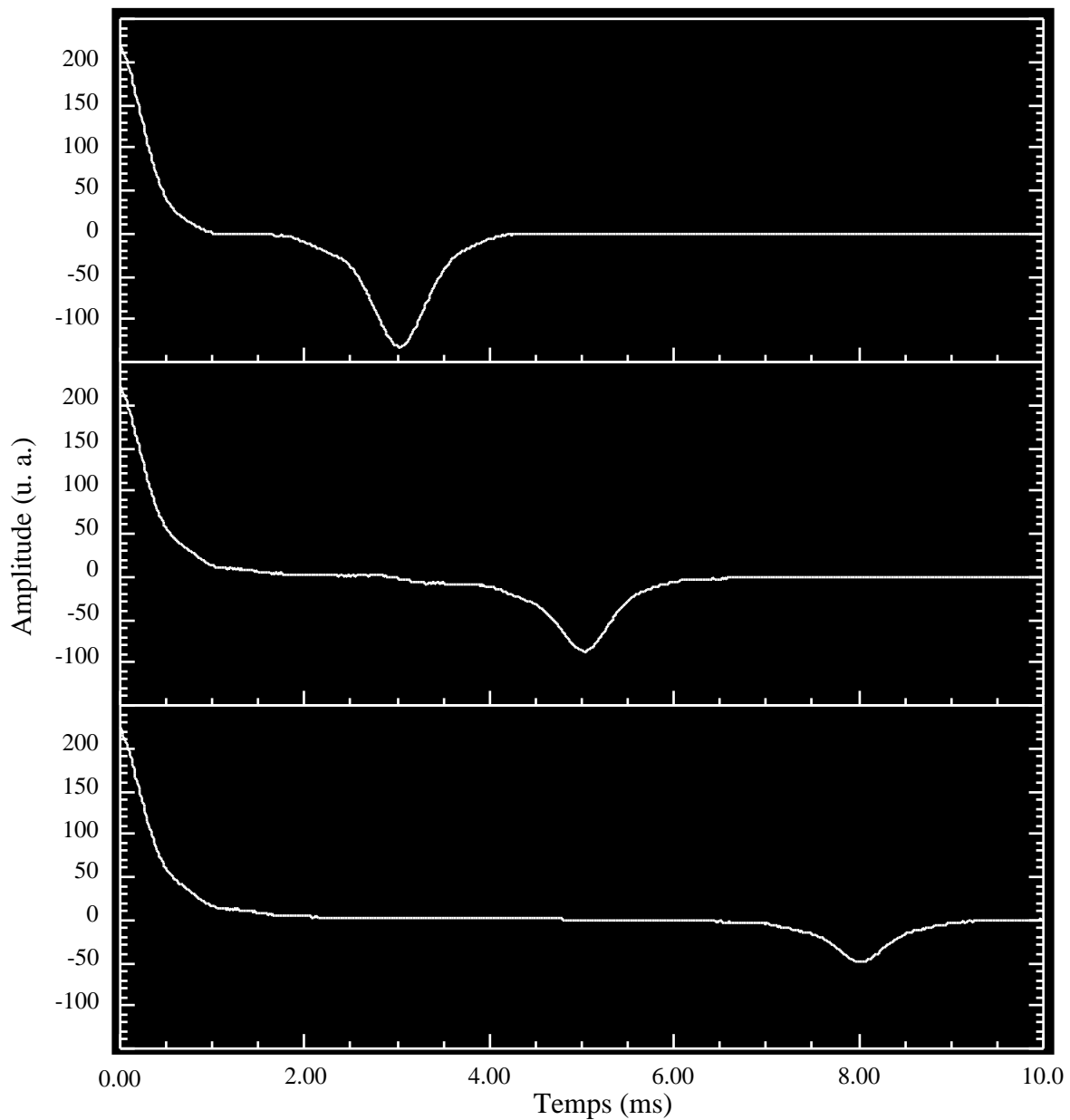


Fig.7.2: Série d'échos de spin obtenus en augmentant l'intervalle de temps entre l'impulsion  $90^\circ$  et l'impulsion  $180^\circ$  ( $\tau = 1.5$  ms, 2.5 ms, 4 ms respectivement). On remarque la diminution d'amplitude de l'écho de spin lorsque  $\tau$  augmente. Au début de la trace, on voit le FID consécutif à l'impulsion  $90^\circ$  (RMN des noyaux d'hydrogène dans de l'eau).

En d'autres termes, l'amplitude de l'écho dépendra du mécanisme de relaxation spin-spin et suivra par conséquent la loi exponentielle  $e^{-2/T_2}$ .

Il est possible d'inverser le signe de l'écho de spin moyennant une modification de la séquence d'impulsions. Dans la séquence d'impulsions décrite par la figure 7.1, les impulsions  $90^\circ$  et  $180^\circ$  ont la même phase (en d'autres termes, le champ radiofréquence est appliqué dans la même direction du repère tournant, lors des impulsions  $90^\circ$  et  $180^\circ$ ). La modification de la séquence consiste à déphaser les deux impulsions de  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre (si  $\vec{H}_1$  est appliqué selon  $Ox'$  lors de l'impulsion  $90^\circ$ , il sera appliqué selon  $Oy'$  lors de l'impulsion  $180^\circ$ ). L'effet de cette séquence modifiée est illustré par les figures 7.3 et 7.4.

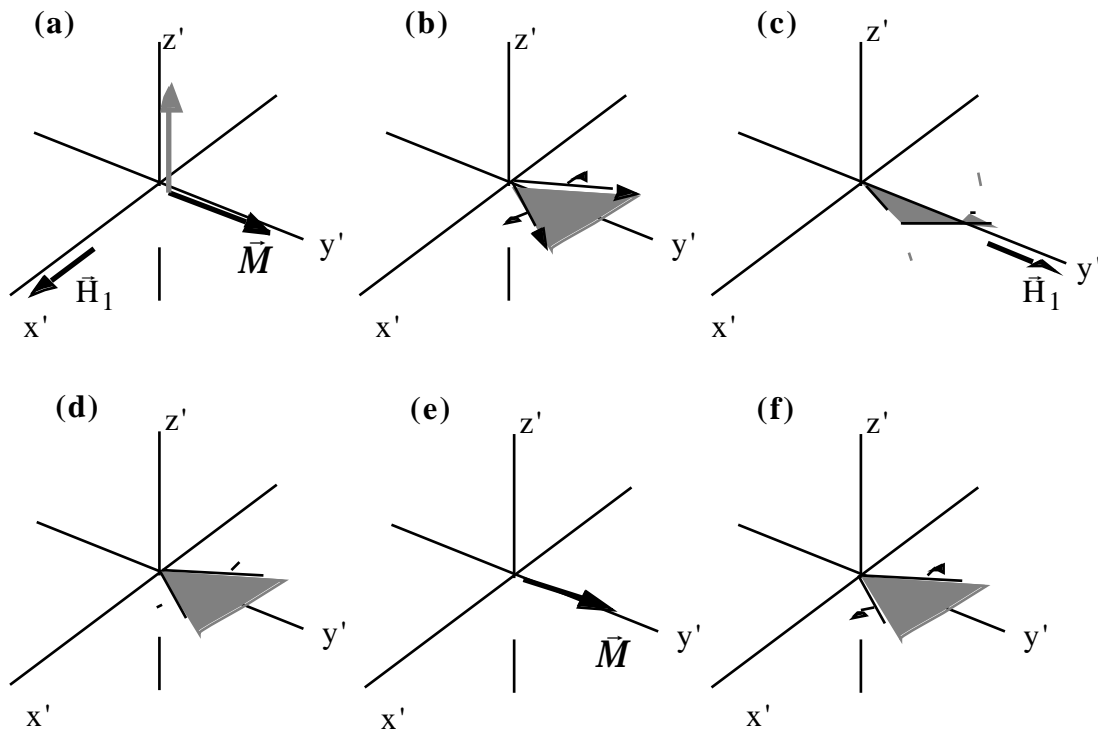


Fig. 7.3: Principe d'une séquence d'écho de spin avec des impulsions déphasées de  $90^\circ$ : impulsion  $90^\circ$  appliquée selon l'axe  $Ox'$  (a); déphasage des aimantations macroscopiques  $\vec{M}_1$  (b); impulsion  $180^\circ$  appliquée selon l'axe  $Oy'$ , entraînant un mouvement de précession des  $\vec{M}_1$  autour de l'axe  $Oy'$  (c); les  $\vec{M}_1$  se rephasent dans la même direction (d); les étapes e et f sont identiques à la séquence illustrée par la figure 7.1.

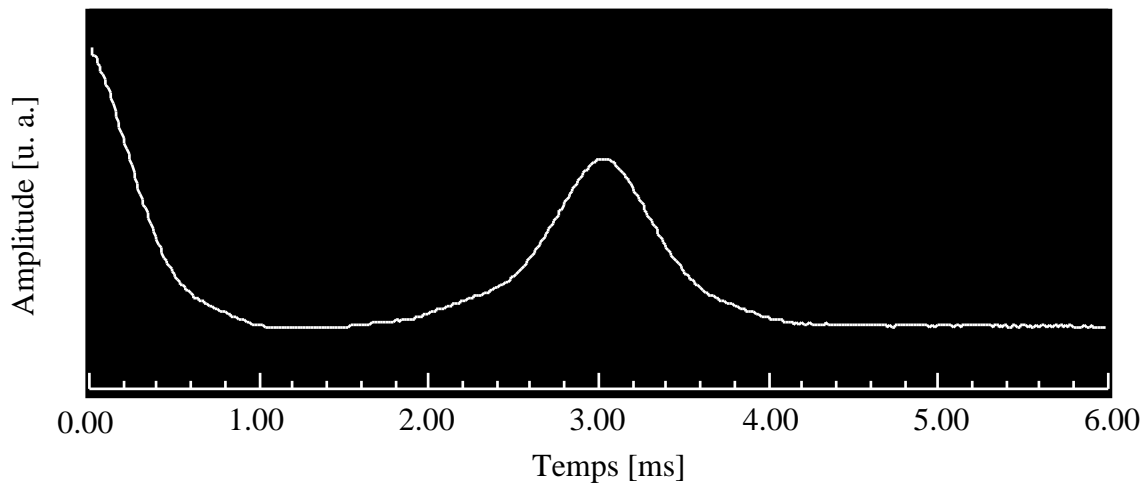


Fig. 7.4: Echo de spin résultant d'une séquence avec des impulsions déphasées de  $90^\circ$  pour un temps  $\tau = 1.5$  ms (RMN des noyaux d'hydrogène dans de l'eau). L'écho est du même signe que le FID.

## 8. DIFFUSION DE SPIN

Nous avons mentionné que des inhomogénéités de champ avaient des effets plus ou moins gênants sur les mesures. Il existe cependant un certain nombre d'expériences en RMN dans lesquelles on exploite des inhomogénéités bien contrôlées (des gradients de champ). L'étude de la diffusion moléculaire en est une application concrète.

Au paragraphe 7, nous avons évoqué la possibilité de tirer profit de la décroissance exponentielle de l'amplitude d'écho  $A$  pour déterminer  $T_2$ . Une analyse plus exacte des résultats expérimentaux montre que la décroissance des échos ne s'effectue pas exactement selon  $e^{-t/T_2}$ . Ce comportement est dû à une auto-diffusion des molécules contenant les moments magnétiques nucléaires au sein de l'échantillon. Dans l'explication du principe d'une séquence d'écho de Hahn, nous avons supposé implicitement que la fréquence de Larmor de chaque spin restait la même entre l'impulsion  $90^\circ$  et l'écho. Les différences de phase étaient ainsi exactement compensées au bout d'un temps  $2\tau$ . Il est évident que si le spin diffuse vers une région où le champ appliqué et donc la fréquence de Larmor sont différents, la remise en phase n'est pas parfaite, ce qui se traduit par un amortissement supplémentaire de l'aimantation transversale. Cet amortissement peut être calculé simplement en ajoutant un terme de diffusion aux équations de Bloch. L'évolution de l'aimantation macroscopique est alors décrite par l'équation (4.4) complétée

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}} - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{e}_z}{T_1} + D \nabla^2 \vec{M} \quad (8.1)$$

Le terme supplémentaire  $D \nabla^2 \vec{M}$  représente la contribution de la diffusion à la variation de l'aimantation.  $D$  est appelé constante de diffusion. Pour simplifier, nous supposons que la variation du champ magnétique selon l'axe  $Oz'$  est constante donc que  $\frac{dH}{dz'} = G$ , où  $G$  est l'intensité du gradient de champ. En l'absence du champ de radiofréquence, nous aurons  $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + (G \cdot z') \vec{e}_z$ . Soit  $M = M_x + iM_y$  la composante transversale de  $\vec{M}$  (la notation complexe est utilisée parce qu'elle facilite la résolution). L'évolution de  $M$  est décrite par l'équation (8.1) projetée dans le plan transversal ( $Ox'y'$ ). En l'absence de champ radiofréquence, il vient

$$\frac{dM}{dt} = i \omega_0 M - i \gamma G z' M - \frac{M}{T_2} + D \nabla^2 M \quad (8.2)$$

ou en définissant  $M(z', t)$  par  $M = M_0 e^{i(\omega_0 t - t/T_2)}$

$$\frac{dM}{dt} = -i \gamma G z' M + D \nabla^2 M \quad (8.3)$$

La solution de (8.3) en l'absence du terme de diffusion est

$$M = A e^{[i \gamma G z' (t - 2\tau)]} \quad (8.4)$$

où une correction de phase a été introduite pour tenir compte du fait que l'écho est maximal à l'instant  $2\tau$ .  $A$  est l'amplitude de l'écho. En injectant (8.4) dans (8.3) et en supposant que  $A$  ne dépend que de  $t$ , on obtient

$$\frac{A(t)}{t} = -A(t) \cdot D \cdot \gamma^2 \cdot (t - 2\tau)^2 \quad (8.5)$$

En intégrant de de t=0 à t, on obtient finalement

$$A(t) = A(0) \cdot \exp\left[-\frac{1}{3} D \cdot \gamma^2 \cdot \tau^2 \cdot t\right] \quad (8.6)$$

Puisqu'à l'instant t=0, la diffusion n'a pas encore eu d'effet, A(0) = M<sub>0</sub> après une impulsion 90° et l'aimantation transversale s'écrit

$$M = (M_0 \cdot e^{i\omega t}) \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{-\frac{1}{3} D \cdot \gamma^2 \cdot \tau^2 \cdot t} \quad (8.7)$$

Cette expression présente clairement les deux termes d'amortissement provenant de la relaxation et de la diffusion. Il apparait également que la diffusion peut fausser la mesure du temps de relaxation T<sub>2</sub> puisque l'amplitude A(t) d'un écho de spin à l'instant t=2τ sera donnée par

$$A(2\tau) = e^{-2\tau/T_2} \cdot e^{-\frac{2}{3} D \cdot \gamma^2 \cdot \tau^3} \quad (8.8)$$

Carr et Purcell ont montré qu'une modification très simple de la séquence d'écho de Hahn permettait de réduire de manière drastique les effets de la diffusion sur la mesure du temps de relaxation T<sub>2</sub>. La séquence d'impulsions de Carr-Purcell est de type 90°, 180°, 2τ, 180°, 2τ, 180°, 2τ, 180°, ... où les impulsions ont toutes la même phase. Meiboom et Gill ont affiné cette technique en y introduisant le déphasage entre les impulsions 90° et 180° tel que nous l'avons discuté au paragraphe 7. La séquence d'impulsions de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) est définie par 90°<sub>x'</sub>, τ, 180°<sub>y'</sub>, 2τ, 180°<sub>y'</sub>, 2τ, 180°<sub>y'</sub>, 2τ, ... où les indices indiquent la phase des impulsions (voir fig. 8.1).

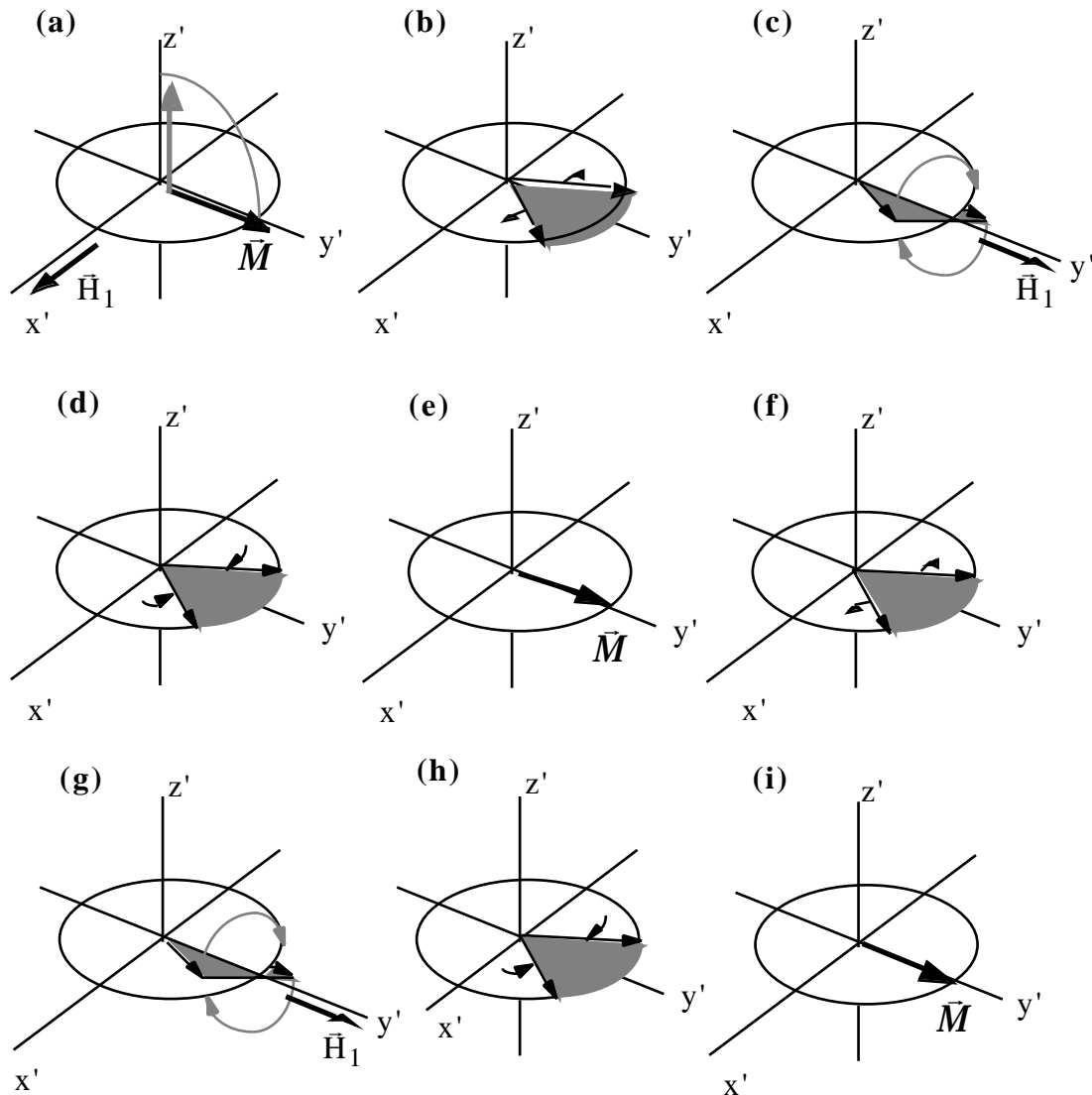


Fig. 8.1: Séquence CPMG. Les étapes (a) à (f) correspondent à une séquence d'écho de spin. Les étapes (f) à (i) peuvent être répétées plusieurs fois de suite.

La répétition périodique d'impulsions  $180^\circ$  permet ainsi d'obtenir une suite d'échos dont les maximas sont espacés de  $2\tau$  (voir fig. 8.2). L'avantage de cette séquence est double. Elle permet d'une part d'obtenir en une seule expérience la série d'échos nécessaires pour déterminer  $T_2$ . D'autre part,  $\tau$  peut, a priori, être choisi très petit de sorte que le terme de diffusion (Eq. 8.8) n'a plus qu'un effet négligeable sur l'amplitude des échos. L'élimination efficace des effets de la diffusion par la séquence CPMG se fait cependant au prix d'une extrême sensibilité à des dérives du champ magnétique statique.

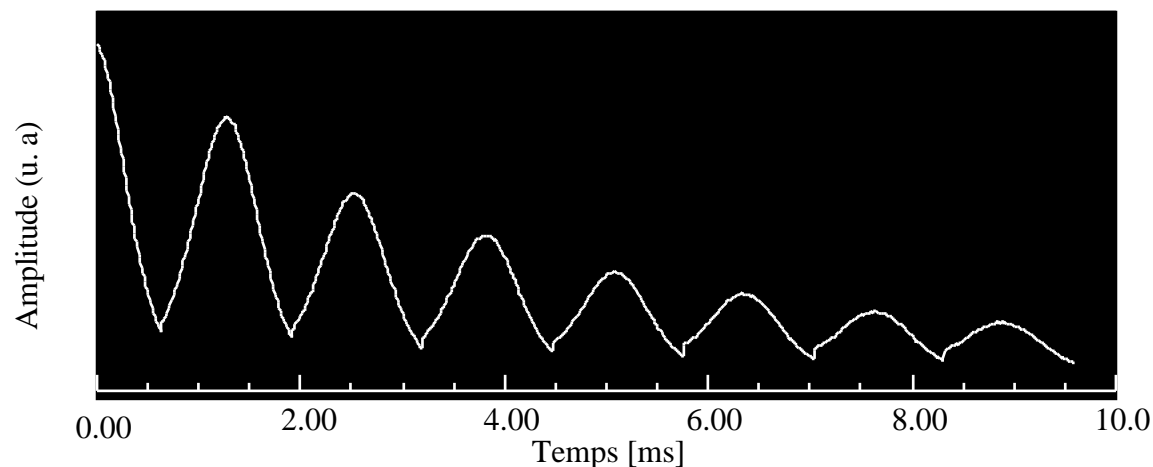


Fig. 8.2: FID et train d'échos obtenus avec une séquence d'impulsions CPMG (RMN des noyaux d'hydrogène dans de l'eau).

### 9. INTERACTION DIPOLAIRE DANS LES SOLIDES

Jusqu'à présent, nous avons toujours émis l'hypothèse que les moments magnétiques nucléaires étaient indépendants les uns des autres. Dans les solides en particulier, cette hypothèse n'est pas correcte car l'interaction entre les spins y est particulièrement forte. Nous allons voir que ce couplage se traduit par l'apparition d'une "structure fine" dans le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Considérons deux noyaux identiques, fixes dans l'espace. Soient  $\vec{s}_A$  et  $\vec{s}_B$  les spins (moment cinétique intrinsèque) des noyaux (A) et (B),  $\vec{m}_A$  et  $\vec{m}_B$  les moments magnétiques correspondants,  $r = |\vec{r}|$  la distance séparant les deux particules et  $\theta$  l'angle entre  $\vec{r}$  et  $\vec{B}_0$ .

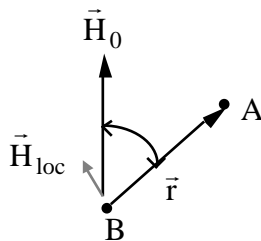


Fig.9.1: Champ magnétique local créé par la particule (A) à l'emplacement de la particule (B)



$$\vec{m}_A = \gamma_A \vec{S}_A$$

$$\vec{m}_B = \gamma_B \vec{S}_B$$

Le moment magnétique  $\vec{m}_A$  du noyau (A) crée au niveau de la particule (B) un champ magnétique "local"  $\vec{H}_{loc}$ . En l'absence de champ rf, le moment  $\vec{m}_B$  interagit donc avec un champ total

$$\vec{H}_t = \vec{H}_0 + \vec{H}_{loc} \quad \text{avec } \vec{H}_0 = H_0 \cdot \vec{e}_z \quad (9.1)$$

Sa fréquence de résonance  $\nu_B$  ne vaut par conséquent plus  $\nu_0$  mais

$$\nu_B = \gamma_B \cdot \|\vec{H}_0 + \vec{H}_{loc}\| \quad (9.2)$$

Comme nous supposons  $\vec{H}_0$  très grand ( $|\vec{H}_{loc}| \ll |\vec{H}_0|$ ),  $\vec{m}_B$  précesse très rapidement autour de  $\vec{H}_0$ , de sorte que les composantes transversales de  $\vec{H}_{loc}$  peuvent être négligées en première approximation

$$\nu_B = \gamma_B \cdot \left\| \vec{H}_0 + \left( \vec{H}_{loc} \cdot \vec{H}_0 \right) \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right\| = \gamma_B \cdot (H_0 + H_{locz}) \quad (9.3)$$

où  $H_{locz}$  est donné par l'expression classique des champs magnétiques dipolaires:

$$|\vec{H}_{locz}| = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (9.4)$$

Si on analyse de manière détaillée l'évolution temporelle d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  et en contact thermique avec un thermostat à température T, on

peut montrer que pendant un certain intervalle de temps  $t$  il est parfaitement parallèle à  $\vec{H}_0$ , suivi ensuite d'un intervalle de temps  $t'$  où il est parfaitement antiparallèle. Il y a une sorte de "flip-flop" entre l'état "parallèle" et l'état "antiparallèle". Si  $H_0$  est très faible,  $t = t'$  et l'aimantation nette est presque nulle. Pour des champs forts, au contraire,  $t$  est plus long que  $t'$  donnant ainsi une aimantation nette. La durée moyenne d'un cycle "parallèle-antiparallèle" est de l'ordre de  $T_1$  et nettement plus longue que la durée du signal RMN. Le champ dipolaire est soumis au même cycle. Pendant la durée de vie du signal RMN, on peut donc distinguer deux groupes de particules: celles pour lesquelles  $\vec{H}_{loc z}$  est "parallèle" (s'ajoute) à  $\vec{H}_0$ , et celles pour lesquelles  $\vec{H}_{loc z}$  est "antiparallèle" (se soustrait). Les pulsations de résonance associées seront évidemment différentes:

$$\omega_B^{parallèle} = -\gamma (H_0 + H_{loc z}) \tag{9.5}$$

$$\omega_B^{antiparallèle} = -\gamma (H_0 - H_{loc z}) \tag{9.6}$$

Ces deux pulsations ne dépendent pas de la température mais varient avec l'orientation des axes cristallins par rapport à  $\vec{H}_0$  (variation de l'angle  $\theta$ ).

En présence d'une interaction dipolaire, le spectre de résonance magnétique nucléaire ne présentera plus une seule raie centrée en  $\omega_0$ . Celle-ci se dédouble pour donner naissance à un doublet de raies centré en  $\omega_0$  (Fig.9.2). L'écart entre les deux raies du doublet est proportionnel à  $H_{loc z}$  et donc à  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ .

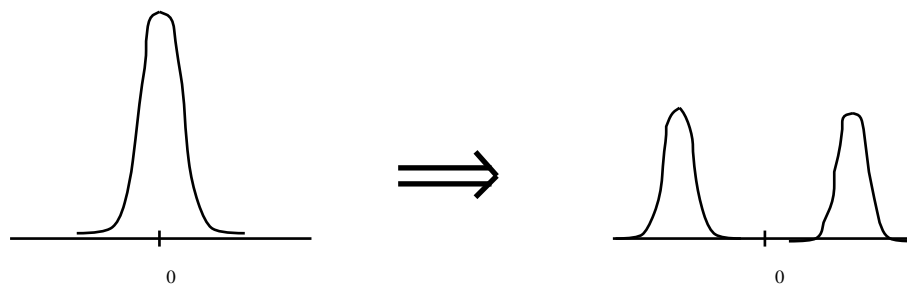


Fig.9.2: En présence d'une interaction dipolaire, la raie spectrale de résonance magnétique se dédouble.

Il est intéressant de noter qu'une séquence d'écho de Hahn, telle qu'elle a été décrite au chapitre 7, ne peut pas donner d'écho dans un solide où des spins de même type sont couplés dipolairement. La seconde impulsion d'une séquence d'écho de Hahn inversera simplement tous les spins, et par conséquent, également les champs locaux. Une séquence qui permet néanmoins d'obtenir un écho de spin est la séquence dite "d'écho solide" de type  $90^\circ, \tau, 90^\circ$ . Sous la condition  $\tau \ll T_2$ , la partie décroissante de l'écho solide est équivalente au FID [9]. De plus la séquence d'écho solide est une bonne technique pour éliminer les problèmes de temps mort associés aux temps d'évolution très courts dans ces systèmes solides.

A titre d'exemple, l'effet dipolaire peut être mis en évidence dans le cas des noyaux d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau de cristallisation dans des cristallites de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La Fig 9.3 représente le doublet spectral obtenu dans ce composé par RMN de l'hydrogène. Une description détaillée de l'effet dipolaire dans le gypse, incluant le calcul des fréquences de résonance, est fournie dans l'annexe C.

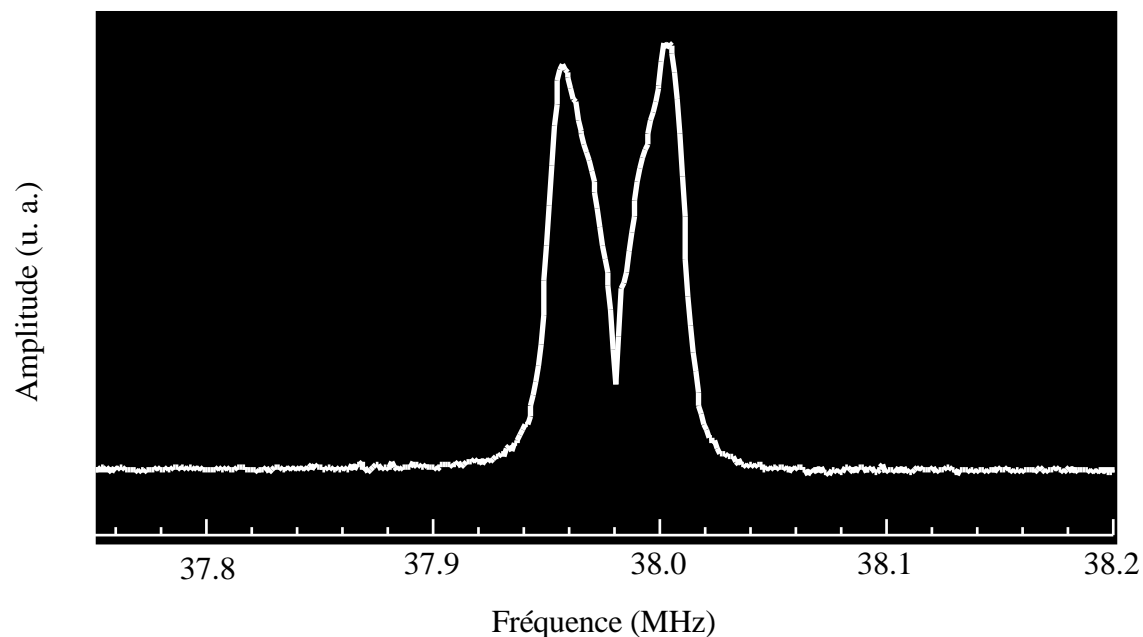


Fig.9.3: Doublet spectral de l'hydrogène des molécules d'eau de cristallisation dans des cristallites de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) résultant de l'interaction dipolaire.

## 10. INTERACTION DIPOLAIRE DANS LES LIQUIDES

Dans les liquides, les interactions spin-spin sont plus faibles que dans les solides et il est correct de considérer les spins, ou tout au moins des groupes de spins à l'intérieur d'une molécule, comme indépendants. La contribution des interactions est néanmoins visible au niveau de la largeur de raie spectrale. Dans le cas des liquides et des gaz, les spins sont animés de mouvements très rapides les uns par rapport aux autres. Le champ local que "voit", par conséquent, un moment magnétique nucléaire donné fluctue rapidement au cours du temps. Seule sa valeur moyenne, prise sur un temps long par rapport à la période des fluctuations, est observée, d'où une seule fréquence de résonance. Cette valeur moyenne du champ local ( $\langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle$ ) est beaucoup plus petite que la valeur instantanée, entraînant un rétrécissement de la raie spectrale. Les largeurs de raies observées dans les liquides et les gaz sont, en effet, plus petites qu'en réseau rigide de plusieurs ordres de grandeur.

## 11. KNIGHT SHIFT DANS LES MÉTAUX

Dans les métaux, l'interaction dite "hyperfine" des noyaux avec les électrons de conduction est particulièrement importante. Un électron de conduction présente la particularité de ne pas être localisé et a donc la même probabilité de se trouver au voisinage de n'importe quel spin nucléaire. Il peut même se trouver exactement au même endroit qu'un noyau. Il y a ainsi une "interaction de contact" entre le noyau et les électrons de conduction. Ce couplage de contact est nettement plus fort que le couplage dipolaire entre moment magnétique nucléaire et moment magnétique électronique. Chaque spin nucléaire "voit" simultanément les champs magnétiques produits par tous les électrons de conduction du métal. Le champ magnétique moyen local, qui en résulte, s'ajoute à  $\vec{H}_0$ , entraînant ainsi une modification de la fréquence de résonance des spins nucléaires. Ce déplacement de fréquence, appelé *Knight Shift*, est défini par

$$K = \frac{\mu_{\text{réf}}}{\text{réf}} \quad (10.1)$$

où  $\nu_m$  et  $\nu_{\text{réf}}$  sont les fréquences de résonance nucléaire dans le métal et dans un composé de référence non-métallique respectivement. Le Knight Shift est en général donné en %, en précisant le composé de référence utilisé. Quelques valeurs de déplacements de Knight sont données à titre d'exemple dans l'annexe E. La référence [6] donne un aperçu détaillé du sujet.

## 12. RMN DANS UN MATERIAU FERROMAGNÉTIQUE

La résonance magnétique nucléaire dans un matériau ferromagnétique se distingue principalement de la RMN conventionnelle par l'absence d'un aimant pour produire un champ magnétique  $H_0$  externe. Dans un matériau ferromagnétique l'alignement interne des moments magnétiques électroniques est à l'origine d'un champ magnétique hyperfin. L'interaction entre les moments magnétiques nucléaires et ce fort champ magnétique interne est à l'origine de l'existence de niveaux d'énergie distincts. La fréquence de résonance est déterminée par la valeur du champ hyperfin.

## 13. RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLÉAIRE (RQN)

En plus du moment cinétique  $\vec{j}$  et du moment magnétique  $\vec{m}$ , il est possible d'attribuer une troisième propriété aux noyaux des atomes: le *moment quadripolaire électrique*  $Q$ . Les charges positives du noyau précèdent autour de l'axe de  $\vec{m}$  et la distribution de charges d'un noyau peut par conséquent être considérée comme admettant une symétrie axiale. Cette distribution de charges est sphérique pour les noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  et oblongue pour les noyaux de spin  $> \frac{1}{2}$  (forme de cigare ou d'ellipsoïde). Introduisons maintenant dans le proche entourage du noyau quatre charges  $q$  (Fig. 13.1). Intuitivement, il est clair que l'énergie d'interaction électrostatique est plus faible dans le cas (b) où les extrémités de la distribution de charges positives du noyau sont plus proches des charges externes négatives.

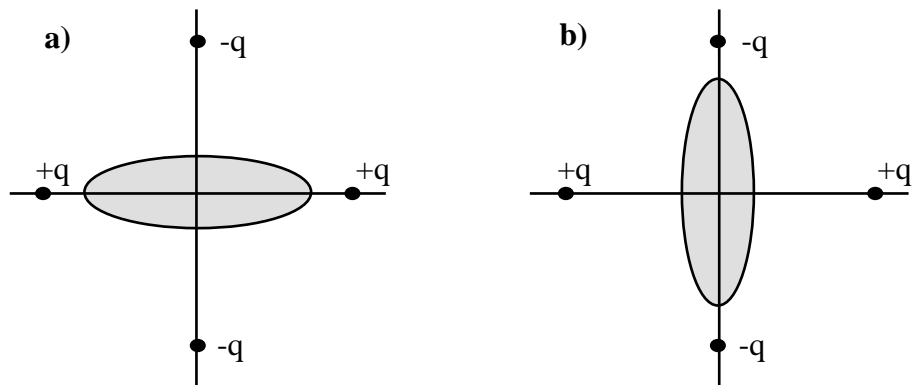


Fig. 13.1: Un noyau à symétrie oblongue dans un réseau de charges q. La configuration b) est plus stable que la configuration a) car les extrémités de la distribution de charges positives du noyau sont plus proches des charges négatives de l'environnement.

**Il existe donc une énergie électrostatique qui varie avec l'orientation du noyau.** Classiquement, l'énergie d'interaction d'une distribution de charges avec un potentiel V créé par des charges extérieures est donnée par

$$E = \int (\vec{r})V(\vec{r})d \tag{13.1}$$

Dans un référentiel Oxyz, d'origine au centre de gravité du noyau et d'axe z parallèle à l'axe de symétrie du noyau, nous pouvons faire un développement de Taylor du potentiel V( $\vec{r}$ ) autour de l'origine :

$$V(\vec{r}) = V(0) + \int \frac{V}{x} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2!} \int \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial x} \Big|_{r=0} + \dots \tag{13.2}$$

et par injection dans (13.1)

$$E = V(0) \int d + \int \frac{V}{x} \Big|_{r=0} \int x d + \frac{1}{2!} \int \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial x} \Big|_{r=0} \int x x d + \dots \tag{13.3}$$

où les  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont les coordonnées  $x, y, z$  respectivement.

Le premier terme représente l'énergie électrostatique du noyau considéré comme une charge ponctuelle. Pour un noyau à l'équilibre, le champ électrique  $\frac{\nabla V}{x}$  est nul en moyenne et le deuxième terme s'annule par conséquent. Le troisième terme représente la contribution d'énergie dite quadripolaire. Nous la noterons  $E_Q$ . Introduisons maintenant la grandeur

$$Q_{ijkl} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13.4)$$

Il en découle  $\int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{3} (Q_{ijkl} + r^2 \delta_{ij} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r})$ . Si de plus nous notons  $V_{ijkl} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ , il vient alors:

$$E_Q = -\frac{1}{6} \sum_{ijkl} V_{ijkl} Q_{ijkl} \quad (13.5)$$

L'équation de Laplace  $\nabla^2 V = \Delta V = 0$  doit être vérifiée d'où

$$\sum_{ijkl} V_{ijkl} Q_{ijkl} = \sum_{ijkl} \Delta V_{ijkl} Q_{ijkl} = 0 \quad (13.6)$$

et finalement

$$E_Q = -\frac{1}{6} \sum_{ijkl} V_{ijkl} Q_{ijkl}$$

(13.7)

Ce résultat peut être interprété comme un produit où les  $V_{ijkl}$  sont les composantes du *tenseur de gradient de champ électrique* et les  $Q_{ijkl}$  sont les composantes du *tenseur quadripolaire* (tenseurs

3 x 3). Dans le repère choisi plus haut, le tenseur quadripolaire est diagonal et ses éléments sont donnés par:

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2} Q_{zz} \quad (13.8)$$

Dans ce cas, le tenseur quadripolaire est univoquement déterminé par le seul élément Q défini par (13.4) comme

$$eQ = eQ_{zz} = (3z^2 - r^2) d \quad (13.9)$$

où e est la charge élémentaire. Q est appelé *moment quadripolaire électrique*. Il est facile de vérifier que  $Q = 0$  pour une symétrie sphérique. C'est un indicateur de l'écart de la distribution de charges du noyau par rapport à la symétrie sphérique.

Pour le cas particulier d'un tenseur de gradient de champ électrique à symétrie axiale, ce tenseur est également diagonal dans le repère des axes principaux. Ces composantes sont alors définies par un unique élément  $\mathbf{q}$  tel que

$$-2V_{xx} = -2V_{yy} = V_{zz} = \mathbf{q}$$

$\mathbf{q}$  est appelé gradient de champ électrique. L'énergie quadripolaire  $E_Q$  traduit donc l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et les gradients de champ électrique dans son entourage.

Une approche quantique du problème confirme l'existence de niveaux d'énergie résultant de l'interaction quadripolaire électrique. Des transitions entre ces niveaux peuvent être induites **en l'absence de champ magnétique externe**  $\vec{H}_0$  par application d'un champ magnétique tournant  $\vec{H}_1$  perpendiculaire à l'axe de symétrie du gradient de champ électrique (s'il n'est pas perpendiculaire, seule la composante qui l'est sera active). On parle alors de *résonance quadripolaire pure*. Ainsi, d'un point de vue purement illustratif, l'application du champ  $\vec{H}_1$  entraîne une orientation des moments magnétiques dans le référentiel tournant déjà évoqué pour la RMN. Les moments quadripolaires restent parallèles aux moments magnétiques se



réorientent également et par interaction avec les gradients de champ changent d'état d'énergie. Il est important de noter par conséquent que le mécanisme de transition est d'origine magnétique mais que l'existence des niveaux d'énergie est d'origine électrique. Une comparaison des deux types de résonance nous donne

RMN	<=>	RQN
moment magnétique $\vec{m}$	<=>	moment quadripolaire $eQ$
champ magnétique $\vec{H}_0$	<=>	gradient de champ électrique $e\mathbf{q}$
$0 = -H_0$	<=>	$0 \quad e^2 qQ$

---

## BIBLIOGRAPHIE

La littérature dans le domaine de la RMN est très vaste et la plupart des ouvrages traitent d'aspects particuliers d'ordre pratique ou théorique. L'ouvrage global sur le sujet n'existe pas. C'est dans cette optique, qu'il est vivement recommandé aux étudiants de procéder à des recherches bibliographiques personnelles afin de compléter par eux-mêmes la compréhension des thèmes abordés lors des séances. Les ouvrages ci-dessous ont été utilisés pour concevoir cette notice de travaux pratiques et sont mentionnés à titre indicatif.

- [1] A. Abragam  
"Les principes du magnétisme nucléaire", Presses universitaires de France (1961)
  
- [2] C.P. Slichter  
"Principles of Magnetic Resonance", Springer Verlag (1978)
  
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë  
Mécanique quantique I-II, Ed. Hermann (1977)
  
- [4] T.C. Farrar, E.D. Becker  
"Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press (1971)
  
- [5] H. Hill, R. Freeman  
"Introduction to Fourier Transform NMR", Varian Associates Analytical Instrument Division (1971)
  
- [6] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan  
"Metallic Shifts in NMR", Vol. 1-4, Pergamon Press (1977)
  
- [7] I.P. Biryukov, M.G. Voronkov, I.A. Safin  
"Tables of Nuclear Quadrupole Resonance Frequencies", Israel Program for Scientific Translations (1969)
  
- [8] "NMR in Medicine"  
in NMR Vol.19, edited by R. Damadian, Springer Verlag (1981)
  
- [9] E. Fukushima, S. B. W. Roeder  
"Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach", Addison-Wesley Publishing Company (1981)

## ANNEXE A: DESCRIPTION QUANTIQUE (SCHROEDINGER)

Prenons le cas d'une particule de moment cinétique  $\vec{j}$  et de moment magnétique  $\vec{m} = \gamma \vec{j}$ , plongée dans un champ magnétique  $\vec{H}$ . Pour simplifier, nous nous limiterons au cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ . En formulation classique, l'énergie d'interaction classique  $W = - \vec{j} \cdot \vec{H}$  sera remplacée par l'opérateur hamiltonien  $H = - \gamma \vec{J} \cdot \vec{H}$  où  $\vec{J}$  est l'opérateur de spin défini à partir des matrices de Pauli:

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2} ( j_x \vec{e}_x + j_y \vec{e}_y + j_z \vec{e}_z ) \tag{1}$$

$$j_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad j_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad j_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

Rappelons que  $J_z = \frac{\hbar}{2} j_z$  peut être interprété comme le projecteur du spin sur l'axe Oz. Les deux états de spin  $|+\rangle$  ("spin up") et  $|-\rangle$  ("spin down") sont des états propres de  $J_z$  tels que

$$\begin{aligned} J_z |+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle & \text{avec } |+\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ J_z |-\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle & \text{avec } |-\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nous supposons que le système est initialement dans l'état  $|+\rangle$  et le but de cette approche quantique sera de déterminer la probabilité de transition de l'état  $|+\rangle$  à l'état  $|-\rangle$  dans le temps.

Comme pour la démarche classique, le champ magnétique  $\vec{H}$  est la somme d'une composante statique  $\vec{H}_0$  et d'une composante en rotation  $\vec{H}_1(t) = H_1 (\cos \omega t \vec{e}_x + \sin \omega t \vec{e}_y)$ . L'hamiltonien du système s'écrira donc

$$H = - H_0 J_z - H_1 (\mathbf{J}_x \cos t + \mathbf{J}_y \sin t) \tag{3}$$

avec  $\mathbf{J}_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k$  ( $k = x, y, z$ ). Posons  $\mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_x \pm i\mathbf{J}_y$  d'où

$$H = - H_0 J_z - H_1 \frac{1}{2} (\mathbf{J}_+ e^{-i t} + \mathbf{J}_- e^{i t}) \tag{4}$$

Par ailleurs, il est simple de montrer que

$$e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \mathbf{J}_+ e^{i \frac{t}{\hbar} J_z} = \mathbf{J}_+ e^{-i t} \tag{5}$$

$$e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \mathbf{J}_- e^{i \frac{t}{\hbar} J_z} = \mathbf{J}_- e^{i t} \tag{6}$$

En effet,  $[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$  entraîne  $[J_z, \mathbf{J}_+] = \hbar \mathbf{J}_+$  et  $[J_z, \mathbf{J}_-] = -\hbar \mathbf{J}_-$ ; nous obtenons

$$\begin{aligned} e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \mathbf{J}_+ e^{i \frac{t}{\hbar} J_z} &= \mathbf{1} - i \frac{t}{\hbar} J_z + \frac{1}{2!} (-i \frac{t}{\hbar} J_z)^2 + \dots \mathbf{J}_+ \cdot \mathbf{1} + i \frac{t}{\hbar} J_z + \frac{1}{2!} (i \frac{t}{\hbar} J_z)^2 + \dots \\ &= \mathbf{1} - i \frac{t}{\hbar} J_z + \frac{1}{2!} (-i \frac{t}{\hbar} J_z)^2 + \dots \cdot \mathbf{J}_+ + i \frac{t}{\hbar} J_z \mathbf{J}_+ + \frac{1}{2!} \mathbf{J}_+ \cdot (i \frac{t}{\hbar} J_z)^2 + \dots \\ &= \mathbf{J}_+ - i \frac{t}{\hbar} \hbar \mathbf{J}_+ + \frac{1}{2!} (-i \frac{t}{\hbar})^2 \hbar^2 \mathbf{J}_+ + \dots \\ &= \mathbf{J}_+ e^{-i t} \end{aligned}$$

De manière similaire, on obtient l'équation (6). Par injection de (5) et (6) dans (4), il vient alors

$$H = - H_0 J_z - H_1 \frac{1}{2} e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \cdot J_x \cdot e^{i \frac{t}{\hbar} J_z} + e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \cdot J_y \cdot e^{i \frac{t}{\hbar} J_z}$$

=>  $H = - H_0 J_z - H_1 e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \cdot J_x \cdot e^{i \frac{t}{\hbar} J_z}$  (7)

C'est l'opérateur hamiltonien du système dans le repère du laboratoire. Remarquons ici que l'opérateur  $J_u = e^{-i \frac{t}{\hbar} J_z} \cdot J_x \cdot e^{i \frac{t}{\hbar} J_z}$  peut être interprété comme le projecteur du spin sur l'axe de direction  $\vec{u} = \frac{\vec{H}_1}{H_1} = \cos t \cdot \vec{e}_x + \sin t \cdot \vec{e}_y$ .

L'équation de Schrödinger du système dans le repère du laboratoire est de la forme

$$i\hbar \frac{d}{dt} | (t) \rangle = H | (t) \rangle \tag{8}$$

où  $| (t) \rangle$  est la fonction d'onde du système.

Pour éliminer la dépendance temporelle de  $H$ , il est judicieux d'introduire, comme pour la démarche classique, un repère en rotation autour de l'axe Oz avec une pulsation  $\omega$ . Le passage d'un repère à l'autre s'effectue par une simple rotation d'angle  $t$  autour de Oz.

Rappelons qu'en physique quantique une telle rotation est décrite par l'opérateur  $R = e^{i \frac{t}{\hbar} J_z}$ .

Repère du laboratoire	Repère en rotation
$  (t) \rangle$	$  (t) \rangle = R   (t) \rangle$

Par injection dans (8), nous obtenons

$$i\hbar \frac{R^{-1} | (t) \rangle}{t} = H . R^{-1} | (t) \rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{R^{-1} | (t) \rangle}{t} + R^{-1} \frac{| (t) \rangle}{t} = H . R^{-1} | (t) \rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{-i \mathbf{J}_z . R^{-1} | (t) \rangle}{\hbar} + R^{-1} \frac{| (t) \rangle}{t} = H . R^{-1} | (t) \rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{| (t) \rangle}{t} = R . H . R^{-1} | (t) \rangle - R . \mathbf{J}_z . R^{-1} | (t) \rangle$$

et en vertu de (7) cette équation devient

$$i\hbar \frac{| (t) \rangle}{t} = R \left( -H_0 \mathbf{J}_z - H_1 R^{-1} . \mathbf{J}_x . R \right) R^{-1} | (t) \rangle - R . \mathbf{J}_z . R^{-1} | (t) \rangle$$

Comme  $[\mathbf{J}_z, R] = 0$ , nous obtenons finalement

$$i\hbar \frac{| (t) \rangle}{t} = \left( (-H_0 - ) \mathbf{J}_z - H_1 \mathbf{J}_x \right) | (t) \rangle$$

d'où

$i\hbar \frac{  (t) \rangle}{t} = H_{eff}   (t) \rangle$ <p>avec <math>H_{eff} = (-H_0 - ) \mathbf{J}_z - H_1 \mathbf{J}_x</math></p>	(9)
---	-----

C'est l'équation de Schrödinger dans le repère **en rotation**. L'opérateur hamiltonien  $H_{eff}$  traduit l'interaction entre le moment magnétique  $\vec{m}$  et un champ magnétique

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} H_1 \\ 0 \\ H_0 + \dots \end{pmatrix} \tag{10}$$

C'est le champ  $\vec{H}_{\text{eff}}$  que nous avons déterminé par l'approche classique. Si nous utilisons les notations  $\omega_0 = -H_0$  et  $\omega_1 = -H_1$ , (9) devient:

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar}{2} \left( \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega_0 \end{pmatrix} \right) \tag{11}$$

La solution dépendante du temps de l'équation de Schrödinger dans le repère en rotation est de la forme

$$| \psi(t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{eff}} \cdot t} | \psi(0) \rangle \tag{12}$$

Il s'agit maintenant d'évaluer les éléments de matrice de l'opérateur  $e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{eff}} \cdot t}$ . Introduisons l'opérateur  $U_{\text{eff}}$  défini par

$$U_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega_0 \end{pmatrix} \tag{13}$$

$$= \left[ \left( \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega_0 \end{pmatrix} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{14}$$

Alors (11) s'écrit

$$H_{eff} = -\frac{\hbar}{2} \sigma_{eff} \quad (15)$$

Sachant que  $\sigma_x^2 = \sigma_z^2 = \mathbf{1}$  et  $\sigma_m \cdot \sigma_n + \sigma_n \cdot \sigma_m = 0$  (si  $m \neq n$ ), nous aurons  $\sigma_{eff}^2 = \mathbf{1}$   
d'où

$$\begin{aligned} e^{i x_{eff}} &= 1 + i x_{eff} + \frac{(i x_{eff})^2}{2!} + \frac{(i x_{eff})^3}{3!} + \frac{(i x_{eff})^4}{4!} + \dots \\ &= 1 - \frac{x_{eff}^2}{2!} + \frac{x_{eff}^4}{4!} - \dots + i x_{eff} - \frac{x_{eff}^3}{3!} + \dots \\ &= \cos x_{eff} + i \sin x_{eff} \end{aligned}$$

et il en découle finalement

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_{eff} \cdot t} = e^{i \frac{\hbar}{2} \sigma_{eff} \cdot t} = \cos \frac{t}{2} + i \sigma_{eff} \cdot \sin \frac{t}{2} \quad (16)$$

En y injectant (13) et en utilisant les expressions des matrices de Pauli (2), nous pouvons écrire sous forme matricielle

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_{eff} \cdot t} = \begin{pmatrix} a_{++}(t) & a_{-+}(t) \\ a_{+-}(t) & a_{--}(t) \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$a_{++}(t) = \cos \frac{t}{2} + i \sin \frac{t}{2} \quad (18)$$

$$a_{--}(t) = \cos \frac{t}{2} - i \sin \frac{t}{2} \quad (19)$$

$$a_{+-}(t) = a_{-+}(t) = -i \sin \frac{t}{2} \quad (20)$$



Si le système est initialement dans l'état "spin up", l'équation (12) entraîne

$$| (t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{eff} \cdot t} | + \rangle$$

d'où par (17)

$$| (t) \rangle = a_{++}(t) \cdot | + \rangle + a_{+-}(t) \cdot | - \rangle \tag{21}$$

En passant du repère en rotation à celui du laboratoire, il vient:

$$| (t) \rangle = \mathbf{R}^{-1} | (t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{J}_z t} (a_{++}(t) \cdot | + \rangle + a_{+-}(t) \cdot | - \rangle)$$

$$\Rightarrow | (t) \rangle = e^{-\frac{i}{2} t} a_{++}(t) \cdot | + \rangle + e^{\frac{i}{2} t} a_{+-}(t) \cdot | - \rangle \quad (0 \leq t \leq T) \tag{22}$$

Cette solution n'est valable que pendant la durée d'application  $T$  de  $\vec{H}_1$ . Pour  $t > T$ , l'évolution de  $| (t) \rangle$  se poursuit mais en présence du champ statique  $\vec{H}_0$  uniquement. L'hamiltonien du système pour  $t > T$  étant alors donné par  $H_0 = -H_0 \mathbf{J}_z = \frac{\hbar}{2} \omega_0 z$ , il en découle

$$| (t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \cdot (t - T)} \cdot | (T) \rangle = e^{-\frac{i}{2} \omega_0 (t - T) z} \cdot e^{-\frac{i}{2} T} a_{++}(T) \cdot | + \rangle + e^{\frac{i}{2} T} \cdot a_{+-}(T) \cdot | - \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{| (t) \rangle = e^{-\frac{i}{2} \omega_0 (t - T)} e^{-\frac{i}{2} T} a_{++}(T) \cdot | + \rangle + e^{\frac{i}{2} \omega_0 (t - T)} e^{\frac{i}{2} T} \cdot a_{+-}(T) \cdot | - \rangle} \tag{23}$$

pour  $t > T$ . N'oublions pas que notre but est de déterminer la probabilité de transition  $P_{+-}(t)$  du système de l'état  $| + \rangle$  à l'état  $| - \rangle$

$$\begin{aligned}
 P_{+-}(t) &= \left| \langle -| \psi(t) \rangle \right|^2 \\
 &= \left| e^{-\frac{i}{2} \omega_0(t-T)} e^{-\frac{i}{2} T} a_{++}(T) \langle -|+\rangle + e^{\frac{i}{2} \omega_0(t-T)} e^{\frac{i}{2} T} a_{+-}(T) \langle -|- \rangle \right|^2 \\
 &= |a_{+-}(t)|^2
 \end{aligned}$$

d'où par définition de  $a_{+-}(t)$

$$\begin{aligned}
 P_{+-}(t) &= \sin^2 \frac{\omega_1 t}{2} \\
 &= \left[ \left( \frac{\omega_1}{\omega_0} \right)^2 + 1 \right]^{-1/2} \\
 \omega_0 &= \gamma H_0 \\
 \omega_1 &= \gamma H_1
 \end{aligned}$$

(24)

En condition de résonance,  $\omega_1 = \omega_0$ , et la probabilité de transition vaut alors

$$P_{+-}(t) = \sin^2 \frac{\omega_1 t}{2} \tag{25}$$

Elle est égale à 1 aux instants  $t = \frac{2n\pi}{\omega_1}$  tels que

$$= \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1 t} \quad (n \in \mathbf{Z})$$

---

En particulier, si le champ  $\vec{H}_1$  est appliqué pendant une durée  $T = \frac{\pi}{|\omega_1|} = \frac{\pi}{|\gamma H_1|}$ , la probabilité de transition vaudra 1 au moment où on coupe  $\vec{H}_1$ .

## ANNEXE B: DESCRIPTION QUANTIQUE (APPROCHE PERTURBATIVE)

Considérons une particule de spin  $\vec{J}$  plongée dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$ . L'hamiltonien  $H_0$  du système est donné par

$$H_0 = - \vec{J} \vec{H}_0 \tag{1}$$

Posons  $\vec{H}_0 = H_0 \vec{e}_z$ . L'équation de Schrödinger s'écrira

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = H_0 | \psi(t) \rangle = - H_0 \vec{J}_z | \psi(t) \rangle$$

Soit alors une base formée par les états propres  $|n\rangle$  de  $H_0$  tels que

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Les fonctions d'onde  $| \psi(t) \rangle$  peuvent donc s'écrire sous la forme

$$| \psi(t) \rangle = e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} | \psi(0) \rangle = e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \sum_n |n\rangle \langle n| \psi(0) \rangle$$

$$\Rightarrow | \psi(t) \rangle = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} |n\rangle \quad \text{avec } a_n = \langle n| \psi(0) \rangle \tag{2}$$

Introduisons maintenant dans ce système une perturbation dépendante du temps  $H_1(t)$ . De plus, soient un réel  $\omega$  et un opérateur  $\tilde{H}_1(t)$  tels que  $H_1(t) = \hbar \tilde{H}_1(t)$ . L'hamiltonien du système s'écrit alors

$$H(t) = H_0 + H_1(t)$$

l'équation de Schrödinger prendra la forme

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = H | \psi(t) \rangle = \left( H_0 + \tilde{H}_I(t) \right) | \psi(t) \rangle \quad (3)$$

En y injectant l'expression (2), il vient

$$i\hbar \sum_n \frac{a_n(t)}{t} e^{-i\frac{n}{\hbar}t} |n\rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) e^{-i\frac{n}{\hbar}t} |n\rangle = \sum_m a_m(t) e^{-i\frac{m}{\hbar}t} |m\rangle + \sum_m a_m(t) e^{-i\frac{m}{\hbar}t} \tilde{H}_I(t) |m\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \frac{a_n(t)}{t} e^{-i\frac{n}{\hbar}t} |n\rangle = \sum_m a_m(t) e^{-i\frac{m}{\hbar}t} \tilde{H}_I(t) |m\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_n \frac{a_n(t)}{t} e^{-i\frac{n}{\hbar}t} |n\rangle = \sum_{m,n} a_m \langle n | \tilde{H}_I(t) | m \rangle e^{-i\frac{m}{\hbar}t} |n\rangle$$

d'où par identification terme à terme

$$i\hbar \frac{a_n(t)}{t} = \sum_m a_m(t) \langle n | \tilde{H}_I(t) | m \rangle e^{-i \frac{m-n}{\hbar}t}$$

$$mn = \frac{m-n}{\hbar}$$

(4)

En développant le coefficient  $a_m(t)$  en série de puissances de  $\epsilon$  au premier ordre, il vient

$$a_m(t) = a_m^{(0)} + a_m^{(1)}(t) + O(\epsilon^2)$$

(5)

L'injection de cette expression dans (4) donne

$$i\hbar \frac{a_n^{(1)}(t)}{t} = \sum_m a_m^{(0)} \langle n | \tilde{H}_I(t) | m \rangle e^{-i \frac{m-n}{\hbar}t} + (\text{termes d'ordre } > 1 \text{ en } \epsilon)$$

$$\Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{a_n^{(1)}(t)}{t} = \sum_m a_m^{(0)} \langle n | \tilde{H}_I(t) | m \rangle e^{-i \epsilon_m t}} \quad (6)$$

Prenons maintenant le cas concret d'un spin  $\frac{1}{2}$ . Les états propres de  $H_0$  sont  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  tels que

$$H_0 |+\rangle = \epsilon_+ |+\rangle \quad \text{avec } \epsilon_+ = -H_0 \frac{\hbar}{2}$$

$$H_0 |-\rangle = \epsilon_- |-\rangle \quad \text{avec } \epsilon_- = +H_0 \frac{\hbar}{2}$$

L'équation (6) nous donne un jeu de deux équations

$$i\hbar \frac{a_+^{(1)}(t)}{t} = a_+^{(0)} \langle + | \tilde{H}_I(t) | + \rangle e^{-i \epsilon_+ t} + a_-^{(0)} \langle + | \tilde{H}_I(t) | - \rangle e^{-i \epsilon_- t}$$

$$i\hbar \frac{a_-^{(1)}(t)}{t} = a_+^{(0)} \langle - | \tilde{H}_I(t) | + \rangle e^{-i \epsilon_+ t} + a_-^{(0)} \langle - | \tilde{H}_I(t) | - \rangle e^{-i \epsilon_- t}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{a_+^{(1)}(t)}{t} = a_+^{(0)} \langle + | \tilde{H}_I(t) | + \rangle + a_-^{(0)} \langle + | \tilde{H}_I(t) | - \rangle e^{-i H_0 t}$$

$$i\hbar \frac{a_-^{(1)}(t)}{t} = a_+^{(0)} \langle - | \tilde{H}_I(t) | + \rangle e^{+i H_0 t} + a_-^{(0)} \langle - | \tilde{H}_I(t) | - \rangle$$

Supposons qu'à l'instant  $t = 0$  le système soit dans l'état  $|+\rangle$ . Il en découle

$$a_+^{(0)} = 1 \quad (7)$$

$$a_-^{(0)} = 0 \quad (8)$$

et par conséquent

$$i\hbar \frac{a_+^{(1)}(t)}{t} = \langle + | \tilde{H}_I(t) | + \rangle \quad (9)$$

$$i\hbar \frac{a_-^{(1)}(t)}{t} = \langle - | \tilde{H}_I(t) | + \rangle e^{-i \omega_0 t} \quad (10)$$

avec  $\omega_0 = -H_0$ . A un instant  $t$  donné, la probabilité  $P_+(t)$  de trouver le système dans l'état  $|+\rangle$  vaut

$$P_+(t) = |\langle - | a_-(t) \rangle|^2 = |a_-(t)|^2 \quad (11)$$

Nous nous bornerons par conséquent à déterminer  $a_-(t)$ . D'après l'équation (10)

$$a_-^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle - | \tilde{H}_I(t') | + \rangle e^{-i \omega_0 t'} dt'$$

et en vertu de (5) et (8), il vient alors

$$a_-(t) = a_-^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle - | H_I(t') | + \rangle e^{-i \omega_0 t'} dt' \quad (12)$$

Comme pour l'approche classique, nous assimilons la perturbation à un champ magnétique tournant,  $\vec{H}_1$ , perpendiculaire au champ statique  $\vec{H}_0$

$$\vec{H}_1(t) = H_1 (\cos \omega_0 t \vec{e}_x + \sin \omega_0 t \vec{e}_y)$$

qui entraîne

$$H_I(t) = -\vec{H}_1 \cdot \vec{J} = -H_1 (\cos \omega_0 t \mathbf{J}_x + \sin \omega_0 t \mathbf{J}_y)$$

$$\Rightarrow H_1(t) = \frac{\hbar}{2} (\cos \omega t \sigma_x + \sin \omega t \sigma_y)$$

où  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  sont les matrices de Pauli et  $H_1 = -\hbar \omega H_1$ . Sous forme matricielle  $H_1$  est de la forme

$$H_1(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \cos \omega t - i \sin \omega t \\ \cos \omega t + i \sin \omega t & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow H_1(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{+i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

En appliquant  $H_1$  aux états  $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , nous obtenons les éléments de matrice

$$\begin{aligned} \langle + | H_1(t) | + \rangle &= 0 \\ \langle + | H_1(t) | - \rangle &= \frac{\hbar}{2} e^{-i\omega t} \\ \langle - | H_1(t) | + \rangle &= \frac{\hbar}{2} e^{+i\omega t} \\ \langle - | H_1(t) | - \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Par substitution dans l'équation (12), il vient

$$\begin{aligned} a_-(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \frac{\hbar}{2} e^{+i(\omega_0 - \omega)t'} dt' \\ \Rightarrow a_-(t) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{(1 - e^{+i(\omega_0 - \omega)t})}{(\omega_0 - \omega)} \end{aligned}$$

La probabilité de transition du spin de l'état  $|+\rangle$  à l'état  $|-\rangle$  à un instant  $t$  est donc finalement donnée par

$$P_{+-}(t) = a_-(t) a_-^*(t) = \frac{1}{4} \frac{1 - \cos(\omega_0 - \omega)t}{(\omega_0 - \omega)^2}$$



$$\Rightarrow P_{+-}(t) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2} \frac{e^{-i(\omega - \omega_0)t} - e^{+i(\omega - \omega_0)t}}{2} \frac{e^{+i(\omega - \omega_0)t} - e^{-i(\omega - \omega_0)t}}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{+-}(t) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{\omega - \omega_0}{2} t} \quad (13)$$

Il est intéressant de comparer cette probabilité de transition avec celle découlant de la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Nous avons obtenu les deux probabilités de transition suivantes

\* Résolution exacte 
$$P_{+-}(t) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}} \sin^2 \frac{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}}}{2} t$$

\* Approche perturbative 
$$P_{+-}(t) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{\omega - \omega_0}{2} t$$

Lorsque  $\frac{1}{4} \ll (\omega - \omega_0)^2$ , la solution exacte tend vers la solution perturbative. Cette condition peut être satisfaite hors résonance en produisant un champ radiofréquence  $\bar{H}_1$  suffisamment faible. **A la résonance** même, nous aurons

\* Résolution exacte 
$$P_{+-}(t) = 0 = \sin^2 \frac{1}{2} t$$

\* Approche perturbative 
$$P_{+-}(t) = 0 \quad \frac{1}{2} t^2 \quad \text{si } |\omega - \omega_0| = 0$$

où la probabilité de transition dans le cas perturbatif est obtenue par un développement limité autour de 0.

## ANNEXE C: INTERACTION DIPOLAIRE ET STRUCTURE SPECTRALE DU GYPSE

Soient deux spins identiques  $\vec{\mathbf{J}}^{(1)}$  et  $\vec{\mathbf{J}}^{(2)}$ . A titre de simplification, nous nous restreindrons au cas de spins  $\frac{1}{2}$ .

$$\vec{\mathbf{J}}^{(k)} = \frac{\hbar}{2} \left( \begin{matrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{matrix} \bar{\mathbf{e}}_x + \begin{matrix} \bar{y} \\ \bar{x} \\ \bar{z} \end{matrix} \bar{\mathbf{e}}_y + \begin{matrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{matrix} \bar{\mathbf{e}}_z \right) \quad (k = 1, 2) \quad (1)$$

où  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  sont les matrices de Pauli. Les deux spins sont plongés dans un champ magnétique  $\vec{\mathbf{H}}_0 = H_0 \bar{\mathbf{e}}_z$ . Pris séparément les hamiltoniens de ces deux spins sont donnés par

$$H_0^{(k)} = - \vec{\mathbf{H}}_0 \vec{\mathbf{J}}^{(k)} = - H_0 \mathbf{J}_z^{(k)} \quad (k = 1, 2) \quad (2)$$

Les états propres du spin isolé sont définis par

$$\begin{aligned} H_0^{(k)} |+\rangle_k &= \epsilon_+^{(k)} |+\rangle_k & \text{avec } \epsilon_+^{(k)} &= - \frac{\hbar}{2} H_0 & (k = 1, 2) \\ H_0^{(k)} |-\rangle_k &= \epsilon_-^{(k)} |-\rangle_k & \text{avec } \epsilon_-^{(k)} &= + \frac{\hbar}{2} H_0 & (k = 1, 2) \end{aligned} \quad (3)$$

Rappelons aussi que

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_x^{(k)} |+\rangle_k &= + \frac{\hbar}{2} |-\rangle_k & \mathbf{J}_x^{(k)} |-\rangle_k &= + \frac{\hbar}{2} |+\rangle_k \\ \mathbf{J}_y^{(k)} |+\rangle_k &= +i \frac{\hbar}{2} |-\rangle_k & \mathbf{J}_y^{(k)} |-\rangle_k &= -i \frac{\hbar}{2} |+\rangle_k & (k = 1, 2) \\ \mathbf{J}_z^{(k)} |+\rangle_k &= + \frac{\hbar}{2} |+\rangle_k & \mathbf{J}_z^{(k)} |-\rangle_k &= - \frac{\hbar}{2} |-\rangle_k \end{aligned} \quad (4)$$

Supposons maintenant que les deux spins ne sont pas indépendants, mais qu'il existe une interaction de type dipolaire entre eux. L'hamiltonien du système sera de la forme

$$H = H_0^{(1)} + H_0^{(2)} + H_{dipolaire} \quad (5)$$

avec

$$H_{dipolaire} = \frac{2}{r^3} \left[ \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} - 3(\vec{J}^{(1)} \cdot \vec{n})(\vec{J}^{(2)} \cdot \vec{n}) \right] \quad (6)$$

où  $r$  est la distance entre les deux spins et  $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$  (Fig.1).

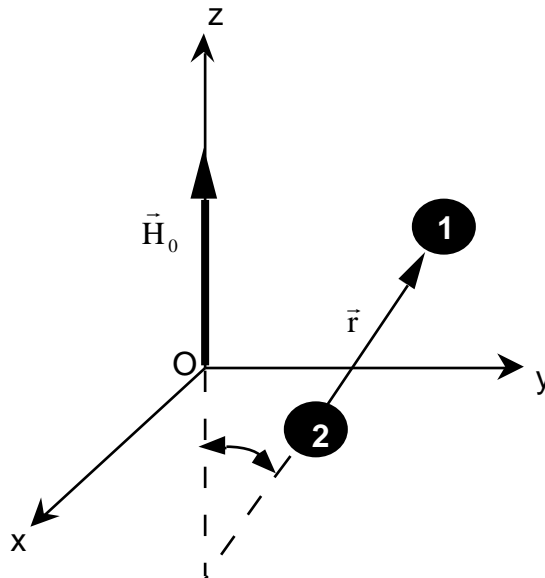


Fig.1: Deux spins identiques forment un dipôle d'axe  $\vec{r}$ . L'angle entre le champ magnétique  $\vec{H}_0$  et l'axe du dipôle vaut  $\theta$ .

Développons le terme d'interaction dipolaire.

$$H_{dipolaire} = \frac{2}{r^3} \left[ \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} - 3(\vec{J}_x^{(1)} \cdot n_x + \vec{J}_y^{(1)} \cdot n_y + \vec{J}_z^{(1)} \cdot n_z)(\vec{J}_x^{(2)} \cdot n_x + \vec{J}_y^{(2)} \cdot n_y + \vec{J}_z^{(2)} \cdot n_z) \right]$$

Introduisons les opérateurs  $\vec{J}_+^{(k)}$  et  $\vec{J}_-^{(k)}$  définis par

$$\begin{aligned} \vec{J}_+^{(k)} &= \vec{J}_x + i\vec{J}_y & (k = 1, 2) \\ \vec{J}_-^{(k)} &= \vec{J}_x - i\vec{J}_y & (k = 1, 2) \end{aligned} \quad (7)$$

Avec les axes choisis dans la figure 1, nous aurons par ailleurs

$$n_x = \sin \cos \quad n_y = \sin \sin \quad n_z = \cos \quad (8)$$

d'où

$$H_{dipolaire} = \frac{2}{r^3} \left[ \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} - 3 \left( \begin{array}{l} \mathbf{J}_z^{(1)} \cdot \cos + \sin \left( \mathbf{J}_x^{(1)} \cdot \cos + \mathbf{J}_y^{(1)} \cdot \sin \right) \\ \mathbf{J}_z^{(2)} \cdot \cos + \sin \left( \mathbf{J}_x^{(2)} \cdot \cos + \mathbf{J}_y^{(2)} \cdot \sin \right) \end{array} \right) \right] \quad (9)$$

Notons que

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_x^{(k)} \cos + \mathbf{J}_y^{(k)} \sin &= \mathbf{J}_x^{(k)} \frac{e^i + e^{-i}}{2} + \mathbf{J}_y^{(k)} \frac{e^i - e^{-i}}{2i} \\ \Rightarrow \mathbf{J}_x^{(k)} \cos + \mathbf{J}_y^{(k)} \sin &= \left( \mathbf{J}_x^{(k)} - i\mathbf{J}_y^{(k)} \right) e^i + \left( \mathbf{J}_x^{(k)} + i\mathbf{J}_y^{(k)} \right) e^{-i} \\ \Rightarrow \mathbf{J}_x^{(k)} \cos + \mathbf{J}_y^{(k)} \sin &= \frac{1}{2} \left( \mathbf{J}_-^{(k)} e^i + \mathbf{J}_+^{(k)} e^{-i} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

En injectant (10) dans (9), il vient

$$H_{dipolaire} = \frac{2}{r^3} \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} - 3 \mathbf{J}_z^{(1)} \cdot \cos + \frac{1}{2} \sin \left( \mathbf{J}_-^{(1)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(1)} \cdot e^{-i} \right) \cdot \left( \mathbf{J}_z^{(2)} \cdot \cos + \frac{1}{2} \sin \left( \mathbf{J}_-^{(2)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(2)} \cdot e^{-i} \right) \right) \quad (11)$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} &= \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} + \mathbf{J}_x^{(1)} \mathbf{J}_x^{(2)} + \mathbf{J}_y^{(1)} \mathbf{J}_y^{(2)} \\ \Rightarrow \vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} &= \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} + \frac{1}{2} \left( \mathbf{J}_+^{(1)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \right) \cdot \frac{1}{2} \left( \mathbf{J}_+^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(2)} \right) + \frac{1}{2i} \left( \mathbf{J}_+^{(1)} - \mathbf{J}_-^{(1)} \right) \cdot \frac{1}{2i} \left( \mathbf{J}_+^{(2)} - \mathbf{J}_-^{(2)} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \vec{\mathbf{J}}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{J}}^{(2)} = \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} + \frac{1}{2} (\mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)}) \quad (12)$$

Nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} H_{dipolaire} &= \frac{2}{r^3} \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} + \frac{1}{2} (\mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)}) \\ &\quad - 3 \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} \cos^2 \\ &\quad - \frac{3}{2} \sin \cos \mathbf{J}_z^{(1)} (\mathbf{J}_-^{(2)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(2)} \cdot e^{-i}) \\ &\quad - \frac{3}{2} \sin \cos (\mathbf{J}_-^{(1)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(1)} \cdot e^{-i}) \mathbf{J}_z^{(2)} \\ &\quad - \frac{3}{4} \sin^2 (\mathbf{J}_-^{(1)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(1)} \cdot e^{-i}) (\mathbf{J}_-^{(2)} \cdot e^i + \mathbf{J}_+^{(2)} \cdot e^{-i}) \\ \\ H_{dipolaire} &= \frac{2}{r^3} (1 - 3\cos^2) \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} - \frac{1}{4} (1 - 3\cos^2) (\mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)}) \\ &\quad - \frac{3}{2} \sin \cos e^i (\mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)}) \\ &\quad - \frac{3}{2} \sin \cos e^{-i} (\mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)} + \mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)}) \\ &\quad - \frac{3}{4} \sin^2 e^{2i} \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} \\ &\quad - \frac{3}{4} \sin^2 e^{-2i} \mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)} \end{aligned} \quad (13)$$

Une approche perturbative du problème permet de montrer qu'en champ fort ( $H_0$  grand), le terme d'interaction dipolaire peut être traité comme une perturbation en ne gardant que les deux premiers termes de  $H_{dipolaire}$ . Par conséquent

$$H_{dipolaire} \approx \frac{2}{r^3} (1 - 3\cos^2) \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} - \frac{1}{4} (1 - 3\cos^2) (\mathbf{J}_+^{(1)} \mathbf{J}_-^{(2)} + \mathbf{J}_-^{(1)} \mathbf{J}_+^{(2)}) \quad (14)$$

En y injectant la relation (12), il vient finalement

$$H_{\text{dipolaire}} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \frac{3}{2} (1 - 3\cos^2 \theta) \mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} - \frac{1}{2} (1 - 3\cos^2 \theta) \bar{\mathbf{J}}^{(1)} \bar{\mathbf{J}}^{(2)} \right] \quad (15)$$

L'hamiltonien approché du système est donc donné par

$$H = -H_0 (\mathbf{J}_z^{(1)} + \mathbf{J}_z^{(2)}) + \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta)}{2} 3\mathbf{J}_z^{(1)} \mathbf{J}_z^{(2)} - \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta)}{2} \bar{\mathbf{J}}^{(1)} \bar{\mathbf{J}}^{(2)} \quad (16)$$

$H$  est ainsi composé de trois termes. Le premier terme, que nous noterons  $H_0$  est le terme Zeeman des spins isolés. Le deuxième est le terme d'interaction dipolaire classique et traduit l'effet du champ local. Le troisième finalement est appelé terme de "flip-flop" et permet le renversement simultané en sens inverse des deux spins.

Il s'agit maintenant de déterminer les énergies des états propres du système. L'espace des états d'un système à deux spins est défini par le produit tensoriel des espaces de spin individuels. Les vecteurs de base sont définis par

$$\begin{aligned} |+, +\rangle &= |+\rangle_1 |+\rangle_2 \\ |+, -\rangle &= |+\rangle_1 |-\rangle_2 \\ |-, +\rangle &= |-\rangle_1 |+\rangle_2 \\ |-, -\rangle &= |-\rangle_1 |-\rangle_2 \end{aligned} \quad (17)$$

Il est possible de montrer sans grande difficulté que les états propres de l'hamiltonien Zeeman du système sont donnés par

$$\begin{aligned} H_0 |+\rangle &= E_+ |+\rangle & \text{avec } |+\rangle &= |+, +\rangle & E_+ &= -\hbar H_0 \\ H_0 |0\rangle &= E_0 |0\rangle & \text{avec } |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle + |-, +\rangle) & E_0 &= 0 \\ H_0 |-\rangle &= E_- |-\rangle & \text{avec } |-\rangle &= |-, -\rangle & E_- &= +\hbar H_0 \end{aligned} \quad (18)$$

**Sans interaction**, les niveaux sont également espacés. Du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, le système aura donc une seule fréquence de résonance:  $\nu_0 = \frac{H_0}{2}$ .

Déterminons l'effet de l'interaction dipolaire sur les niveaux d'énergie en les recalculant avec l'hamiltonien complet donné par l'équation (16).

$$\begin{aligned}
 E_+ &= \langle +|H|+ \rangle \\
 E_0 &= \langle 0|H|0 \rangle \\
 E_- &= \langle -|H|- \rangle
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

En utilisant les relations (4), il vient finalement

$$\begin{aligned}
 E_+ &= -\hbar H_0 + \frac{2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2) \\
 E_0 &= -\frac{2\hbar^2}{2r^3} (1 - 3\cos^2) \\
 E_- &= +\hbar H_0 + \frac{2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2)
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

L'espacement des niveaux d'énergie donne les fréquences de résonance du système

$$\begin{aligned}
 \nu &= \frac{E_- - E_0}{2\hbar} = \frac{1}{2} H_0 + \frac{3}{4r^3} \frac{2\hbar^2}{\hbar} (1 - 3\cos^2) \\
 \nu &= \frac{E_0 - E_+}{2\hbar} = \frac{1}{2} H_0 - \frac{3}{4r^3} \frac{2\hbar^2}{\hbar} (1 - 3\cos^2)
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

En présence de l'interaction dipolaire, le système de spins a par conséquent deux fréquences de résonance distinctes. Le spectre prendra donc la forme d'un doublet de raies. La figure 2 illustre l'effet de l'interaction dipolaire sur les niveaux d'énergie du système.

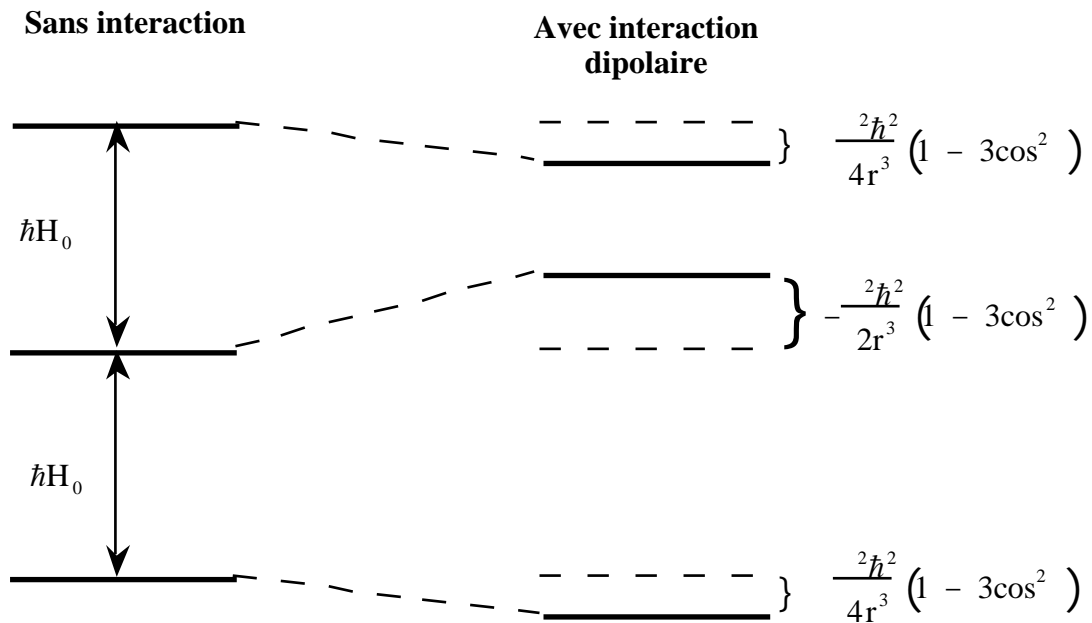


Fig.2: Effet de l'interaction dipolaire entre deux spins  $\frac{1}{2}$  sur les niveaux d'énergie du système

L'écart entre les deux raies du doublet vaut

$$\Delta E = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{r^3} (3\cos^2 - 1) \tag{22}$$

Ces phénomènes sont fort bien illustrés par les mesures de RMN sur les noyaux d'hydrogène d'un monocristal de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dont la structure cristalline est représentée par la figure 3. Les molécules d'eau du cristal sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'interaction entre molécules puisse être négligée. Dans ces conditions, les deux noyaux d'hydrogène situés sur une même molécule d'eau sont assimilables au système de deux spins  $\frac{1}{2}$  que nous venons de décrire .

Pour certaines orientations du cristal, le spectre présente bien une structure de doublet. On remarque cependant, qu'une rotation du cristal provoque des modifications dans la structure du spectre, celui-ci pouvant présenter jusqu'à 4 raies bien distinctes.



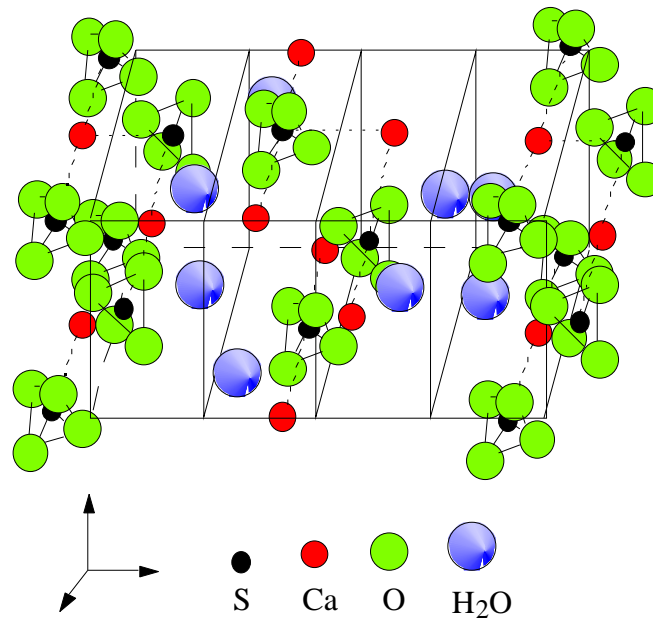


Fig. 3: Structure de réseau du gypse

Le modèle de l'interaction dipolaire ne prévoit pas 4 fréquences de résonance différentes et nous allons voir qu'il s'agit là d'un effet d'orientation des molécules par rapport au champ magnétique  $\vec{H}_0$ . Chaque maille élémentaire du réseau contient 2 molécules d'eau dont l'orientation n'est pas équivalente. La figure 4 donne un aperçu de l'orientation des molécules par rapport aux axes cristallins. Il apparaît clairement que l'angle entre l'axe dipolaire et le champ magnétique  $\vec{H}_0$  n'est pas le même pour les deux molécules d'eau de la maille.

Molécule 1      $\cos \theta_1 = \cos \theta_0 \cdot \cos(\alpha - \beta)$      (23)

Molécule 2      $\cos \theta_2 = \cos \theta_0 \cdot \cos(\alpha + \beta)$      (24)

En vertu de la relation (21), les fréquences de résonance suivantes sont possibles:

<u>Molécule 1</u>	$\nu_1' = \frac{1}{2} H_0 + \frac{3}{4r^3} \frac{2\hbar}{4\pi} (1 - 3\cos^2 \theta_1 \cos^2(\alpha - \beta))$	(25)
	$\nu_1'' = \frac{1}{2} H_0 - \frac{3}{4r^3} \frac{2\hbar}{4\pi} (1 - 3\cos^2 \theta_2 \cos^2(\alpha + \beta))$	

Molécule 2

$$\begin{aligned} \nu_2' &= \frac{1}{2} H_0 + \frac{3}{4r^3} \frac{\hbar^2}{4\pi} (1 - 3\cos^2 \theta) \\ \nu_2'' &= \frac{1}{2} H_0 - \frac{3}{4r^3} \frac{\hbar^2}{4\pi} (1 - 3\cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (26)$$

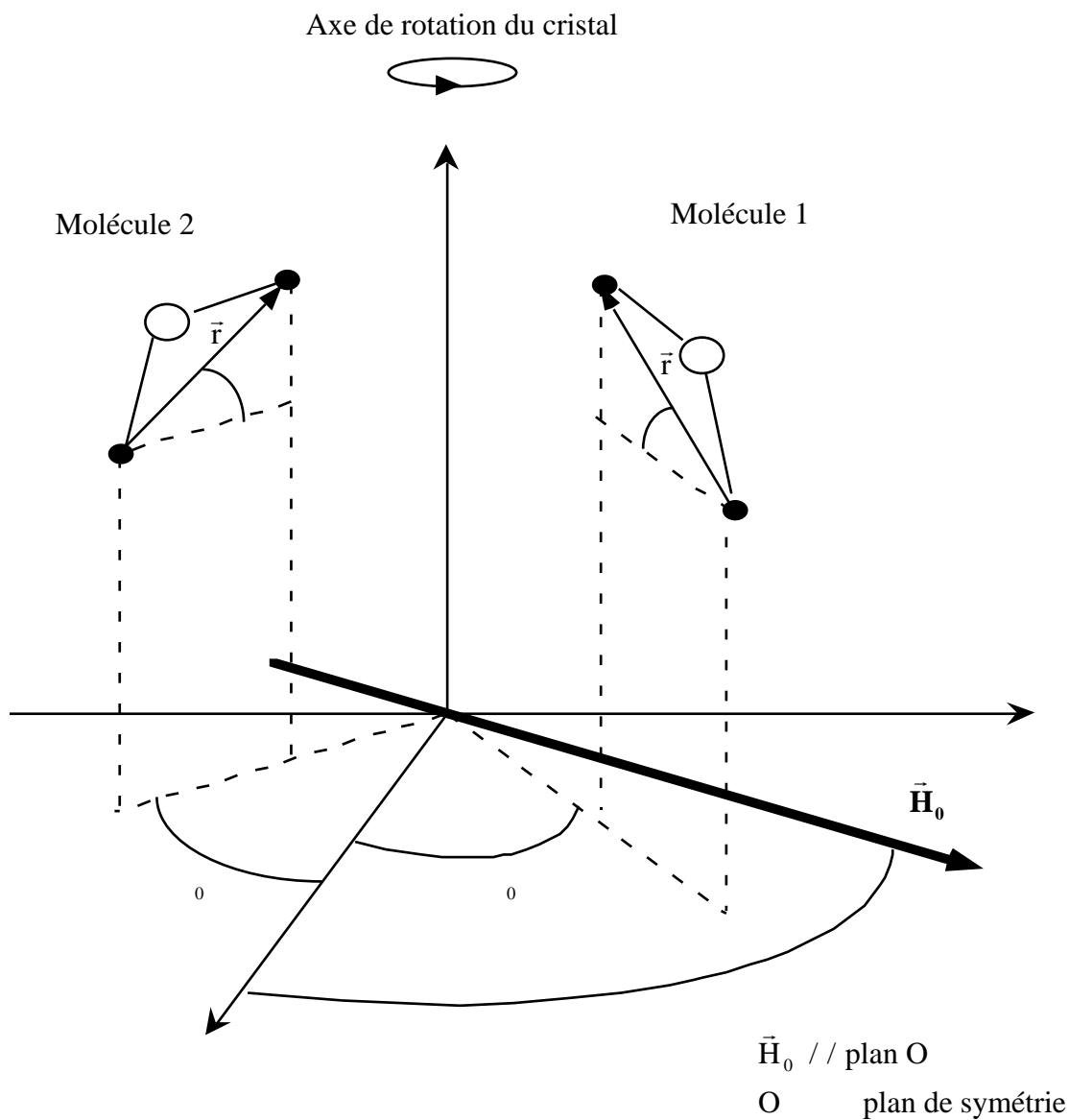


Fig.4: Orientation des deux molécules d'eau contenues dans une maille de réseau du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pour les mesures expérimentales, l'axe de rotation O est placé perpendiculairement au champ magnétique externe.

Les figure 5 et 6 montrent respectivement l'évolution des 4 fréquences de résonance et de la séparation des raies en fonction de l'angle de rotation du cristal.

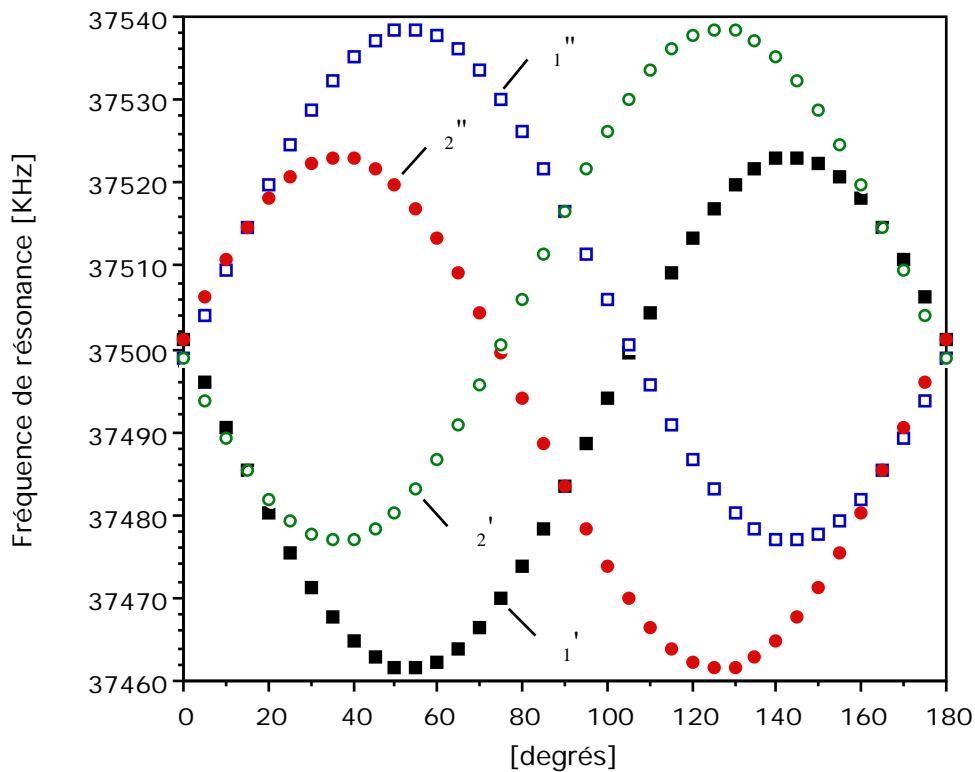


Fig.5: Fréquences de résonance des spins  $^1\text{H}$  résultant de l'interaction dipolaire et de l'effet d'orientation des deux molécules d'eau dans la maille de réseau du gypse. Courbes calculées pour  $H_0 = 8808 \text{ G}$ ,  $\theta_0 = 53.4^\circ$ ,  $\phi = 19.6^\circ$  et  $r = 0.73 \text{ Angström}$

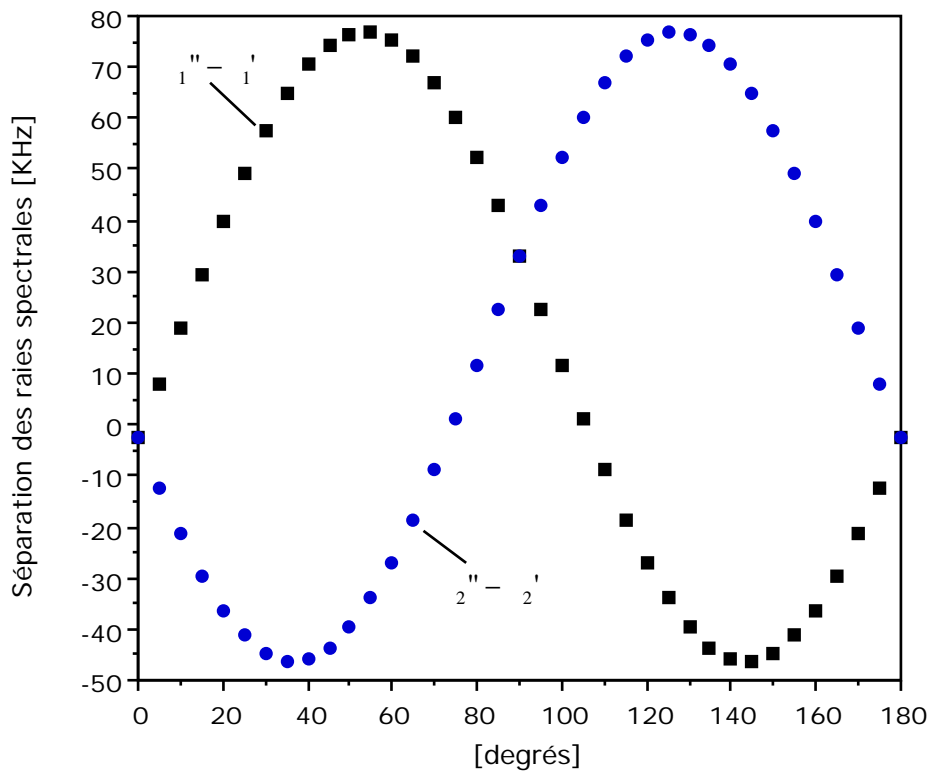


Fig.6: Evolution de la séparation des raies de chacun des deux doublets spectraux

**ANNEXE D: TABLE DES FREQUENCES DE RESONANCE**

Isotope	Spin	Abondance naturelle %	Sensibilité relative	Sensibilité absolue	Fréquence de résonance (Mhz) pour un champ magnétique (T) de				
					0.8808	6.9878	8.0253	14.09546	
1	H	1/2	99.98	1	1	37.501	297.51	341.68	600.13
2	H	1	0.015	0.00965	1.45e-06	5.7564	45.668	52.448	92.119
3	H	1/2	0	1.21	0	40.000	317.34	364.45	640.12
3	He	1/2	0.00013	0.44	5.72e-07	28.567	226.64	260.29	457.16
6	Li	1	7.42	0.0085	0.000631	5.5182	43.779	50.279	88.309
7	Li	3/2	92.58	0.29	0.268	14.574	115.62	132.79	233.23
9	Be	3/2	100	0.0139	0.0139	5.2703	41.812	48.019	84.340
10	B	3	19.58	0.0199	0.0039	4.0300	31.972	36.719	64.493
11	B	3/2	80.42	0.17	0.137	12.032	95.453	109.63	192.54
13	C	1/2	1.108	0.0159	0.000176	9.4291	74.806	85.912	150.89
14	N	1	99.63	0.00101	0.00101	2.7090	21.491	24.682	43.352
15	N	1/2	0.37	0.00104	3.85e-06	3.7999	30.146	34.622	60.810
17	O	5/2	0.037	0.0291	1.08e-05	5.0837	40.331	46.320	81.355
19	F	1/2	100	0.83	0.83	35.279	279.89	321.44	564.58
21	Ne	3/2	0.257	0.0025	6.42e-06	2.9602	23.485	26.972	47.372
23	Na	3/2	100	0.0925	0.0925	9.9194	78.695	90.380	158.74
25	Mg	5/2	10.13	0.00267	0.00027	2.2946	18.204	20.907	36.720
27	Al	5/2	100	0.21	0.21	9.7718	77.524	89.034	156.38
29	Si	1/2	4.7	0.00784	0.000368	7.4495	59.101	67.876	119.22
31	P	1/2	100	0.0663	0.0663	15.181	120.44	138.32	242.94
33	S	3/2	0.76	0.00226	1.72e-05	2.8763	22.819	26.207	46.030
35	Cl	3/2	75.53	0.0047	0.00355	3.6746	29.152	33.481	58.805
37	Cl	3/2	24.47	0.00271	0.000663	3.0587	24.266	27.869	48.948
39	K	3/2	93.1	0.00051	0.000475	1.7499	13.883	15.944	28.003
41	K	3/2	6.88	8e-05	5.5e-06	0.96049	7.6200	8.7514	15.371
43	Ca	7/2	0.145	0.0064	9.28e-06	2.5233	20.019	22.991	40.381
45	Sc	7/2	100	0.3	0.3	9.1103	72.277	83.008	145.79
47	Ti	5/2	7.28	0.0029	0.000211	2.1136	16.768	19.258	33.825
49	Ti	7/2	5.51	0.00376	0.000207	2.1141	16.772	19.262	33.832
50	V	6	0.24	0.0555	0.000133	3.7388	29.662	34.066	59.833
51	V	7/2	99.76	0.38	0.379	9.8580	78.208	89.820	157.76
53	Cr	3/2	9.55	0.0009	8.59e-05	2.1197	16.817	19.314	33.922

Isotope	Spin	Abondance naturelle %	Sensibilité relative	Sensibilité absolue	Fréquence de résonance (Mhz) pour un champ magnétique (T) de				
					0.8808	6.9878	8.0253	14.09546	
55	Mn	5/2	100	0.18	0.18	9.2491	73.377	84.272	148.01
57	Fe	1/2	2.19	3e-05	6.57e-07	1.2117	9.6133	11.041	19.392
59	Co	7/2	100	0.28	0.28	8.8553	70.254	80.684	141.71
61	Ni	3/2	1.19	0.00357	4.25e-05	3.3512	26.586	30.534	53.629
63	Cu	3/2	69.09	0.0931	0.0643	9.9396	78.855	90.563	159.06
65	Cu	3/2	30.91	0.11	0.034	10.648	84.475	97.017	170.40
67	Zn	5/2	4.11	0.00285	0.000117	2.3454	18.607	21.370	37.533
69	Ga	3/2	60.4	0.0691	0.0417	9.0016	71.414	82.017	144.05
71	Ga	3/2	39.6	0.14	0.0554	11.436	90.726	104.20	183.01
73	Ge	9/2	7.76	0.0014	0.000109	1.3078	10.376	11.916	20.929
75	As	3/2	100	0.0251	0.0251	6.4225	50.953	58.518	102.78
77	Se	1/2	7.58	0.00693	0.000525	7.1505	56.728	65.151	114.43
79	Br	3/2	50.54	0.0786	0.0397	9.3949	74.534	85.600	150.35
81	Br	3/2	49.46	0.0985	0.0487	10.128	80.347	92.276	162.07
83	Kr	9/2	11.55	0.00188	0.000217	1.4428	11.447	13.146	23.090
85	Rb	5/2	72.15	0.0105	0.00758	3.6207	28.725	32.990	57.942
87	Rb	3/2	27.85	0.17	0.0473	12.271	97.349	111.80	196.37
87	Sr	9/2	7.02	0.00269	0.000189	1.6252	12.893	14.808	26.008
89	Y	1/2	100	0.000118	0.000118	1.8371	14.574	16.738	29.399
91	Zr	5/2	11.23	0.00948	0.00106	3.4988	27.758	31.879	55.992
93	Nb	9/2	100	0.48	0.48	9.1661	72.719	83.516	146.69
95	Mo	5/2	15.72	0.00323	0.000508	2.4427	19.379	22.256	39.091
97	Mo	5/2	9.46	0.00343	0.000324	2.4943	19.788	22.726	39.916
99	Ru	3/2	12.72	0.000195	2.48e-05	1.2708	10.082	11.579	20.337
101	Ru	5/2	17.07	0.00141	0.000241	1.8530	14.701	16.883	29.654
103	Rh	1/2	100	3.11e-05	3.11e-05	1.1803	9.3642	10.754	18.889
105	Pd	5/2	22.23	0.00112	0.000249	1.7161	13.615	15.636	27.463
107	Ag	1/2	51.82	6.62e-05	3.43e-05	1.5174	12.038	13.825	24.283
109	Ag	1/2	48.18	0.000101	4.87e-05	1.7446	13.841	15.896	27.919
111	Cd	1/2	12.75	0.00954	0.00122	7.9520	63.087	72.454	127.26
113	Cd	1/2	12.26	0.0109	0.00134	8.3186	65.995	75.794	133.12
113	In	9/2	4.28	0.34	0.0146	8.2000	65.055	74.713	131.23
115	Ub	9/2	95.72	0.34	0.325	8.2178	65.196	74.876	131.51

Isotope	Spin	Abondance naturelle %	Sensibilité relative	Sensibilité absolue	Fréquence de résonance (Mhz) pour un champ magnétique (T) de				
					0.8808	6.9878	8.0253	14.09546	
115	Sn	1/2	0.35	0.035	0.000123	12.262	97.283	111.73	196.23
117	Sn	1/2	7.61	0.0452	0.00344	13.360	105.99	121.72	213.79
119	Sn	1/2	8.58	0.0518	0.00444	13.977	110.89	127.35	223.67
121	Sb	5/2	57.25	0.16	0.0916	8.9739	71.194	81.765	143.61
123	Sb	7/2	42.75	0.0457	0.0195	4.8596	38.554	44.278	77.769
123	Te	1/2	0.87	0.018	0.000157	9.8280	77.970	89.547	157.28
125	Te	1/2	6.99	0.0315	0.0022	11.849	94.002	107.96	189.62
127	I	5/2	100	0.0934	0.0934	7.5025	59.521	68.358	120.06
129	Xe	1/2	26.44	0.0212	0.00561	10.373	82.292	94.510	165.99
131	Xe	3/2	21.18	0.00276	0.000585	3.0746	24.392	28.014	49.203
133	Cs	7/2	100	0.0474	0.0474	4.9187	39.022	44.816	78.714
135	Ba	3/2	6.59	0.0049	0.000323	3.7252	29.554	33.942	59.615
137	Ba	3/2	11.32	0.00686	0.000777	4.1673	33.061	37.970	66.689
138	La	5	0.089	0.0919	8.18e-05	4.9473	39.249	45.077	79.172
198	La	7/2	99.91	0.0592	0.0591	5.2970	42.023	48.263	84.768
141	Pr	5/2	100	0.29	0.29	10.984	87.145	100.08	175.78
143	Nd	7/2	12.17	0.00338	0.000411	2.0391	16.177	18.579	32.632
145	Nd	7/2	8.3	0.000786	6.52e-05	1.2544	9.9518	11.429	20.074
147	Sm	7/2	14.97	0.00148	0.000222	1.5478	12.280	14.103	24.770
149	Sm	7/2	13.83	0.000747	0.000103	1.2333	9.7844	11.237	19.737
151	Eu	5/2	47.82	0.18	0.0861	9.3002	73.783	84.738	148.83
153	Eu	5/2	52.18	0.0152	0.00793	4.1068	32.581	37.419	65.721
155	Gd	3/2	14.73	0.000279	4.11e-05	1.4321	11.361	13.048	22.917
157	Gd	3/2	15.68	0.000544	8.53e-05	1.7902	14.202	16.311	28.649
159	Tb	3/2	100	0.0583	0.0583	8.5047	67.472	77.490	136.10
161	Dy	5/2	18.88	0.000417	7.87e-05	1.2352	9.7993	11.254	19.767
163	Dy	5/2	24.97	0.00112	0.00028	1.7185	13.633	15.658	27.501
165	Ho	7/2	100	0.18	0.18	7.6924	61.027	70.088	123.10
167	Er	7/2	22.94	0.000507	0.000116	1.0838	8.5981	9.8747	17.344
169	Tm	1/2	100	0.000566	0.000566	3.1018	24.608	28.262	49.638
171	Yb	1/2	14.31	0.00546	0.000781	6.6053	52.403	60.183	105.70
173	Yb	5/2	16.13	0.00133	0.000215	1.8193	14.433	16.576	29.114

Isotope	Spin	Abondance naturelle %	Sensibilité relative	Sensibilité absolue	Fréquence de résonance (Mhz) pour un champ magnétique (T) de				
					0.8808	6.9878	8.0253	14.09546	
175	Lu	7/2	97.41	0.0312	0.0304	4.2774	33.935	38.973	68.452
176	Lu	7	2.59	0.0372	0.000963	2.9733	23.589	27.091	47.582
177	Hf	7/2	18.5	0.000638	0.000118	1.1700	9.2824	10.661	18.724
179	Hf	9/2	13.75	0.000216	2.97e-05	0.70080	5.5597	6.3852	11.215
181	Ta	7/2	99.98	0.036	0.036	4.4888	35.612	40.900	71.835
183	W	1/2	14.4	0.00072	0.000104	1.5600	12.376	14.214	24.965
185	Re	5/2	37.07	0.13	0.0482	8.4428	66.981	76.926	135.11
187	Re	5/2	62.93	0.13	0.0818	8.5291	67.665	77.712	136.49
187	Os	1/2	1.64	1.22e-05	2e-07	0.86346	6.8502	7.8673	13.818
189	Os	3/2	16.1	0.00234	0.000377	2.9096	23.083	26.510	46.562
191	Ir	3/2	37.3	2.53e-05	9.44e-06	0.64454	5.1135	5.8727	10.315
193	Ir	3/2	62.7	3.27e-05	2.05e-05	0.70173	5.5672	6.3938	11.230
195	Pt	1/2	33.8	0.00994	0.00336	8.0622	63.961	73.458	129.02
197	Au	3/2	100	2.51e-05	2.51e-05	0.64220	5.0949	5.8513	10.277
199	Hg	1/2	16.84	0.00567	0.000955	6.6850	53.035	60.909	106.98
201	Hg	3/2	13.22	0.00144	0.00019	2.4746	19.632	22.547	39.601
203	Tl	1/2	29.5	0.18	0.0531	21.431	170.02	195.27	342.96
205	Tl	1/2	70.5	0.19	0.134	21.641	171.69	197.18	346.32
207	Pb	1/2	22.6	0.00916	0.00207	7.8456	62.243	71.485	125.55
209	Bi	9/2	100	0.13	0.13	6.0259	47.806	54.904	96.433
235	U	7/2	0.72	0.000121	8.71e-07	0.67126	5.3255	6.1161	10.742

## ANNEXE E: TABLE DES DECALAGES DE KNIGHT

Isotope		Spin	Abondance naturelle %	Référence	K %	T (K)	T <sub>1</sub> T (K.s)	T (K)
Ag	107	1/2	51.82	AgNO <sub>3</sub>	0.520	1.1 à 4	12	1 à 4
Ag	109	1/2	48.1	AgNO <sub>3</sub>	0.525	300	8.7	300
Al	27	5/2	100	AlCl <sub>3</sub>	0.164	300	1.85	77 à 933
Au	197	3/2	100	<sup>197</sup> μ	1.65	1 à 4	4.6	1 à 4
Ba	135	3/2	6.59	BaCl <sub>2</sub>	0.403	300	-	-
Ba	137	3/2	11.32	BaCl <sub>2</sub>	0.403	300	-	-
Be	9	3/2	100	BeCl <sub>2</sub>	-0.0025	300	1.8x10 <sup>4</sup>	1.5 à 300
Bi	209	9/2	100	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.407	525	0.03	500 à 554
Cd	111	1/2	12.75	CdCl <sub>2</sub>	0.35	4	0.64	1 à 4
Cd	113	1/2	12.26	CdCl <sub>2</sub>	0.415	300	0.35	300
Co	59	7/2	100	<sup>59</sup>	-15	1565	-	-
Cr	53	3/2	9.55	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.69	314 à 387	-	-
Cs	133	7/2	100	CsCl / CsNO <sub>3</sub>	1.49	301	0.11	300
Cu	63	3/2	69.09	CuBr	0.239	300	1.27	273
Cu	65	3/2	30.91	CuBr	0.239	300	1.09	273
Ga	69	3/2	60.4	GaCl <sub>3</sub>	0.155	299	0.73 RQN	300
Hg	199	1/2	16.84	<sup>199</sup>	2.72	300	0.016	233 à 363
In	113	9/2	4.28	InCl <sub>3</sub>	0.82	300	-	-
K	39	3/2	93.1	<sup>39</sup>	0.25	4	25	1 à 4
La	198	7/2	99.91	LaCl <sub>3</sub>	0.65	300	0.45	1.2 à 300
Li	7	3/2	92.58	LiCl / LiBr	0.026	300	42	300
Mg	25	5/2	10.13	MgCl <sub>2</sub>	0.112	295	-	-
Mn	55	5/2	100	<sup>55</sup>	0.375	295	0.21	300
Mo	95	5/2	15.72	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.59	4	36	4
Na	23	3/2	100	NaCl / NaOH	0.113	300	4.6	300
Nb	93	9/2	100	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.87	300	0.36	20 à 300
Pb	207	1/2	22.6	PbSO <sub>4</sub>	1.47	77	0.025	4 à 200
Pd	105	5/2	22.23	<sup>105</sup> μ	-4.1	4	0.7	1 à 27
Pt	195	1/2	33.8	H <sub>2</sub> PtI <sub>6</sub>	-2.918	299	0.033	290
Rb	85	5/2	72.15	RbCl	0.651	300	0.1	280
Re	187	5/2	62.93	NaReO <sub>4</sub>	1.02	4	-	-
Rh	103	1/2	100	<sup>103</sup> μ	0.412	290	9	1 à 4
Sb	121	5/2	57.25	HSbF <sub>6</sub>	0.71	904	0.092	925



Isotope		Spin	Abondance naturelle %	Référence	K %	T (K)	T <sub>1</sub> T (K.s)	T (K)
Sc	45	7/2	100	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.253	300	1.3	300
Se	77	1/2	7.58	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	-0.01	490 à 630	6.4	490
Sn	119	1/2	8.58	SnCl <sub>2</sub>	0.735 ( )	300	0.045	300
Ta	181	7/2	99.98	KTaO <sub>3</sub>	1.1	300	-	-
Te	125	1/2	6.99	TeCl <sub>2</sub>	-0.062	1 à 300	(6 à 9)x10 <sup>3</sup>	300
Ti	49	7/2	5.51	Pas de réf.	0.4	1 à 4	150	1 à 4
Tl	203	1/2	29.5	TlC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.55	295	-	-
V	51	7/2	99.76	NaVO <sub>3</sub>	0.58	300	0.79	4 à 300
W	183	1/2	14.4	<sup>183</sup>	1.04	1 à 76	39	1 à 4
Y	89	1/2	100	YCl <sub>3</sub>	0.34	4	15	4
Yb	173	5/2	16.13	YbCl <sub>2</sub> / YbS	0.0	20.4	-	-

## ANNEXE F: PROGRAMME DE TRAVAIL PROPOSÉ

Accordez la tête de mesure à la fréquence de résonance souhaitée à l'aide du vobulateur.

### 1) Eau dopée ( au $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ )

Utilisez une séquence avec une seule impulsion d'une durée de 1 à 6  $\mu\text{s}$  et un temps d'attente de 0.1 s.

- Observez un signal "hors-résonance". Modifiez la valeur du champ magnétique statique à l'aide du potentiomètre de réglage. Comment le signal RMN évolue-t-il ?
- Cherchez la résonance et modifiez la phase du FID (successivement  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  et  $360^\circ$ ). Observez pour chaque phase les signaux RMN enregistrés sur les canaux X et Y de l'oscilloscope.
- Modifiez la phase de l'impulsion (successivement +x, +y, -x et -y) en gardant la phase du signal RMN constante. Observez les signaux RMN enregistrés sur les canaux X et Y de l'oscilloscope.
- Déterminez la durée exacte ( $\pm 0.1 \mu\text{s}$ ) d'un pulse  $90^\circ$ :
  - a) en cherchant la durée d'impulsion la plus petite ( $\neq 0$ ) pour laquelle l'amplitude du FID est nulle (= impulsion  $180^\circ$ ).
  - b) par une série de mesures de l'amplitude du FID en fonction de la durée d'impulsion.
- Faites une acquisition du FID à la résonance, appliquez la transformée de Fourier au signal et corrigez la phase du spectre. Répétez la procédure avec un signal légèrement hors-résonance. Comparez les deux spectres. Quel phénomène observez-vous ?
- Utilisez une séquence ( $90^\circ$ ,  $\tau$ ,  $90^\circ$ ) et augmentez  $\tau$  par incréments réguliers. Comment évolue l'amplitude du deuxième FID ?
- Mesurez le temps de relaxation  $T_1$  avec une séquence ( $90^\circ$ ,  $\tau$ ,  $90^\circ$ ). Refaites la mesure avec une séquence ( $180^\circ$ ,  $\tau$ ,  $90^\circ$ ). Les deux valeurs de  $T_1$  mesurées sont-elles les mêmes ?
- Utilisez une séquence d'écho de Hahn (phase +x pour les deux impulsions). Augmentez l'intervalle  $\tau$  entre les deux pulses par incréments réguliers et observez l'évolution de l'amplitude de l'écho en fonction de  $\tau$ .
- Modifiez la séquence d'écho en déphasant le pulse  $180^\circ$  de  $90^\circ$  par rapport au pulse  $90^\circ$ . Quel changement observez-vous au niveau de l'écho par rapport à une séquence d'écho de Hahn ?
- Mesurez  $T_2$ . Comparez avec  $T_2^*$  et  $T_1$ .

### 2) Eau du robinet

Mesurez  $T_1$  pour les noyaux d'hydrogène de l'eau du robinet. Le temps de relaxation diffère-t-il beaucoup de celui de l'eau dopée au sulfate de cuivre ?

- Etudiez la dépendance du  $T_1$  des noyaux d'hydrogène dans l'eau en fonction de la concentration de sulfate de cuivre. Interprétez.

### 3) Gypse

- 
- Obtenir un signal RMN des protons de l'eau dans le cristal de gypse en utilisant une séquence d'écho solide. L'écho présente-t-il une différence par rapport à celui des protons de l'eau liquide ? Observez le spectre. Combien de raies spectrales pouvez-vous dénombrer ?
  - Observez le spectre à la résonance. Faites tourner l'échantillon de quelques degrés et observez de nouveau le spectre. Répétez l'opération jusqu'à ce que l'échantillon ait fait une rotation de  $90^\circ$ .
  - Répétez le processus ci-dessus avec du cristal de gypse broyé en poudre. Interprétez.

#### 4) Solides

Changez de tête de mesure et accordez-la.

- Mesurez  $T_1$  pour un échantillon de sel de cuisine (choisir un temps d'attente de plusieurs secondes). et pour un échantillon de sel de cuisine en solution dans de l'eau. Comparez les valeurs trouvées et interprétez.
- Déterminez le Knight Shift du Cu (composé de référence: CuBr ou CuCl<sub>2</sub>).
- Mesurez  $T_1$  et  $T_2$  pour le Cu métallique. Comparez les valeurs mesurées avec celles de l'eau et du NaCl.
- Faites l'acquisition d'un spectre du Cu métallique et comparez la largeur de raie avec celle du spectre de l'eau et du NaCl.

#### 5) Gradient de champ

- Superposez un gradient de champ au champ statique et faites l'acquisition d'un spectre pour un échantillon d'eau dopée. Que constatez-vous ?
- Etudiez la largeur de raie du spectre de l'eau dopée en fonction du gradient de champ appliqué. Déduisez-en la valeur du gradient de champ en fonction du courant d'alimentation des bobines de gradient.

#### 6) Imagerie

- Faites l'acquisition d'images des fantômes en téflon et des échantillons à disposition. Essayez les différentes possibilités de traitement de l'image (filtres) pour déterminer leur effet.

#### 7) RMN dans un métal ferromagnétique

- Déterminez l'intensité du champ magnétique interne dans un échantillon de fer naturel non enrichi en Fe<sup>57</sup>. Mesurez  $T_1$ .

#### 8) RQN

- Faites l'acquisition d'un spectre pour un échantillon de Chlorate de Sodium (NaClO<sub>3</sub>) à température ambiante et à la température de l'azote liquide. Que remarquez-vous ?