

Éléments de Résonance Magnétique Nucléaire

Ce chapitre présente quelques notions de Résonance Magnétique Nucléaire bas-champ et les résultats théoriques qui y sont rappelés succinctement permettront une meilleure compréhension des travaux de caractérisation de l'appareil bas-champ utilisé au cours de la thèse. La description classique apparaît comme l'approche initiale la plus judicieuse. En effet, tant qu'il est possible de l'appliquer, les phénomènes physiques sont plus compréhensibles en les représentant dans l'espace à trois dimensions habituel.

Toutefois, le formalisme quantique peut se révéler indispensable pour l'explication de certains phénomènes comme la relaxation. Dans l'étude qui nous concerne, nous considérons des moments magnétiques de spins nucléaires et comme le rapport gyromagnétique associé est un rapport gyromagnétique nucléaire, nous assimilerons spins et moments magnétiques de spins nucléaires. Comme il l'a été expliqué, nous décrirons autant que possible¹ les phénomènes physiques de manière classique plutôt que quantique, ainsi on pourra voir des spins se « coucher », se « croiser »... On sous-entend à chaque fois la projection des moments magnétiques de spins ; une description statistique de celle-ci serait bien entendu plus rigoureuse mais aussi plus lourde.

Pour clore ce préambule, tous ces allègements de notations et de vocabulaire ont pour unique but de dégager le sens physique des études qui ont été effectuées. Ceci n'est *a priori* possible que dans le cadre de la RMN bas champ et pas nécessairement dans son intégralité.

I. Introduction

D'un point de vue général, le magnétisme se caractérise par l'interaction entre la matière et un champ magnétique extérieur. La Résonance Magnétique Nucléaire est un phénomène qui, comme son nom l'indique, porte sur le magnétisme *nucléaire*. Certains noyaux atomiques sont pourvus, dans leur état fondamental, d'un moment cinétique de spin non-nul (entier ou demi-entier en unité de \hbar) et d'un moment magnétique dipolaire associé $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$. Hormis quelques exceptions, l'ordre de grandeur de ces moments magnétiques est compris entre 10^{-4} et 10^{-3} magnéton de Bohr². Le magnétisme peut tirer son origine d'autres entités, comme les électrons, et peut avoir différents aspects. Citons le ferromagnétisme³, le diamagnétisme et le paramagnétisme, dont lui seul présente un intérêt en magnétisme nucléaire. On rappelle que :

- le ferromagnétisme se manifeste lorsque $k_B T$ est comparable à l'énergie du couplage spin-spin, et que ces forts couplages entre spins électroniques n'ont pas d'équivalent nucléaire⁴,
- le diamagnétisme résultant de la précession de Larmor des électrons, il est là aussi difficile de trouver un équivalent nucléaire de ce phénomène,
- quant au paramagnétisme nucléaire, l'origine orbitale est à négliger [Abragam 61],
- il ne reste que le paramagnétisme nucléaire de spin à considérer.

Le paramagnétisme nucléaire est difficilement observable, puisque l'aimantation résultante d'un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur a pour expression : $M = N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3k_B T$ où χ_0 est la susceptibilité nucléaire statique, N le nombre de spin, k_B la constante de Boltzmann et T la

¹Tant que le système de spins peut se ramener à une quantité vectorielle.

²Magnéton de Bohr : $\mu_B = 9,2740154 \cdot 10^{-24}$ J.T⁻¹

³Ce phénomène physique englobe l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme ainsi que l'antiferromagnétisme.

⁴Une température de l'ordre de 10^{-7} K est nécessaire pour observer le ferromagnétisme nucléaire.

température absolue. La susceptibilité étant proportionnelle à $\gamma^2 \hbar^2$, le rapport entre la susceptibilité magnétique nucléaire et électronique est donc de 10^{-6} à 10^{-8} . Ainsi sa petitesse rend son observation difficile avec des méthodes conventionnelles ; nous avons donc recours à des méthodes de caractérisation plus élaborées telle que la Résonance Magnétique Nucléaire que nous présentons ici succinctement.

Comme nous le verrons, les systèmes de spins placés hors-équilibre sont soumis à un processus de *relaxation*. Nous donnerons une interprétation de l'origine de ces phénomènes et nous détaillerons les techniques de mesure de ces grandeurs caractéristiques d'un système magnétique soumis à une excitation. Enfin nous étudierons l'expression que peut(peuvent) prendre le(s) temps de relaxation d'un système hétérogène en fonction des caractéristiques de ce dernier. Ces relations nous donnerons alors accès à d'autres caractéristiques du système hétérogène à partir de la mesure de sa relaxation nucléaire.

II. Description de l'interaction matière rayonnement

Afin de mieux comprendre les processus de relaxation qui nous permettront de sonder les systèmes physico-chimiques que nous voulons étudier, nous allons rappeler ici quelques éléments de l'interaction matière-rayonnement entre une substance magnétique et un champ électromagnétique extérieur. Nous détaillerons l'aspect classique de cette interaction ainsi que le point de vue quantique afin de présenter les paramètres utiles du système à étudier ainsi que leur évolution dans le temps et leur origine.

1. Description classique

La description classique de l'interaction matière rayonnement pour une population de spin plongés dans un champ magnétique extérieur souffre de lacunes dès lors qu'il n'est plus possible de représenter le système de spins par un vecteur. La plupart du temps cette description est suffisamment représentative de la réalité et permet une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

a. Moment magnétique plongé dans un champ statique : précession de Larmor

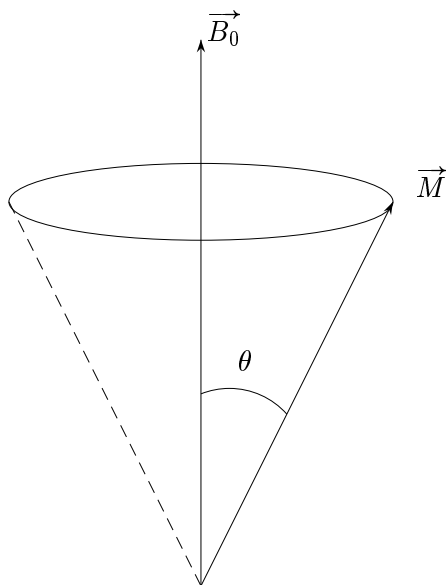


Figure I.1 : Schéma de la précession d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique uniforme.

L'évolution du système constitué d'un moment magnétique \vec{M} dans un champ \vec{B}_0 est régie par l'équation suivante (théorème du moment cinétique) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (I.1)$$

Cette équation est celle d'un mouvement de précession (appelée ici précession de *Larmor*) du moment magnétique \vec{M} autour du champ \vec{B}_0 à la fréquence dite de Larmor (voir figure I.1). Cette fréquence s'exprime en fonction du rapport gyromagnétique et de l'intensité du champ magnétique \vec{B}_0 :

$$\nu = \gamma B_0 \quad (I.2)$$

Cette évolution du moment magnétique dans un champ magnétique extérieur constant est valable quel que soit le type de moment magnétique considéré [Rabi 38, Feynman 79].

b. Quelques valeurs

Dans la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire, deux paramètres sont importants : la valeur du champ magnétique et le rapport gyromagnétique. Bien entendu l'abondance naturelle d'un élément (par exemple hydrogène ou fluor) ou encore la facilité d'obtenir les isotopes de spins demi-entier (le carbone ^{13}C) restent des facteurs tous aussi importants. D'un point de vue purement spectroscopique et sans rentrer dans les détails, le rapport gyromagnétique et la valeur du champ magnétique extérieur vont être prépondérants, puisque ils détermineront la résolution et la sensibilité de l'appareil. Le tableau A.1 page 139 recense quelques valeurs des fréquences de Larmor pour les spins nucléaires de différents éléments, ainsi que d'autres caractéristiques spectroscopiques.

Concernant la Résonance Magnétique Nucléaire *bas-champ*, on rencontrera des valeurs de fréquence de Larmor pour le proton de 1 MHz à 100 MHz. Quant au *haut-champ*, on se placera plutôt à des fréquences de 300 MHz à 900 MHz (voir tableau I.1 pour quelques correspondances entre champ magnétique et fréquence). Il va sans dire que le prix élevé des appareils est croissant avec l'intensité du champ magnétique et la possibilité d'analyser plusieurs éléments (voir en annexe section II. page 139 concernant les aspects pratiques de la mesures).

D'un point de vue pratique, concernant les appareils bas-champ, la production du champ magnétique peut se faire la plupart du temps avec un aimant permanent, alors que pour les appareils de plus haute résolution, on a recours à des électroaimants pour atteindre de telles intensités de champ (de l'ordre de la dizaine de tesla).

B_0 (T)	Fréquence de Larmor [MHz]
1.4	60
4.7	200
9.4	400
14.1	600
21.2	900

Tableau I.1 : Fréquence de Larmor du proton en fonction de l'intensité du champ magnétique.

c. Action d'un champ tournant

L'action d'un champ tournant sur le système de spins précédemment présenté (figure I.2) se traduit par l'action d'une induction effective dans le repère tournant \mathcal{R}' (tournant autour de l'axe Oz à la vitesse ω , où la composante $\vec{B}_1(t)$ est fixe [Rabi 54], voir figure I.3). Le moment magnétique \vec{M} est alors en précession autour de \vec{B}_{eff} à la pulsation $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$.

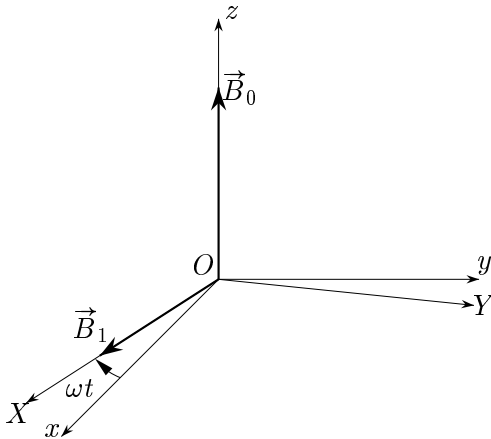


Figure I.2 : Champ \vec{B}_1 tournant autour de \vec{B}_0 à la pulsation ω . Le champ magnétique $\vec{B}_1(t)$ est de module constant et tourne autour de \vec{B}_0 (dans le sens rétrograde) à une vitesse angulaire constante $\vec{\omega} = -\omega \vec{e}_z$ ($\omega > 0$) et dans ce cas $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$. \mathcal{R} est le repère galiléen $Oxyz$ du laboratoire et \mathcal{R}' le repère $OXYz$ qui, dans \mathcal{R} , tourne autour de Oz à la vitesse angulaire $\vec{\omega}$ (la même que $\vec{B}_1(t)$). Les deux repères coïncident à l'instant initial (figure I.2) ; à cet instant, $\vec{B}_1(t)$ est dirigé positivement selon l'axe Ox dans \mathcal{R} . Les composantes de l'aimantation \vec{M} , dans \mathcal{R}' , sont notées M_X , M_Y et $M_Z = M_z$. On a $\omega_1 \equiv \gamma_1 B_1 > 0$.

L'évolution du système est alors complètement déterminée par le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} M_X(t) = \frac{(\omega_0 - \omega) \omega_1 M_0}{\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t)) \\ M_Y(t) = \frac{\omega_1 M_0}{\Omega} \sin(\Omega t) \\ M_Z(t) = M_0 - \frac{\omega_1^2 M_0}{\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t)) \end{cases} \quad (1.3)$$

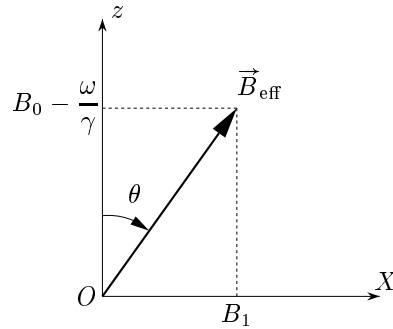


Figure I.3 : Induction effective avec $\tan \theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}$.

d. Analyse de la condition de résonance

i. Analyse quantitative

On remarque alors que les amplitudes de M_x et M_y sont maximales pour $\omega = \omega_0$ (condition de résonance) dans ce cas : $\Omega = \omega_1$ et $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$. Tout se passe alors comme si le champ tournant (rotation de \vec{B}_1) compensait le champ statique et l'aimantation précessait autour du seul champ \vec{B}_1 . Des simulations se trouvent sur le site l'École Polytechnique¹ et permettent de visualiser ce phénomène [Basdevant 98].

La résonance ne pourrait avoir lieu si le champ \vec{B}_1 tournait dans le sens direct car dans ce cas l'expression de Ω devient :

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \quad (1.4)$$

qui est minimal pour $\omega = 0$.

Ce résultat peut apparaître plus qualitatif si on le considère en termes de conservation du moment cinétique de spin total du système (interaction photon-matière). Ce phénomène de résonance est en fait un phénomène d'absorption d'onde électromagnétique (nous aborderons ce point dans la suite). Les règles de transition concernant le retournement de spin imposent $\Delta S = 1$. Ceci est en accord avec le fait que les photons absorbés sont de spin 1. La polarisation d'une onde électromagnétique ayant un rapport direct avec son spin ($s = \pm 1$), on comprend bien pourquoi une polarisation circulaire droite peut être absorbée tandis que la gauche ne l'est pas. En revanche la polarisation gauche peut être absorbée par des spins orientés de manière opposée.

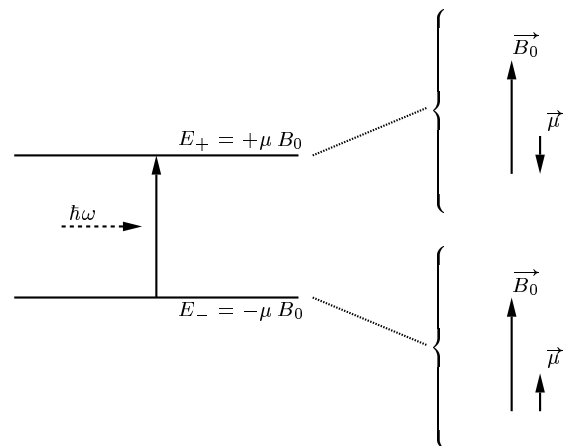


Figure I.4 : Transition induite entre deux états de spins.

ii. Point de vue quantique

On remarque que la condition $\omega = \omega_0$ s'écrit aussi $\hbar \omega_0 = \gamma B_0 \hbar$. Cette dernière équation traduit la conservation de l'énergie lors des transitions entre les états $\pm \mu B_0$ induites par les photons du champ électromagnétique associé au champ \vec{B}_1 [Feynman 79]; l'onde absorbée étant accordée en fréquence avec le système à deux états (voir figure I.4). Nous traiterons cet aspect de l'absorption de l'onde électromagnétique par le système dans le traitement quantique qui suit.

¹<http://www.enseignement.polytechnique.fr/physique/index.html>, rubrique : cours, Année 2, Physique quantique et statistique, Illustrations et simulations

2. Description quantique

a. Introduction

Autant que nous le pourrons, c'est à dire tant que le système de spins peut se ramener à un vecteur [Canet 02a,p. 62], nous éviterons le formalisme quantique. Toutefois, afin d'expliquer l'origine de certains phénomènes telle que la relaxation des spins vers leur état d'équilibre, il est nécessaire de faire un certain nombre de rappels de la théorie quantique.

L'échantillon que nous étudions est constitué d'un grand nombre N de spins nucléaires. On peut se demander si la description du système peut se restreindre aux seules populations relatives des niveaux énergétiques. Nous traitons le problème d'un point de vue quantique en notant par p_+ et p_- les populations relatives des niveaux d'énergies respectives $E_+ = +\mu B_0$ et $E_- = -\mu B_0$ et en décrivant le système par une unique fonction d'onde :

$$|\psi\rangle = a_1 |\xi\rangle + a_2 |\eta\rangle \quad (1.5)$$

où $|\xi\rangle$ et $|\eta\rangle$ sont les vecteurs propres du système et la normalisation impose $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$.

La description d'un ensemble de spins par ses populations relatives $p_m = \frac{1}{|a_m|^2}$ est en général incomplète et doit être accompagnée d'une étude des produits croisés $\frac{1}{a_m a_n^*}$. On note l'opérateur densité par $\rho(t)$ dont on rappelle que les éléments de la matrice le représentant dans l'espace des états, sont définis par :

$$\rho_{mn} = \langle m | \rho | n \rangle = \frac{1}{a_m^* a_n} \quad (1.6)$$

rappelons que la valeur moyenne d'une observable \mathbf{A} est donnée par la trace : $\text{tr}(\rho \mathbf{A})$.

b. Description semi-classique

Reprenons l'étude du système décrit dans précédemment. Les équations d'évolution du moment cinétique $\hbar \mathbf{I}$ sont en représentation de Heisenberg :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\mathbf{I}}{dt} = [\mathbf{H}, \mathbf{I}] = [-\gamma \hbar \mathbf{B}, \mathbf{I}, \mathbf{I}] \quad (1.7)$$

où \mathbf{I} est l'opérateur de spin dans l'espace de Pauli et I_z sa composante le long de l'axe O_z . Pour la composante selon O_z on a alors :

$$\frac{dI_z}{dt} = \gamma [\mathbf{I} \times \mathbf{B}]_z \quad (1.8)$$

Cette équation est celle de la précession d'un moment cinétique. Ce qui engendre que la moyenne $\langle I_z \rangle$ prise pour la fonction d'onde d'un spin libre satisfait l'équation classique et peut être calculée par cette description. À l'instant initial $p_+ = 1$, l'expression de la population p_- peuplant l'état de spin $I_z = -\frac{1}{2}$ s'obtient avec la formule de Rabi [Cohen-Tannoudji 97a] :

$$p_- = P(t) = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad (1.9)$$

et constitue en fait la probabilité de transition entre les deux états de spins. Cette expression est identique si l'on traite le problème de manière totalement quantique (matrice de Pauli et opérateur évolution). Nous reviendrons sur ces résultats ultérieurement afin de les confronter aux résultats obtenus par la description purement quantique.

c. Théorie de la perturbation

i. Rappels

Nous reprenons la même situation que précédemment, à savoir un moment magnétique (de spin, mais le problème reste jusqu'ici général) plongé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 et la perturbation causée par un champ magnétique tournant $\vec{B}_1(t)$ (voir figure I.2). Dans la théorie de la perturbation [Cohen-Tannoudji 97b, Feynman 79, Ngô 05], on décrit le système par l'hamiltonien non perturbé :

$$H_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z = \hbar \omega_0 I_z \quad (I.10)$$

où \mathbf{I} est l'opérateur de spin dans l'espace de Pauli et I_z sa composante le long de l'axe O_z . La perturbation étant le champ magnétique tournant $\vec{B}_1(t)$, l'hamiltonien de perturbation est noté H_1 avec $H = H_0 + H_1$ et l'on a :

$$H_1 = -\vec{M} \cdot \vec{B}_1(t) = -\gamma \hbar \vec{B}_1(t) \cdot \vec{I} \quad (I.11)$$

Ce problème est largement traité dans la littérature [Cohen-Tannoudji 97b, Ngô 05], nous en rappelons les principaux résultats. Le terme de perturbation $V(t)$ s'écrit :

$$V(t) = H_1 = -\gamma \hbar (B_{0x} I_x + B_{0y} I_y) \quad (I.12)$$

Nous rappelons que la validité des approximations faites pour aboutir à cette expression I.12, est soumise à la restriction suivante sur le temps T de l'application de la perturbation :

$$|\langle \psi_f | \bar{V} | \psi_i \rangle| T \ll \hbar \quad (I.13)$$

Ce qui revient à dire schématiquement que **la perturbation doit être assez faible et/ou de courte durée**. Ces rappels faits, nous pouvons alors déterminer la probabilité de transition par unité de temps entre les deux états de spin. L'expression de la probabilités de transition a pour expression :

$$P_{-\rightarrow+}(t) \simeq \frac{|\omega_1|^2}{4} [f(t, \omega + \omega_0) + f(t, \omega - \omega_0)] \quad (I.14)$$

avec $f(t, \omega) = \frac{4}{\omega^2} \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)$ et $\omega_1 = \gamma B_1$.

Pour le cas où les niveaux énergétiques sont suffisamment séparés (tels que $\omega_0 t \gg 1$), la fonction f est quasiment nulle en dehors des valeurs $\omega = \pm\omega_0$.

ii. Continuum d'énergie - Règle d'or de Fermi

En considérant que les états d'énergie sont en fait un continuum, on applique la règle d'or de Fermi : la probabilité de transition par unité de temps pour des états dont la différence d'énergie est ΔE et s'écrit¹ :

$$W_{+\rightarrow-} = W_{-\rightarrow+} = \frac{2\pi}{\hbar} P_{-\rightarrow+} \rho(\Delta E) \quad (I.15)$$

où $\rho(\Delta E)$ est la densité d'états dont la différence d'énergie est ΔE . On peut remarquer que les probabilités de transition sont les mêmes pour une émission et pour une absorption ; ce qui se traduira par une égalité des coefficients d'absorption et d'émission induites, en relation directe avec les probabilités de transitions.

¹ Ces résultats sont particuliers aux systèmes de spins $\frac{1}{2}$.

Au lieu de $\rho(\Delta E)$, on peut introduire la fonction de distribution $g(\omega_0) = \hbar \rho(\hbar\omega_0)$ normalisée. La probabilité de transition W s'écrit alors :

$$W = W_{+\rightarrow-} = W_{-\rightarrow+} = \frac{\omega_1^2 \pi}{2} g(\omega) \quad (1.16)$$

d. Confrontation des deux descriptions

Il est important de noter la différence de comportement pour les deux expressions 1.9 et 1.16, nous ne ferons cette comparaison que pour des systèmes de spins $\frac{1}{2}$. D'après la relation 1.16 d'une part, un spin d'état $+\frac{1}{2}$ à l'instant $t = 0$ aura à l'instant t une probabilité $P(t) = Wt$ de se trouver dans l'état $-\frac{1}{2}$, pourvu que la condition $Wt \ll 1$ soit respectée. D'autre part, pour des temps petits la relation 1.9 se simplifie en $P(t) \simeq \omega_1^2 t^2 / 4$. Il est donc nécessaire d'appliquer le même raisonnement du continuum d'énergie pour l'étude semi-classique [Bloembergen 48, Abragam 61]. La relation 1.9 est donc modifiée en tenant compte de la distribution $g(\omega_0)$:

$$P(t) = \omega_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} \Omega t)}{\Omega^2} g(\omega_0) d\omega_0 \quad (1.17)$$

on en déduit la probabilité par unité de temps et en posant $u = \omega_0 - \omega$, on aboutit à :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{2} \omega_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(\Omega t)}{\Omega} g(\omega_0) d\omega_0 = \frac{1}{2} \omega_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin [t\sqrt{u^2 + \omega_1^2}]}{\sqrt{u^2 + \omega_1^2}} g(\omega + u) du \quad (1.18)$$

En supposant que la largeur δ de la distribution g soit beaucoup plus grande que ω_1 pour des temps t tels que $\delta t \gg 1$, $g(\omega + u)$ sera pratiquement constant sur l'intervalle d'intégration. La relation précédente se simplifie alors :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{2} \pi \omega_1^2 g(\omega) J_0(\omega_1 t) \quad (1.19)$$

Pour $\omega_1 t \ll 1$, on a $J_0(\omega_1 t) \simeq 1$ et dans ce cas on retrouve une expression analogue à la relation 1.16 :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{2} \pi \omega_1^2 g(\omega) \quad (1.20)$$

Cette dernière relation n'est valable que si $\omega_1 t \ll 1 \ll \delta t$ et comme on a supposé $\delta \gg \omega_1$ on a :

$$Wt \simeq \frac{\omega_1^2 t}{\delta} \ll 1 \quad (1.21)$$

Donc on retrouve des résultats cohérents entre la méthodes des probabilités de transitions et la théorie des perturbations. Toutefois la validité de la méthode des probabilités de transition pour des temps longs ($Wt \gg 1$) n'a pas encore été démontrée. En étudiant le système de spin de manière statistique avec les populations relative $p_+(t)$ et $p_-(t)$, l'aimantation longitudinale a pour expression :

$$M_z(t) = \frac{1}{2} N \gamma \hbar [p_+(t) - p_-(t)] \quad (1.22)$$

En traitant le problème avec les probabilités de transitions habituelles, l'application à l'instant initial $t = 0$ d'un champ radiofréquence conduit alors aux équations :

$$\begin{cases} \frac{dp_+}{dt} = -W (p_+ - p_-) \\ \frac{dp_-}{dt} = -W (p_- - p_+) \end{cases} \quad (1.23)$$

L'intégration de ce système conduit alors à l'expression suivante de la dérivée première de l'aimantation :

$$\frac{dM_z}{dt} = -2W M_z(0) \exp(-2Wt) \quad (1.24)$$

Alors que l'utilisation de la relation 1.19 fournit directement la relation :

$$\frac{dM_z}{dt} = -2W M_z(0) J_0(\omega_1 t) \quad (1.25)$$

Pour des temps courts les deux dernières expressions sont équivalentes et s'annulent toutes deux pour des temps longs. En revanche pour des temps intermédiaires les deux résultats se comportent de manière radicalement différente. L'origine de cette différence réside dans le fait que la méthode des probabilités de transition ne tient pas compte de la cohérence du champ radiofréquence appliqué et ne considère que les populations, en d'autres termes, elle néglige les éléments extra-diagonaux au profit des éléments diagonaux (les populations) :

$$\rho(t) = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{12}^* & \rho_{22} \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} p_+ & 0 \\ 0 & p_- \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

La situation décrite par la matrice densité de l'équation 1.26 a été créée par un mécanisme de relaxation qui a deux effets distincts : il tend à détruire l'aimantation transverse, *i.e.* à annuler les éléments non diagonaux et à donner aux éléments diagonaux leurs valeurs d'équilibre thermique (distribution de Boltzmann). Ces deux phénomènes seront abordés dans la section suivante. *On retiendra de cet exemple que les descriptions classique et semi-classique du système ne peuvent expliquer le comportement de l'aimantation transversale, mais pour autant elles permettent de décrire l'évolution du système.* Il faut aussi garder à l'esprit que le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire est de type interaction matière-rayonnement et lorsque nous le pourrons et que ceci sera utile, ou d'intérêt physique, nous ferons un parallèle avec l'aspect quantique.

III. Équation phénoménologiques de Bloch

1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, l'irradiation d'un système de spins, accordée à la fréquence de Larmor, provoque un phénomène de résonance ; décrivons le phénomène physique à la lumière des résultats précédents :

1. D'un point de vue classique, nous avons vu que l'application d'un champ hyperfréquence (RF) au système de spins a pour effet de mettre ces derniers en mouvement de précession autour d'un champ magnétique effectif \vec{B}_{eff} et que celui-ci était confondu avec \vec{B}_1 à la résonance ($\omega = \omega_0$). Dans ce cas, l'aimantation longitudinale est détruite au profit d'une aimantation transverse.
2. D'un point de vue quantique, l'irradiation provoque des transitions (transitions induites : absorption et émission). Si l'on est à la résonance et si le champ magnétique $\vec{B}_1(t)$ est suffisamment intense, les transitions sont totalement gouvernées par le champ RF. Dans ce cas, comme les probabilités de transitions sont les mêmes en absorption et en émission, les niveaux énergétiques seront peuplés de manière égale et l'aimantation globale selon O_z s'annulera (saturation du système).

Ces considérations faites, prenons un système de spins saturés comme précédemment décrit. Si l'on arrête brusquement l'excitation (le champ RF) aucune des descriptions, classique ou quantique, ne prévoit une évolution du système autre que celle déjà prédite. Or expérimentalement, on remarque un retour à l'équilibre de l'aimantation. Ce phénomène a amené Félix BLOCH [Bloch 46] à proposer des

équations phénoménologiques (1.27) décrivant l'évolution du système, en faisant intervenir des temps de relaxation. Tout d'abord un temps de relaxation T_1 caractérisant le retour à la valeur d'équilibre thermique de l'aimantation longitudinale, et ensuite un temps de relaxation T_2 caractérisant la destruction de l'aimantation lorsque l'excitation du système est stoppée. L'équation 1.1 est donc modifiée de la sorte pour tenir compte de ces phénomènes de relaxation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{e}_z - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} \quad (1.27)$$

Dans cette section, nous allons décrire ces phénomènes de relaxation et leur origine d'un point de vue principalement classique; un traitement semi-classique [Luginbühl 02, Abragam 61] ou quantique [Canet 02b, Keeler 02] sont possibles et traités plus explicitement dans la littérature.

2. Aspect thermodynamique - Temps de relaxation T_1

a. Introduction

Le retour à la valeur d'équilibre de l'aimantation longitudinale est d'origine thermodynamique. Il est caractérisé par un temps de relaxation T_1 appelé temps de relaxation *spin-réseau* (*spin-lattice* en anglais). Il est possible de démontrer que la variation de l'aimantation est proportionnelle à l'écart à la valeur finale, soit :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.28)$$

En effet, considérons que le système de spins soit en équilibre avec un thermostat à la température T , et notons les populations relatives p_+ et p_- des états d'énergies E_+ et E_- . L'équation maîtresse [Diu 97, Ngô 05] s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} p_+ \\ p_- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -W_{+\rightarrow-} & +W_{-\rightarrow+} \\ +W_{+\rightarrow-} & -W_{-\rightarrow+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_+ \\ p_- \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

L'aimantation longitudinale de l'ensemble des spins s'écrit $\vec{M}_z = [p_+ - p_-] N\mu \vec{e}_z$, on aboutit alors à l'expression suivante de la dérivée première de M_z :

$$\frac{dM_z}{dt} = -(W_{-\rightarrow+} + W_{+\rightarrow-}) M_z \quad (1.30)$$

À la constante près, cette expression est analogue à la relation 1.28.

b. Mesure

Si l'on est capable de créer la situation telle que l'aimantation longitudinale M_z soit initialement le long de l'axe O_z et orientée vers les z négatifs, l'équation d'évolution de M_z s'exprime alors :

$$M_z(t) = M_0 [1 - 2e^{-t/T_1}] \quad (1.31)$$

Ainsi une telle mesure de l'évolution de la composante longitudinale de l'aimantation permet d'accéder au temps de relaxation T_1 . On peut voir (voir annexe page 146) qu'il n'est pas possible de mesurer directement cette aimantation mais qu'il faut avoir recours à une manipulation des spins afin d'accéder à cette quantité.

Composé	T_1 (en s)
eau	3.6
méthanol	4.2
glycérol	0.02
acétone	4.3
éthanol (β)	3.1
éthanol (α)	2.6

Tableau 1.2 : T_1 de quelques composés (à 25 C).

3. Couplage spin-spin - Temps de relaxation T_2

a. Introduction

Autant la définition du temps de relaxation T_1 est claire et sans équivoque, autant celle de T_2 est en revanche plus difficile. La définition de T_2 que nous adopterons est celle appliquée aux liquides à savoir le temps de relaxation spin-spin. On peut exprimer ce temps de relaxation en fonction des paramètres du système physico-chimique que l'on étudie. Nous ne détaillerons pas toutes les études qui ont été effectuées pour obtenir l'expression du temps de relaxation T_2 en fonction des paramètres du système. Nous rappelons simplement l'expression du temps de relaxation spin-spin pour les fluides faisant intervenir les paramètres physiques utiles du systèmes [Abragam 61, Cowan 97, Bloembergen 48]. Dans ce cas, on montre qu'en général les temps de relaxation T_1 et T_2 sont quasiment égaux et sont liés au temps de corrélation des molécules protonées. L'application du modèle de Stockes-Einstein fournit la relation suivante

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T_2} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \left(\frac{\hbar^2 \gamma^4}{3D b^4}\right) \left\{1 + \frac{3\pi N b^6}{5 a^3}\right\} \propto \frac{\hbar^2 \gamma^4 \pi \eta}{r^3 k_B T} \quad (1.32)$$

où b est la distance entre deux protons et $r = a$ est le rayon des sphères dures pris pour la formule de Stockes. Ainsi le temps de relaxation des fluides augmente avec la température et diminue avec la viscosité. À température égale, on retrouve donc cet effet pour les valeurs expérimentales de T_1 du tableau I.2. Le glycérol, bien plus visqueux que l'eau, a un temps de relaxation très inférieur à celui de l'eau ou à d'autres composés organiques plus fluides [Powell 04]. Il faut prendre garde que *ce résultat est vrai pour les systèmes purs mais faux dans le cas général* comme nous pourrions le voir.

b. Free Induction Decay

À présent, supposons que l'aimantation ait été placée selon l'axe O_x ; l'aimantation longitudinale suit alors une évolution qui est donnée par l'expression suivante :

$$M_z(t) = M_0 [1 - e^{-t/T_1}] \quad (1.33)$$

Quant à l'aimantation transversale, elle a tendance à disparaître avec un temps caractéristique T_2 . L'expérience qui consiste à mesurer l'évolution de l'aimantation transverse à partir de l'instant où l'aimantation longitudinale est placée selon l'axe O_x , s'appelle une *FID* (Free Induction Decay). Sur la figure I.5 est représenté le signal de FID obtenu sur de l'eau à 25 C avec le Bruker *Minispec* d'une fréquence de 19.65 MHz.

c. Discussion

En fait, le temps caractéristique du signal de FID n'est pas¹ le temps caractéristique dû au couplage spin-spin [Abragam 61, Canet 02a]. Ce temps caractéristique T_2^* est beaucoup plus court que T_2 et son origine est due aux inhomogénéités de champ : cette dernière engendre une dispersion des fréquences de LARMOR (proportionnelle aux disparités de champ) aboutissant à des interférences destructives dans le plan xOy de l'aimantation (figure I.6).

On peut alors écrire T_2^* **en prenant garde à ne pas le faire apparaître dans les équations de BLOCH** (car la décroissance n'est *a priori* pas exponentielle [Abragam 61, Bloembergen 48]), de la manière suivante :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger} \quad (1.34)$$

¹On peut même remarquer que la courbe n'est pas une exponentielle décroissante.

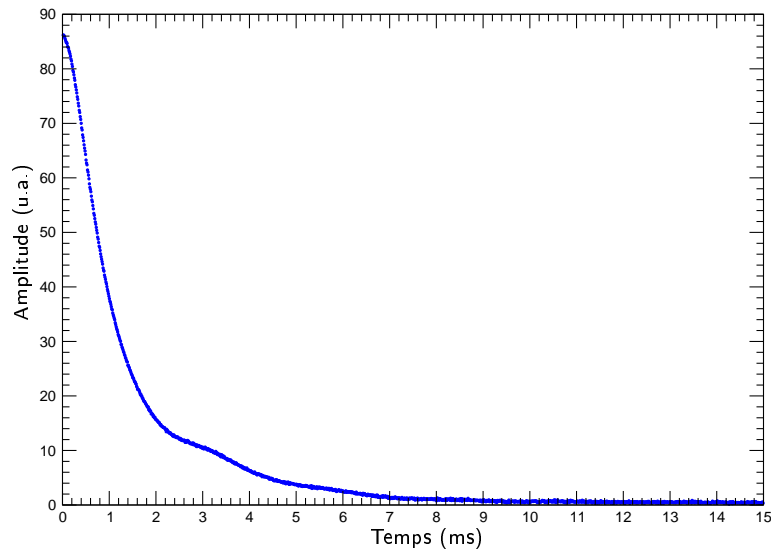


Figure 1.5 : Mesure de FID de l'eau avec le Bruker *Minispec*.

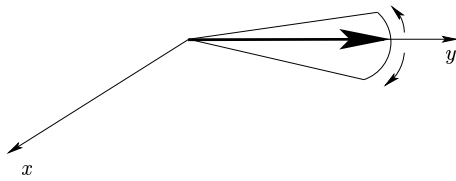


Figure 1.6 : Dispersion des spins en fréquence : décohérence. L'inhomogénéité de champ engendre une dispersion en fréquence donc un retard et une avance de certains spins dans le repère de Larmor. Si bien qu'après un temps suffisamment long, de l'ordre de la milliseconde, la moyenne statistique de l'aimantation transversale est nulle.

Toutefois, ce phénomène n'est pas l'effet d'une irréversibilité. Nous verrons par la suite que l'on peut accéder à la mesure de T_2 en compensant les effets d'inhomogénéité de champ. On retiendra que le temps caractéristique T_2^\dagger , étant dû à l'inhomogénéité de champ, est lié à l'étalement des fréquences de Larmor $\gamma\Delta B_0$. On peut supposer pour simplifier [Abragam 61,p.50] que la fonction de distribution $h(\omega)$ de l'étalement en fréquence est de type Lorentzienne, en la notant directement à l'aide de T_2^\dagger :

$$h(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega T_2^\dagger)^2} \frac{T_2^\dagger}{\pi} \quad (1.35)$$

où $1/T_2^\dagger = \gamma\Delta B_0$. On montre ainsi que la disparition de l'aimantation transversale, lorsqu'elle est gouvernée par les effets d'inhomogénéité de champs, n'est clairement pas de type exponentielle et est reliée à l'étalement des fréquences de Larmor $\gamma\Delta B_0$. Il est donc incorrect de faire apparaître ce temps dans les équations phénoménologiques de Bloch. La relation 1.34 est représentative de l'unique fait que le temps caractéristique de disparition de l'aimantation transversale a plusieurs origines. Dans le cas de la FID où la plupart du temps $T_2 \gg T_2^\dagger$, on a $T_2^* \simeq T_2^\dagger$ et l'on peut considérer ce temps comme la durée nécessaire à une décroissance de $1/e$ de l'amplitude initiale de la FID [Powles 63].

On déduit de cette mesure $T_2^* \simeq (\gamma\Delta B_0)^{-1}$ si la distribution est modélisée par une lorentzienne [Abragam 61] ou $T_2^* \simeq 2^{3/2} (\gamma\Delta B_0)^{-1}$ si on la modélise par une gaussienne [Powles 63], qui caractérise l'étalement en fréquence des spins de l'échantillon. Cet étalement n'est à attribuer qu'aux inhomogénéités de champs. On montrera par la suite que les autres phénomènes sont négligeables dans la plupart des cas qui nous intéressent.

IV. Temps de relaxation et RMN pulsée

La RMN pulsée est majoritairement utilisée de nos jours. Elle consiste en l'application très brève d'un champ RF permettant de manipuler directement les spins nucléaires. Dans cette section, nous ferons quelques rappels sur les notions de base de la RMN pulsée ainsi que sur les notations utilisées. Ensuite nous verrons brièvement les mesures de temps de relaxation et de FID. Puis nous détaillerons la méthode de mesure de temps de relaxation T_2 par la méthode de Carr-Purcell et Meiboom-Gill (notée CPMG par la suite). En effet, comme il l'a été dit et comme nous le verrons dans ce chapitre, la mesure de ce temps de relaxation est la plus adaptée pour suivre une cinétique de synthèse se déroulant sur quelques dizaines de minutes.

L'utilisation des temps de relaxation pour caractériser un système physico-chimique complexe est principalement **relative**, tout du moins dans les limites de nos applications. Pour cette raison, la mise au point de cette technique nécessitait l'absence d'artefacts, de biais et la détermination des barres d'erreurs qu'il était possible d'appliquer. Ces travaux indispensables pour obtenir des mesures fiables sont reportés en annexe car il n'est pas nécessaire d'en prendre connaissance pour la compréhension du corps du document.

1. Introduction

Dans cette section, nous verrons les effets de l'application brève d'un champ RF et les possibilités que l'on peut en tirer, ainsi que les notations utilisées tout au long de ce chapitre [Canet 02a, Keeler 02].

a. Notion de pulse

Considérons une population de spins à l'équilibre thermodynamique dans un champ magnétique \vec{B}_0 . À l'instant $t = 0$, on applique un champ RF accordé à la fréquence de Larmor des protons dans le champ \vec{B}_0 ; d'après ce qui a été rappelé dans le chapitre précédent tout se passe comme si les spins étaient soumis à l'unique champ \vec{B}_{eff} tel que : $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1 + \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$. Si l'on est suffisamment proche de la résonance et/ou si le champ $\vec{B}_1(t)$ est suffisamment intense on a $\vec{B}_{\text{eff}} \simeq \vec{B}_1(t)$. Dès l'application du champ RF, les spins vont entrer en précession autour du champ \vec{B}_{eff} . Si l'on considère des temps d'application suffisamment courts, les phénomènes de relaxation sont alors négligeables, notamment le retour à l'équilibre thermodynamique autour du champ \vec{B}_{eff} . La précession des spins se fera alors dans le plan orthogonal au champ \vec{B}_{eff} . On peut à présent manipuler les spins en appliquant un champ RF pendant un temps Δt tel que

$$\Delta t = \frac{\alpha}{2\pi\gamma B_1} \quad (1.36)$$

on fait pivoter les spins d'un angle α (figure I.7) dans le sens direct en orientant par rapport à $\vec{B}_1(t)$.

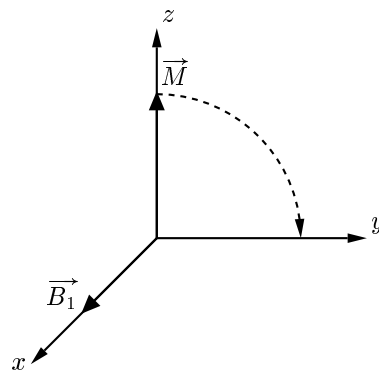


Figure I.7 : Schéma du basculement de l'aimantation sous l'effet d'une impulsion RF brève de phase x et d'angle de $\pi/2$: $\text{impulsion}(\frac{\pi}{2})_x$. L'aimantation se retrouve donc sur l'axe O_y après l'application du champ RF.

b. Angles et phases d'impulsions

Pour pouvoir changer le plan et/ou le sens de rotation des spins, il suffit d'appliquer le champ $\vec{B}_1(t)$ sur un autre axe. Ceci s'effectue en déphasant le signal RF de $\pi/2$ pour passer de x à y . On notera alors par la suite les pulses de la manière suivante :

$$(\alpha)_\phi \quad (1.37)$$

où α est l'angle de pivotement des spins et ϕ est la phase d'application du champ RF. Ainsi $(\frac{\pi}{2})_x$ correspond à un pulse envoyé selon l'axe x d'une durée telle que l'angle de pivotement soit de $\pi/2$. On recense en annexe (figure A.2 page 142) les différents pulses $(\frac{\pi}{2})$.

c. Détection

Nous avons vu que la précession des spins autour du champ magnétique \vec{B}_0 engendrait un courant dans la bobine réceptrice. Une détection synchrone aux alentours de la fréquence de Larmor permet de remonter à l'aimantation dans le plan transversal et dans le repère tournant. Une précision à apporter : une simple détection ne permet que de détecter l'aimantation sur l'un des deux axes O_x ou O_y , pour détecter sur l'autre axe, il suffit de déphaser le signal de $\pi/2$.

d. Notations des séquences de pulses

Les séquences de pulses seront notées sur un axe temporel de la manière suivante : pour un pulse d'angle α sur la phase ϕ suivi d'un temps d'attente τ et d'une acquisition sur la phase ξ , on utilise la représentation schématique de la figure I.8.

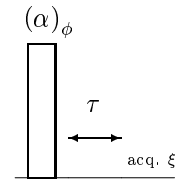


Figure I.8 : Séquence de pulses pour un pulse d'angle α sur la phase ϕ suivi d'un temps d'attente τ et d'une acquisition sur la phase ξ .

2. Mise au point de la méthode de mesure

Des analyses ont été faites afin de mettre au point la méthode de mesure pour s'assurer de l'absence d'artefacts ou tout du moins en connaître l'influence sur les mesures. Les détails techniques de la mesure des différents temps de relaxation se trouvent en annexe.

3. Free Induction Decay

a. Mesure d'une simple FID

La séquence de pulse qui consiste en une impulsion $(\frac{\pi}{2})_x$ et une acquisition sur l'axe O_y constitue la FID. Comme nous l'avons précédemment détaillé, cette séquence ne permet pas de mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 mais de T_2^* lié par la relation :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger} \quad (1.38)$$

Toutefois, cette séquence n'a pas pour seul but de mesurer le temps de relaxation spin-spin, puisque d'ailleurs ceci n'est possible que si ce dernier est plus court que celui correspondant aux inhomogénéités de champ. On utilise la FID pour :

- faire la transformée de Fourier du signal afin d'obtenir les déplacements chimiques des éléments (ceci concerne la spectroscopie haut-champ, nous ne traiterons pas ce sujet ici),
- obtenir l'aimantation à l'origine, donc la quantité de matière protonée. Elle a l'avantage de ne pas omettre les entités à temps de relaxation court.

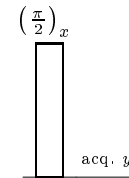


Figure I.9 : Séquence d'inversion récupération.

b. Quantification de matière par la FID

L'aimantation détectée en RMN, d'un échantillon de matière, est proportionnelle à la quantité de protons présents dans ce dernier. Ainsi si l'on peut étalonner le signal de RMN sur un échantillon dont la quantité de matière est connue, il est alors possible de déterminer la quantité de protons dans un échantillon. Ceci n'apparaît pas en premier abord d'un quelconque intérêt, à ceci près que comme nous l'avons vu, les protons ont différents temps de relaxation selon leur environnement. Ainsi, pour un système composé de deux entités dont les protons ont des temps de relaxation différents, le signal de RMN sera donc constitué de deux exponentielles. Ayant étalonné le signal initialement, on est alors capable de doser les phases du système.

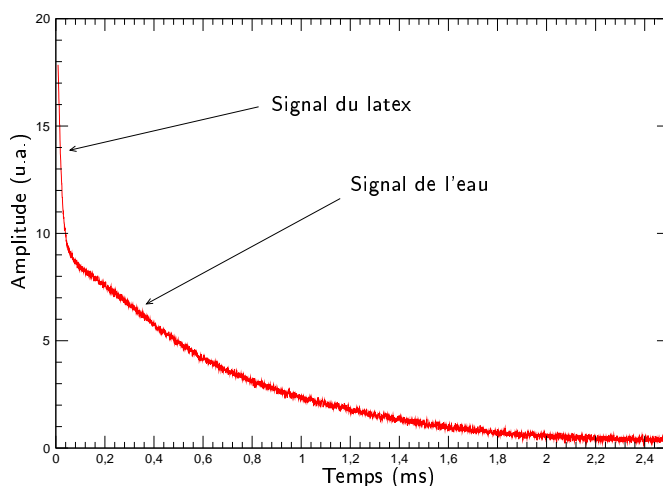


Figure I.10 : Signal de FID pour une dispersion de bille de Latex dans l'eau (75% de latex en masse).

Prenons comme exemple un système de billes de latex dans de l'eau, dont les protons ont un temps de relaxation T_2 très court (quelques μs) par rapport à l'eau (quelques secondes). Ceci se retrouve sur les courbes de FID (figure I.10 et I.11). On peut faire plusieurs remarques concernant ces résultats :

- on retrouve bien deux temps de relaxation dans le signal de FID justifiant la présence de deux sortes de proton distinctes (figure I.10),
- les valeurs relatives des amplitudes des deux signaux sont proportionnelles aux concentrations relatives (figure I.11),
- on peut remarquer que la courbe d'aimantation concernant le temps court ne présente pas une inflexion à l'origine comme celle de l'eau. Ceci peut se justifier par le fait que l'origine de cette inflexion est le caractère Lorentzien de l'inhomogénéité de champ. Or, en regard des valeurs des temps de relaxation concernant les protons du latex, le temps caractéristique de retour à l'équilibre est clairement gouverné par les couplages spin-spin, autrement dit la loi 1.38 se trouve simplifiée, en négligeant la participation de l'inhomogénéité de champ, ce qui revient à écrire T_2^* de la sorte :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\dagger} \simeq \frac{1}{T_2} \quad (1.39)$$

Ce type d'expérience met donc en évidence les capacités de la RMN bas-champ à doser ce type de système de manière non-destructive et à des concentrations élevées. À tel point que le dosage de faibles concentrations est entravé par un rapport de signal latex/eau trop faible pour traiter correctement le signal de RMN.

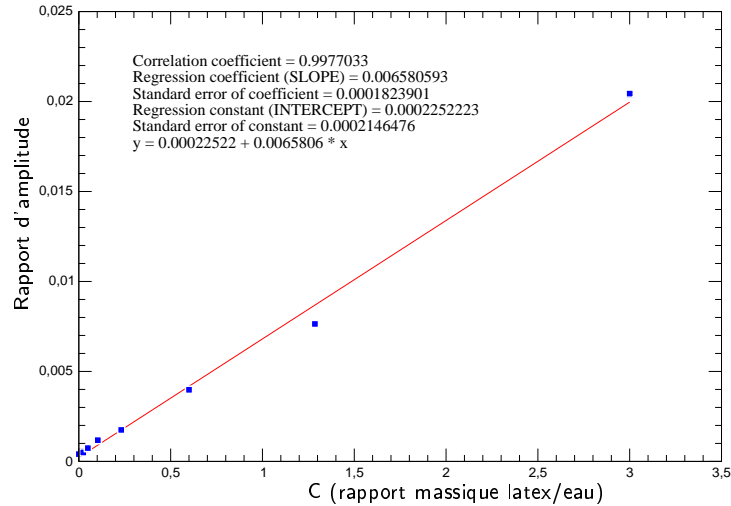


Figure I.11 : Rapport des aimantations du latex et de l'eau en fonction de leur rapport massique

4. Mesure de temps de relaxation - T_1

Cette mesure n'ayant pas été exploitée au cours de la thèse les détails de cette dernière se trouvent en annexe page 144.

5. Mesure du temps de relaxation T_2 - Échos de spin

a. Introduction

Comme nous l'avons déjà vu, la mesure de l'aimantation transverse après une impulsion ($\frac{\pi}{2}$) ne permet d'accéder à la valeur de T_2 que dans la mesure où celui-ci est suffisamment court. En d'autres termes, de forts couplages spin-spin sont prépondérants par rapport aux inhomogénéités de champ. Nous allons voir dans cette section de quelle manière la RMN pulsée permet d'accéder effectivement à la valeur de T_2 .

b. Méthode de mesure

Les inhomogénéités de champ qui sont à l'origine de l'annulation de l'aimantation transverse, produisent un phénomène réversible sur les spins. Considérons une population de spins après une impulsion ($\frac{\pi}{2}$) ; ces derniers étant soumis à un champ magnétique inhomogène, ils verront leur distribution des fréquences de Larmor s'élargir. Ainsi si l'on considère ces spins dans le repère de Larmor (rappelons qu'on les détecte de cette manière), l'inhomogénéité de fréquence provoquera un retard pour certains et une avance pour d'autres (figure I.6 page 17). Il est intuitif qu'au bout d'un certain temps la dispersion provoquera une annulation statistique de l'aimantation transverse. Considérons que nous laissons les spins évoluer pendant un temps τ après l'impulsion ($\frac{\pi}{2}$). Chacun des spins asynchrones par rapport à la fréquence de Larmor moyenne du système (celle de l'excitation) s'écartera d'un angle $\delta\alpha$ donné tel que : $\delta\alpha = \gamma (B_0 + \Delta B_0) \delta t$.

Si l'on applique une impulsion (π) sur la même phase que l'impulsion initiale ($\frac{\pi}{2}$), ceci provoquera le retournement symétrique des spins qui évolueront alors en sens inverse par rapport à la moyenne. En les laissant évoluer pendant le même temps τ , chacun reviendra à sa position initiale provoquant ainsi un *écho de spin* (figure I.12). Ceci est la preuve expérimentale de la réversibilité du phénomène de décohérence dû aux inhomogénéités de champ.

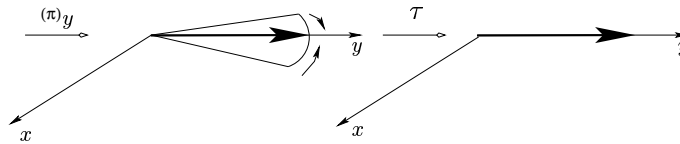


Figure I.12 : Écho de spin.

En fait, il n'est pas nécessaire que les impulsions de refocalisation soient de π (voir par exemple les échos-solides produits par des impulsions $(\frac{\pi}{2})$), mais cette procédure est la plus adaptée pour comprendre les phénomènes physiques. De plus, ce sera le type de pulses de refocalisation que nous utiliserons par la suite.

c. Écho de Hahn

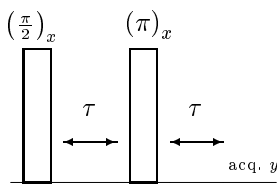


Figure I.13 : Séquence de Hahn.

La séquence de Hahn représentée sur la figure I.13 permet de mesurer le temps de relaxation T_2 en attendant un retour total à l'équilibre thermodynamique du système entre chaque mesure [Hahn 50, Hahn 52]. Néanmoins, cette séquence n'est pas suffisante pour s'affranchir de toutes les conséquences des inhomogénéités de champ. En effet, l'écho de spin ne permet de compenser la décohérence qu'à partir du moment où celle-ci est fixe dans le temps. L'inhomogénéité de champ est spatiale et constante dans le temps, pour un système fixe : ce qui vient d'être vu reste donc parfaitement valable. Pour les fluides en revanche, les molécules (et donc les protons qui les constituent) sont mobiles dans le système. Si pendant le temps τ elles ont migré dans le système, la compensation par l'impulsion (π) ne conviendra pas puisque la fréquence de Larmor aura changé entre temps.

d. Séquence CPMG (Carr-Purcell et Meiboom-Gill)

Carr et Purcell [Carr 54] ont étudié une autre séquence qui consiste à faire une succession d'échos comme on peut le voir figure I.14. Ainsi on corrige les effets de la diffusion en utilisant des temps inter-échos suffisamment faible pour négliger les phénomènes de diffusion et en les enchaînant afin de corriger continuellement les effets diffusifs. Cette séquence souffre d'un certain nombre de problèmes que nous détaillons en annexe. Nous ne citons ici que le problème de défaut de pulse. En effet les pulses, si bien calibrés et si précis soient ils, ne sont jamais parfaits¹.

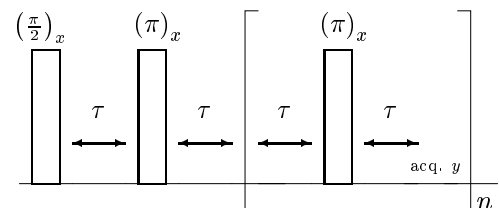


Figure I.14 : Séquence de Carr-Purcell.

Meiboom et Gill ont proposé à leur tour une séquence légèrement différente qui consiste à appliquer l'impulsion (π) sur la phase où sont couchés les spins après l'impulsion $(\frac{\pi}{2})$ (figure I.14) [Meiboom 58]. Ceci a pour effet de compenser une fois sur deux les défauts des pulses (voir en annexe figure A.18 page 152). Cette séquence, que nous utilisons principalement, est relativement robuste et rapide. C'est la raison pour laquelle nous l'avons éprouvée afin de pouvoir l'utiliser pleinement lors de l'étude des synthèses chimiques. La mise au point expérimentale de cette technique de mesure nécessite un grand soin afin de s'affranchir de tous les artefacts, les biais et enfin déterminer les barres d'erreurs.

¹Ne serait-ce que parce l'effet du champ RF dépend de la fréquence de Larmor des spins concernés. Ces fréquences sont justement différentes puisque c'est précisément ce que l'on cherche à corriger par la CPMG!

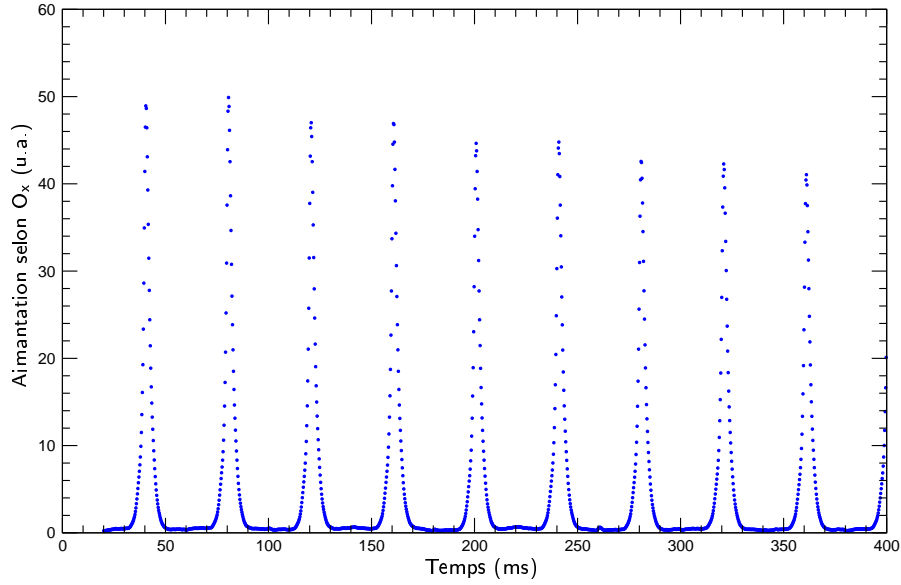


Figure I.15 : Échos de spin avec la méthode CPMG. Ici nous avons délibérément utilisé un interpulse τ grand pour laisser la FID s'effectuer entre chaque impulsion (π).

e. Effets diffusifs dans les séquences de Hahn et de Carr-Purcell et Meiboom-Gill

Nous allons détailler l'influence des phénomènes diffusifs sur la mesure lors des deux séquences citées précédemment. Pour tenir compte des effets diffusifs, il faut introduire un terme de diffusion dans l'équation phénoménologique de Bloch, soit :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{e}_z - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} + D \Delta \vec{M} \quad (1.40)$$

Le champ magnétique extérieur \vec{B} s'écrit $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{\nabla} B_0$. En écrivant l'aimantation transverse en notation complexe telle que $\underline{M} = M_x + i M_y$, on obtient :

$$\frac{\partial \underline{M}}{\partial t} = i\omega_0 \underline{M} - \frac{\underline{M}}{T_2} - i\gamma \left(\vec{\nabla} B_0 \cdot \vec{r} \right) \underline{M} + D \Delta \underline{M} \quad (1.41)$$

En posant $\psi(\vec{r}, t)$ tel que $\underline{M} = \psi e^{(i\omega_0 t - t/T_2)}$, ψ vérifie alors l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\gamma \left(\vec{\nabla} B_0 \cdot \vec{r} \right) \psi + D \Delta \psi \quad (1.42)$$

À chaque écho de spin le terme diffusif peut être négligé et ψ a pour expression :

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp \left\{ -i\gamma \left(\vec{\nabla} B_0 \cdot \vec{r} \right) (t - 2n\tau) \right\} \quad (1.43)$$

Si l'on veut tenir compte du terme diffusif $D \Delta \psi$ en supposant que A est uniquement une fonction du temps, $A(t)$ doit vérifier l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dA(t)}{dt} = -A(t) D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 (t - 2n\tau)^2 \quad (1.44)$$

Nous pouvons résoudre cette équation par intégration sur l'intervalle $[(2n - 1)\tau; (2n + 1)\tau]$ et par récurrence, on aboutit à l'expression de $A(t)$

$$A(2n\tau) = A(0) \exp \left\{ -\frac{2}{3} D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 \tau^2 t \right\} \quad (1.45)$$

Ainsi donc, la décroissance due à la diffusion entre deux échos, se produisant à $t = 2n\tau$ a pour expression

$$\exp \left\{ -\frac{2}{3} D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 \tau^3 n \right\} = \exp \left\{ -\frac{1}{3} D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 \tau^2 t \right\} \quad (1.46)$$

et elle est de type exponentiel avec un temps caractéristique T_2^\dagger tel que :

$$\frac{1}{T_2^\dagger} = \frac{1}{3} D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 \tau^2 \quad (1.47)$$

Il est tout à fait possible de la rendre arbitrairement petite en réduisant le paramètre inter-écho. Cette décroissance doit être comparée à celle, non-exponentielle, de la séquence de Hahn, obtenue en remplaçant τ par $t/2$ dans l'équation 1.46

$$\exp \left\{ -\frac{1}{12} D \gamma^2 (\nabla B_0)^2 t^3 \right\} \quad (1.48)$$

Pour cette séquence, il est impossible de s'affranchir des phénomènes de diffusion en réduisant le paramètre inter-échos car il doit au moins être égal à $5T_2$ en fin de séquence ; ce qui, quelque soit le cas de figure (T_2 court ou long), rend la mesure invalide.

Il est important de noter que la différence entre ces deux résultats, pourtant issus du même problème physique et régis par les mêmes équations, réside dans le fait que la méthode de Hahn consiste à faire varier τ qui devient, par la même occasion, la variable d'observation ; et que pour la séquence CPMG, τ est un paramètre de mesure. Dans ce dernier cas, la variable d'observation est $t = 2n\tau$ (la variable d'observation est en fait n). Ces résultats étant connus, il apparaît que l'on peut accéder aux coefficients de diffusion des molécules. Contrairement à l'intuition, ce sont les faibles coefficients de diffusion qui posent problème car ils nécessitent de forts gradients de champ pour les mesurer. Dans la pratique, on accentue les effets de gradients de champ afin d'exacerber les phénomènes, les séquences de pulses sont plus complexes mais le principe physique est toujours le même.

V. Relaxométrie RMN et systèmes physico-chimiques complexes

1. Introduction

Dans les précédentes sections, nous avons présenté les éléments de base de la RMN, les notions de RMN pulsée et de mesure de temps de relaxation, ainsi que les techniques de mesure. Dans cette section, nous allons appliquer tous ces résultats à l'étude de systèmes physico-chimiques complexes. On entend par système complexe un système constitué de plusieurs espèces en interaction. À la différence de ce qui a été traité auparavant où nous avons toujours considéré des systèmes simples avec une seule entité (même s'il y avait plusieurs protons différenciables en haut-champ, nous les considérons comme équivalents en bas-champ). La plupart du temps, les phénomènes qui nous intéressent lors de l'étude des tels systèmes concernent la participation des protons (ou des entités protonées) dans les processus d'interaction entre sous-systèmes. On verra qu'il s'agit d'échange chimique ou de diffusion par échange chimique. La diffusion est entendue ici dans ce sens et non dans celui de Fick, ce point ayant déjà été abordé dans la section traitant de la RMN pulsée.

Par ailleurs, nous avons abordé le cas de la dépendance du temps de relaxation T_2 mesuré par CPMG en fonction du paramètre inter-échos utilisé (ou interpulse) uniquement dans le cas de la diffusion au sens de Fick. Nous présentons dans cette section la dépendance de T_2 mesuré en fonction de l'interpulse τ_{CP} utilisé pour la séquence CPMG, pour des systèmes physico-chimiques plus complexes. L'échange chimique dont il est question dans ces systèmes qualifiés de complexes, est acido-basique la plupart du temps puisqu'il s'agit d'un échange de protons ou d'entités protonées. Cet échange est très courant lorsque l'on étudie des interfaces, en regard de l'effet de solvatation, pour la plupart des systèmes étudiés. Les résultats qui vont être présentés restent néanmoins valables pour tout système présentant des échanges.

Il est à noter que ce type d'étude de T_2 en fonction de l'interpulse ne peut être utilisé que dans le cadre d'une étude générale et non dans le cadre d'un suivi de cinétique rapide. La description d'une telle courbe ne permet pas de résoudre temporellement une cinétique chimique de quelques minutes. Nous le présentons afin de justifier les valeurs d'interpulse utilisées, de montrer que les échanges chimiques n'influent pas sur le temps de relaxation que nous mesurons et enfin que les variations du T_2 mesuré ont une origine qui est bien celle attendue.

Dans un deuxième temps, nous présenterons l'étude du temps de relaxation T_2 de systèmes physico-chimiques constitués de plusieurs phases en interaction, ou plutôt dont les protons ou substances protonées sont échangées entre plusieurs phases. Nous montrerons que ceci permet d'obtenir des informations importantes sur la constitution du système étudié.

2. Échange chimique entre sites équivalents

a. Présentation

Nous allons présenter les principaux résultats de l'étude de la dépendance du temps de relaxation spin-spin T_2 à l'interpulse. Cette étude est abordée de différentes manières dans la littérature, deux approches émergent en regard de la bibliographie. La première approche traite des échanges chimiques entre deux sites uniquement [Gutowsky 65, Allerhand 64, Carver 72] et les résultats semblent être adaptable en relaxométrie RMN bas-champ. Concernant l'autre approche, beaucoup de recherches ont été menées dans l'étude des échanges chimiques sur deux ou plusieurs sites [Trott 04] mais leurs applications semblent n'être possibles que dans le cadre du haut-champ donc pour le moment à exclure de la mise au point de la technique de caractérisation. Toutefois ces travaux ouvrent d'autres axes de recherche dans l'étude fondamentale des systèmes physico-chimiques complexes par RMN.

b. Résultats généraux

i. Notations

On considère un échange entre deux sites A et B et l'on représente cet échange par l'équation suivante



On note par P_A et P_B les populations respectives des sites A et B et par τ_A et τ_B les temps de séjour respectif des protons dans les sites A et B . On a alors

$$\begin{cases} \frac{k_A}{k_B} = \frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{P_B}{P_A} \\ k_{ex} = k_A + k_B = \frac{P_A}{\tau_A} + \frac{P_B}{\tau_B} = \frac{1}{\tau} \end{cases} \quad (1.50)$$

Nous allons traiter ce problème de différentes manières. Tout d'abord dans le cas simple où $T_{2,A} = T_{2,B}$ et $1/\tau \gg \delta_i$ où δ_i est le décalage en fréquence d'un site i par rapport à la fréquence du champ RF

appliqué [Luz 63]. Nous verrons que les résultats qui en découlent permettent de négliger l'influence de la valeur de τ_{CP} . Nous traiterons ensuite le cas plus général où $T_{2,A} \neq T_{2,B}$ traité par Carver & Richards [Carver 72] et nous verrons que l'application de ces résultats en bas-champ ont une forme simplifiée plus claire et que, encore une fois, il est possible de se placer dans un domaine d'étude où le temps de relaxation T_2 mesuré ne dépend pas de τ_{CP} .

ii. Équations de Bloch-MacConnell

On se place ici dans le cas général d'un système à plusieurs sites indicés i . On suppose que chaque site a le même temps de relaxation et que la constante de temps caractéristique des échanges chimiques est la même pour tous. Ceci s'applique bien évidemment pour l'étude d'un système biphasique simple.

Les équations de Bloch que nous avons présentées auparavant doivent être modifiées pour tenir compte de la modification des composantes de l'aimantation lorsqu'un spin passe du site i au site j pendant la durée séparant deux échos de la séquence CPMG. Pour cela, on utilise les équations corrigées de Bloch-MacConnell [McConnell 58] dans le cas d'un échange entre deux sites qui, compte tenu de la disparition des spins du site i et de leur apparition sur le site j (et réciproquement), s'écrivent pour l'aimantation M_i de chaque site i :

$$\begin{cases} \frac{dM_x^i}{dt} + \gamma (M_y^i B_{0z} - M_z^i B_{1y}) + \tau^{-1} M_x^i - \tau^{-1} \sum_j M_x^j a_{ij} = 0 \\ \frac{dM_y^i}{dt} + \gamma (M_z^i B_{1x} - M_x^i B_{0z}) + \tau^{-1} M_y^i - \tau^{-1} \sum_j M_y^j a_{ij} = 0 \end{cases} \quad (1.51)$$

où δ_i est le décalage en fréquence d'un site i par rapport à la fréquence du champ RF appliqué et $[a_{ij}] \in \mathcal{M}(\mathbb{R})$ est la matrice de probabilité des échanges inter-sites : a_{ij} est la probabilité qu'un spin passe du site i au site j . En ne considérant qu'un seul site i à la fois : on note $a_{ij} = p_i$. En résolvant le système 1.51 entre deux échos, l'excitation magnétique transversale est nulle donc $B_{1y} = B_{1x} = 0$ et en se plaçant dans le repère tournant à la fréquence de Larmor tout se passe comme si $B_{0z} = 0$. Les équations précédentes deviennent alors

$$\begin{cases} \frac{dM_x^i}{dt} + \delta_i M_y^i + \tau^{-1} \left(M_x^i - p_i \sum_j M_x^j \right) = 0 \\ \frac{dM_y^i}{dt} + \delta_i M_x^i + \tau^{-1} \left(M_y^i - p_i \sum_j M_y^j \right) = 0 \end{cases} \quad (1.52)$$

En choisissant une fréquence de champ RF comme la fréquence moyenne pondérée de tous les sites, on a $\sum_i p_i \delta_i = 0$. Ce choix est tout à fait arbitraire et n'engendre qu'un décalage en fréquence pour la RMN haut-champ et n'a évidemment aucune espèce d'influence en bas-champ. On note par $M = \sum_i p_i M_x^i$ l'aimantation moyenne pondérée qui est la seule grandeur physique à laquelle on peut accéder. On se place dans le cas d'un échange rapide, on suppose alors que $1/\tau \gg \delta_i$. Toutes ces hypothèses faites, on en déduit

$$\sum_i \delta_i M_y^i(t) = A \exp(-t/\tau) + \tau M \sum_i p_i \delta_i^2 \quad (1.53)$$

où A peut être déterminée avec les conditions aux limites de l'interpulse $\sum_i \delta_i M_y^i(0) = -\sum_i \delta_i M_y^i(\tau_{CP})$.

$$\sum_i \delta_i M_y^i(t) = -2\tau M \sum_i \frac{p_i \delta_i^2 \exp(-t/\tau)}{[1 + \exp(-\tau_{CP}/\tau)]} + \tau M \sum_i p_i \delta_i^2 \quad (1.54)$$

Le temps de relaxation étant défini par la relation suivante :

$$\frac{1}{T_2(\tau_{\text{CP}})} = \frac{1}{\tau_{\text{CP}}} \frac{\Delta M_x}{M_0} \quad (1.55)$$

On en déduit par intégration la première relation liant le temps de relaxation T_2 à l'interpulse τ_{CP} [Luz 63].

$$\frac{1}{T_2(\tau_{\text{CP}})} = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{\tau_{\text{CP}} M} \int_0^{\tau_{\text{CP}}} \sum_i \delta_i M_y^i(t) dt = \frac{1}{T_2^0} + \left[1 - \frac{2\tau}{\tau_{\text{CP}}} \tanh\left(\frac{\tau_{\text{CP}}}{2\tau}\right) \right] \tau \sum_i p_i \delta_i^2 \quad (1.56)$$

Une autre relation plus générale introduite par Allerhand et Gutowsky [Allerhand 65] diffère de cette dernière équation pour les interpulses τ_{CP} longs. On l'utilise pour une étude approfondie des échanges et de l'influence de la constante d'équilibre [Idiyatullin 04]. Nous en ferons l'étude ultérieurement. Les équations de Bloch-MacConnell ont des solutions dans le cas général qu'il est possible de simplifier [Abergel 04], nous n'en ferons pas le détail ici : son application ne rentre pas dans le cadre de notre étude.

c. Interprétation

L'interprétation de la dépendance de T_2 à τ_{CP} peut se faire en terme de résolution du temps de corrélation des spins du système. En effet comme nous l'avons vu précédemment, pendant l'inter-échos, les phénomènes qui ont tendance à décorrélérer de manière irréversible les spins participent à la destruction de l'aimantation transverse et donc influent sur la valeur de T_2 mesurée ; ce qui est le cas de la diffusion des spins au sens de Fick.

Dans le cas d'un effet de diffusion par échange chimique, les spins sont décorrélés en fréquence d'une autre manière. On peut supposer que la diffusion de Fick n'influe pas, ce dont on peut s'assurer par simple calcul d'ordre de grandeur. Les temps caractéristiques d'échanges chimiques sont pour la plupart beaucoup plus faibles que ceux de la diffusion au sens de Fick, on se place donc dans ce cas de figure.

Les spins diffusent donc d'un site à un autre mais chimiquement ; la décorrélation en fréquence n'est pas due au déplacement spatial dans une zone de champ magnétique d'intensité différente. L'environnement chimique d'un spin selon le site où il se trouve influe sur sa fréquence de Larmor car le champ magnétique extérieur ressenti est différent (pour des raisons de blindage électronique et/ou de couplage entre spins). De surcroît, cet environnement affecte le temps de relaxation T_2 . Ces deux effets conjugués sont responsables de la destruction de l'aimantation. Ces considérations faites, on comprend la dépendance de T_2 à τ_{CP} via le décalage en fréquence δ_i . Comme nous avons supposé des temps de relaxation égaux pour tous les sites, il n'y a pas de dépendance vis-à-vis des temps de relaxation des sites. Nous aborderons ce point dans la section suivante.

d. Analyse des résultats - Simulation

Nous avons tracé un exemple de courbe représentative de l'équation 1.56 (figure I.16) qui, dans le cas de deux sites de temps de relaxation supposés égaux, se réduit à l'expression suivante

$$\frac{1}{T_2(\tau_{\text{CP}})} = \frac{1}{T_2^0} + \left[1 - \frac{2\tau}{\tau_{\text{CP}}} \tanh\left(\frac{\tau_{\text{CP}}}{2\tau}\right) \right] \tau P_A P_B \delta \omega^2 \quad (1.57)$$

et en adoptant les rapports entre constantes suivant

$$\delta \omega T_2^0 = 150, T_{2,A} = T_{2,B} = T_2^0 \text{ et } T_2^0 / \tau_{\text{CP}} = 20 \quad (1.58)$$

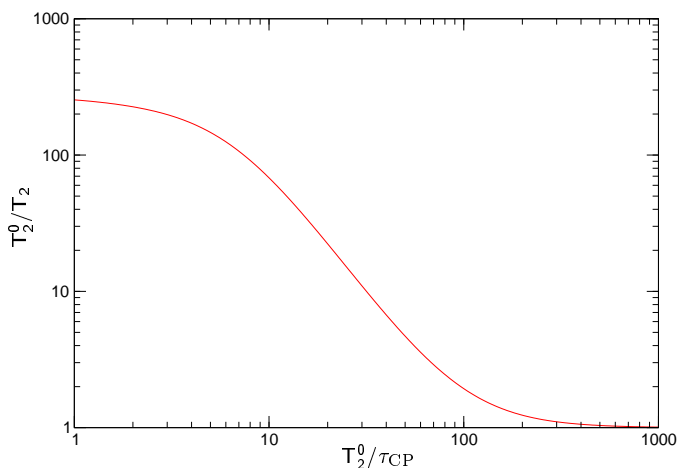


Figure I.16 : Courbe représentative de $1/T_2(\tau_{CP})$ pour un système biphasique simple avec $\delta T_2^0 = 150$, $T_{2,A} = T_{2,B} = T_2^0$ et $T_2^0/\tau_{CP} = 20$

Nous pouvons faire quelques remarques à la suite de ces résultats :

- si τ_{CP} est suffisamment court, le temps de relaxation T_2 mesuré ne dépend plus de τ_{CP} et vaut alors T_2^0 , ceci s'explique par le fait que la séquence CPMG avec un interpulse suffisamment court (en fait $\tau_{CP} \simeq \tau$ suffit) corrige les déphasages dus aux changements de site,
- si τ_{CP} est trop long, alors la séquence ne corrige plus les déphasages dus aux changements de sites. Tout se passe comme si l'on voyait une image « brouillée » du système : les échanges sont trop rapides pour distinguer les changements de site. Dans ce cas, on a $\tau_{CP} \gg \tau$ et la relation 1.57 devient au premier ordre en τ/τ_{CP}

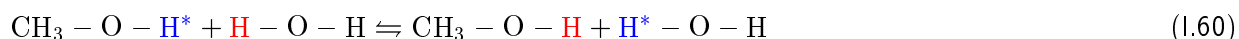
$$\frac{1}{T_2(\tau_{CP})} \simeq \frac{1}{T_2^0} + \tau P_A P_B \delta \omega^2 \quad (1.59)$$

Il n'y a plus de dépendance de T_2 à τ_{CP} , mais on n'accède pas à la valeur intrinsèque de T_2^0 ,

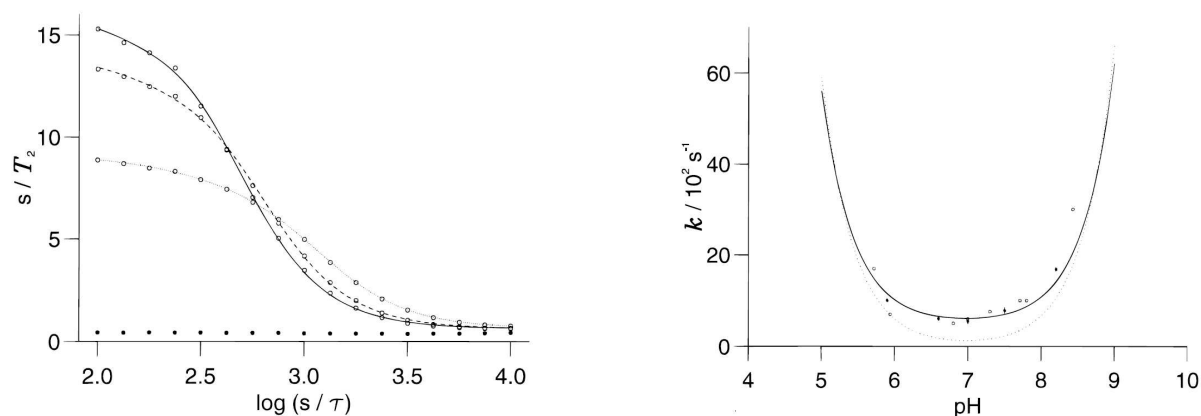
- l'exploration du domaine où $\tau_{CP} \gg \tau$ n'est pas forcément possible puisque l'on doit s'assurer que $\tau_{CP} \ll T_2$ pour la séquence CPMG (sinon on a trop peu de points sur la courbe de mesure).

e. Exemple expérimental

Nous présentons les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature concernant l'étude d'un mélange binaire eau-méthanol. Dans ce cas de figure, nous avons effectivement la réaction chimique suivante



Les auteurs de l'expérience ont utilisé du méthanol deutéré **pour exacerber le phénomène** qui aurait pu être masqué par la relaxation des protons du groupement méthyle. Ils ont aussi fait les mesures de T_2 en fonction de τ_{CP} pour différentes valeurs de pH permettant ainsi d'influer sur la constante d'équilibre et donc sur le temps caractéristique de l'échange chimique. Sur la figure I.17 sont représentés ces résultats expérimentaux ainsi que les valeurs de la constante d'équilibre en fonction du pH. On remarque alors que pour certaines valeurs de pH, la constante de réaction est si grande qu'il est impossible d'observer des variations de T_2 en fonction de τ_{CP} .



(a) T_2 en fonction de τ_{CP} pour différentes valeurs de k pour des mélanges eau- d_4 -méthanol (o), pour des pH de 7.0 (—), 7.5(---) et 8.2(···), • eau pure. (b) Constante d'équilibre de la réaction 1.60 en fonction du pH. (···) catalyse acido-basique, (—) échange neutre.

Figure 1.17 : Résultats expérimentaux de l'étude du mélange eau-éthanol à différent pH en fonction de l'interpulse τ_{CP} [Williams 98]

3. Expression générale de la dépendance de T_2 à τ_{CP}

Nous venons d'aborder l'étude de systèmes ayant des échanges chimiques, mais nous avons fait plusieurs hypothèses importantes comme l'égalité des temps de relaxation. Dans cette section nous présentons l'étude d'un système à deux sites chimiques mais dont les temps de relaxation diffèrent.

a. État de l'art

Une étude générale de la dépendance de T_2 à l'interpulse pour un système à seulement deux sites chimiques se trouve dans la littérature [Carver 72], basée sur des travaux plus anciens et moins généraux précédemment cités [Allerhand 64, Gutowsky 65]. On en rappelle les résultats sans détailler les calculs (nous convions le lecteur à se reporter aux articles traitant ce problème [Allerhand 64, Allerhand 65, Gutowsky 65, Gutowsky 53]). Nous les utiliserons afin de les adapter à la RMN bas-champ et nous verrons que ces résultats se simplifient.

b. Solutions générales

On note par la représentation complexe $G(t) = u(t) + iv(t)$ l'aimantation transversale, cette dernière fonction vérifie des équations différentielles couplées suivantes [Allerhand 64]

$$\begin{cases} G_A(t) = A_+ \exp(-\phi_+ t) + A_- \exp(-\phi_- t) \\ G_B(t) = A_+ \beta_+ \exp(-\phi_+ t) + A_- \beta_- \exp(-\phi_- t) \end{cases} \quad (1.61)$$

où ϕ_{\pm} et β_{\pm} sont des fonctions connues des paramètres du problèmes : T_{2A} , T_{2B} , τ_A , τ_B , Δ_A et Δ_B . Les coefficients A_{\pm} sont des constantes d'intégration que l'on détermine par les conditions aux limites habituelles du problème de Carr-Purcell. Gutowsky et Allerhand avaient traité ce problème dans des cas particuliers [Allerhand 64, Allerhand 65], Carver et Richards [Carver 72] ont proposé à leur tour des expressions exactes de $u(t)$:

$$u(t) = K_{14} \exp[(t/\tau_{CP}) \ln \lambda_1] + K_{23} \exp[(t/\tau_{CP}) \ln \lambda_2] \quad (1.62)$$

avec

$$\begin{aligned} K_{14} &= C_1 (A_1 + B_1) + (-1)^n C_4 (A_4 + B_4) \\ K_{23} &= C_2 (A_2 + B_2) + (-1)^n C_3 (A_3 + B_3) \end{aligned} \quad (1.63)$$

i. Oscillations du signal de RMN

La présence des facteurs $(-1)^n$ dans les amplitudes K_{14} et K_{23} induisent des oscillations autour de la valeur moyenne de l'exponentielle décroissante. Ces effets sont négligeables puisqu'ils disparaissent rapidement, dans la pratique, après quelques échos. Sur la figure I.18 est représentée la courbe correspondante présentant ce phénomène ; seuls les quelques premiers points sont concernés. On peut s'affranchir de cet artefact en enlevant les premiers échos pour le traitement analytique ultérieur, bien que ce dernier considérera qu'il s'agit de bruit. Même si ce phénomène est négligeable, il est bon d'en avoir connaissance, notamment si l'on a besoin de produire des échos fantômes (dummy echoes) ; par exemple si le système possède un ou des temps de relaxation trop longs pour que chaque écho soit stocké. Le résultat peut être trompeur puisque selon l'ordre des échos, il se peut que seuls les échos pairs subsistent sur la courbe de résultat laissant supposer l'existence d'un temps court (figure I.19 page 31).

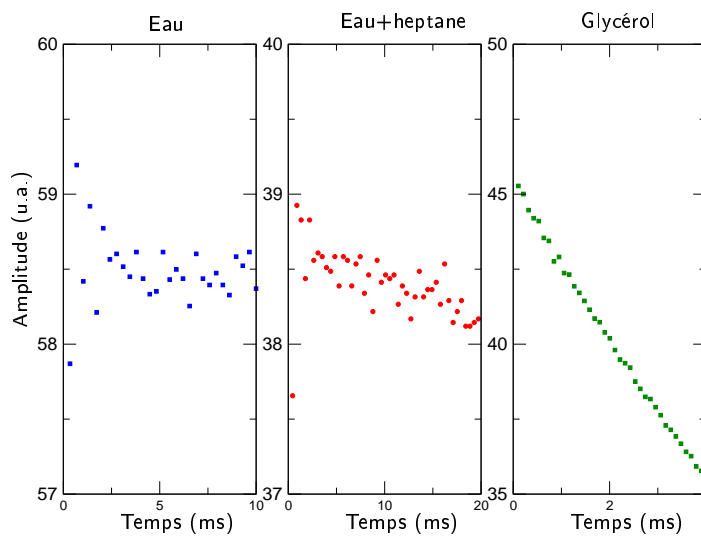


Figure I.18 : Ondulations superposées à la courbe de relaxation, pour une séquence CPMG effectuée sur de l'eau, un mélange eau-heptane (volume égaux) et du glycérol (à 25 C). Pour le glycérol, il n'apparaît pas d'oscillations.

ii. Cas limites - solutions simplifiées en haut-champ

Les expressions exactes sont complexes, on ne retiendra que les cas extrêmes. Pour $\lambda_1 \gg \lambda_2$ on a

$$\frac{1}{T_2} = -\frac{\ln \lambda_1}{\tau_{CP}} \quad (1.64)$$

avec

$$\ln \lambda_1 = -\frac{1}{2}\tau_{CP}\alpha_+ + \ln \left[\sqrt{D_+ \operatorname{ch}^2 \xi - D_- \cos^2 \eta} + \sqrt{D_+ \operatorname{sh}^2 \xi + D_- \sin^2 \eta} \right] \quad (1.65)$$

Et si $\lambda_2 \gg \lambda_1$ alors T_2 est donné par l'expression suivante

$$\frac{1}{T_2} = -\frac{1}{\tau_{CP}} \ln \lambda_2 \quad (1.66)$$

avec

$$\ln \lambda_2 = -\frac{1}{2}\tau_{CP}\alpha_+ + \ln \left[\sqrt{D_+ \operatorname{ch}^2 \xi - D_- \cos^2 \eta} - \sqrt{D_+ \operatorname{sh}^2 \xi + D_- \sin^2 \eta} \right] \quad (1.67)$$

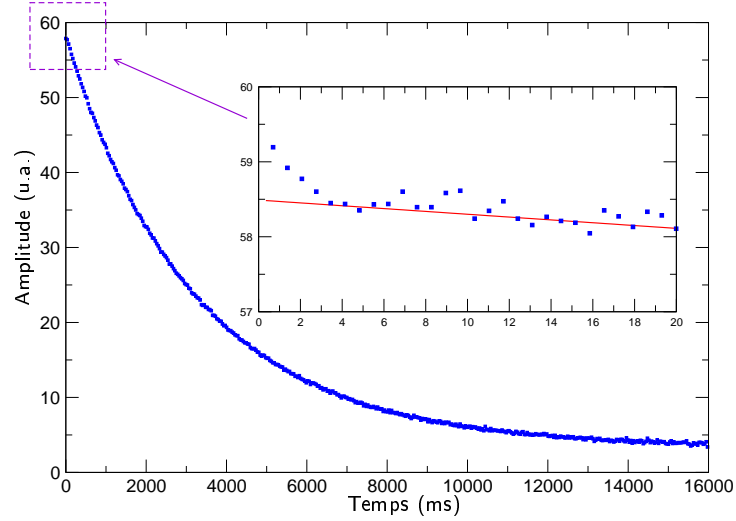


Figure 1.19 : Ondulations superposées à la courbe de relaxation avec échos fantômes, les premiers échos pairs laisse supposer la présence d'un temps court

Les constantes avec lesquelles sont exprimés λ_1 et λ_2 sont définies avec les constantes du problème par les expressions suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} 2D_{\pm} = \pm 1 + \frac{2(\psi + 2\Delta\omega^2)}{\sqrt{\psi^2 + \zeta^2}} \\ \eta = \frac{\tau_{CP}}{4\sqrt{2}} \left\{ \pm \sqrt{-\psi + \sqrt{\psi^2 + \zeta^2}} \right\} \\ \zeta = 2\Delta\omega\alpha_- \\ \alpha_+ = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{\tau_{CP}}{4\sqrt{2}} \left\{ \pm \sqrt{\psi + \sqrt{\psi^2 + \zeta^2}} \right\} \\ \psi = \alpha_-^2 - \Delta\omega^2 + \frac{4}{\tau_A \tau_B} \\ \alpha_- = \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_B} \\ \Delta\omega = \omega_B - \omega_A \end{array} \right. \quad (1.68)$$

c. Application au bas-champ

Les températures auxquelles nous serons confrontés par la suite nous amènent à supposer que les équilibres chimiques sont tellement rapides que les processus de diffusion engendrés par les échanges chimiques sont invisibles par la CPMG *i.e.* : $\tau \ll \tau_{CP}$ sachant que τ_{CP} est borné. Toutefois les résultats de Carver et Richards se simplifient grandement lorsque l'on étudie les systèmes par relaxométrie bas-champ.

En effet, dans ce cas on considère que les éléments que l'on étudie ont tous la même fréquence. Dans ce cas, on a¹ $\Delta\omega \simeq 0$ d'où $\zeta = 0$ et $\eta = 0$. Les paramètres se simplifient alors de la sorte :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{\pm} = 1 \pm \frac{1}{2} \\ \psi = \alpha_-^2 + \frac{4}{\tau_A \tau_B} \\ \xi = \frac{\tau_{CP}\sqrt{\psi}}{4} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_+ = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \\ \alpha_- = \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_B} \end{array} \right. \quad (1.69)$$

¹Cette approximation est discutable. En effet, même si en bas-champ il est impossible de mesurer $\delta\omega$ rien n'indique que son influence en bas-champ soit totalement négligeable.

L'expression des temps de relaxation correspondant $\frac{1}{T_{2,\pm}}$ devient alors

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2,\pm}} &= -\frac{\ln \lambda_{1/2}}{\tau_{CP}} = \frac{1}{2}\alpha_+ - \frac{1}{\tau_{CP}} \ln \left[\sqrt{\frac{3}{2} \operatorname{ch}^2 \xi - \frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{3}{2} \operatorname{sh} \xi} \right] \\ &= \frac{1}{2}\alpha_+ - \frac{1}{\tau_{CP}} \operatorname{Argsh} \left(\frac{3}{2} \operatorname{sh}^2 (\pm \xi) \right) \end{aligned} \quad (1.70)$$

On retrouve donc les résultats de Allerhand et Gutowski [Allerhand 65] dans ce cas de figure. Pour le cas où $\xi \gg 1$ et en utilisant les développements limités suivants $\operatorname{Argsh}(x) \simeq \ln(x)$ et $\operatorname{sh}(x) \simeq \exp(x)$, la relation 1.70 devient

$$\frac{1}{T_{2,\pm}} \simeq \left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_B} \right)^2 + \frac{4}{\tau_A \tau_B}} \quad (1.71)$$

Dans le cas où $\xi \ll 1$, le résultat est identique à une constante près rapportée à τ_{CP} qu'il est possible de rendre arbitrairement petite en diminuant τ_{CP} . Ce qui est le cas dès lors que l'on souhaite satisfaire la condition $\xi \ll 1$. On remarque alors que l'aimantation transversale est détruite avec deux temps caractéristiques et qu'il est possible de se placer dans les cas où ces derniers ne dépendent absolument pas de l'interpulse τ_{CP} .

d. Conclusion

On se rend compte qu'il est difficile d'étudier les échanges chimiques en bas-champ dans un temps limité, car il est nécessaire de caractériser T_2 en fonction de τ_{CP} et donc de faire un certain nombre de mesures sur un système en équilibre (dans tous les sens physiques du terme). D'autant que l'échange chimique peut ne concerner qu'une faible proportion de proton et ne pas être visible. En revanche, il est tout à fait possible, pour une étude fondamentale, d'influer sur la constante d'équilibre et/ou les fractions des constituants.

4. Relaxométrie de systèmes multiphasiques

Dans la section précédente, nous avons détaillé l'influence de phénomènes diffusifs par échange chimique. Les temps caractéristiques de ce type de processus sont tellement courts et parfois en proportion si faible qu'il est impossible d'avoir une dépendance de T_2 avec τ_{CP} . À présent, nous allons détailler un autre type de phénomène tout à fait similaire sur le plan physique mais qui a des résultats différents en termes de relaxométrie. Il s'agit de l'étude des temps de relaxation sur des systèmes multiphasiques avec échange [Zimmerman 57]. Dans ce cas, les espèces protonées et/ou les protons eux-mêmes sont échangés entre plusieurs phases ayant des temps de relaxation **différents**.

a. Présentation

D'un point de vue théorique les systèmes sont étudiés différemment : on ne considère plus les équations de Bloch-MacConnell pour étudier la valeur du temps de relaxation spin-spin que l'on mesure. Ici les temps ne sont pas comparables, on étudie alors le système en termes de processus stochastiques. Les temps de relaxation de chaque phase sont liés aux temps de corrélation des constituants des phases et sont trop courts pour être comparables à τ_{CP} . En revanche, les processus d'échange entre phases sont plus lents il ne convient plus de comparer le temps caractéristique de ce type d'échange avec τ_{CP} mais avec T_2 comme nous allons le voir.

On considère un système physico-chimique constitué de n_ϕ phases notées ϕ_i ayant des temps de relaxation différents T_i (où T_i est le temps de relaxation de la phase ϕ_i que ce soit T_1 ou T_2 qui, pour des raisons de notation, seront noté indifféremment T jusqu'à la fin de cette section).

b. Étude stochastique du problème

i. Équation de Chapman-Kolmogorov

On note par P_i la probabilité de trouver un spin dans la phase ϕ_i . On suppose tous les processus comme stationnaires ce qui revient à considérer que les probabilités P_i sont indépendantes du temps. On a la relation de normalisation suivante

$$\sum_{i=1}^{n_\phi} P_i = 1 \tag{1.72}$$

On note aussi par $P_{ij}(t)$ la probabilité qu'un spin initialement dans la phase ϕ_i soit dans la phase ϕ_j à l'instant t . Les probabilités P_{ij} satisfont alors les équations de Chapman-Kolmogorov

$$\frac{dP_{ik}(t)}{dt} = -C_k P_{ik}(t) + \sum_l P_{il}(t) C_l p_{lk} \tag{1.73}$$

où C_k est la probabilité par unité de temps qu'un spin dans la phase ϕ_k quitte cette dernière, et p_{lk} est la probabilité conditionnelle qu'un spin qui quitte la phase ϕ_l aille dans la phase ϕ_k et vérifie donc les relations suivantes

$$p_{kk} = 0 \text{ et } \sum_k p_{lk} = 1 \tag{1.74}$$

Au-delà des considérations statistiques, il est plus aisé de voir cette équation de manière phénoménologique :

$\underbrace{\frac{dP_{ik}(t)}{dt}}_{\text{variation de la proportion de spins dans la phase } \phi_k \text{ qui initialement étaient dans la phase } \phi_i.}$	=	$\underbrace{-C_k P_{ik}(t)}_{\text{proportion de spins quittant la phase } \phi_k \text{ qui initialement étaient dans la phase } \phi_i.}$	+	$\underbrace{\sum_l P_{il}(t) C_l p_{lk}}_{\text{proportion de spins quittant la phase } \phi_i \text{ pour aller dans la phase } \phi_k \text{ et qui initialement étaient dans la phase } \phi_i.}$	(1.75)
---	---	--	---	---	--------

Nous avons représenté le cas de la phase ϕ_1 d'un système triphasique sur la figure I.20, avec les différents échanges et leurs notations.

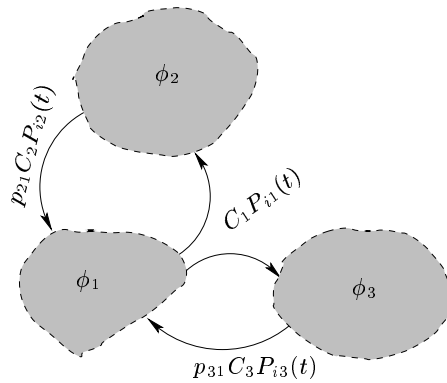


Figure I.20 : Étude stochastique des échanges sur l'exemple d'un système triphasique

c. Méthode de résolution

Il faut à présent déterminer le temps de relaxation mesuré, pour cela il est nécessaire de décrire l'évolution de l'aimantation. Sachant que le temps caractéristique est une variable aléatoire décrivant les valeurs T_i , temps de relaxation de chacune des phases ϕ_i , dont l'aimantation vérifie l'équation d'évolution suivante

$$\frac{dM_i}{dt} = -\frac{1}{T_i}M_i \quad (1.76)$$

Le problème physique se réduit à la détermination de la valeur moyenne des temps de relaxation

$$M(t) = M_0 \exp\left(\int_0^t \frac{dt'}{T(t')}\right) \quad (1.77)$$

La résolution de ce problème se réduit au problème de Chapman-Kolmogorov similaire à 1.75 avec l'apparition des temps de relaxation T_i dans les processus d'évolution

$$\frac{dI_{ij}(t)}{dt} = -\sum_l I_{il}(t) F_{lj} \quad (1.78)$$

avec

$$\begin{aligned} F_{lj} &= \delta_{lj} \left(C_l + \frac{1}{T_l} \right) - p_{lj} C_l \\ &= D_{lj} + \frac{\delta_{lj}}{T_l} = D_{lj} + E_{lj} \end{aligned} \quad (1.79)$$

En notation matricielle et en posant $\mathbf{F} = [F_{lj}]$, $\mathbf{D} = [D_{lj}]$ et $\mathbf{E} = [E_{lj}]$, on a $\mathbf{F} = \mathbf{D} + \mathbf{E}$ et l'équation 1.79 devient

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = -\mathbf{I}\mathbf{F} \quad (1.80)$$

On peut déterminer la valeur moyenne de I : $\langle I(t) \rangle = \sum_i \sum_j P_i I_{ij}(t)$.

d. Cas d'un échange très lent

Dans le cas d'échange lent entre les phases, on suppose que la relaxation des spins est relativement rapide devant l'échange de spin entre les phases. Ceci revient à supposer que les temps de relaxation T_{2l} sont très petits devant les temps caractéristiques des échanges entre phases $\tau_l = 1/C_l$ soit

$$C_l \ll \frac{1}{T_l} \quad (1.81)$$

L'équation 1.79 se trouve alors simplifiée avec $F_{kl} \simeq E_{kl} = \delta_{kl}/T_l$ et on a

$$\langle I(t) \rangle = \tilde{\varphi}_0 \begin{bmatrix} e^{-t/T_1} & & \\ & \ddots & \\ & & e^{-t/T_{n_\phi}} \end{bmatrix} \varphi_0 \quad (1.82)$$

Le développement aboutit directement à

$$\boxed{\langle I(t) \rangle \simeq \sum_{i=1}^{n_\phi} P_i e^{-t/T_i}} \quad (1.83)$$

Il est possible d'expliquer physiquement le phénomène : l'échange est tellement lent que les phases sont bien distinctes au sens de la relaxation. Chacune des phases relaxe indépendamment des autres avec un temps caractéristique T_i et avec une amplitude relative pondérée par la quantité de protons de chacune des phases.

e. Cas d'un échange très rapide

Dans le cas d'un échange rapide, on suppose que le temps caractéristique d'échange τ est très inférieur au temps de relaxation T_l soit $C_l \gg T_l$. Dans ce cas, l'équation 1.79 se résout en utilisant l'approximation $\mathbf{D} \gg \mathbf{E}$. Cette dernière approximation nous permet de diagonaliser \mathbf{F} avec la théorie de la perturbation qui mène alors à l'expression de $\langle I(t) \rangle$

$$\langle I(t) \rangle = \exp \left\{ - \left(\sum_{i=1}^{n_\phi} \frac{P_i}{T_i} \right) t \right\} \quad (1.84)$$

Physiquement cela revient à dire que les échanges sont si rapides que lorsque que le système relaxe les protons changent de phase, si bien que l'aimantation résultante a un temps caractéristique de relaxation qui est une moyenne de tous les temps de relaxation pondérée par les poids des phases (fonction du prorata du temps passé dans les différentes phases).

f. Cas général

i. Système biphasique

Dans cette section nous traitons le cas général d'un système biphasique, dans ce cas la matrice \mathbf{F} s'écrit simplement

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} C_1 + \frac{1}{T_1} & -C_1 \\ -C_2 & C_2 + \frac{1}{T_2} \end{bmatrix} \quad (1.85)$$

Les valeurs propres λ peuvent être déterminées en annulant le polynôme caractéristique $\det[\mathbf{F} - \mu \mathbb{I}]$ et l'on a

$$\begin{cases} \mu_1 = \frac{1}{2} \left(C_1 + C_2 + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\left(C_1 - C_2 + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^2 + 4C_1C_2} \\ \mu_2 = \frac{1}{2} \left(C_1 + C_2 + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(C_1 - C_2 + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^2 + 4C_1C_2} \end{cases} \quad (1.86)$$

Les solutions du problème sont explicitement $\langle I(t) \rangle = a_1 e^{-\mu_1 t} - a_2 e^{-\mu_2 t}$, avec $1/\langle T \rangle = \sum_{i=1}^{n_\phi} 1/T_i$, a_1 et a_2 ont alors pour expression :

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \left(\mu_2 - \frac{1}{\langle T \rangle} \right) \\ a_2 = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \left(\mu_1 - \frac{1}{\langle T \rangle} \right) \end{cases} \quad (1.87)$$

Ces résultats sont parfaitement analogues à ceux obtenus dans le cadre des approximations de bas-champ faites à partir des résultats de Carver & Richards (relation 1.71 page 32). Les cas limites d'échange très lent ou très rapide conduisent directement à des résultats analogues à ceux trouvés dans le cas général (relations 1.84 et 1.83). Ceci prouve l'analogie entre les échanges entre sites chimiques et entre phases.

ii. Système multiphasique

Connaissant un type de système multiphasique, on peut chercher à le modéliser par ses équations d'échanges entre phases. Il est difficile de traiter de manière générale le problème car la matrice \mathbf{F} semble ne pas être diagonalisable explicitement dans le cas général. En revanche, on peut montrer que selon le système considéré il est possible de simplifier le problème en décomposant la matrice

\mathbf{F} en blocs. On considère un système avec plusieurs enclaves *i.e.* : plusieurs sous-systèmes n'ayant pas d'échange avec l'extérieur. Soit donc un système de n_ϕ phases où il existe deux sous-systèmes (ϕ_1, \dots, ϕ_p) et $(\phi_{p+1}, \dots, \phi_{n_\phi})$ qui n'ont pas d'échange entre eux ou alors très lent. Dans ce cas, les probabilités conditionnelles p_{ij} telles que $i \in (\phi_1, \dots, \phi_p)$ et $j \in (\phi_{p+1}, \dots, \phi_{n_\phi})$ sont nulles. Il est possible alors d'écrire la matrice par blocs, quitte à re-indexer :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 + \frac{1}{T_1} & -p_{1,2}C_1 & \cdots & -p_{1,p}C_1 \\ & \ddots & & \\ -p_{p,1}C_p & \cdots & -p_{p,p-1}C_p & C_p + \frac{1}{T_p} \end{bmatrix} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \begin{bmatrix} C_1 + \frac{1}{T_1} & -p_{1,2}C_1 & \cdots & -p_{1,p}C_1 \\ & \ddots & & \\ -p_{p,1}C_p & \cdots & -p_{p,p-1}C_p & C_p + \frac{1}{T_p} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (1.88)$$

Ceci est valable quelque soit le nombre de sous-systèmes. Dans le cas général, on peut donc décomposer la matrice \mathbf{F} en matrice en blocs dont la dimension de chacune des sous-matrices est le nombre de phases de chaque sous-système sans échange ou en échange très lent avec les autres.

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 & & & \\ & \mathbf{F}_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{F}_{n_\phi} \end{bmatrix} \quad (1.89)$$

Il est alors possible de diagonaliser \mathbf{F} par blocs en utilisant les hypothèses d'échange lent et rapide que nous avons présentées dans les sections précédentes. Ainsi la participation de chaque sous-système sera isolée. Si l'on note par P_{ϕ_k} la proportion relative du sous-système ϕ_k au nombre de n_{ϕ_s} , on en déduit

$$\langle I(t) \rangle = \sum_{k=1}^{n_{\phi_s}} P_{\phi_k} \langle I_{\phi_k}(t) \rangle = \sum_{\phi_k \in S_l} P_{\phi_k} \langle I_{\phi_k}(t) \rangle + \sum_{\phi_k \in S_r} P_{\phi_k} \langle I_{\phi_k}(t) \rangle \quad (1.90)$$

où chaque sous-système ϕ_k peut être considéré indépendamment des autres et où S_l (respectivement S_r) est l'ensemble des sous-systèmes à échange exclusivement lent (respectivement à échange exclusivement rapide). En notant par $P(i, \phi_k) = P_i/P_{\phi_k}$ la proportion relative de la phase i dans le sous-système ϕ_k on en déduit alors

$$\begin{cases} \langle I_{\phi_k}(t) \rangle = \sum_{i=1}^{n_{\phi_k}} P(i, \phi_k) e^{-t/T_i}, & \phi_k \in S_l \\ \langle I_{\phi_k}(t) \rangle = \exp \left\{ - \left(\sum_{i=1}^{n_{\phi_k}} P(i, \phi_k) / T_i \right) t \right\}, & \phi_k \in S_r \end{cases} \quad (1.91)$$

On déduit de ces résultats une expression générale de $\langle I(t) \rangle$ qui dépend explicitement de toutes les fractions du système et de leurs temps de relaxation correspondant et ceci pour les deux types d'échanges.

$$\boxed{\langle I(t) \rangle = \sum_{\phi_k \in S_l} \sum_{i=1}^{n_{\phi_k}} P_i e^{-t/T_i} + \sum_{\phi_k \in S_r} P_{\phi_k} \exp \left\{ - \left(\sum_{k=1}^{n_{\phi_k}} \frac{P_i}{P_{\phi_k} T_k} \right) t \right\}} \quad (1.92)$$

Ce résultat permet d'étudier les systèmes complexes par relaxométrie RMN et ainsi de différencier les phases et d'en étudier le comportement ainsi que les échanges. Il est évident que l'on ne peut étudier de manière intrinsèque un système ayant plus de deux phases. Pour traiter ce genre de problème

physique, il faut faire varier les paramètres physico-chimiques et, en ce qui concerne ces résultats, il est clair qu'il faut faire varier les proportions relatives de chacun des constituants pour étudier les interactions physico-chimiques entre phases. Notons le encore une fois, *les temps de relaxation spin-spin sont des caractéristiques physiques intrinsèques d'une entité protonée liées au temps de corrélation τ_c des spins*. Les résultats qui viennent d'être présentés concernent la mesure de l'aimantation globale du système. Nous avons donc là un outil d'investigation qui permet d'étudier à la fois un système physique de manière intrinsèque et en plus d'étudier ses interactions avec d'autres systèmes.

5. Le temps de relaxation : une grandeur intrinsèque

a. Considérations physiques

Dans cette section, nous avons étudié les valeurs de T_2 de systèmes complexes que l'on peut mesurer. Il faut bien faire la différence entre la mesure en elle-même qui concerne l'aimantation globale d'un échantillon et le temps de relaxation des spins pris séparément. Comme nous l'avons vu dans la section concernant les éléments de bases de la RMN, le temps de relaxation spin-spin d'une population donnée de spins dans le même environnement (dans la même phase ou sur le même site chimique) est une grandeur intrinsèque liée au temps de corrélation des spins [Abragam 61]. Nous allons voir dans cette section que ceci est vrai et que les résultats que nous avons présenté doivent impérativement tenir compte de ces considérations.

b. Étude sur un exemple expérimental

i. Remarques préliminaires

Nous avons étudié les variations du temps de relaxation mesuré pour des systèmes binaires type eau-alcool primaire, eau-glycérol et eau-éthylène glycol. Nous nous attendions évidemment à avoir des variations en fonction de la fraction molaire des constituants, mais pas celles prévues par les modèles présentés dans cette section.

Tout d'abord, nous nous sommes assurés de retrouver les résultats concordants pour les différents temps de relaxation pour le système eau-éthanol : $1/T_2 \simeq 1/T_1 \simeq 1/T_{1\rho}$. Ce qui vérifie le fait que les temps de relaxation sont quasiment égaux pour les fluides [Abragam 61]. Ce que l'on peut effectivement observer sur la figure I.21.

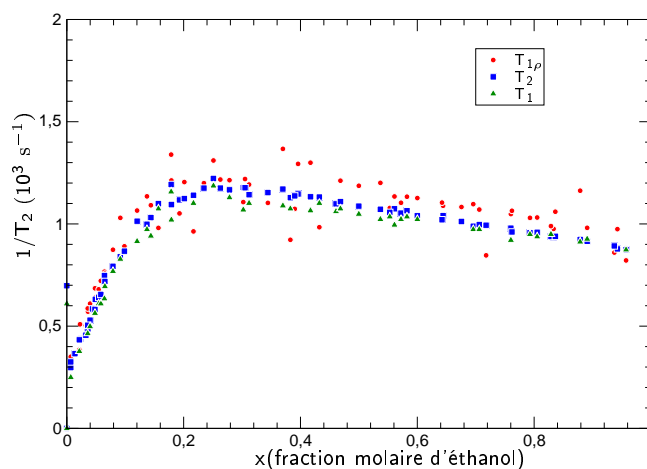


Figure I.21 : Taux de relaxation $R_i = 1/T_i$ pour des mélanges binaires eau-alcool primaire

Apparemment aucune des conclusions auxquelles nous avons abouti dans cette section ne nous permet de prédire de telles variations. En effet, si l'on considère qu'il s'agit d'un échange chimique nous devrions avoir une variation en fonction de $x(1-x)$ pour T_2 . Cependant, elle est négligeable en regard des constantes d'équilibre mises en jeu (la borne inférieure de τ_{CP} imposée par le temps mort de bobine ne permet pas de résoudre l'échange chimique). De même, si l'on suppose que les variations tirent leur origine du passage d'une phase à l'autre, on devrait obtenir une loi affine. **On observe donc un système homogène dans ce cas.**

ii. Limites de la mesure

En fait, nous ne mesurons qu'un seul temps de relaxation car les temps caractéristiques d'échange sont trop faibles pour être résolus par la séquence CPMG. Toutefois, les relations que nous avons établies prévoient ce cas de figure mais ne corroborent pas les résultats. Elles restent vraies, mais il faut considérer que le temps de relaxation de chacun des deux sites dépend lui aussi de la fraction molaire, soit $1/T_{2,A} = f(P_A)$ et $1/T_{2,B} = f(P_B)$. Nous mesurons donc un temps global pour deux populations de spins, dont chacune possède un temps de relaxation qui dépend de sa proportion [Meiboom 67]. Dans tous les modèles que nous avons présentés, nous avons fait l'hypothèse de temps de relaxation égaux puis différents mais toujours constants ce qui n'est pas forcément le cas.

iii. Temps de relaxation dans les fluides

Nous avons vu que le temps de relaxation spin-spin est lié au temps de corrélation des molécules¹. Nous avons aussi présenté les relations obtenues qui découlent du modèle de Stokes-Einstein, liant ainsi le temps de relaxation à la viscosité et au rayon hydrodynamique des molécules.

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T_2} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \left(\frac{\hbar^2 \gamma^4}{3D b^4}\right) \left\{1 + \frac{3\pi N b^6}{5 a^3}\right\} \propto \frac{\hbar^2 \gamma^4 \pi \eta}{r^3 k_B T} \quad (1.93)$$

où b est la distance entre deux protons et $r = a$ est le rayon des sphères dures pris pour la formule de Stokes.

Pour avérer ces résultats, nous avons comparé les temps de relaxation des mélanges binaires eau-alcool primaire, eau-glycérol et eau-éthylène glycol, à leur viscosité correspondante (figure I.22 et I.23, figure I.24 et I.25).

Ainsi la relation 1.93 semble s'appliquer pour toute composition de ces mélanges. En revanche, même si l'allure générale des courbes suit la tendance des variations de la viscosité, le rapport au rayon a été supposé constant. Nous n'avons pas cherché à déterminer explicitement le temps de relaxation mesuré en fonction des fractions de mélanges.

6. Conclusion

Les exemples présentés dans cette section mettent en relief la différence entre le temps de relaxation *mesuré*, dépendant du rapport interpulse-temps caractéristique d'échange (τ_{CP}/τ) et du rapport T_1 -temps caractéristique d'échange et le temps de relaxation *intrinsèque* de chaque spin (T_1/τ). Ces exemples ont mis aussi en évidence le cas où les proportions des constituants influent directement sur le temps intrinsèque.

¹Les notions abordées dans cette section nous permettent d'élucider partiellement la question concernant l'observation d'un seul temps de relaxation en bas-champ, à la différence du haut-champ où l'on peut observer une différence de temps de relaxation selon la situation de chaque proton sur une même molécule. On peut considérer que la localisation spatiale constitue un site et que le mouvement moléculaire induit donc un échange « spatial ». Le temps caractéristique dont il est question ici est celui de corrélation. Cet échange est bien évidemment extrêmement rapide. On peut conjecturer que le temps mesuré est un prorata des temps de relaxation de chaque proton pondéré par leur nombre et les décalages en fréquence. Ceci n'est qu'une hypothèse qu'il est possible de tester assez simplement, mais ceci n'est pas l'objet de cette thèse, nous n'en ferons pas l'étude.

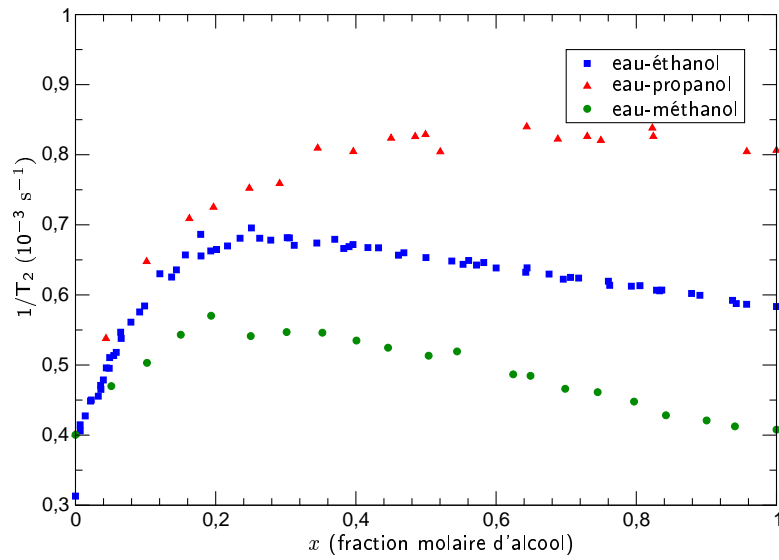


Figure I.22 : Taux de relaxation $R_2 = 1/T_2$ pour des mélanges binaires eau-alcool primaire

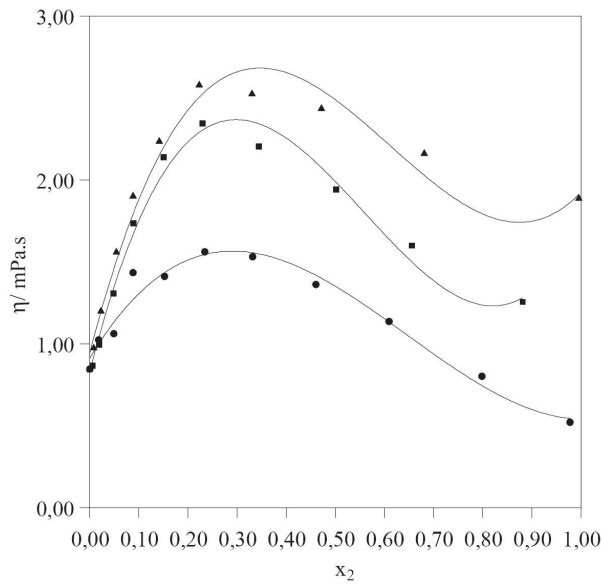


Figure I.23 : Viscosité des mélanges binaires eau-alcool primaire [Yilmaz 02] (● methanol, ■ ethanol, ▲ n-propanol)

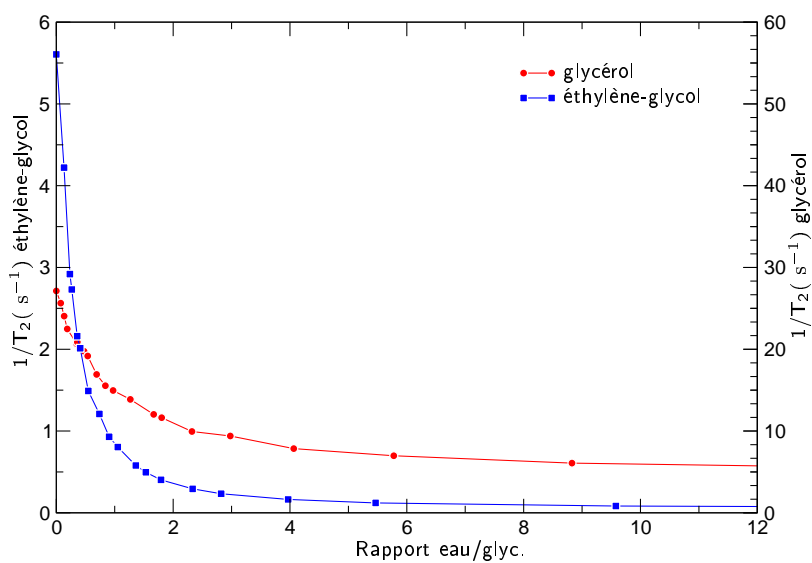


Figure I.24 : Taux de relaxation $R_2 = 1/T_2$ pour des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol

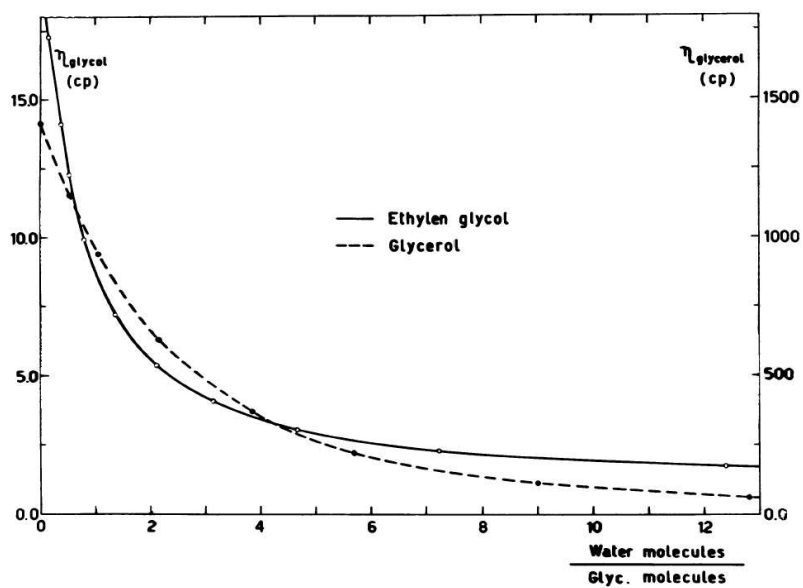


Figure I.25 : Viscosité des mélanges binaires eau-glycérol et eau-éthylène glycol [Ageno 67]