



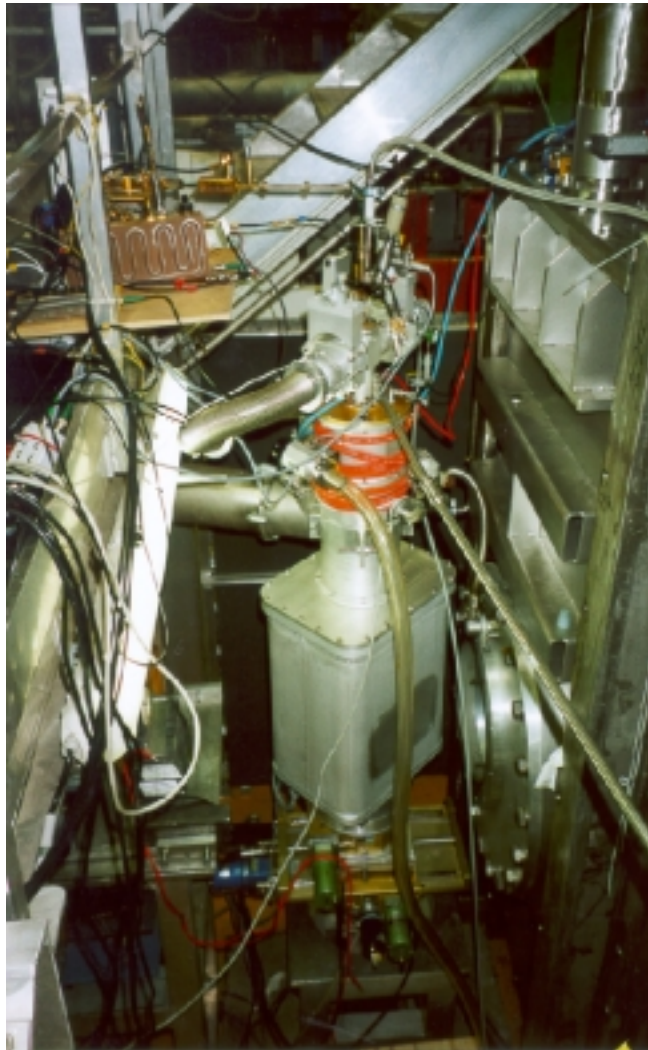
THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PARIS XI



Méthodes de variation de contraste par polarisation
nucléaire en diffusion de neutrons aux petits angles

*Observation de domaines de polarisation
nucléaire par diffusion de neutrons*

Edouard LEYMARIE



Service de Physique de l'Etat Condensé
CEA Saclay (2002)

N° D'ordre : 7052

Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences de l'Université Paris XI Orsay

Spécialité : Physique des Solides

par

Edouard LEYMARIE

Méthodes de variation de contraste par polarisation nucléaire en diffusion de neutrons aux petits angles.

Observation de domaines de polarisation nucléaire par diffusion de neutrons.

Soutenue le jeudi 28 novembre 2002 devant la commission d'examen :

Prof. Bertrand Deloche	Président
Prof. S.F.J Cox	Rapporteur
Dr. Francis Tasset	Rapporteur
Dr. Hans Glättli	Directeur de thèse
Dr François Boué	Examineur
Prof. Oliver Zimmer	Examineur
Dr. Maurice Goldman	Invité

A mon père.

Remerciements.

La thèse présentée ici est le résultat d'un travail de trois années au Commissariat à l'Energie Atomique. Elle n'aurait pas pu être réalisée sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens ici à remercier.

Je remercie Monsieur Michel Hammann, chef du Service de Physique de l'Etat Condensé, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire pour que je puisse y effectuer ce travail.

Je tiens à remercier tout spécialement Hans Glättli qui a dirigé mon travail de recherche en me laissant beaucoup de libertés et d'initiatives. Sa connaissance du sujet et ses multiples compétences techniques ont été essentielles pour les résultats de mon travail. Son enthousiasme, ses longues discussions sur de multiples sujets, ses réflexions helvétiques sur la société française, partagés au quotidien dans notre bureau, resteront un souvenir impérissable de ma thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et plus spécialement monsieur Bertrand Deloche pour avoir présidé le jury, monsieur Francis Tasset pour m'avoir initié, dès mon DEA, à la diffusion de neutrons et pour avoir été l'un des rapporteurs de mon travail, monsieur S.F.J Cox, second rapporteur, pour son effort à lire le français, monsieur François Boué pour ses commentaires de spécialiste de DNPA et pour ses conseils sur mon orientation future et enfin monsieur Oliver Zimmer pour sa participation au jury ainsi qu'aux nombreuses expériences nécessaires aux résultats présentés ici.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à chaque membre du groupe *RMN et neutron*. Je tiens à remercier Frédéric Ott pour son enthousiasme et ses compétences en physique, pour son aide constante au cours de ma thèse et pour sa compagnie lors des conférences de « neutroniciens ». Nous avons travaillé ensemble à la réalisation d'un programme de pilotage de spectromètres qui a été une expérience enrichissante pour moi. Je remercie Claude Fermon, Michel Viret, Olivier Klein et Jaques-François Jacquinot pour la bonne humeur qu'ils savent créer dans ce groupe et pour leurs compétences qu'ils distillent sans modération et qui auront largement contribué au contenu de cette thèse et à ma formation.

Je tiens à remercier Gérard Francinet et Gérald Saux pour leurs conceptions techniques sur des projets toujours « urgents » exécutés avec beaucoup de célérité et d'efficacité. Je les remercie également pour leur disponibilité et pour leur promotion, discrète, de leur moyen de locomotion préféré : pour l'un le vélo et pour l'autre les R5.

Je tiens également à saluer tous mes collègues thésards, stagiaires et post-docs rencontrés au cours de ces presque quatre années passées dans ce service et qui ont contribué à sa bonne ambiance. En particulier je remercie Elin Søndergård avec qui j'ai partagé mon premier bureau et Myriam Pannetier avec qui j'ai partagé de nombreux cafés le matin et qui a été une spectatrice attentive des répétitions de ma soutenance.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance aux membres du Laboratoire Léon Brillouin sans qui nos expériences sur le spectromètre PAPOL auraient été impossibles. Je tiens à remercier monsieur Charles-Henri De Novion et monsieur Pierre Monceau qui ont été les directeurs du LLB durant mon séjour. Je tiens également à remercier monsieur Rémi Kahn pour sa disponibilité, ses conseils et pour avoir enduré mon utilisation souvent peu orthodoxe

des liquides cryogéniques. Je remercie aussi l'équipe technique du LLB qui m'a aidé à développer PAPOL, avec en particulier messieurs Gilles Koskas, Michel Antoniadès et Patrick Baroni.

A ce stade, je tiens à remercier tout spécialement chaque membre de la nombreuse collaboration qui a permis d'obtenir les résultats présentés ici. En particulier je remercie l'équipe Suisse du PSI, sous la direction de Salvatore Mango puis de Ben Van Den Brandt, avec Patrick Hautle, Ton Konter et Joachim Kohlbrecher pour son expertise en cryogénie et en diffusion de neutrons aux petits angles et surtout pour l'accueil sans faille, l'amour immodéré du café et la perpétuelle bonne humeur de chacun de ses membres. Je remercie également Heinrich Stuhmann pour la réalisation et sa connaissance des échantillons et Oliver Zimmer, déjà cité, pour avoir toujours été le premier volontaire pour travailler à proximité du faisceau ouvert.

Enfin, et surtout, j'aimerais remercier les membres de ma famille et mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ces trois années qui n'ont pas été toujours facile. Leur présence a été un des moteurs de ce travail. Je tiens pour finir à remercier particulièrement chacune des membres de mon équipe de relectrices : Carole, Caroline, Sabrina et Sadia sans lesquelles cette thèse serait truffée de fautes de syntaxe et d'orthographe mais qui ne sauraient être tenues pour responsable de celles qui persistent.

A tous les gens cités, et à ceux que j'ai oublié, je souhaite bon vent...



Table des matières.

REMERCIEMENTS	7
TABLE DES MATIÈRES	9
INTRODUCTION	15
CHAPITRE I :	
LA DIFFUSION DE NEUTRONS	19
I THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DE LA DIFFUSION.....	19
I.1 Section efficace.....	19
I.1.a Section efficace d'absorption : σ_a	20
I.1.b Section efficace de diffusion : σ_s	20
I.2 Equation maîtresse de la diffusion.....	20
I.3 Potentiel nucléaire et approximation de Born.....	21
I.3.a Approximation de Born.....	22
I.3.b Validité de la première approximation de Born.....	22
I.4 Equations pratiques de la diffusion élastique.....	23
I.4.a Diffusion par un centre et pseudo-potentiel de Fermi.....	23
I.4.b Diffusion par un échantillon macroscopique.....	23
I.5 Dépendance en spin de l'interaction nucléaire.....	23
I.6 Problème de l'absorption.....	25
II DIFFUSION COHÉRENTE ET INCOHÉRENTE.....	25
II.1 Incohérence isotopique.....	25
II.2 Incohérence de spin.....	26
II.3 Limites au calcul théorique de l'incohérent.....	27
III LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES.....	28
III.1 Densité de longueurs de diffusions.....	28
III.2 Réduction du solvant.....	29
III.3 Incohérence de mélange.....	30
III.4 Fonction de diffusion.....	30
III.4.a Exemple d'un homopolymère en solution.....	30
III.4.b Exemple de deux homopolymères en solution.....	31
III.5 Variation de contraste.....	32
III.5.a Variation de contraste par substitution isotopique.....	32
III.5.b Variation de contraste par polarisation nucléaire.....	32
IV RÉFÉRENCES.....	33
CHAPITRE II :	
MAGNÉTISME NUCLÉAIRE ET POLARISATION DYNAMIQUE	35
I CONCEPTS DE BASES DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.....	35
I.1 Le paramagnétisme nucléaire.....	36
I.2 Description classique de la RMN.....	36
I.2.a Référentiel tournant et champ effectif.....	36
I.2.b Résonance magnétique.....	37
I.3 Description quantique de la RMN.....	37
I.3.a Exemple d'une population de spins $1/2$	37
I.3.b Matrice densité.....	37
I.3.c Matrice densité à l'équilibre thermique.....	38
I.3.d Résonance magnétique.....	38
II THERMODYNAMIQUE DE SPIN.....	38
II.1 L'interaction dipôle-dipôle.....	39
II.2 Notion de température de spin.....	39

II.3	<i>Reservoirs thermodynamiques.</i>	40
II.4	<i>Température dans le référentiel tournant.</i>	40
III	RELAXATION NUCLÉAIRE DANS LES SOLIDES ISOLANTS.	42
III.1	<i>Mécanisme général.</i>	42
III.2	<i>Relaxation nucléaire dans les solides isolants.</i>	43
III.3	<i>Relaxation électronique.</i>	44
IV	LA POLARISATION DYNAMIQUE.	45
IV.1	<i>La polarisation naturelle à l'équilibre thermique.</i>	45
IV.2	<i>Polarisation dynamique par effet solide (effet solide résolu).</i>	46
IV.2.a	<i>Introduction.</i>	46
IV.2.b	<i>Approche quantique.</i>	47
IV.2.c	<i>Validité et limite du modèle.</i>	48
IV.3	<i>Polarisation dynamique par mélange thermique (effet solide non résolu).</i>	48
IV.4	<i>Autres méthodes de polarisations dynamiques.</i>	49
IV.4.a	<i>Effet solide intégré (ISE).</i>	49
IV.4.b	<i>Réfrigérateur de spins de Jeffries.</i>	49
V	RÉFÉRENCES.	50

CHAPITRE III :

	<u>VARIATION DE CONTRASTE PAR POLARISATION NUCLÉAIRE.</u>	53
I	LA VARIATION DE CONTRASTE EN POLARISATION STATIQUE.	53
I.1	<i>Les principes de la variation de contraste par polarisation nucléaire.</i>	54
I.1.a	<i>Dépendance en spin de la diffusion des neutrons.</i>	54
I.1.b	<i>Densité de longueur de diffusion dépendante de la polarisation.</i>	54
I.1.c	<i>Notion de contraste.</i>	56
I.2	<i>Exemple théorique du polystyrène.</i>	57
I.2.a	<i>Densités de longueur de diffusion.</i>	57
I.2.b	<i>Contraste.</i>	58
I.2.c	<i>Exemple d'un mélange de deux polymères.</i>	59
I.3	<i>Utilisation de la variation de contraste par polarisation nucléaire.</i>	60
II	STABILISATION DE LA POLARISATION NUCLÉAIRE.	61
II.1	<i>Influence des fluctuations de la polarisation nucléaire.</i>	61
II.1.a	<i>Approche théorique.</i>	62
II.1.b	<i>Exemple.</i>	63
II.2	<i>Principes du système de contrôle de la polarisation.</i>	63
II.2.a	<i>L'atténuateur hyperfréquence.</i>	63
II.2.b	<i>Contrôle de l'atténuateur.</i>	64
II.3	<i>Résultats expérimentaux.</i>	64
II.4	<i>Conclusions et limites.</i>	66
III	NEUTRONS POLARISÉS ET DIFFUSION INCOHÉRENTE.	67
III.1	<i>Détermination de l'incohérent.</i>	67
III.1.a	<i>Motivations.</i>	67
III.1.b	<i>Détermination expérimentale.</i>	68
III.1.c	<i>Analyse de polarisation.</i>	68
III.2	<i>Calcul théorique du rapport de flipping dans l'incohérent.</i>	69
III.2.a	<i>Transmission d'un échantillon.</i>	69
III.2.b	<i>Calcul du rapport de flipping de l'incohérent de spin.</i>	70
III.3	<i>Simulation du rapport de flipping.</i>	71
III.3.a	<i>Principes de la simulation.</i>	72
III.3.b	<i>Résultats.</i>	72
III.4	<i>Mesures expérimentales.</i>	75
III.4.a	<i>Montage et échantillons.</i>	75
III.4.b	<i>Résultats.</i>	75
III.4.c	<i>Effet de l'absorption.</i>	78
III.5	<i>Conclusions.</i>	80
IV	RÉFÉRENCES.	80

CHAPITRE IV :

<u>OBSERVATION DE DOMAINES DE POLARISATION NUCLÉAIRE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS.</u>	83
I ASPECTS THÉORIQUES.....	84
I.1 <i>Noyaux normaux et anormaux, barrière de diffusion.</i>	84
I.1.a Définition des noyaux anormaux.....	84
I.1.b Noyaux anormaux et noyaux proches.....	85
I.1.c Noyaux anormaux et barrière de diffusion.....	86
I.2 <i>Mélange entre réservoirs thermodynamiques.</i>	87
I.2.a Un cas de mélange thermique.....	87
I.2.b Rôle du réservoir électronique non-Zeeman.....	88
I.3 <i>Gradient de polarisation nucléaire.</i>	89
I.3.a La polarisation dynamique directe.....	89
I.3.b La diffusion de spin.....	89
I.3.c Existence d'un gradient de polarisation.....	90
II ETUDES PRÉLIMINAIRES.....	91
II.1 <i>Observation d'un gradient de polarisation en statique.</i>	91
II.2 <i>Observation de la barrière de diffusion en RMN.</i>	91
II.3 <i>Etudes préliminaires de nos échantillons par RMN.</i>	92
II.3.a Le passage adiabatique rapide (AFP).....	92
II.3.b Le contact protons - deutons.....	93
II.3.c Le contact normaux - anormaux.....	93
III ETUDE DES PREMIERS RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	94
III.1 <i>Présentation générale.</i>	94
III.1.a Acquisition des données.....	94
III.1.b Echantillon et conditions expérimentales.....	95
III.1.c Mesure des polarisations nucléaires.....	95
III.2 <i>Méthode du passage adiabatique rapide.</i>	95
III.2.a Description du cycle.....	95
III.2.b Résultats.....	96
III.2.c Conclusions.....	99
III.3 <i>Méthode de la saturation cyclique.</i>	99
III.3.a Description du cycle.....	99
III.3.b Résultats.....	100
III.3.c Conclusions.....	102
III.4 <i>Méthode de la polarisation dynamique alternée.</i>	102
III.4.a Description du cycle.....	102
III.4.b Résultats.....	103
III.4.c Conclusions.....	107
III.5 <i>Méthode statique par saturation sélective.</i>	107
IV LE MODÈLE À DEUX SPHÈRES.....	107
IV.1 <i>Modélisation des complexes EHBA.</i>	108
IV.1.a Structure.....	108
IV.1.b Profils de longueur de diffusion.....	108
IV.2 <i>Expression de l'intensité diffusée.</i>	109
IV.2.a Facteur de forme d'une double sphère.....	109
IV.2.b Expression de l'intensité diffusée.....	109
IV.3 <i>Utilisation du modèle.</i>	110
IV.3.a Programme de fit.....	110
IV.3.b Stratégie de fit.....	110
IV.3.c Stabilité du fit.....	111
IV.3.d Calcul de l'incohérent.....	112
IV.4 <i>Conclusions.</i>	112
V COMPARAISON DES ÉCHANTILLONS EHBA.....	113
V.1 <i>Résultats obtenus sur D22.</i>	113
V.1.a Comparaison des résultats bruts.....	113
V.1.b Evolution de la polarisation nucléaire.....	114
V.2 <i>Résultats obtenus sur PAPOL.</i>	115
V.2.a Les spectres de diffusion aux petits angles.....	116

V.2.b	Evolution de la polarisation nucléaire.....	116
V.3	Conclusions.....	118
VI	SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA DIFFUSION DE LA POLARISATION.....	118
VI.1	Principes de la simulation.....	119
VI.1.a	Polarisation dynamique par effet solide.....	119
VI.1.b	Diffusion par flip-flop.....	119
VI.1.c	Déroulement global de la simulation.....	120
VI.2	Résultats.....	120
VII	RÉFÉRENCES.....	122
CHAPITRE V :		
<u>TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....</u>		
125		
I	LES SPECTROMÈTRES NEUTRONS.....	125
I.1	Le spectromètre PAPOL.....	125
I.1.a	La source de neutrons.....	126
I.1.b	La polarisation du faisceau.....	127
I.1.c	La détection des neutrons.....	127
I.1.d	Gestion informatique de PAPOL.....	127
I.2	Le spectromètre D22.....	130
I.3	Le spectromètre du PSI.....	130
II	LES SYSTÈMES RMN ET HYPERFRÉQUENCE.....	130
II.1	Description générale.....	131
II.2	Le spectromètre RMN.....	132
II.2.a	La détection du signal RMN.....	132
II.2.b	Le système d'acquisition.....	134
II.3	Le système hyperfréquence.....	135
II.3.a	Les hyperfréquences sur PAPOL.....	135
II.3.b	Les hyperfréquences au PSI.....	136
III	LES SYSTÈMES CRYOGÉNIQUES.....	137
III.1	Cryogénie à dilution.....	137
III.2	Cryostat 1 K en géométrie fermée.....	138
III.3	Cryostat 1 K en géométrie ouverte.....	139
IV	LES ÉCHANTILLONS.....	139
IV.1	Les centres paramagnétiques.....	140
IV.1.a	L'EHBA-Cr ^V	140
IV.1.b	Le DTBN.....	141
IV.2	La réalisation des échantillons.....	141
IV.2.a	Le problème de l'oxygène.....	141
IV.2.b	Le problème de la cristallisation.....	142
IV.2.c	La congélation des échantillons.....	142
IV.3	Test des échantillons.....	143
IV.3.a	Détermination de la fréquence d'effet solide.....	143
IV.3.b	Vitesse de polarisation et relaxation.....	144
IV.3.c	Détermination de la deutériation du solvant.....	144
V	RÉFÉRENCES.....	145
<u>CONCLUSION.....</u>		
149		
<u>ANNEXE A : LONGUEURS DE DIFFUSION.....</u>		
151		
<u>ANNEXE B : DENSITÉS DE LONGUEUR DE DIFFUSION DE COMPOSÉS ORGANIQUES.....</u>		
153		
<u>ANNEXE C : DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS.....</u>		
155		
<u>RÉSUMÉ.....</u>		
157		
<u>ABSTRACT.....</u>		
159		

Introduction.

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une méthode expérimentale basse résolution, qui permet l'étude de la structure de la matière condensée sur une échelle de distance comprise entre 5 et 500 Å. Elle a de multiples applications dans la détermination de nanostructures dans de nombreux milieux, et sa sensibilité aux moments magnétiques la rend intéressante pour l'étude de structures magnétiques. La forte diffusion des neutrons par l'hydrogène rend également cette méthode particulièrement intéressante pour l'étude des polymères, des colloïdes et des macromolécules biologiques.

La diffusion d'un neutron par un atome dépend de l'interaction nucléaire avec le noyau, et de l'interaction magnétique avec le moment électronique, s'il existe, porté par l'atome. Contrairement aux rayons X, la diffusion des neutrons n'est pas sensible à la densité de charge électronique. La diffusion d'un neutron par un noyau est isotrope. Elle peut donc être décrite par un scalaire, a priori complexe, appelé longueur de diffusion, et dépendant de l'état du noyau. La diffusion de neutrons aux petits angles permet d'avoir une image, dans l'espace réciproque, de la distribution spatiale des longueurs de diffusion d'un échantillon. En pratique, elle permet de distinguer les particules de leur solvant, ou des particules entre elles, lorsque le contraste, c'est-à-dire la différence de longueur de diffusion, est suffisant. Un problème récurant aux expériences de diffusions de neutrons est donc d'ajuster le contraste de la diffusion pour mettre en évidence les éléments que l'on désire étudier.

L'exemple pratique le plus simple est celui de deux types différents de polymères en solution. Les inconnus sont les fonctions de structure décrivant ces deux polymères. Une expérience de DNPA va permettre d'obtenir la somme de ces deux fonctions de structures pondérées du contraste entre chacun des polymères et le solvant. Si on est capable de renouveler l'expérience après avoir modifié les contrastes, on obtiendra la somme des mêmes fonctions de structures, mais avec des poids différents. En principe, ces deux mesures permettront d'obtenir séparément chacune des fonctions de structures.

La technique DNPA est largement utilisée pour les matériaux hydrogénés car il existe une méthode très efficace de variation de contraste pour ces échantillons : la deutériation. Il se trouve en effet, que les deutons et les protons possèdent des longueurs de diffusion très différentes. Grâce à une substitution isotopique partielle, on est en mesure d'ajuster la longueur de diffusion propre à chaque milieu (solvant ou soluté). Par ailleurs, comme la structure des échantillons organiques est essentiellement liée à des considérations chimiques, celle-ci n'est pas modifiée, en première approximation, par cette substitution. Malgré son efficacité, cette méthode a également ses défauts. Il n'est pas toujours aisé de deutérer une molécule organique, cela peut se révéler très coûteux voir impossible. Ensuite, l'hypothèse que la substitution isotopique ne modifie pas la structure d'un échantillon n'est pas toujours vérifiée. Enfin, il est nécessaire, lorsque l'on veut faire varier le contraste d'un échantillon, de réaliser plusieurs exemplaires de celui-ci à différentes compositions isotopiques, ce qui peut poser un problème de reproductibilité.

Nous allons, dans cette thèse, aborder différentes applications d'une autre méthode de variation de contraste : la Variation de Contraste par Polarisation Nucléaire (VCPN). Cette méthode repose sur la forte dépendance en spin de la longueur de diffusion de certains isotopes. Soient \vec{I} et \vec{s} les opérateurs de spin du noyau diffuseur et du neutron incident, la longueur de diffusion du neutron par ce noyau s'écrit [Abragam82] :

$$b = b_0 + b_n \vec{I} \cdot \vec{s}$$

Or b_n , le paramètre décrivant la dépendance en spin, peut être plus important que la partie constante b_0 . En particulier pour les protons, nous avons $b_0 = -3.74$ fm et $b_n = 58.24$ fm. Ainsi, le contrôle de la polarisation nucléaire des protons d'un échantillon permet de faire varier la longueur de diffusion de ceux-ci, de manière continue et sans avoir à changer l'échantillon.

Cependant, la polarisation nucléaire naturelle reste, pour des conditions expérimentales usuelles, toujours négligeable. Si bien qu'il n'est pas possible de faire varier de manière appréciable le contraste sans recourir à un mécanisme bien connu en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : la polarisation dynamique par effet solide. Cette méthode, qui est essentielle dans cette thèse, a été découverte par Abragam [Abragam55] en 1955. Elle utilise des centres paramagnétiques, dissous volontairement en faible quantité dans l'échantillon, comme sources de polarisation, et permet d'obtenir des cibles de protons polarisés, souvent à plus de 90%.

La dépendance en spin de la diffusion des neutrons par les protons, ainsi que la capacité que l'on a de contrôler leur polarisation par l'effet solide, constituent la base de la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire. Son application à la diffusion des neutrons aux petits angles a débuté par l'étude de macromolécules biologiques [Knop89], puis a continué à faire l'objet de différents travaux [Grinten95], [Willumeit96].

La motivation du présent travail consiste à aborder les deux utilisations, aujourd'hui envisagées, de cette méthode de variation de contraste.

La première est la variation de contraste dite « en statique ». Elle utilise la variation de contraste provoquée par une polarisation nucléaire, en déséquilibre thermique, mais supposée constante pendant le temps de la mesure. Il s'agit de l'utilisation première de la méthode VCPN, telle qu'elle est utilisée dans les trois références précédemment citées. Elle sera l'objet du chapitre III, où nous aborderons en détails le principe de cette méthode. Nous nous intéresserons également au cas théorique de deux polymères en solution pour en estimer la sensibilité. Nous profiterons également de ce chapitre III pour traiter de deux aspects liés à

cette méthode. D'une part le problème de la stabilisation de la polarisation nucléaire, et d'autre part l'utilisation des neutrons polarisés pour l'estimation de l'intensité de la diffusion incohérente des neutrons.

La seconde utilisation est la variation de contraste dite « en dynamique ». Elle utilise la variation de contraste provoquée par des inhomogénéité de polarisation au sein de l'échantillon, qui dépendent du temps, et qui sont liées au processus physique de la polarisation dynamique par effet solide. Nous proposerons dans le chapitre IV un exemple original de l'utilisation de cette méthode : l'observation de la croissance de domaines de polarisation nucléaire autour des centres paramagnétiques permettant la polarisation dynamique par effet solide. Cette étude a deux objectifs principaux. D'une part, l'étude, à une échelle microscopique, du processus de polarisation dynamique. D'autre part, l'étude d'une méthode de renforcement local du contraste autour de centres paramagnétiques, permettant l'étude de ceux-ci par diffusion de neutrons.

Les chapitres III et IV, qui constituent l'essentiel de cette thèse, seront précédés de deux chapitres de rappels théoriques. Le premier concerne la diffusion de neutrons aux petits angles. L'accent y est mis sur l'utilisation de neutrons polarisés et sur les notations commodes pour la méthode VCPN. Le second chapitre aborde les notions de résonance magnétique nucléaire indispensables à la compréhension du mécanisme de polarisation dynamique par effet solide, ainsi qu'aux divers équilibres entre systèmes de spins.

Enfin, le chapitre V abordera les techniques expérimentales intervenant dans la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire. Parmi celles-ci figurent : les techniques de diffusions de neutrons, de résonance magnétique nucléaire, de résonance paramagnétique électronique (RPE), ainsi que celles liées à la cryogénie et à l'obtention de champ magnétique intense. Nous parlerons également de la réalisation des échantillons utilisés.

- [Abragam55] A. Abragam, *Phys. Rev.*, **98**, 1729, (1955).
- [Abragam82] A. Abragam & M. Goldman, *Nuclear magnetism : order and disorder*, Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [Grinten95] M.G.D. van der Grinten, H. Glättli, C. Fermon, M. Eisenkremer & M. Pinot, *Dynamic proton polarisation on polymers in solution : creating contrast in neutron scattering*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **356**, 422-431, (1995).
- [Knop89] W. Knop, H.-J. Schink, H. B. Stuhmann, R. Wagner M. Wenkow-Es-Souni, O. Schärpf, M. Krumpolc, T. O. Niinikoski, M. Rieubland & A. Rijllart, *J. Appl. Cryst*, **22**, 352, (1989).
- [Willumeit96] R. Willumeit, N. Burkhardt, G. Diedrich, J. Zhao, K. H. Nierhaus & H. B. Stuhmann, *J. Mol. Struct.*, **383**, 201, (1996).

Chapitre I

La diffusion de neutrons.

Dans ce chapitre nous allons aborder les aspects fondamentaux de la diffusion de neutrons par la matière condensée. Après avoir donné quelques propriétés fondamentales des neutrons, nous nous intéresserons à la théorie élémentaire de la diffusion de neutrons par un potentiel nucléaire, pour finir par les aspects propres à la diffusion élastique aux petits angles.

Propriétés fondamentales des neutrons :

L'état d'un neutron est caractérisé par son vecteur d'onde \mathbf{k} et son état de spin $s_z = \pm 1/2$.

Masse : $1.675 \cdot 10^{-24}$ g

Spin : $1/2$

Moment magnétique : $\mu = -1.913$ magnétons
nucléaire

Energie : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Quantité de mouvement : $p = \hbar k$

Vitesse : $v = \hbar k/m$

Longueur d'onde : $\lambda = 2\pi/k$

I Théorie élémentaire de la diffusion.

I.1 Section efficace.

Imaginons un courant de particules j_0 (particules.cm⁻².s⁻¹) rencontrant une cible. Cette rencontre va produire différents types d'événements (diffusion, absorption, ...) et l'on note J le nombre d'événements d'un type particulier par seconde. J est alors proportionnel au flux j_0 de particules incidentes et au nombre N d'atomes de la cible. Ce coefficient de proportionnalité à la dimension d'une surface. Il est appelé section efficace et noté σ :

$$J = j_0 N \sigma \quad (I.1)$$

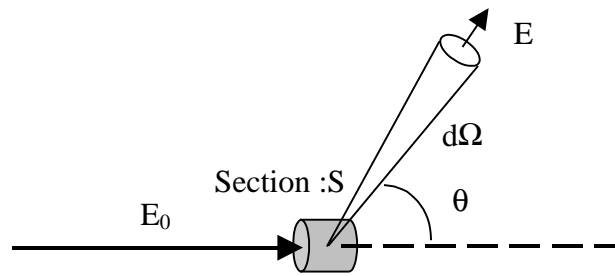


figure I.1 :

schéma de la diffusion.

I.1.a Section efficace d'absorption : σ_a .

Ici, l'événement considéré est l'absorption d'un neutron par la cible. Pour des neutrons de hautes énergies (plus de 1eV), cette section efficace présente de nombreuses discontinuités dues à des absorptions résonantes. Cependant, pour des neutrons lents, nous avons sauf exceptions (^{149}Sm , ...):

$$\sigma_a \approx \frac{1}{v} \quad (\text{I.2})$$

où v est la vitesse des neutrons.

I.1.b Section efficace de diffusion : σ_s .

Durant un événement de diffusion l'état du neutron incident est susceptible d'être modifié en énergie, en direction et en spin. Nous pouvons alors distinguer :

- La section efficace totale de diffusion : σ_s , liée à l'événement : être diffusé quelle que soit la direction et la variation d'énergie.
- La section efficace différentielle : $d\sigma/d\Omega$, liée à l'événement : être diffusé dans la direction $d\Omega$ et quelle que soit la variation d'énergie.
- La section efficace différentielle : $d^2\sigma/d\Omega dE$, liée à l'événement : être diffusé dans la direction $d\Omega$ et avec la variation d'énergie dE .

Ces différentes sections efficaces sont liées par l'identité :

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{4\pi d\Omega} d\Omega = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE \quad (\text{I.3})$$

I.2 Equation maîtresse de la diffusion.

Intéressons nous maintenant à la diffusion d'un neutron par un ensemble d'atomes. L'Hamiltonien du système neutron + atomes s'écrit :

$$H = H_0 + \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

- Où
- H_0 est l'Hamiltonien qui décrit les interactions entre atomes,
 - $p^2/2m$ est l'énergie cinétique du neutron,
 - $V(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction neutron-atomes.

L'état du système neutron + atomes peut quant à lui être représenté par le vecteur propre :

$$|\vec{k}, s, n\rangle = |\vec{k}\rangle |s\rangle |n\rangle \quad (I.5)$$

- Où
- $|\vec{k}\rangle$ décrit la propagation du neutron,
 - $|s\rangle$ est le spin du neutron,
 - $|n\rangle$ représente l'état des atomes.

Considérons, sans autre justification, que le potentiel V puisse être pris comme une perturbation en regard du reste de l'Hamiltonien. Au premier ordre dans la théorie des perturbations, la règle d'or de Fermi permet d'obtenir la probabilité de transition par unité de temps :

$$W(\vec{k}_0 s_0 n_0 \rightarrow \vec{k} s n) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k} s n | V | \vec{k}_0 s_0 n_0 \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) \quad (I.6)$$

La fonction δ rend compte de la conservation de l'énergie. Comme on n'a pas accès expérimentalement aux états initiaux et finaux du système d'atomes on considère plutôt la probabilité précédente sommée sur l'ensemble de ces états. En introduisant la probabilité p_0 d'avoir le système d'atomes dans l'état initial n_0 , on obtient :

$$W(\vec{k}_0 s_0 \rightarrow \vec{k} s) = \sum_{n_0, n} p(n_0) W(\vec{k}_0 s_0 n_0 \rightarrow \vec{k} s n) \quad (I.7)$$

Finalement nous pouvons obtenir, moyennant quelques calculs [Scherm72], l'expression théorique de la section efficace différentielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k}{k_0} \sum_{n_0, n} p(n_0) \left| \langle \vec{k} s n | V | \vec{k}_0 s_0 n_0 \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{E_n - E_{n_0}}{\hbar} - \omega \right) \quad (I.8)$$

I.3 Potentiel nucléaire et approximation de Born.

Pour utiliser la formule théorique précédente il faudrait pouvoir décrire les états initiaux et finaux du système et surtout donner une expression analytique au potentiel $V(r)$. Le potentiel d'interaction entre un neutron et un nucléon est encore aujourd'hui mal connu. Il peut cependant être approché par un puits d'une profondeur de plusieurs MeV et d'une portée de l'ordre de $r_0 \approx 10^{-13}$ cm. Par la suite, nous allons nous intéresser à la diffusion élastique pour laquelle il n'y a pas de transfert d'énergie entre le neutron incident et la cible. On a alors $k=k_0$.

A grande distance des noyaux diffuseurs, la fonction d'onde représentant le neutron doit intuitivement se composer d'une onde plane représentant l'onde incidente, et d'une onde sphérique sortante représentant le neutron diffusé.

$$\Psi(\vec{r})_{r \gg r_0} = \exp(i\vec{k}_0 \vec{r}) + f(\theta) \frac{\exp(i|\vec{k}| |\vec{r}|)}{|\vec{r}|} \quad (I.9)$$

où $f(\theta)$ rend compte de la dépendance angulaire de la diffusion par un ensemble de noyaux. La section efficace $d\sigma/d\Omega$ est le flux traversant une section normale S vue sous l'angle solide $d\Omega = S/r^2$ soit :

$$\left| f(\theta) \frac{\exp(i\vec{k}|\vec{r}|)}{|\vec{r}|} \right|^2 .S = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{S}{r^2} \quad (\text{I.10})$$

si bien que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (\text{I.11})$$

I.3.a Approximation de Born.

L'expression de la section efficace se déduit donc directement de la connaissance de l'onde diffusée. Le potentiel nucléaire étant indépendant du temps, on peut se limiter à la recherche des états stationnaires de diffusion vérifiant l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{r}))\Psi = 0 \text{ avec } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{I.12})$$

et on cherche des solutions de la forme : $\psi = \exp(i\vec{k}_0\vec{r}) + \psi_d$

on obtient l'équation :

$$\Delta\Psi_d + k^2\Psi_d = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) [\exp(i\vec{k}_0\vec{r}) + \Psi_d] \quad (\text{I.13})$$

L'approximation de Born au premier ordre consiste à négliger le terme ψ_d dans le membre de droite. Cela revient à considérer que la diffusion reste négligeable devant l'onde incidente. Après calcul on obtient :

$$\Psi_d(\vec{k}, \vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{r} \int_{\text{cible}} d^3x . V(\vec{x}) . \exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k})\vec{x}) \quad (\text{I.14})$$

La solution calculée dans le cadre de cette approximation a bien la forme attendue avec :

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\text{cible}} d^3x . V(\vec{x}) . \exp(i\vec{q}.\vec{x}) \quad (\text{I.15})$$

où $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ est le vecteur de diffusion.

I.3.b Validité de la première approximation de Born.

L'approximation de Born au premier ordre consiste, comme on l'a dit, à négliger le terme ψ_d dans le membre de droite de l'équation I.13. Ceci exige que $\psi_d(r) \ll 1$ pour $r < r_0$. D'après l'équation I.15, et en considérant que le potentiel $V(r)$ a pour ordre de grandeur V_0 et pour portée r_0 , on peut montrer que la première approximation de Born est valable lorsque $k \gg mV_0.r_0/\hbar^2$.

Dans le cas d'un échantillon macroscopique, la suppression de ψ_d dans le membre de droite de I.13 revient à calculer la fonction d'onde diffusée uniquement à partir de l'onde plane incidente. Ainsi, la première approximation de Born consiste à négliger les diffusions multiples devant la simple diffusion et l'onde plane incidente. Expérimentalement, cette approximation est valable pour des échantillons minces.

I.4 Equations pratiques de la diffusion élastique.

Les équations I.8 et I.15 apportent une compréhension théorique de la diffusion mais restent peu utilisables dans la pratique de l'expérimentateur.

I.4.a Diffusion par un centre et pseudo-potentiel de Fermi.

Lors d'une diffusion par un noyau, l'espace où règne le potentiel a typiquement un rayon de 10^{-13} cm qui est très petit devant la longueur d'onde d'un neutron : typiquement 1 Å. Dans l'équation I.15, remplacer l'exponentielle $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{x})$ par 1 est donc une bonne approximation. Ceci implique que la diffusion d'un neutron par un centre est isotrope. En effet, le centre est trop petit pour qu'il présente un facteur de forme pour le neutron. Par convention on définit, pour chaque type d'isotope, la longueur de diffusion $b=f(\theta)$. On obtient alors :

$$b_{\text{isotope}} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\text{isotope}} V(\vec{r}).d^3r \quad (\text{I.16})$$

où l'on voit que seule l'intégrale compte pour la détermination de b et donc de la section efficace : $d\sigma/d\Omega = |f|^2 = |b|^2$. Fermi a donc remplacé le potentiel inconnu par un pseudo-potentiel rendant compte des faits expérimentaux dans le cadre de la première approximation de Born. Soit :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b.\delta(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

Où la longueur de diffusion b est déterminée expérimentalement.

I.4.b Diffusion par un échantillon macroscopique.

Pour un échantillon composé de différents types d'isotopes le pseudo-potentiel de Fermi s'écrit :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{I.18})$$

Où r_j est la position moyenne de l'isotope j .

En reportant ce potentiel dans l'équation I.15 on obtient :

$$f(\vec{q}) = -\sum_j b_j \exp(i\vec{q}\vec{r}_j) \quad (\text{I.19})$$

La section efficace s'obtient en prenant $|f|^2$ et en moyennant sur toutes les configurations possibles du système.

On obtient la section efficace différentielle de diffusion pour l'ensemble de l'échantillon :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \left\langle \sum_{k,l} b_k^* b_l \cdot \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \right\rangle \quad (\text{I.20})$$

I.5 Dépendance en spin de l'interaction nucléaire.

Considérons maintenant un isotope ayant un spin I , non nul, auquel on associe l'opérateur \mathbf{I} . Le neutron incident ayant quant à lui un spin $s=1/2$ auquel on associe l'opérateur \mathbf{s} . L'interaction, et donc la longueur de diffusion b résultante, va dépendre du

moment cinétique total $\mathbf{J}=\mathbf{I}+\mathbf{s}$ du système neutron+isotope. Compte tenu des règles d'addition des moments cinétiques, il existe deux valeurs différentes pour J auxquelles on associe deux longueurs de diffusion.

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_{\pm} \text{ associée à } J_{\pm} = I \pm \frac{1}{2} \quad (\text{I.21})$$

Chacun des ces deux états ayant une dégénérescence $2J+1$.

Par la suite, il sera plus pratique d'écrire cette dépendance de la longueur de diffusion directement en fonction des opérateurs \mathbf{I} et \mathbf{s} . Soit :

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_n \vec{\mathbf{I}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \quad (\text{I.22})$$

On obtient simplement la correspondance entre ces deux formulations en écrivant que :

$$2\vec{\mathbf{I}}\vec{\mathbf{s}} = J^2 - I^2 - s^2 = J(J+1) - I(I+1) - \frac{3}{4} \quad (\text{I.23})$$

Pour $J_+=I+1/2$ on a $2\mathbf{I}\mathbf{s}=\mathbf{I}$ soit $\mathbf{b}_0+\mathbf{I}\cdot\mathbf{b}_n/2=\mathbf{b}_+$

Pour $J_-=I-1/2$ on a $2\mathbf{I}\mathbf{s}=-(\mathbf{I}+1)$ soit $\mathbf{b}_0-(\mathbf{I}+1)\mathbf{b}_n/2=\mathbf{b}_-$

D'où on déduit :

$$\mathbf{b}_0 = \frac{(\mathbf{I}+1)\mathbf{b}_+ + \mathbf{I}\mathbf{b}_-}{2\mathbf{I}+1} \quad (\text{I.24})$$

$$\mathbf{b}_n = \frac{2(\mathbf{b}_+ - \mathbf{b}_-)}{2\mathbf{I}+1}$$

Dans le tableau suivant nous donnons les longueurs de diffusion de différents isotopes. Une liste plus complète est également donnée en annexe A.

Isotope	Spin	\mathbf{b}_0 (10^{-12} cm)	\mathbf{b}_n (10^{-12} cm)
^1H	1/2	-0.374	5.824
^2H	1	0.667	0.570
^{12}C	0	0.665	0
^{13}C	1/2	0.62	-0.12
^{14}N	1	0.94	0.28
^{16}O	0	0.580	0

Tableau I.1 :

Longueurs de diffusion de neutrons.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur cette dépendance en spin. Premièrement elle ne provient pas d'une interaction magnétique entre les deux moments magnétiques associés aux spins. Il existe une différence de plusieurs ordres de grandeur entre les deux phénomènes ([Abragam82], p 426). De plus, on peut voir que pour les isotopes ayant un \mathbf{b}_n important, comme ^1H , l'utilisation de neutrons polarisés ($\langle \mathbf{s} \rangle \neq 0$) et d'une cible polarisée ($\langle \mathbf{I} \rangle \neq 0$) va permettre un contrôle continu de la longueur de diffusion. Cette dernière propriété est la clef de la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire, présentée ici.

I.6 Problème de l'absorption.

L'absorption des neutrons par la matière condensée est en général faible. On peut cependant tenir compte de cette absorption en introduisant une partie imaginaire dans la longueur de diffusion : $b=b'-ib''$.

La section efficace d'absorption est alors donnée par :

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k} b'' \quad (I.25)$$

Cette expression est valable pour des neutrons lents et loin d'une résonance d'absorption, ce qui est le cas pour des composés peu absorbants. Dans le cas de la diffusion de neutrons par de la matière organique, l'absorption sera en générale négligée et les longueurs de diffusion seront considérées comme des grandeurs réelles.

II Diffusion cohérente et incohérente.

L'intensité diffusée par un échantillon est composée d'une partie dite cohérente (indexée coh), et d'une autre dite incohérente (indexée incoh). La diffusion cohérente provient d'une inhomogénéité, corrélée dans l'espace, des longueurs de diffusion au sein de l'échantillon. C'est la partie utile du signal de diffusion puisqu'elle permet de remonter à la fonction de corrélation des longueurs de diffusion, donc aux fonctions de structure de l'échantillon. La diffusion incohérente a quant à elle deux sources : d'une part les inhomogénéités, non corrélées dans l'espace, des longueurs de diffusions, et d'autre part, les processus quantiques détruisant la cohérence de la diffusion. Dans les deux cas, la diffusion incohérente est caractérisée par une indépendance en q .

II.1 Incohérence isotopique.

La diffusion des neutrons étant sensible au noyau, deux isotopes peuvent avoir des longueurs de diffusion très différentes. Ainsi, la distribution isotopique naturelle d'un élément va engendrer des variations aléatoires des longueurs de diffusion. Ce désordre isotopique est la source d'une diffusion isotrope des neutrons, nommée incohérent isotopique.

Considérons un ensemble de n atomes, sans spin, du même élément. Nous avons d'après I.20:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \left\langle \sum_{k,l} b_k^* b_l \cdot \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \right\rangle \quad (I.26)$$

Par hypothèse, on considère que les fluctuations de b , liées aux différents isotopes, sont décorrélées de la position. Si bien que :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) &= \sum_{k,l} \langle b_k^* b_l \rangle \cdot \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \rangle \\ &= \sum_{k=1} \langle b_k^2 \rangle + \sum_{k \neq l} \langle b_k^* \rangle \langle b_l \rangle \cdot \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \rangle \end{aligned} \quad (I.27)$$

Par définition, on pose pour un élément donné :

$$\begin{aligned} b_{\text{incoh}}^2 &= \langle b_k^2 \rangle - \langle b_k \rangle^2 \\ b_{\text{coh}}^2 &= \langle b_k \rangle^2 \end{aligned} \quad (I.28)$$

Où les moyennes sont prises par rapport à la distribution isotopique naturelle. On obtient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = nb_{\text{incoh}}^2 + b_{\text{coh}}^2 \sum_{k,l} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \quad (\text{I.29})$$

On peut remarquer que lorsqu'un échantillon se compose d'un seul isotope, on a : $\langle b^2 \rangle = \langle b \rangle^2 = b^2$. L'incohérent isotopique est alors nul.

II.2 Incohérence de spin.

Considérons maintenant un ensemble de n atomes du même isotope et possédant un spin \mathbf{I} . D'après I.22, et sachant que $\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} = s_z I_z + \frac{1}{2} (s_+ I_- + s_- I_+)$, on peut décomposer l'expression de la longueur de diffusion selon :

$$\mathbf{b} = \underbrace{b_0 + b_n s_z I_z}_{\text{coh} + \text{incoh sans flip}} + \frac{1}{2} \underbrace{b_n (s_- I_+ + s_+ I_-)}_{\text{incoh avec flip}} \quad (\text{I.30})$$

Cette expression de \mathbf{b} , et le potentiel de Fermi qui en découle, permet de regrouper les processus de diffusions en deux groupes :

Un premier processus, de longueur de diffusion $b_0 + b_n s_z I_z$, autorise une diffusion sans modification des états de spin du neutron et du noyau diffuseur. Cette diffusion comporte une partie cohérente ainsi qu'une partie incohérente liée au désordre de spin existant dans un échantillon incomplètement polarisé.

Un second processus, de longueur de diffusion $\frac{1}{2} b_n (s_+ I_- + s_- I_+)$, autorise une diffusion avec modification simultanée des états de spin du neutron et du noyau diffuseur. Cette diffusion, dite avec spin flip, est purement incohérente. En effet, une diffusion avec spin flip ne peut pas interférer avec une diffusion sur un autre noyau car l'état final pour ces deux diffusions ne sera pas identique.

Compte tenu des relations de commutation des opérateurs de spin on peut montrer ([Abragam82], p 430) que pour deux atomes k et l on a :

$$\begin{aligned} b_k^2 &= b_0^2 + 2b_0 b_n \vec{s} \cdot \vec{I}_k + b_n^2 \left[\frac{1}{4} I(I+1) - \frac{1}{2} \vec{s} \cdot \vec{I}_k \right] \\ b_k^* b_l &= b_0^2 + b_0 b_n [\vec{s} \cdot \vec{I}_k + \vec{s} \cdot \vec{I}_l] + b_n^2 \left[\frac{1}{4} \vec{I}_k \cdot \vec{I}_l + \frac{1}{2} i \vec{s} \cdot (\vec{I}_l \wedge \vec{I}_k) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

En supposant qu'il n'existe pas de corrélation entre les moments de spin et la position (ce qui est faux pour des états nucléaires ferromagnétiques ou antiferromagnétiques) on obtient une expression de la section efficace analogue à I.27 :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \sum_{k=1} \langle b_k^2 \rangle + \sum_{k \neq l} \langle b_k^* b_l \rangle \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \rangle \quad (\text{I.32})$$

On suppose enfin que les noyaux et les neutrons sont polarisés selon un même axe \mathbf{e}_z et on définit par P et p la polarisation des noyaux et des neutrons telle que :

$$\langle \vec{I}_k \rangle \vec{e}_z = P \mathbf{I} \quad \text{et} \quad \langle \vec{s} \rangle \vec{e}_z = \frac{1}{2} p \quad (\text{I.33})$$

on a alors :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{b}_k^2 \rangle &= b_0^2 + b_0 b_n I_p P + \frac{1}{4} b_n^2 [I(I+1) - pPI] \\ \langle \mathbf{b}_k^* \mathbf{b}_l \rangle_{k \neq l} &= b_0^2 + b_0 b_n I_p P + \frac{1}{4} b_n^2 I^2 P^2\end{aligned}\quad (\text{I.34})$$

de la même manière que pour l'incohérent isotopique, l'équation I.32 peut être réécrite comme suit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{k=1} \left[\langle \mathbf{b}_k^2 \rangle - \langle \mathbf{b}_k^* \mathbf{b}_l \rangle_{k \neq l} \right] + \langle \mathbf{b}_k^* \mathbf{b}_l \rangle_{k \neq l} \sum_{k,l} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \quad (\text{I.35})$$

et on obtient finalement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{incoh}} + b_{\text{coh}}^2 \sum_{k,l} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_l - \vec{r}_k)) \quad (\text{I.36})$$

avec

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{incoh}} = n \cdot \frac{b_n^2}{4} [I(I+1) - pPI - P^2 I^2] \quad (\text{I.37})$$

et

$$b_{\text{coh}}^2 = b_0^2 + b_0 b_n I_p P + \frac{b_n^2 I^2 P^2}{4} \quad (\text{I.38})$$

On peut voir que l'incohérent de spin est maximal pour $pP=-1$ (spins antiparallèles) et nul pour $pP=1$ (spins parallèles). En effet, pour $pP=1$, les diffusions avec spin flip sont impossibles et il n'y a pas de désordre de spin. Par contre, pour $pP=-1$, il n'y a toujours pas de désordre de spin mais la probabilité de diffusion avec spin flip est maximale.

Il est également important de remarquer qu'il existe une différence d'algèbre entre le calcul de l'incohérent isotopique et celui de spin. En effet, pour une assemblée d'un type d'isotope avec spin, nous avons d'après I.22:

$$\langle \mathbf{b}_k \rangle = b_0 + \frac{1}{2} b_n I_p P \quad (\text{I.39})$$

La longueur de diffusion cohérente donnée par I.28 est alors :

$$b_{\text{coh}}^2 = \langle \mathbf{b}_k \rangle^2 = b_0^2 + b_0 b_n I_p P + \frac{1}{4} b_n^2 I^2 P^2 \quad (\text{I.40})$$

qui s'identifie à la longueur de diffusion cohérente de l'expression I.38 uniquement pour $p^2=1$ ou 0. Cette différence s'explique par les règles de commutation des opérateurs de spin. Par la suite on devra manipuler avec beaucoup de précaution la simplification I.39.

II.3 Limites au calcul théorique de l'incohérent.

Expérimentalement la diffusion incohérente de neutrons, qui est indépendante de q , se comporte comme un bruit de fond homogène sur le détecteur. Dans certain cas, il peut être essentiel de soustraire celui-ci, afin d'obtenir la diffusion cohérente qui contient l'information structurale. Les expressions formulées précédemment peuvent laisser croire que, pour peu que l'on connaisse la composition chimique de l'échantillon, on sera en mesure de calculer l'intensité de la diffusion incohérente. En réalité de nombreux problèmes interviennent pour compliquer ce calcul. Ceux-ci seront en partie abordés dans le paragraphe III du chapitre III,

traitant du calcul du rapport de flipping de cet incohérent. Mais on peut déjà citer le problème de la diffusion multiple ou celui lié à la diffusion inélastique.

III La diffusion de neutrons aux petits angles.

La technique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une méthode, dite basse résolution, dédiée à l'étude de la forme et de l'organisation de particules de tailles comprises entre 5 et 500 Å. Les systèmes étudiés sont par exemple des polymères, des amas dans des alliages métalliques ou des particules magnétiques. L'expérience consiste à envoyer, sur l'échantillon, un faisceau faiblement divergent de neutrons monochromatiques et d'étudier l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ (dans le cas d'une diffusion isotrope).

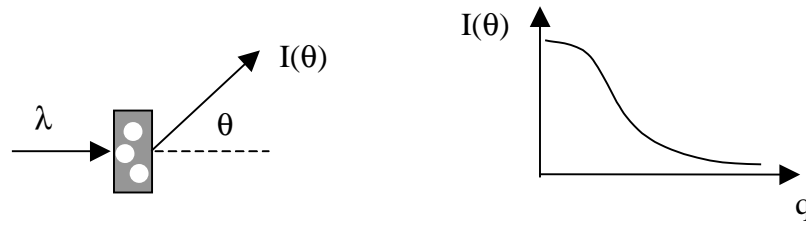


figure I.2 :

Diffusion isotrope de neutrons aux petits angles.

Pour un faisceau incident d'intensité I_0 , $I(\theta)$ est donné selon I.1 par :

$$I(\theta) = \frac{I_0}{S} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}).d\Omega \quad (I.41)$$

- Où
- S est la section du faisceau,
 - $d\Omega$ est donné par la résolution angulaire du détecteur,
 - $d\sigma/d\Omega$ est donné, dans le cadre de la première approximation de Born, par I.20
 - le vecteur de diffusion q est relié à θ par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (I.42)$$

III.1 Densité de longueurs de diffusions.

La DNPA est une méthode dite basse résolution car les longueurs d'ondes utilisées ne permettent pas d'explorer la matière à l'échelle atomique. On considère plutôt l'échantillon comme un mélange de diffuseurs élémentaires dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à la longueur d'onde des neutrons. Ces diffuseurs élémentaires seront, par exemple, des monomères, des molécules du solvant, ou des particules magnétiques. Pour chaque type de diffuseurs nous allons définir une densité de longueur de diffusion notée $^V b$.

Dans l'expression I.19 nous pouvons regrouper les atomes k constituant le diffuseur élémentaire α .

$$f(\vec{q}) = -\sum_k b_k \exp(i\vec{q}\vec{r}_k) = -\sum_{\alpha} \sum_{k \in \alpha} b_k \exp(i\vec{q}\vec{r}_k) \quad (I.43)$$

Comme par hypothèse les variations de \vec{r}_k , au sein de α , sont petites devant \vec{q} . Nous pouvons poser $\vec{r}_k = \vec{r}_\alpha$ pour tout atome k de α . De plus nous posons $^V b_\alpha$, la densité de longueur de diffusion du diffuseur α :

$${}^v b_\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \sum_{k \in \alpha} b_k \quad (\text{I.44})$$

Où v_α est le volume du diffuseur α . On obtient en prenant $d\sigma/d\Omega = \langle f \cdot f^* \rangle$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{\alpha, \beta} v_\alpha v_\beta {}^v b_\alpha {}^v b_\beta \cdot \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \right\rangle \quad (\text{I.45})$$

En d'autres termes, l'approximation des centres diffuseurs revient à considérer que ces centres sont suffisamment petits pour que leur facteur de forme puisse être approximé à un. C'est-à-dire que la diffusion par un centre diffuseur est considérée comme isotrope. Nous pouvons également donner une expression intégrale de la section efficace en introduisant ${}^v b(\mathbf{r})$, la densité locale de longueur de diffusion. On obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \iint d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot {}^v b(\vec{r}) {}^v b(\vec{r}') \exp(i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')) \right\rangle \quad (\text{I.46})$$

On peut remarquer que les deux expressions précédentes sont équivalentes si :

$$\int_\alpha d^3\vec{r} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} = v_\alpha e^{i\vec{q}\vec{r}_\alpha} \quad (\text{I.47})$$

Se qui revient à prendre le facteur de forme de α égal à un.

III.2 Réduction du solvant.

Dans un grand nombre de cas, la technique DNPA s'applique à des systèmes de particules en solution ou diluées dans une matrice homogène. Il est alors utile d'éliminer les termes liés au solvant pour ne conserver que ceux liés aux particules. On note ${}^v b_s$ la densité de longueur de diffusion du solvant et ${}^v b_\alpha, {}^v b_\beta, \dots$ les densités liées aux différents types de diffuseurs élémentaires. On peut toujours écrire :

$$\begin{aligned} \int {}^v b(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} &= \int [{}^v b(\vec{r}) - {}^v b_s] e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} + {}^v b_s \int e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \int [{}^v b(\vec{r}) - {}^v b_s] e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad \text{pour } \vec{q} \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

La section efficace peut donc s'écrire comme suit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \iint d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot [{}^v b(\vec{r}) - {}^v b_s] [{}^v b(\vec{r}') - {}^v b_s] \exp(i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')) \right\rangle \quad (\text{I.49})$$

Ce que nous pouvons également écrire de manière discrète comme une somme sur les diffuseurs élémentaires autres que le solvant :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{\alpha, \beta \neq s} v_\alpha v_\beta [{}^v b_\alpha - {}^v b_s] [{}^v b_\beta - {}^v b_s] \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \right\rangle \quad (\text{I.50})$$

Cette dernière expression, essentielle en DNPA, n'est cependant exacte que si le milieu peut être considéré comme incompressible. En effet, la diffusion aux petits angles provenant des fluctuations de densité du solvant n'apparaît plus dans l'expression précédente. De plus, il est important de remarquer que l'on a adopté une valeur moyenne, décorrélée de l'espace, pour ${}^v b_s$. L'incohérent provenant du solvant n'est donc plus inclus dans l'expression précédente.

III.3 Incohérence de mélange.

Comme nous le verrons par la suite, les expériences faites par diffusion de neutrons utilisent souvent des mélanges de solvants pour jouer sur le contraste entre les particules à étudier et leurs solvants. Le mélange le plus courant est celui d'un solvant sous sa forme protonée et sous sa forme deutérée. Ce mélange va entraîner des fluctuations de longueurs de diffusion, non corrélées dans l'espace, mais visibles aux neutrons. Tout comme l'incohérence isotopique, cette distribution aléatoire des longueurs de diffusion va engendrer une diffusion isotrope des neutrons appelée : incohérence de mélange.

Soit une solution d'un diffuseur élémentaire P, de longueur de diffusion : $v_P \cdot v_{b_P}$, dans un mélange de solvants dont les diffuseurs élémentaires seront indexés sans distinction : S. L'équation I.45 s'écrit, lorsque l'on sépare les sommes sur le solvant et sur les particules, et en tenant compte du fait que v_{b_S} est décorrélée de l'espace :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{\alpha, \beta \equiv P} v_P^2 v_{b_P}^2 \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle + \sum_{\substack{\alpha \equiv P \\ \beta \equiv S}} v_P v_{b_P} \langle v_S v_{b_S} \rangle \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle \\
 &+ \sum_{\substack{\alpha = \beta \\ \equiv S}} \langle v_S^2 v_{b_S}^2 \rangle + \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \equiv S}} \langle v_S v_{b_S} \rangle \langle v_S v_{b_S} \rangle \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle \\
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{\alpha, \beta \equiv P} v_P^2 v_{b_P}^2 \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle + \sum_{\substack{\alpha \equiv P \\ \beta \equiv S}} v_P v_{b_P} \langle v_S v_{b_S} \rangle \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle \\
 &+ \sum_{\substack{\alpha = \beta \\ \equiv S}} \left[\langle v_S^2 v_{b_S}^2 \rangle - \langle v_S v_{b_S} \rangle^2 + \langle v_S v_{b_S} \rangle^2 \right] + \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \equiv S}} \langle v_S v_{b_S} \rangle^2 \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle \\
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \underbrace{\sum_{\alpha, \beta} v_\alpha v_{b_\alpha} v_\beta v_{b_\beta} \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \rangle}_{\text{avec } v_S v_{b_S} \equiv \langle v_S v_{b_S} \rangle} + \sum_{\substack{\alpha = \beta \\ \equiv S}} \left[\langle v_S^2 v_{b_S}^2 \rangle - \langle v_S v_{b_S} \rangle^2 \right] \quad (I.51) \\
 &\hspace{15em} \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{incohérent de mélange}}
 \end{aligned}$$

On retrouve un résultat équivalent à celui trouvé pour l'incohérent isotopique.

III.4 Fonction de diffusion.

Nous allons donner ici des exemples pratiques d'expression de section efficace de diffusion cohérente de mélange de polymères. En particulier, on s'intéressera à la notion de contraste entre polymères et solvant.

III.4.a Exemple d'un homopolymère en solution.

Soit un polymère constitué de n monomères identiques ayant chacun un volume v_P . On note v_{b_P} la densité de longueur de diffusion cohérente de ces monomères et v_{b_S} celle du solvant. L'équation I.50 s'écrit :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = v_P^2 [v_{b_P} - v_{b_S}]^2 \left\langle \sum_{\alpha, \beta \neq s} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \right\rangle \quad (I.52)$$

Le préfacteur de l'équation précédente est appelé facteur de contraste entre le polymère et le solvant. Il va déterminer l'amplitude de la seconde partie de cette équation, le facteur de structure, qui contient les corrélations spatiales. Ce facteur de structure peut être, à son tour, séparé en deux sommes : l'une de termes indépendants propres à chaque polymère, noté S_1 , et l'autre contenant les termes d'interaction entre les polymères, dite somme interpolymère et noté S_2 .

En posant :

$$\begin{aligned}
 K_P^2 &= \left[v_P b_P - v_s b_s \right]^2 \\
 S_1(\vec{q}) &= \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq s \\ \alpha, \beta \in P}} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \right\rangle \\
 S_2(\vec{q}) &= \left\langle \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq s \\ \alpha \in P_1, \beta \in P_2}} \exp(i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{I.53}$$

et en notant N le nombre total de polymères, on obtient :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = v_P^2 K_P^2 \left[N \cdot n^2 \cdot S_1(\vec{q}) + S_2(\vec{q}) \right] \tag{I.54}$$

Dans le cas d'une solution très diluée, le facteur de structure interpolymère S_2 (appelé également facteur d'interférence) devient négligeable devant le facteur de forme S_1 . De plus, comme le facteur S_2 correspond à des distances beaucoup plus grandes que celles mises en œuvre dans S_1 , la décroissance en q de S_2 est beaucoup plus rapide que celle de S_1 . Ainsi, dans le cas d'une solution diluée, on ne conserve en général que le terme S_1 .

A titre d'exemple on peut noter que, pour un grand nombre de polymères en bon solvant, la fonction S_1 est donnée par la fonction de Debye [Jannink87] :

$$S_1(\vec{q}) = 2 \frac{\exp(-q^2 Rg^2) + q^2 Rg^2 - 1}{q^4 Rg^4} \tag{I.55}$$

Où Rg est le rayon de giration du polymère.

III.4.b Exemple de deux homopolymères en solution.

Nous allons ici aborder très brièvement le cas de deux homopolymères P_1 et P_2 en solution et ceci, essentiellement pour mettre en place des notations et mieux se rendre compte du nombre d'inconnues de ce problème.

Soient donc, deux polymères P_1 et P_2 . En utilisant les mêmes conventions que pour la partie précédente on introduit les densités cohérentes de longueur de diffusion v_{P_1} , v_{P_2} et v_s , ainsi que les volumes v_{P_1} et v_{P_2} .

On définit les facteurs de contraste suivants :

$$K_{P_i}^2 = \left[v b_{P_i} - v b_s \right]^2 \text{ avec } i = 1, 2 \quad (I.56)$$

$$K_{P_1 P_2}^2 = \left[v b_{P_1} - v b_s \right] \left[v b_{P_2} - v b_s \right]$$

On introduit les facteurs de structure S_{P_1} , S_{P_2} et S_{inter} qui représentent respectivement le facteur de structure des polymères de type 1, de type 2 et le facteur d'interférence entre les polymères de type 1 et 2. On obtient la section efficace cohérente :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = v_{P_1}^2 K_{P_1}^2 S_{P_1}(\vec{q}) + v_{P_2}^2 K_{P_2}^2 S_{P_2}(\vec{q}) + v_{P_1} v_{P_2} K_{P_1 P_2}^2 S_{inter}(\vec{q}) \quad (I.57)$$

Dans la majorité des cas, les trois fonctions de structure constituent les inconnues du problème. Il est à noter que, comme on l'a vu dans la partie précédente, chaque fonction de structure relative à un polymère se subdivise en une fonction de forme et une fonction d'interférence. Nous avons ainsi jusqu'à cinq fonctions de structures à déterminer dans la précédente équation. Les facteurs de contrastes sont, dans la plupart des cas, calculables en fonction de la composition de l'échantillon.

III.5 Variation de contraste.

Dans l'équation I.57, la section efficace cohérente constitue le résultat expérimental. Il est alors impossible de séparer les différentes fonctions de structure en une seule expérience. Pour cela, on doit faire appel à une méthode de variation de contraste. Ces méthodes consistent à réaliser plusieurs expériences distinctes, où les fonctions de structure restent identiques, mais où l'on a pu modifier, de manière contrôlée, la valeur des différents facteurs de contraste. On est ensuite en mesure de constituer un système d'équations, afin d'en extraire les différentes fonctions de structure.

III.5.a Variation de contraste par substitution isotopique.

Cette méthode est souvent utilisée en diffusion de neutrons. En effet, contrairement à la diffusion de Rayons X, la diffusion de neutrons est directement liée à la nature nucléaire des diffuseurs. Ainsi, en remplaçant certains diffuseurs par leur isotope on va modifier le contraste de manière souvent importante. Dans le même temps, les fonctions de structure qui dépendent essentiellement de la chimie, seront faiblement modifiées.

Pour tout ce qui concerne les composés organiques, la substitution la plus courante est la deutériation (substitution $^1H \leftrightarrow ^2D$). Ceci s'explique facilement par l'abondance de protons dans les composés organiques, et par la différence importante des longueurs de diffusion (voir Tableau I.1) entre H et D. Pour déterminer les différentes fonctions de structure, on réalise plusieurs échantillons en faisant varier la deutériation, et en essayant de conserver les mêmes propriétés pour les solutés à étudier (concentration, nature, ...).

Cette méthode a plusieurs inconvénients. D'une part, la deutériation d'un composé n'est pas toujours évidente. D'autre part, cette méthode nécessite l'utilisation d'échantillons physiquement différents, ce qui ne permet pas de garantir une parfaite reproductibilité des fonctions de structure. Enfin, la deutériation peut, à elle seule, entraîner de légères modifications dans la structure de l'échantillon.

III.5.b Variation de contraste par polarisation nucléaire.

La description de cette méthode, qui est la partie centrale de cette thèse, sera développée plus en détails dans le chapitre III. Cette méthode repose d'une part, sur la dépendance,

souvent forte, des longueurs de diffusion en fonction de la polarisation nucléaire des atomes diffuseurs (voir paragraphe I.5), et d'autre part, sur la capacité que l'on a de contrôler cette polarisation nucléaire, par le mécanisme de l'effet solide (voir chapitre II, section IV).

Le principe d'une telle méthode est d'utiliser le même échantillon, et d'effectuer plusieurs expériences où la polarisation de certains atomes diffuseurs (en général les protons) sera stabilisée à des valeurs différentes. Une bonne maîtrise de la mesure de cette polarisation nucléaire permet de calculer précisément les facteurs de contraste des différentes expériences.

IV Références.

- [Abragam82] A. Abragam & M. Goldman, *Nuclear magnetism : order and disorder*, Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [Jannink87] J. des Cloizeaux & G. Jannink, *Les polymères en solution*, Les éditions de Physique, Les Ulis, (1987).
- [Scherm72] R. Scherm, *Fundamentals of neutron scattering by condensed matter*, Ann. Phys., **7**, 349-370, (1972).

Chapitre II

Magnétisme nucléaire et polarisation dynamique.

Le sujet de cette thèse repose sur la dépendance de la diffusion des neutrons vis-à-vis du spin du noyau diffuseur. Expérimentalement, cette dépendance se reporte sur la variable macroscopique qu'est la polarisation nucléaire de notre échantillon, et va permettre de modifier le contraste de diffusion des neutrons. Il est donc essentiel ici de développer certaines notions relatives au magnétisme nucléaire.

La première partie de ce chapitre aborde le formalisme de base de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Tandis que les deux parties suivantes traitent d'une notion théorique très utile : la température de spin, et d'un mécanisme essentiel : la relaxation nucléaire. Pour finir, nous aborderons une notion centrale de cette thèse qu'est la polarisation dynamique par effet solide. C'est ce mécanisme qui permet de contrôler la polarisation nucléaire des échantillons, et par là même, de contrôler le contraste de diffusion des neutrons.

I Concepts de bases de la résonance magnétique nucléaire.

La RMN est une méthode de spectroscopie hertzienne qui consiste à étudier les transitions induites par des photons radiofréquences, entre les sous niveaux d'énergie d'une assemblée de moments magnétiques nucléaires. L'origine de ces moments magnétiques est due aux spins des noyaux. A chaque moment cinétique de spin \mathbf{I} correspond un moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$ où γ est le rapport gyromagnétique du noyau. L'ordre de grandeur de ce moment nucléaire est de 10^{-3} à 10^{-4} magnéton de Bohr, ce qui rend le magnétisme nucléaire souvent négligeable devant le magnétisme électronique.

I.1 Le paramagnétisme nucléaire.

Plongé dans un champ magnétique \mathbf{H}_0 , le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, associé au spin \mathbf{I} , acquiert l'énergie Zeeman :

$$E_{Zeeman} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (\text{II.1})$$

Cette énergie varie, de manière discrète, en fonction de la projection I_z de \mathbf{I} le long de \mathbf{H}_0 . En vertu de la quantification de I_z , on obtient les $2I+1$ niveaux Zeeman :

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0 \quad \text{où } m \text{ varie de } -I \text{ à } +I \quad (\text{II.2})$$

Considérons maintenant un ensemble de N spins indépendants en équilibre thermique à la température T . Selon la statistique de Boltzmann, la population de chaque niveau va être proportionnelle à : $\exp(-E_m/kT)$. D'un point de vue macroscopique, l'aimantation nucléaire résultante sera le long de \mathbf{H}_0 et s'écrira :

$$\mathbf{M} = N\gamma\hbar \frac{\text{tr}(\mathbf{m} \cdot e^{-E_m/kT})}{\text{tr}(e^{-E_m/kT})} = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)H_0}{3kT} \quad (\text{II.3})$$

On obtient ainsi une loi de Curie comme pour le paramagnétisme électronique. Mais compte tenu de l'ordre de grandeur des moments nucléaires, le paramagnétisme nucléaire reste très faible. La température d'ordre : $T = \gamma\hbar H_0/k$ est de l'ordre de $10 \mu\text{K}$.

I.2 Description classique de la RMN.

I.2.a Référentiel tournant et champ effectif.

Considérons un moment magnétique \mathbf{M} relié au moment cinétique \mathbf{C} par le rapport gyromagnétique γ selon $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{C}$. Placé dans le champ magnétique \mathbf{H} , ce moment va subir le couple $\mathbf{M} \wedge \mathbf{H}$. Selon le principe fondamental de la dynamique, on aura alors :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} \quad (\text{II.4})$$

Ceci correspond à un mouvement de précession de \mathbf{M} autour de \mathbf{H} . Plaçons-nous maintenant dans le traditionnel référentiel tournant, tournant à la vitesse ω autour de \mathbf{H} . Les règles de dérivations donnent alors :

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{tournant}} = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (\text{II.5})$$

Dans un référentiel tournant, tout se passe comme si le moment \mathbf{M} voyait un champ effectif :

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (\text{II.6})$$

Si on se place dans un référentiel tournant à la vitesse $\omega_0 = -\gamma\mathbf{H}$, on voit que dans ce référentiel, dit de Larmor, \mathbf{M} voit un champ effectif nul.

I.2.b Résonance magnétique.

Considérons maintenant \mathbf{M} comme étant la moyenne, sur un volume mésoscopique, de la contribution de chaque moment nucléaire (un traitement classique spin par spin étant faux). A l'équilibre thermique, cette aimantation est colinéaire au champ statique appliqué \mathbf{H}_0 . Ajoutons maintenant une composante \mathbf{H}_1 , perpendiculaire et petite devant \mathbf{H}_0 , tournant à la vitesse ω autour de \mathbf{H}_0 . Dans le référentiel de Larmor tournant à la vitesse $\omega_0 = -\gamma\mathbf{H}_0$, le moment \mathbf{M} voit comme champ effectif le champ \mathbf{H}_1 tournant à la vitesse $|\omega - \omega_0|$. Ainsi \mathbf{M} aura, dans ce référentiel, un mouvement de précession autour de \mathbf{H}_1 à la vitesse $\omega_1 = -\gamma H_1$.

Si $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$, le champ \mathbf{H}_1 tourne trop vite par rapport à la fréquence caractéristique ω_1 . \mathbf{M} ne sera sensible qu'à la valeur moyenne de \mathbf{H}_1 qui est en l'occurrence nulle.

En revanche, si $|\omega - \omega_0| \ll \omega_1$, le moment \mathbf{M} verra un champ \mathbf{H}_1 faible mais statique qui conduira à une précession significative. C'est ce que l'on appelle la résonance magnétique nucléaire. Suite à la précession autour de \mathbf{H}_1 , il se crée une composante de l'aimantation, perpendiculaire à \mathbf{H}_0 et tournant à la pulsation ω_0 , qui sera détectable via la fem créée dans une bobine.

I.3 Description quantique de la RMN.

I.3.a Exemple d'une population de spins $\frac{1}{2}$.

Soit un ensemble de N spins en équilibre thermique dans un champ statique \mathbf{H}_0 . Pour simplifier, nous supposons qu'il s'agit d'une population homonucléaire de spin $\frac{1}{2}$. Nous allons tout d'abord supposer que chaque spin peut être décrit par la même fonction d'onde

$$\psi = a_- |-\rangle + a_+ |+\rangle \text{ avec } |a_-|^2 + |a_+|^2 = 1 \quad (\text{II.7})$$

Où $|-\rangle$ et $|+\rangle$ sont les états propres de l'opérateur I_z . On introduit les opérateurs $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ qui décrivent l'aimantation transverse. Pour notre système on a alors :

$$\begin{cases} M_z = \frac{1}{2} N\gamma\hbar (|a_+|^2 - |a_-|^2) \\ M_+ = N\gamma\hbar a_+^* a_- \\ M_- = N\gamma\hbar a_+ a_-^* \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Les deux dernières équations ci-dessus montrent que, sauf si a_+ ou a_- est nul (échantillon parfaitement polarisé), il doit exister une aimantation transverse. Ce qui est contraire à l'expérience. On doit alors supposer que les coefficients a_+ et a_- doivent varier d'un spin à l'autre et que la moyenne $\overline{a_+^* a_-}$ doit être nulle à l'équilibre thermique. Cette approche peut être généralisée par l'utilisation de la matrice densité.

I.3.b Matrice densité.

La matrice densité est utilisée en physique quantique pour décrire un ensemble statistique de systèmes identiques. Considérons un système de particules en interaction qui à $t=0$ est caractérisé par une énergie comprise entre E et $E+\Delta E$, et par une série d'observables A_i dont les résultats sont compris entre a_i et $a_i+\Delta a_i$. Pour un système complexe, il existe un très grand nombre de vecteurs indépendants $|\psi\rangle$ satisfaisants à la description du système et il n'y a pas de raison d'en préférer un. On définit donc la matrice densité par :

$$\sigma = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} \quad (\text{II.9})$$

où la moyenne s'effectue sur tous les vecteurs représentant le système. Cette matrice contient toute l'information nécessaire pour décrire notre système. Exprimée dans une base propre de l'Hamiltonien, les coefficients diagonaux de cette matrice décrivent la population de chaque niveau d'énergie. De plus, la valeur moyenne de tout observable Q du système est donnée par l'équation :

$$\langle Q \rangle = \text{tr}(\sigma Q) \quad (\text{II.10})$$

Connaissant la matrice densité σ_0 à $t=0$, et l'Hamiltonien H du système, on peut connaître l'évolution de la matrice densité en fonction du temps grâce à l'équation :

$$i\hbar \frac{d\sigma}{dt} = [H, \sigma] \quad (\text{II.11})$$

I.3.c Matrice densité à l'équilibre thermique.

Reprenons notre système de spins soumis à un champ statique \mathbf{H}_0 . A l'Hamiltonien Zeeman H_0 associé au champ statique, il convient en général d'ajouter un Hamiltonien non Zeeman H_{NZ} rendant compte de l'interaction entre spins. On montre que, si l'énergie est la seule constante du mouvement, notre système finit par atteindre un équilibre caractérisé par la température T_R et sa matrice densité s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{e^{-\beta_R (H_0 + H_{NZ})}}{\text{tr}(e^{-\beta_R (H_0 + H_{NZ})})} \text{ avec } \beta_R = \frac{1}{k.T_R} \quad (\text{II.12})$$

A l'équilibre, la matrice densité est donc une matrice diagonale qui est équivalente à la répartition statistique de Boltzmann. Comme on l'a vu dans la partie I.3.a, les éléments hors diagonale y sont nuls. L'évolution de la matrice densité, d'un état hors équilibre vers l'état d'équilibre thermique, se fait schématiquement en deux temps. En premier lieu, l'annulation des coefficients hors diagonale avec un temps caractéristique T_2 (où temps de relaxation spin-spin) puis, l'évolution des coefficients diagonaux avec un temps caractéristique T_1 (où temps de relaxation spin-réseau).

I.3.d Résonance magnétique.

Nous allons maintenant nous placer dans le cadre d'une méthode de perturbation. Le système non perturbé est un spin soumis à un champ statique \mathbf{H}_0 . Il est décrit par l'Hamiltonien non perturbé $H_0 = -\gamma\hbar.H_0.I_Z$. Ajoutons un champ perturbatif tournant $\mathbf{H}_1 = H_1 \{ \cos(\omega t)\mathbf{e}_X + \sin(\omega t)\mathbf{e}_Y \}$. L'Hamiltonien de perturbation peut alors s'écrire :

$$H_1 = -\gamma\hbar \{ H_X I_X + H_Y I_Y \} = -\frac{1}{2} \gamma\hbar H_1 \{ I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t} \} \quad (\text{II.13})$$

Cet Hamiltonien permet de coupler au niveau Zeeman initial, les deux niveaux qui lui sont voisins. Ces transitions mettront en œuvre l'énergie $\gamma\hbar H_0 = \hbar\omega_0$. Selon la théorie des perturbations, le champ \mathbf{H}_1 produira des transitions résonantes lorsque ω sera proche de ω_0 .

II Thermodynamique de spin.

Dans la partie précédente nous avons surtout considéré nos systèmes de spins comme étant régie par l'Hamiltonien Zeeman H_Z qui s'écrit :

$$H_Z = -\gamma\hbar H_0 \sum_{j \leq N} I_Z^j \quad (\text{II.14})$$

Or nous savons que dans les solides le couplage dipolaire entre spins nucléaires est important. Nous allons voir qu'aux différents Hamiltonien mis en jeux correspondent différents réservoirs thermodynamiques, chacun pouvant être caractérisé par une température d'équilibre différente.

II.1 L'interaction dipôle-dipôle.

Soient deux spins I et I', identiques, auxquels on associe le rapport gyromagnétique γ . Par la suite on négligera systématiquement l'interaction d'échange, si bien que l'interaction entre ces spins se réduit à l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques. Elle s'écrit :

$$H_{II} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r_{II}^3} \left\{ \vec{I} \cdot \vec{I}' - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r}_{II})(\vec{I}' \cdot \vec{r}_{II}')}{r_{II}^2} \right\} \quad (\text{II.15})$$

Cette interaction peut se décomposer sur la base des opérateurs scalaires I_Z , I_+ et I_- . On obtient six différents produits qui couplent différemment les états Zeeman initiaux. Dans l'ordre décroissant d'importance on trouve ([Abragam61], p 103) :

Un premier terme proportionnel à $I_Z \cdot I_Z'$. Ce terme n'entraîne pas de transition entre niveaux Zeeman. Il décrit l'effet du champ local statique.

Un second proportionnel à $I_+ \cdot I'_- + I_- \cdot I'_+$. Il entraîne une transition simultanée de deux spins en sens inverse. Ce terme est communément appelé terme de "flip-flop". Il décrit l'effet résonnant du champ local tournant, et est impliqué dans les phénomènes de diffusion de spin dans l'échantillon.

Ces deux premiers termes décrivent des transitions qui conservent l'énergie Zeeman. Leur somme, noté H_{II}' , qui commute avec l'Hamiltonien Zeeman, est appelée partie séculaire de l'interaction dipolaire. Elle en est également la partie dominante.

Les termes suivants de H_{II} sont proportionnels à $I_Z \cdot I'_+$, $I_Z \cdot I'_-$, $I_+ \cdot I'_+$ et $I_- \cdot I'_-$. Ces termes ne conservent pas l'énergie Zeeman du système et correspondent donc à des transitions moins probables.

Pour un ensemble homonucléaire de spins, la partie séculaire de l'Hamiltonien dipolaire H_{II} s'écrit :

$$H_{II}' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{ij} \left\{ 2I_Z^i I_Z^j - \frac{1}{2} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right\} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{avec } A_{ij} = \frac{\hbar^2 \gamma^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{2r_{ij}^3}$$

Où θ_{ij} est l'angle de \mathbf{e}_{ij} avec le champ statique \mathbf{H}_0 .

II.2 Notion de température de spin.

La notion de température de spin est souvent utilisée en magnétisme nucléaire et a été largement décrite dans les références suivantes : [Abragam61], [Goldman70] et [Abragam82]. Cette description provient du fait que, en règle générale, le temps caractéristique T_2 est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à T_1 . Ainsi, prenons un système loin de l'équilibre

thermique et laissons le relaxer vers la température du réseau T_R . Après plusieurs T_2 , la matrice densité qui était initialement quelconque, va prendre la forme d'une matrice à l'équilibre thermique comme II.12 mais avec une température inverse β_S différente de celle du réseau.

Prenons par exemple un système de spins $\frac{1}{2}$ soumis à une irradiation radiofréquence. Soit p_+ et p_- les populations en régime permanent. Le rapport des populations permet de définir la température de spin T_S par :

$$\frac{p_+}{p_-} = \exp\left(\frac{\gamma\hbar H_0}{kT_S}\right) \quad (\text{II.17})$$

Si l'irradiation se fait à la fréquence de résonance du système, le rapport des populations va avoir tendance à s'égaliser. Ce qui se décrit par une élévation de la température de spin par rapport à celle du réseau. Mais la température de spin n'est pas qu'une manière de représenter le système. Cette notion apporte également une compréhension plus intuitive. Prenons par exemple un système constitué de deux types d'atomes, dont l'une des espèces est caractérisée par une température différente de celle du réseau. On montre alors [Cox73] que, si il existe un processus de couplage suffisamment efficace entre les deux systèmes de spins, leur températures vont s'égaliser. Par contre, si ces deux types d'atomes ont un rapport gyromagnétique différent, on obtiendra un rapport inégal des populations, c'est-à-dire une différence de polarisation nucléaire pour ces deux systèmes.

Enfin, il est important de remarquer que l'existence d'une polarisation transverse n'est pas prise en compte dans cette description par la température. Celle-ci n'est donc bien valable que lorsque les coefficients hors diagonale de la matrice densité sont effectivement nuls.

II.3 Réservoirs thermodynamiques.

Soit un système décrit par un Hamiltonien H , lui-même somme de deux Hamiltonien H_1 et H_2 . A un Hamiltonien H_1 , on associe la notion de réservoir thermodynamique qui est la quantité de chaleur « contenue » dans l'interaction que décrit H_1 . On montre que si H_1 et H_2 commutent, ils peuvent être séparément des constantes du mouvement et que les réservoirs ainsi définis peuvent atteindre un état d'équilibre caractérisé par une température différente.

Pour l'instant nous avons mis en évidence deux réservoirs. Le réservoir Zeeman nucléaire caractérisé par H_Z et le réservoir dipolaire nucléaire caractérisé par H_{II}' (la partie séculaire de H_{II}). La partie non séculaire de H_{II} , qui ne commute pas avec H_Z , permet le mélange des deux réservoirs.

II.4 Température dans le référentiel tournant.

Soit un système de spins $\frac{1}{2}$ placé dans un champ statique \mathbf{H}_0 le long de \mathbf{O}_Z , et appliquons un champ \mathbf{H}_1 , le long de \mathbf{O}_X , oscillant à une fréquence ω proche de la fréquence de Larmor ω_L . On note $\omega_1 = \gamma_1 H_1$; l'Hamiltonien du système est alors :

$$H = \hbar\omega_L I_Z + H_{II}' + 2\hbar\omega_1 \cos(\omega t) I_X \quad (\text{II.18})$$

Cet Hamiltonien dépend explicitement du temps. Supposons, d'une part que \mathbf{H}_1 soit suffisamment intense pour que le nombre de transitions engendrées soit non négligeable par rapport à la relaxation, et d'autre part, que \mathbf{H}_1 soit suffisamment faible pour être négligé dans l'expression de la matrice densité. On pose α et β les températures inverses des réservoirs Zeeman et dipolaire. On obtient la matrice densité :

$$\sigma = A \exp(-\alpha \hbar \omega_I I_Z - \beta H_{II}') \quad (\text{II.19})$$

Où A est une constante de normalisation. Plaçons-nous dans une hypothèse de haute température, on a alors :

$$\sigma = A(1 - \alpha \hbar \omega_I I_Z - \beta H_{II}') \quad (\text{II.20})$$

Plaçons-nous maintenant dans le référentiel tournant autour de \mathbf{O}_Z à la fréquence ω . L'opérateur de changement de base s'écrit :

$$U = \exp(i\hbar \omega I_Z t) \quad (\text{II.21})$$

et chaque opérateur \hat{O} devient $\hat{O}' = U\hat{O}U^\dagger$.

Soit σ' la matrice densité, et H' l'Hamiltonien du système dans le référentiel tournant. On montre ([Goldman70], chapitre I) que, pour $\omega \approx \omega_I$, on a :

$$i\hbar \frac{d\sigma'}{dt} = [H', \sigma'] \text{ avec} \quad (\text{II.22})$$

$$H' = (\omega_I - \omega)\hbar I_Z + H_{II}' + \hbar \omega_I I_X$$

Cet Hamiltonien est maintenant indépendant du temps. Redfield a postulé [Redfield55] que le système atteignait alors un état d'équilibre caractérisé par la température inverse β' . Toujours dans une hypothèse de haute température, on a alors :

$$\begin{aligned} \sigma' &= A(1 - \beta' H') \\ &= A(1 - \beta' \Delta \hbar I_Z - \beta' H_{II}') \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

avec $\Delta = \omega_I - \omega$

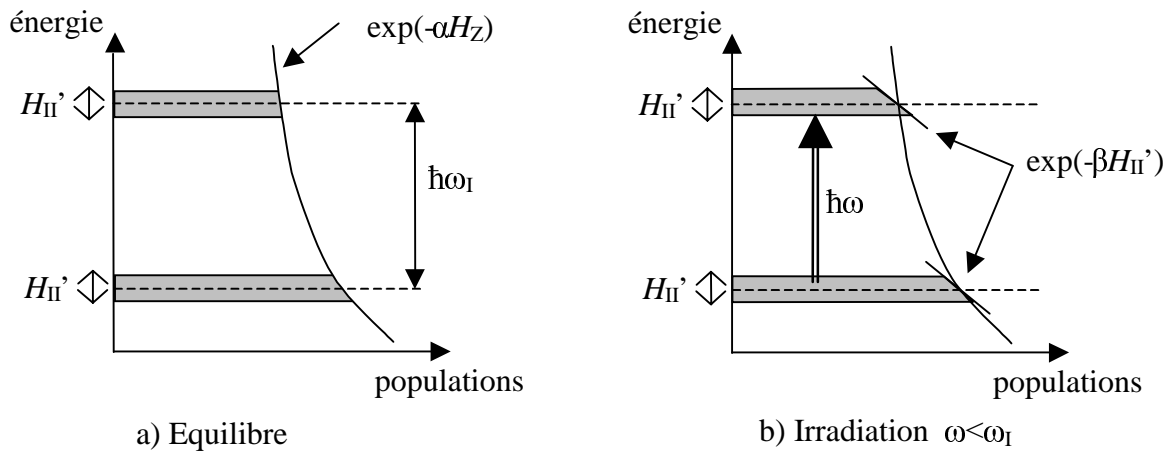
Or, les opérateurs I_Z et H_{II}' commutent avec l'opérateur de changement de base U . On a donc $\sigma = \sigma'$ soit :

$$\begin{aligned} \sigma &= A(1 - \alpha \omega_I \hbar I_Z - \beta H_{II}') \\ &= A(1 - \beta' \Delta \hbar I_Z - \beta' H_{II}') \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

La température du réservoir dipolaire est donc la même dans les deux référentiels. Par contre, nous avons :

$$\beta = \frac{\alpha \omega_I}{\Delta} \quad (\text{II.25})$$

Ainsi pour $\omega < \omega_I$, on a $\Delta > 0$ et donc $\beta \gg \alpha$. Ceci correspond à une température du réservoir dipolaire inférieure à celle du réservoir Zeeman. Ce résultat peut être compris de manière intuitive par la représentation suivante des niveaux d'énergies d'un système de spins $1/2$:


figure II.1 :

Représentation des réservoirs Zeeman et dipolaire. a) à l'équilibre thermique. b) sous irradiation HF.

Dans la figure II.1, les zones grisées représentent les deux niveaux Zeeman élargis par l'interaction dipolaire. La figure (a), représente l'état à l'équilibre thermique. La figure (b) décrit l'effet d'une irradiation HF à $\omega < \omega_I$. Pour des raisons énergétiques, cette irradiation va induire des transitions entre la partie supérieure du niveau inférieur et la partie inférieure du niveau supérieur. Comme par ailleurs, en première approximation, la relaxation continue à se faire de manière équiprobable du niveau supérieur vers le niveau inférieur, il en découle un déséquilibre dynamique qui a tendance à vider la partie supérieure des niveaux en faveur de la partie inférieure. Ce déséquilibre, toujours pour $\omega < \omega_I$, correspond bien à une température dipolaire inférieure à la température Zeeman.

Pour $\omega > \omega_I$ nous obtenons le résultat inverse. La température β du réservoir dipolaire devient négative ; c'est-à-dire que l'on obtient une inversion de population à l'intérieur des niveaux Zeeman.

III Relaxation nucléaire dans les solides isolants.

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux bases de la relaxation nucléaire dans les solides, car ce phénomène est très important pour comprendre la polarisation dynamique par effet solide. Jusqu'à présent, on a considéré nos réservoirs comme indépendants du réseau. En fait, chaque réservoir thermodynamique (caractérisé par la température inverse β) relaxe vers la température du réseau β_L selon :

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\beta - \beta_L}{T_1} \quad (\text{II.26})$$

Où T_1 est le temps de relaxation spin-réseau.

III.1 Mécanisme général.

Sans entrer dans les détails [Goldman2001], on peut décrire le processus de relaxation nucléaire comme l'effet d'un champ fluctuant sur chaque spin nucléaire. Soit $\mathbf{h}_i(t)$ le champ, dont on verra par la suite les sources possibles, vu par le spin nucléaire \mathbf{I}_i .

On définit la fonction de corrélation :

$$G(t, t') = \left\langle \sum_{i,j} \vec{h}_i(t) \vec{h}_j(t') \right\rangle \quad (\text{II.27})$$

Qui, dans le cas de processus stationnaires, est souvent assimilée à l'exponentielle :

$$G(\tau) = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (\text{II.28})$$

Où τ_c est le temps de corrélation. On définit ensuite la densité spectrale :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (\text{II.29})$$

On peut noter que, si la fonction de corrélation est bien une exponentielle, la densité spectrale associée est alors une Lorentzienne.

Les conditions pour lesquels la transition du spin i est possible entre deux états s'énoncent alors simplement :

D'une part, il doit exister un élément de matrice non nul qui couple les deux états de spin initial et final,

D'autre part, $J(\omega)$ doit être non nul à la fréquence de Larmor ω_l .

III.2 Relaxation nucléaire dans les solides isolants.

Le phénomène de relaxation nucléaire prend des formes différentes dans les solides isolants ou conducteurs. Nous allons ici nous restreindre au cas des solides isolants qui constituent l'ensemble des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse.

On sait depuis les travaux de Bloembergen [Bloembergen49], que la relaxation nucléaire dans les isolants est due à la présence d'impuretés paramagnétiques, et non pas, par exemple, à une fluctuation du couplage dipolaire entre spins nucléaires.

L'interaction entre un spin nucléaire et une impureté paramagnétique peut s'écrire de manière générale ([Abragam61], chapitre VI) comme :

$$A = 2\beta_e \gamma_I \hbar \vec{I} \left\{ \frac{\vec{I}}{r^3} - \frac{\vec{S}}{r^3} + 3 \frac{\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{S} \right\} \quad (\text{II.30})$$

- Où
- β_e est le magnéton de Bohr,
 - \vec{I} est le moment cinétique orbital de l'électron,
 - \vec{r} le rayon vecteur joignant le spin nucléaire \vec{I} au spin électronique \vec{S} .

Les fluctuations de ce terme de couplage proviennent essentiellement des deux sources suivantes :

D'une part, du déplacement des électrons, qui influent sur A via la distance électron-noyau. Ce processus est prédominant dans les solides conducteurs.

D'autre part, de la fluctuation de l'orientation des spins électroniques. Cette seconde source est la plus importante dans le cas des solides isolants qui nous intéresse.

Limitons-nous donc au cas où seules les fluctuations de \vec{S} induisent la relaxation. Le temps de corrélation de l'interaction électron-noyau est alors le temps de relaxation électronique : $T_{1,e}$. On montre alors ([Abragam82], chapitre VI) que le temps de relaxation nucléaire est proportionnel au temps de relaxation électronique selon :

$$\frac{1}{T_{1,n}} \propto \left(\frac{H_e}{H_0} \right)^2 \frac{1 - P_e^2}{T_{1,e}} \quad (\text{II.31})$$

Où P_e est la polarisation électronique et

$$H_e = \gamma_S \hbar S r_{IS}^{-3} \quad (\text{II.32})$$

est l'ordre de grandeur du champ dipolaire vu par le noyau I situé à une distance r_{IS} d'un centre paramagnétique.

Cette dernière expression est très importante car elle montre que la relaxation d'un spin nucléaire par un centre paramagnétique décroît comme $1/r^6$. Ceci nous permet d'introduire deux classes de spins nucléaires qui seront largement utilisées par la suite.

La première classe regroupe les noyaux dit anormaux. Ces noyaux, proches d'une impureté paramagnétique, voient un champ dipolaire important et relaxent donc rapidement via ces impuretés.

La seconde catégorie regroupe les noyaux dit normaux. Ces noyaux sont, quant à eux, trop éloignés des centres paramagnétiques pour relaxer de manière efficace via ceux-ci.

On verra également que ces catégories de noyaux se distinguent par rapport à la diffusion de spin. Cette seconde différence, liée au gradient du champ dipolaire de l'impureté, nous permettra de mieux définir ces deux types de noyaux (voir chapitre IV paragraphe I.1).

Il est également important de noter qu'à basse température et en champ fort, la polarisation électronique étant très importante, le temps de relaxation nucléaire peut être très long. Ce gel des spins nucléaires est essentiel pour obtenir des polarisations importantes par polarisation dynamique.

III.3 Relaxation électronique.

Comme on l'a vu précédemment, la relaxation électronique joue un rôle important dans la relaxation nucléaire. De même, elle sera importante dans le mécanisme d'effet solide où elle pourra être un facteur limitant pour la vitesse de polarisation. Nous allons donner ici la dépendance en champ et en température du temps de relaxation électronique à basse température. Pour plus de détails, les lecteurs pourront se rapporter à la référence [Abragam70].

Il existe plusieurs processus de relaxation entre le système Zeeman électronique et le réseau. Cependant, à basse température, le processus direct prédomine. Ce processus correspond à l'absorption ou à l'émission spontanée d'un photon dont l'énergie correspond à l'écart entre les deux niveaux électroniques. Dans ce cas, le temps de relaxation électronique est donné par :

$$T_{1,e}^{-1} \propto H_0^\alpha \coth\left(\frac{h\nu_e}{2kT}\right) \quad (\text{II.33})$$

Où H_0 est le champ appliqué et ν_e la fréquence de résonance paramagnétique.

Le paramètre α dépend de la nature électronique du centre paramagnétique. Si celui-ci est de spin effectif 1/2, ce centre est dit de Kramers et $\alpha=5$. Dans le cas contraire, pour un centre dit non-Kramers, on a $\alpha=3$.

IV La polarisation dynamique.

Le moment magnétique associé à un spin nucléaire étant très faible, la polarisation naturelle, même dans des conditions de champ fort et de basse température, reste négligeable. Pour obtenir des polarisations nucléaires conséquentes, nécessaires par exemple pour des expériences de physique nucléaire sur cible polarisée, on utilise des méthodes de polarisation dynamique où la température des spins nucléaires est différente de celle du réseau. De telles méthodes ont été mises en évidence par Overhauser [Overhauser53] dans les solides conducteurs et par Abragam [Abragam55] pour les milieux isolants.

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux différentes méthodes ou mécanismes de polarisation dynamique dans les solides isolants. Ceux-ci utilisent tous la forte polarisation de centres paramagnétiques introduits en faible quantité dans l'échantillon. Pour cela, on se place toujours à basse température, entre 100 mK et 1 K, et à haut champ. Les différentes méthodes de polarisation dynamique diffèrent ensuite du processus utilisé pour transférer cette polarisation électronique vers les spins nucléaires.

IV.1 La polarisation naturelle à l'équilibre thermique.

D'une manière très générale, la polarisation nucléaire d'un système de spins I s'écrit :

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{I}_Z \rangle}{I} \quad (\text{II.34})$$

La polarisation naturelle de N spins nucléaires se calcule simplement dans le cadre d'un modèle à N spins indépendants. En effet, il n'y a pas, comme pour le paramagnétisme électronique, d'interactions spin-spin suffisamment fortes pour conduire à un ferromagnétisme nucléaire. Dans ce cadre, la polarisation nucléaire d'un ensemble de spins I à la température T est donnée par la fonction de Brillouin β_I selon :

$$\mathbf{P} = \beta_I \left(\frac{\gamma \hbar I H_0}{kT} \right) \quad (\text{II.35})$$

avec

$$\beta_I(x) = \frac{2I+1}{2I} \coth\left(\frac{2I+1}{2I} x\right) - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{x}{2I}\right) \quad (\text{II.36})$$

Dans le cas de spins $\frac{1}{2}$, si l'on note n^+ et n^- les populations des deux niveaux, on obtient simplement :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} \\ &= \tanh\left(\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

A titre d'ordre de grandeur, la polarisation sous un champ de 2.5 Tesla et à une température de 1 K est de 0.25%. D'après la formule précédente il semblerait que l'on puisse atteindre des polarisations élevées en utilisant des champs intenses et de très basses températures. Cette

méthode, communément appelée « de brute force », n'est cependant guère utilisable. Seuls quelques cas particuliers, concernant les métaux de transition, permettent d'utiliser cette méthode [Freeman78]. D'une part à cause de la difficulté d'obtenir ces conditions de champ et de température, et d'autre part car dans ces conditions, le temps de relaxation nucléaire devient très long et l'obtention de l'équilibre thermique impossible. C'est pour cette raison que les différentes méthodes suivantes de polarisation dynamique sont utilisées.

IV.2 Polarisation dynamique par effet solide (effet solide résolu).

Ce mécanisme a été le premier à être mis en évidence dans les solides isolants par Abragam. Le processus utilisé pour transférer la polarisation électronique est le couplage dipolaire qui existe entre chaque centre paramagnétique et les noyaux qui les environnent (noyaux anormaux).

IV.2.a Introduction.

Prenons le cas d'un spin électronique $\frac{1}{2}$ couplé à un spin nucléaire également de spin $\frac{1}{2}$. En champ fort, ce système comporte 4 niveaux Zeeman représentés sur la figure II.2, pouvant être peuplés par les moments magnétiques associés aux spins. En pointillé, apparaissent les transitions Zeeman où un spin électronique (resp. nucléaire) transite à la fréquence d'excitation ω_e (resp. ω_I). En trait plein figurent les transitions à deux spins autorisées par le couplage dipolaire. A la fréquence $\omega_e + \omega_I$, on a la transition dite « flip-flip » qui couple l'état de plus basse énergie à celui de plus haute. De même, à la fréquence $\omega_e - \omega_I$, on a la transition dite « flip-flop » qui couple les deux états intermédiaires.

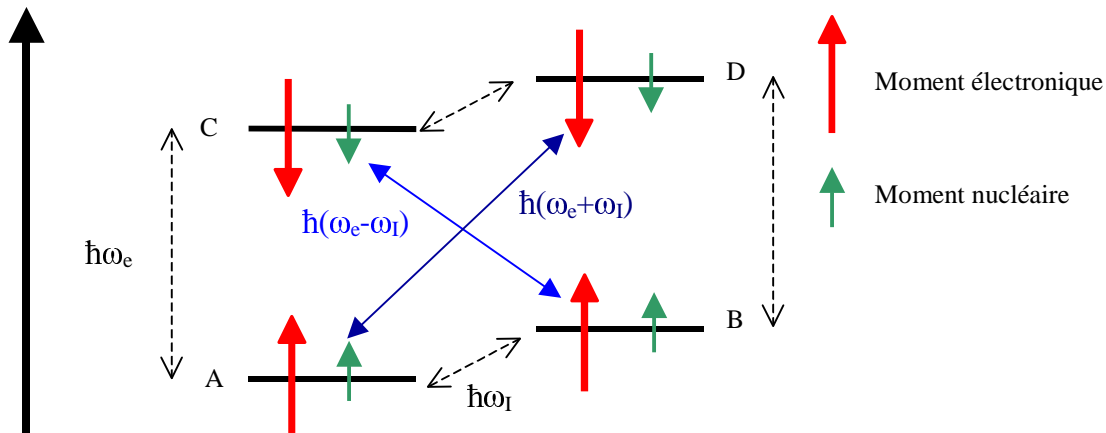


figure II.2 :

Représentation des niveaux d'énergie d'un système constitué d'un spin électronique et d'un spin nucléaire. En pointillé, les transitions Zeeman à un spin. En trait plein, les transitions croisées flip-flip et flip-flop. Sont représentés les moments magnétiques associés aux spins.

A 1 Kelvin et 2.5 Tesla les spins électroniques sont parfaitement polarisés et les spins nucléaires très faiblement. L'ensemble des couples « centre paramagnétique+spin nucléaire » de l'échantillon se répartissent donc sur les deux états A et B (voir figure II.2) de plus faible énergie. Imaginons maintenant que l'on excite la transition flip-flop par une irradiation à la fréquence $\omega_e - \omega_I$. Des systèmes électronique+nucléaire vont transiter de l'état B vers l'état C. Puis comme, à basse température, la relaxation électronique est de plusieurs ordres de grandeurs plus rapide que la relaxation nucléaire, ces systèmes vont relaxer vers le niveau A. En fin de compte, on induit des transitions de l'état B vers A qui correspondent à une polarisation positive (c'est-à-dire dans le sens naturel) des spins nucléaires. Inversement, une

irradiation à la fréquence $\omega_e + \omega_I$ excite la transition flip-flip qui conduit à une polarisation nucléaire négative (dans le sens anti-naturel).

Il convient ici d'attirer l'attention du lecteur sur la différence entre spin et moment magnétique associé au spin. Pour plus de simplicité nous avons représenté sur la figure II.2 les moments magnétiques associés aux spins électroniques et nucléaires. L'état fondamental correspond aux moments magnétiques alignés parallèlement au champ magnétique. Cependant, le rapport gyromagnétique des électrons étant négatif, la direction du spin électronique est opposée à celle du moment magnétique qui lui est associé. Pour les spins nucléaires, le signe du rapport gyromagnétique dépend de l'isotope considéré. Par exemple, pour les protons, celui-ci est positif si bien que le spin à la même direction que le moment magnétique associé. Ainsi l'état fondamental d'un système « spin électronique+spin d'un proton » correspond à celui où le spin électronique est anti-parallèle au champ et où le spin du proton est lui parallèle. Par la suite, nous représenterons souvent un spin par son moment magnétique associé.

IV.2.b Approche quantique.

Cette théorie est largement décrite dans les références habituelles, par exemple [Goldman70] chapitre VII. On conserve notre système précédent constitué d'un spin électronique et d'un spin nucléaire, tous deux de spin $\frac{1}{2}$. En champ fort, les états propres du système sont les états Zeeman : $|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle$ et $|--\rangle$. Les seules transitions permises par l'interaction Zeeman sont, d'une part celles où seul le spin électronique transite (transition d'énergie $\hbar\omega_e$), et d'autre part celles où seul le spin nucléaire transite (transition d'énergie $\hbar\omega_I$). Cependant, si ces deux spins sont suffisamment proches pour que leur interaction dipolaire soit non négligeable (tout en restant faible devant l'interaction Zeeman), la partie non séculaire de cette interaction dipolaire va engendrer un mélange des états propres précédents. En première approximation, on peut limiter la partie non séculaire de l'Hamiltonien dipolaire (identique à II.15) aux termes $S_Z I_{\pm}$ car ils ne mettent en œuvre que l'énergie Zeeman nucléaire qui reste très faible comparée à l'énergie Zeeman électronique. La théorie des perturbations au premier ordre nous permet d'écrire les nouveaux états propres comme suit :

$$\begin{aligned} |A\rangle &= |++\rangle + q^* |+-\rangle \\ |B\rangle &= |+-\rangle - q |++\rangle \\ |C\rangle &= |-+\rangle - q^* |--\rangle \\ |D\rangle &= |--\rangle + q |-+\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

Où q est le coefficient dipolaire donné par :

$$q = \frac{3 \hbar \gamma_e \gamma_I}{2 \omega_I r^3} \sin \theta \cos \theta \exp(i\varphi) \ll 1 \quad (\text{II.39})$$

Nous avons maintenant deux nouvelles transitions permises, appelées communément « transitions interdites » en référence à la nécessité de l'interaction dipolaire. La transition $|B\rangle \leftrightarrow |C\rangle$, dite flip-flop, à la fréquence $\omega_e - \omega_I$ et la transition $|A\rangle \leftrightarrow |D\rangle$, dite flip-flip, à la fréquence $\omega_e + \omega_I$. Si W_0 est la probabilité des transitions Zeeman électroniques, alors la probabilité des transitions croisées interdites sera $q^2 W_0 \ll W_0$.

Soient N_e et N_I le nombre de spins électroniques et nucléaires. Chaque spin électronique devra polariser N_I / N_e spins nucléaires. Or un spin électronique ne peut participer à une transition interdite qu'au mieux tous les $T_{1,e}$. De plus, pour obtenir une polarisation nucléaire conséquente, il est nécessaire que les spins nucléaires puissent être « repolarisés » en un temps inférieur à la relaxation nucléaire. On a donc la condition nécessaire :

$$\frac{N_I}{N_e} T_{1,e} \ll T_{1,n} \quad (\text{II.40})$$

Dans ces conditions, on peut en théorie atteindre des polarisations nucléaires comparables à celle des électrons.

IV.2.c Validité et limite du modèle.

Ce modèle a, entre autre, été vérifié pour des cristaux de LMN (double nitrate de lanthane et magnésium). On pourra consulter à cet effet la référence [Aragam82] page 355. L'effet solide, tel que décrit dans cette partie, est caractérisé par une grande sensibilité vis-à-vis de la fréquence d'excitation et par une vitesse de polarisation assez lente. Ce modèle suppose que les centres paramagnétiques soient suffisamment dilués pour être sans interaction, et que la largeur de la raie électronique soit petite devant la fréquence nucléaire. En effet, on a vu que la différence de fréquence entre la polarisation dynamique dans le sens positif et celle dans le sens négatif était de $2\omega_I$. Si la largeur de la raie électronique n'est pas inférieure à cette différence, il est clair, qu'à une fréquence d'excitation donnée, une partie des centres paramagnétiques produiront un effet solide dans un sens, et une autre partie dans le sens inverse. Le bilan macroscopique de la polarisation sera alors nul ou très faible.

Cependant, la majeure partie des cibles utilisées pour la polarisation dynamique sont justement dans le cas contraire où la largeur de raie électronique est supérieure à la fréquence de résonance nucléaire. Ceci suggère l'existence d'un second mécanisme.

IV.3 Polarisation dynamique par mélange thermique (effet solide non résolu).

Le mécanisme que l'on va maintenant mettre en évidence concerne les échantillons où, du fait d'une légère anisotropie du rapport gyromagnétique ou d'une trop forte concentration en centres paramagnétiques, la largeur de raie électronique est supérieure à la fréquence nucléaire. C'est le mécanisme le plus souvent mis en œuvre dans la polarisation dynamique de cibles protonées. Bien souvent, celui-ci est simplement désigné par l'expression polarisation dynamique par effet solide.

Ce mécanisme suppose que la largeur de raie électronique est comparable à la fréquence de résonance nucléaire et que les spins électroniques sont suffisamment en interaction pour constituer un réservoir dipolaire H_{SS} . Dans le paragraphe II.4, nous avons vu qu'une irradiation hors résonance d'un système de spins nucléaires pouvait conduire à une modification de la température du réservoir dipolaire. De la même manière, une irradiation à une fréquence inférieure à celle de la résonance électronique va conduire à un refroidissement du réservoir dipolaire électronique. Inversement, une irradiation à une fréquence supérieure conduira à une inversion de la température.

La polarisation dynamique des noyaux provient ensuite du fort couplage qui existe entre le réservoir dipolaire électronique H_{SS} et le réservoir Zeeman nucléaire $\hbar\omega_I I_Z$. Ce couplage s'effectue grâce à la partie non séculaire de l'interaction électronique-nucléaire H_{SI} , dont le terme prédominant est, comme pour l'effet solide résolu, le terme $S_Z I_{\pm}$. Il est rapide car l'hypothèse que l'on a prise sur la largeur de raie électronique signifie que l'énergie, mise en

œuvre lors d'un flip-flop électronique, est justement de l'ordre de celle d'une transition Zeeman nucléaire. Ce type de processus à trois corps peut donc avoir lieu sans contact avec le réseau. Une irradiation du système à une fréquence $\omega < \omega_e$, avec $\omega_e - \omega \approx \omega_I$, polarisera positivement les spins nucléaires. Alors qu'une irradiation à une fréquence $\omega > \omega_e$ conduira à une polarisation négative.

L'effet solide non résolu est bien moins sensible à la fréquence d'irradiation que l'effet solide résolu. Il est également plus rapide car le refroidissement (ou l'inversion) du réservoir dipolaire électronique se fait via des transitions permises beaucoup plus probables. Cependant, comme on irradie directement sur la raie électronique (contrairement à l'effet solide résolu), on doit prendre garde à ne pas saturer celle-ci avec trop de puissance hyperfréquence.

IV.4 Autres méthodes de polarisations dynamiques.

Nous allons ici décrire quelques autres méthodes, plus « exotiques », de polarisation dynamique. Ces méthodes ne seront pas utilisées directement dans cette thèse mais restent intéressantes pour l'utilisation d'échantillons polarisés en diffusion de neutrons aux petits angles.

IV.4.a Effet solide intégré (ISE).

Cette méthode repose sur un passage adiabatique rapide sur la raie électronique du centre paramagnétique. Un passage adiabatique rapide consiste à traverser la résonance électronique en variant le champ ou la fréquence d'excitation. Et ce, suffisamment rapidement pour ne pas relaxer le système, et suffisamment lentement pour transférer adiabatiquement l'entropie du réservoir Zeeman vers le réservoir dipolaire. Au moment du passage à la résonance, le contact entre le réservoir dipolaire électronique et le réservoir Zeeman nucléaire permet la polarisation.

La polarisation par effet solide intégré permet, comme l'effet solide, de polariser positivement ou négativement. Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas où il y a plusieurs types d'impuretés paramagnétiques, ou si l'impureté utilisée a une raie de résonance trop large. Un exemple intéressant a été étudié par A. Henstra [Henstra88].

IV.4.b Réfrigérateur de spins de Jeffries.

Cette méthode très particulière utilise la très forte anisotropie du facteur g de l'ion Yb^{3+} dans l'éthylesulfate d'yttrium. On y trouve les valeurs suivantes : $g_{//} = 3.35$ et $g_{\perp} \approx 10^{-3}$. Si on tourne le cristal de façon à aligner l'axe cristallin // parallèlement à un fort champ magnétique extérieur, la forte valeur de $g_{//}$ va permettre d'atteindre une polarisation électronique élevée. Ensuite, si on tourne à nouveau le cristal de façon à aligner l'axe perpendiculaire, parallèlement au le champ, la faible valeur de g_{\perp} va mettre le réservoir Zeeman électronique en contact avec le Zeeman nucléaire.

Ainsi, une rotation périodique du cristal dans un champ uniforme permet de développer et d'entretenir une forte polarisation nucléaire. Pour plus de détails le lecteur pourra consulter la référence [Felcher84].

V Références.

- [Abragam55] A. Abragam, Phys. Rev., **98**, 1729, (1955)
- [Abragam61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetisme*, Oxford Press, (1961)
- [Abragam70] A. Abragam & B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford Univ Press, London, (1970)
- [Abragam82] A. Abragam & M. Goldman, *Nuclear magnetism : order and disorder*, Clarendon Press, Oxford, (1982)
- [Bloembergen49] N. Bloembergen, Physica, **15**, 386, (1949)
- [Cox73] S.F.J. Cox, V. Bouffard & M. Goldman, J. Phys. C, **6**, 100, (1973)
- [Felcher84] G.P. Felcher, R. Kleb, D.G. Hinks & W.H. Potter, Phys. Rev. B, **29**, 4843, (1984)
- [Freeman78] F.F. Freeman & W.G. Williams, J. Phys. E, **11**, 459, (1978)
- [Goldman2001] M. Goldman, *Formal theorie of spin-lattice relaxation*, J. Magn Resonnance, **149**, 160-187, (2001)
- [Goldman70] M. Goldman, *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*, Clarendon Press, Oxford, (1970)
- [Henstra88] A. Henstra, P. Dirksen & W.Th. Wenckebach, *Enhanced dynamic nuclear polarization by the integrated solid effect*, Phys. Letters A, **134**, 134-136, (1988)
- [Overhauser53] A.W. Overhauser, Phys. Rev., **92**, 411, (1953)
- [Redfield55] A.G. Redfield, Phys. Rev., **98**, 1787, (1955)

Chapitre III

Variation de contraste par polarisation nucléaire.

La variation de contraste par polarisation nucléaire dans la diffusion des neutrons aux petits angles est le sujet central de cette thèse. Cette technique utilise la forte dépendance en spin de la diffusion des neutrons par les noyaux (les protons en particulier), et la capacité que l'on a de contrôler la polarisation nucléaire grâce à l'effet solide. L'utilisation de cette méthode, pour la détermination de structure, a débuté dans les années 70 par l'étude de cristaux de LMN [Hayter74]. Par la suite, de nouvelles études concernant les polymères et les macromolécules biologiques ont donné des résultats encourageants ([Grinten95], [Willumeit96]).

La première partie de ce chapitre traitera du principe de cette méthode, illustré de quelques exemples théoriques et expérimentaux. Ensuite nous aborderons la question de la stabilisation de la polarisation nucléaire, qui est un problème à étudier, d'un point de vu expérimental et théorique, avant de pouvoir utiliser pleinement cette méthode de variation de contraste. Enfin, nous aborderons un sujet légèrement différent concernant la mesure de la diffusion incohérente des neutrons.

I La variation de contraste en polarisation statique.

La méthode de variation de contraste repose sur le contrôle de la polarisation nucléaire par effet solide (voir Chapitre II, section IV). Cette technique est, jusqu'à présent, la seule qui permet d'obtenir les fortes polarisations nucléaires indispensables à cette méthode. L'utilisation de l'effet solide nécessite un appareillage complexe (voir chapitre V, section II) et la présence d'impuretés paramagnétiques en faible quantité (voir chapitre V, section IV). Nous allons ici nous intéresser à la variation de contraste en polarisation statique. C'est-à-dire que nous supposons par la suite avoir atteint un état d'équilibre de la polarisation nucléaire.

De plus, nous supposons qu'il n'y a pas, sur des échelles visibles aux neutrons, de corrélation dans l'espace de la polarisation nucléaire. Cette dernière hypothèse, ainsi que la méthode de variation de contraste en dynamique, seront étudiées dans le chapitre suivant.

I.1 Les principes de la variation de contraste par polarisation nucléaire.

I.1.a Dépendance en spin de la diffusion des neutrons.

La dépendance en spin de la diffusion des neutrons par un noyau a été introduite dans le chapitre I, section I.5. La longueur de diffusion d'un neutron par un noyau s'écrit en fonction des opérateurs de spin s et I , du neutron et du noyau, selon :

$$b = b_0 + b_n \vec{I} \cdot \vec{s} \quad (\text{III.1})$$

Le paramètre b_n est loin d'être négligeable, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous :

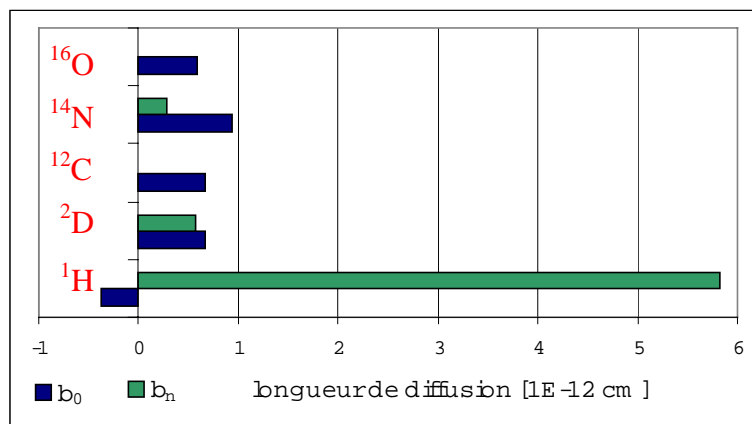


figure III.1 :

Paramètres b_0 (■) et b_n (■) de différents noyaux et isotopes présents dans les matériaux organiques.

On remarque que la dépendance en spin de la diffusion des neutrons par les protons est particulièrement importante. Ceci va nous permettre de modifier la longueur de diffusion de zones riches en protons en modifiant la polarisation de ceux-ci. On note également que l'interaction deutons-neutrons a une dépendance en spin non négligeable. Pour un échantillon ayant une concentration naturelle en deutons ($1.56 \cdot 10^{-4}$), on pourra parfaitement négliger cette dépendance des deutons vis-à-vis de la polarisation nucléaire et ne tenir compte que de celle des protons. Mais, dans les échantillons utilisés pour la diffusion de neutrons, on utilise souvent des composés ou des solvants fortement deutérés afin d'augmenter le contraste et de diminuer l'incohérent. Dans ce cas, où la concentration des deutons peut être très supérieure à celle des protons, on ne pourra pas toujours négliger l'effet des deutons sur la variation de contraste par polarisation nucléaire.

I.1.b Densité de longueur de diffusion dépendante de la polarisation.

En diffusion de neutrons aux petits angles on abandonne les longueurs de diffusion pour s'intéresser aux densités de longueur de diffusion (voir Chapitre I, section III.1). On considère que seuls les protons et les deutons contribuent à la partie dépendante en spin des longueurs de diffusion. L'introduction des polarisations P^H et P^D permet de séparer la diffusion cohérente de l'incohérent de spin (voir Chapitre I, section II.2). On obtient alors la densité de longueur de diffusion cohérente :

$${}^v b(\mathbf{r}) = {}^v b_0(\mathbf{r}) + p_n \left(\frac{1}{4} b_n^H d^H P^H + \frac{1}{2} b_n^D d^D P^D \right) \quad (\text{III.2})$$

- Où
- ${}^v b_0(\mathbf{r})$ est la densité de longueur de diffusion (selon l'expression I.44) à polarisation nulle,
 - $b_n^H = 5.824.10^{-12}$ cm et $b_n^D = 0.570.10^{-12}$ cm sont les longueurs de diffusion dépendantes du spin des protons et des deutons,
 - d^H et d^D sont les densités locales en protons et deutons et, P^H et P^D leur polarisation,
 - enfin p_n est la polarisation des neutrons.

Comparaison Protons/Deutons :

L'expression précédente permet de mieux quantifier l'importance des deutons vis-à-vis des protons. On voit qu'à densité et polarisation égales, les deutons ont un effet cinq fois plus faible sur la partie dépendante du spin. De plus, comme on l'a évoqué dans le chapitre II section II.2, la différence entre le rapport gyromagnétique des protons et des deutons va induire une différence de polarisation entre ceux-ci. A l'équilibre thermique, seules les températures de spin sont égales. La polarisation des protons et des deutons est donnée en fonction de la température de spin T_S par les fonctions de Brillouin (voir expression II.36) :

$$P^H = \tanh\left(\frac{\gamma_H \hbar H_0}{2kT_S}\right) \quad (\text{III.3})$$

$$P^D = \frac{3}{2} \coth\left(\frac{3}{2} \frac{\gamma_D \hbar H_0}{kT_S}\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\gamma_D \hbar H_0}{kT_S}\right)$$

D'où on déduit :

$$P^D = \frac{3}{2} \coth\left(\frac{3\gamma_D}{\gamma_H} A \tanh(P^H)\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{\gamma_D}{\gamma_H} A \tanh(P^H)\right) \quad (\text{III.4})$$

$$\text{avec } \gamma_H = 42.577 \text{ MHz.T}^{-1} \text{ et } \gamma_D = 6.536 \text{ MHz.T}^{-1}$$

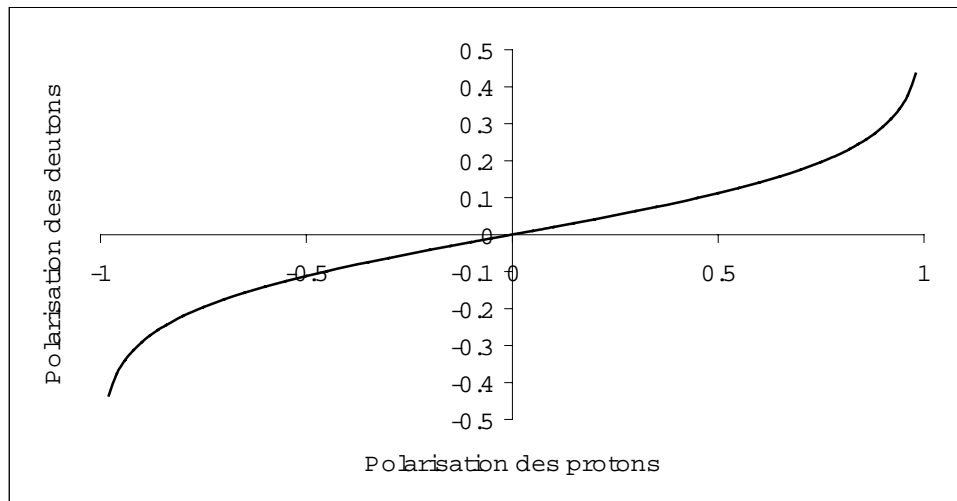


figure III.2 :

Polarisation des deutons à l'équilibre thermique en fonction de la polarisation des protons.

Sur la figure III.2 on voit que, sur une large zone, la polarisation des deutons est quatre fois plus faible que celle des protons. Au total, les deutons ont donc un effet vingt fois plus faible

que les protons sur la partie dépendante du spin des densités de longueur de diffusion. Aussi, on néglige souvent les deutons et on ne retient que la formule simplifiée de III.2 :

$${}^v b(\mathbf{r}) = {}^v b_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} b_n^H d^H p_n P^H \quad (\text{III.5})$$

I.1.c Notion de contraste.

La notion de contraste, dans la diffusion de neutrons aux petits angles, a été introduite dans le chapitre I section III.4. Il s'exprime simplement comme une fonction quadratique des différentes densités de longueur de diffusion de l'échantillon. Cependant, comme pour le calcul de l'incohérent de spin (voir chapitre I, section II.2), il faut faire particulièrement attention aux propriétés des opérateurs de spin présents dans les expressions III.2 et III.5. Ainsi, si on note \vec{I}_k et \vec{s} les opérateurs de spin d'un noyau et d'un neutron, on obtient les moyennes suivantes : $\langle \vec{I}_k \vec{s} \rangle = \langle \vec{I}_1 \vec{s} \rangle = \frac{1}{2} p \bar{P}$ et $\langle (\vec{I}_k \vec{s}) (\vec{I}_1 \vec{s}) \rangle = \frac{1}{4} \bar{P}^2$ où p est la polarisation des neutrons et P celle des noyaux.

Dans la suite de cette partie, on va négliger systématiquement l'effet des deutons sur la partie dépendante du spin. On va également considérer que la polarisation nucléaire est sans corrélation à courte distance, si bien que les fonctions de structures ne dépendront que de la structure chimique de l'échantillon. Nous allons reprendre les exemples du chapitre I section III.4. Les calculs suivants sont détaillés dans la référence [Glättli89].

Cas d'un homopolymère en solution :

Soit un homopolymère de densité de longueur de diffusion ${}^v b_p$, dans un solvant de densité de longueur de diffusion ${}^v b_s$. On définit identiquement à l'expression I.44, pour le polymère et pour le solvant ($x = p$ ou s), les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} {}^v b_0^x &= \frac{1}{v_x} \sum_{i \in x} b_0^i \\ {}^v b_n^x &= d_x^H b_n^H \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

La section efficace de diffusion cohérente s'exprime alors : $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = v_p^2 K_p^2 .S(\vec{q})$ où le contraste entre le polymère et son solvant s'écrit :

$$K_p^2 = \left({}^v b_0^p - {}^v b_0^s \right)^2 + \frac{1}{2} \left({}^v b_0^p - {}^v b_0^s \right) \left({}^v b_n^p - {}^v b_n^s \right) p \bar{P} + \frac{1}{16} \left({}^v b_n^p - {}^v b_n^s \right)^2 \bar{P}^2 \quad (\text{III.7})$$

On remarquera que le terme p^2 n'existe pas dans le troisième terme de l'expression précédente. On obtiendra donc une variation de contraste, dépendante de la polarisation nucléaire, même en utilisant des neutrons non polarisés.

Cas de deux homopolymères en solution :

On étudie maintenant une solution de deux polymères, notés P_1 et P_2 , dans un solvant s . On utilise des notations équivalentes à celles de l'équation précédente et à celles de la section III.4.b du chapitre I. La section cohérente de diffusion s'écrit :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = v_{P_1}^2 K_{P_1}^2 .S_{P_1}(\vec{q}) + v_{P_2}^2 K_{P_2}^2 .S_{P_2}(\vec{q}) + v_{P_1} v_{P_2} K_{P_1 P_2}^2 .S_{\text{inter}}(\vec{q}) \quad (\text{III.8})$$

où les contrastes à un polymère, $K_{P_1}^2$ et $K_{P_2}^2$, s'écrivent comme III.7 et le contraste inter-polymères s'écrit :

$$\begin{aligned}
 K_{P_1 P_2}^2 = & \left({}^v b_0^{P_1} - {}^v b_0^s \right) \left({}^v b_0^{P_2} - {}^v b_0^s \right) \\
 & + \frac{1}{4} \left[\left({}^v b_0^{P_1} - {}^v b_0^s \right) \left({}^v b_n^{P_2} - {}^v b_n^s \right) + \left({}^v b_0^{P_2} - {}^v b_0^s \right) \left({}^v b_n^{P_1} - {}^v b_n^s \right) \right] \rho \bar{P} \\
 & + \frac{1}{16} \left({}^v b_n^{P_1} - {}^v b_n^s \right) \left({}^v b_n^{P_2} - {}^v b_n^s \right) \overline{P^2}
 \end{aligned}
 \tag{III.9}$$

Variation de contraste :

La section efficace de diffusion cohérente est, à la diffusion incohérente près, le résultat obtenu expérimentalement par diffusion de neutrons aux petits angles. Or on cherche généralement à déterminer les différentes fonctions de structures de l'échantillon. Les expressions III.7 et III.9 nous montrent que, si les différentes parties diffusantes de l'échantillon n'ont pas la même densité en protons, on sera en mesure de faire varier les contrastes, de manière linéairement indépendante, en fonction de la polarisation nucléaire. On peut ainsi, sans changer d'échantillon, obtenir un système d'équations qui nous permettra de déduire les différentes fonctions de structures.

I.2 Exemple théorique du polystyrène.

Afin d'illustrer la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire nous allons maintenant nous intéresser à quelques simulations numériques autour de solutions de polystyrène (PSH) dilué dans du toluène. Les différentes densités de longueur de diffusion sont disponibles en annexe B.

I.2.a Densités de longueur de diffusion.

L'utilisation de la formule III.2 permet de calculer la variation des densités de longueur de diffusion du polystyrène et du toluène à différentes deutériations (voir figure III.3). Pour le toluène deutéré à 50% figure également en pointillé le calcul issu de l'expression III.5, qui néglige l'influence des deutons. Le contraste entre le polystyrène et le solvant choisi dépend de la différence des densités de longueur de diffusion.

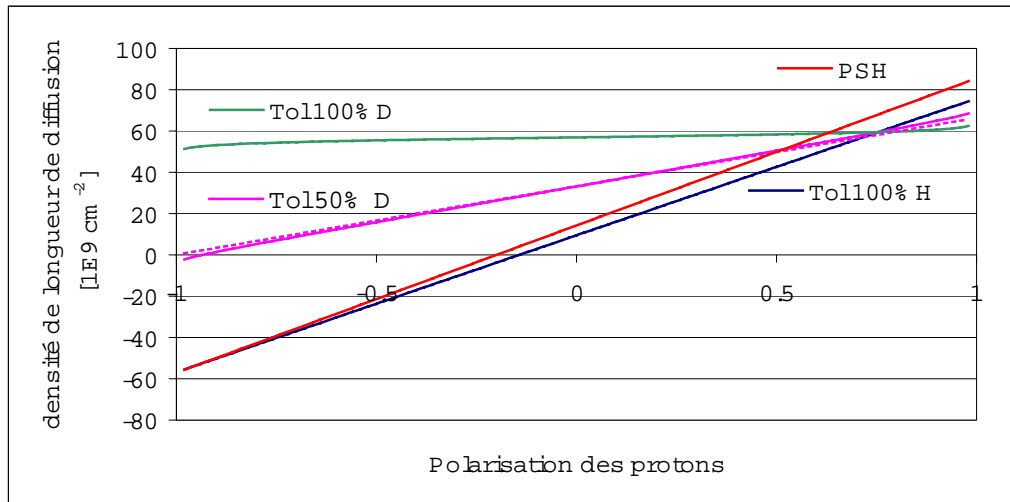


figure III.3 :

Densités de longueur de diffusion [10^9 cm^{-2}] du polystyrène et du toluène à différentes deutériations. Pour le toluène 50% : en trait plein le calcul tenant compte des deutons, en pointillé le calcul négligeant les deutons.

I.2.b Contraste.

Nous allons ici comparer la variation du contraste en fonction de différents paramètres (voir figure III.4). Tout d'abord on s'intéresse au contraste, entre le polystyrène et du toluène deutéré à 50%, en fonction de la polarisation des protons. La courbe (a) représente le contraste obtenu avec l'utilisation de neutrons polarisés ($p=1$), tandis que la courbe (b) représente celui obtenu avec des neutrons non polarisés ($p=0$). On peut remarquer que la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire est intéressante, même avec des neutrons non polarisés.

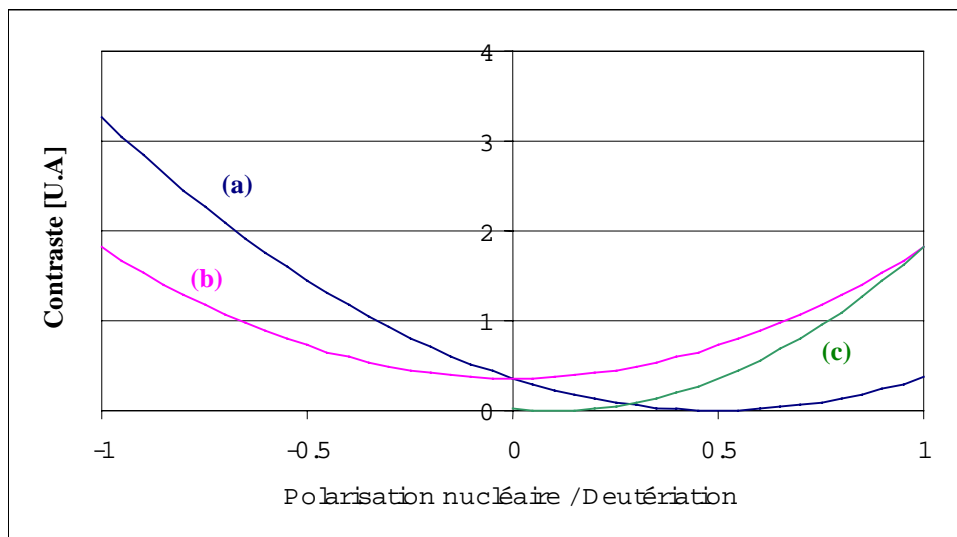


figure III.4 :

Représentation de différents contrastes : (a) PSH dans toluène 50% D, neutrons polarisés, en fonction de la polarisation, (b) PSH dans toluène 50% D, neutrons non polarisés, en fonction de la polarisation, (c) PSH dans toluène en fonction de la deutériation.

A titre de comparaison, la courbe (c) représente le contraste entre du polystyrène et du toluène, obtenu à polarisation nulle, en fonction de la deutériation du toluène. On peut voir

que dans ce cas, la variation de contraste obtenue par polarisation nucléaire, est comparable en amplitude, à celle obtenue par deutériation.

I.2.c Exemple d'un mélange de deux polymères.

Nous allons ici donner un exemple très simple d'un mélange de deux polymères en solution, afin d'illustrer la méthode de variation de contraste. On considère une solution de deux polystyrènes, l'un protoné à 100% et de rayon de giration $R_{g1} = 10 \text{ \AA}$, l'autre protoné à 50% et de rayon de giration $R_{g2} = 8 \text{ \AA}$, dans du toluène deutéré à 100%. On suppose que le système est suffisamment dilué pour négliger la diffusion cohérente inter-polymères. Dans ce cas, la section efficace cohérente peut s'écrire dans le domaine de Guinier [Guinier55], et en utilisant les notations du chapitre I section III.4, comme :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = N_{P_1} v_{P_1}^2 n_{P_1}^2 K_{P_1}^2 \left(1 - \frac{q^2 R_{g1}^2}{3} \right) + N_{P_2} v_{P_2}^2 n_{P_2}^2 K_{P_2}^2 \left(1 - \frac{q^2 R_{g2}^2}{3} \right) \quad (\text{III.10})$$

Pour simplifier on supposera que les deux polymères existent en même quantité dans l'échantillon et on prendra $N_{P_1} \cdot v_{P_1}^2 \cdot n_{P_1}^2 = N_{P_2} \cdot v_{P_2}^2 \cdot n_{P_2}^2 = 1$.

On va maintenant imaginer plusieurs expériences destinées à retrouver les rayons de girations des deux polymères. En l'absence de variation de contraste par polarisation nucléaire, on n'obtient qu'un seul résultat expérimental pour deux inconnues qui ne sont pas indépendantes. Il n'est donc pas possible de déterminer les deux rayons séparément. Pour cela, il faudrait séparer les deux polymères en deux échantillons, ou augmenter l'intervalle de q mesuré afin de sortir du domaine de Guinier.

Méthode avec mesure de la polarisation :

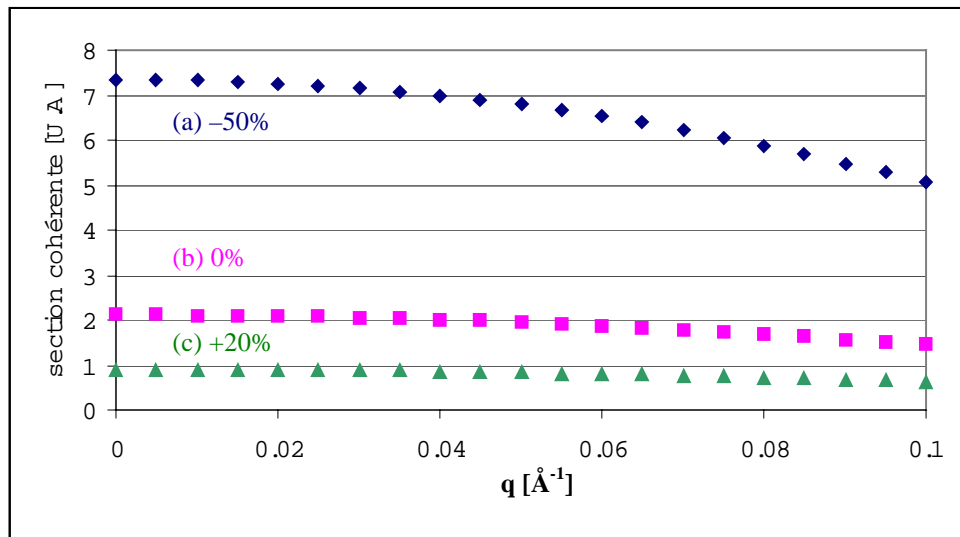


figure III.5 :

Simulation de la section cohérente d'un mélange de deux polymères dans du toluène deutéré. (a) avec une polarisation nucléaire de -50%, (b) à l'équilibre thermique, (c) avec une polarisation nucléaire de +20%.

On imagine maintenant que l'on a mesuré la diffusion cohérente de notre échantillon et ce, à trois polarisations parfaitement connues et uniformes dans l'échantillon : -50 %, 0 et 20%. La connaissance des densités de longueur de diffusion permet d'obtenir la simulation, figure III.5, des trois sections efficaces cohérente que l'on doit obtenir.

Le but est maintenant de fiter les courbes précédentes afin de retrouver les rayons de girations. On utilise pour cela la fonction de fit suivante :

$$I(q) = A \cdot \left[B_1 \cdot \left(1 - \frac{q^2 R_{g1}^2}{3} \right) + B_2 \cdot \left(1 - \frac{q^2 R_{g2}^2}{3} \right) \right] \quad (\text{III.11})$$

A est un paramètre d'échelle qui sera propre à chacune des trois courbes à fiter. R_{g1} et R_{g2} sont les inconnus. Ils seront fités comme paramètres communs aux trois courbes. Enfin, B_1 et B_2 sont des constantes liées au contraste. Elles peuvent être calculées selon l'expression III.7, à condition de connaître la polarisation nucléaire de l'échantillon pendant l'acquisition.

Expérimentalement cette mesure est réalisée par RMN et est sujette à des erreurs expérimentales. Nous allons ici donner la valeur des rayons de girations obtenus par fit en fonction des polarisations nucléaires utilisées pour calculer les différents couples B_1 et B_2 .

Polarisations nucléaires utilisées			Rayons de girations obtenus	
P1	P2	P3	R_{g1}	R_{g2}
-0.5	0	0.2	9.999 ± 10^{-6}	8.000 ± 10^{-5}
-0.4	0	0.3	9.948 ± 0.008	8.28 ± 0.05
-0.6	0	0.3	9.929 ± 0.005	8.45 ± 0.03

La première ligne correspond aux valeurs utilisées pour simuler l'échantillon. On retrouve bien les deux rayons de girations théoriques. Les deux lignes suivantes correspondent à des fluctuations des valeurs des polarisations choisies pour les courbes a et c, simulant des erreurs expérimentales. On peut voir que, malgré des erreurs importantes sur les polarisations, les erreurs sur les rayons de girations sont de l'ordre de 5%.

Méthode sans mesure de la polarisation :

Dans cette méthode, on considère la polarisation nucléaire comme paramètre de fit. Expérimentalement on réalise trois acquisitions. La première est réalisée à l'équilibre thermique, si bien que l'on peut considérer que la polarisation nucléaire est nulle. Les deux autres sont réalisées à polarisation non nulle, en flippant périodiquement le spin des neutrons (voir chapitre V, section I.1.b). Ce changement de signe de la polarisation des neutrons revient, à polarisation des neutrons fixée, à changer le signe de la polarisation nucléaire. On obtient ainsi deux spectres de diffusion de neutrons aux petits angles obtenus à des polarisations inconnues mais opposées.

La procédure de fit est alors la suivante. Grâce aux expressions du contraste en fonction de la polarisation nucléaire, on fait apparaître ce paramètre dans la fonction de fit. Puis on impose les conditions suivantes : on fixe la première polarisation à zéro et on impose $P_2 = -P_3$, ainsi nous n'avons qu'un paramètre pour la polarisation. Dans bien des cas, ces conditions seront suffisamment restrictives pour faire converger le fit.

I.3 Utilisation de la variation de contraste par polarisation nucléaire.

Cette méthode de variation de contraste a de nombreux avantages. Premièrement, comme on l'a vu sur la figure III.4, elle permet de renforcer de manière importante le contraste obtenu par deutériation. Mais surtout, elle permet des variations continues du

contraste sans avoir à changer l'échantillon. Cette propriété peut être particulièrement intéressante pour des expériences de précision, comme par exemple l'étude de la diffusion multiple. En effet, on peut passer continûment d'une diffusion nulle à une diffusion très intense en conservant les mêmes imperfections de l'échantillon. Ceci permettra d'étudier l'évolution des fonctions de structure en fonction de la multiple diffusion.

Cette méthode permet surtout de séparer les constituants d'un mélange pour peu que ceux-ci aient des concentrations en protons différentes. Dans cette thématique, on peut citer le travail de M. van der Grinten [Grinten93] qui a étudié un mélange de polystyrène et de polydichlorophosphazène dans de l'OTP.

Enfin, cette technique permet d'étudier la structure de macromolécules en séparant le terme structural lié aux protons de celui lié aux autres atomes et ce, sans avoir à deutérier cette macromolécule. Une telle utilisation a été développée par W.Knop *et al* [Knop92] sur des échantillons d'apoferritin. L'intensité diffusée y est écrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \langle |U(\mathbf{q})|^2 \rangle + 2p \langle \text{Re}[U(\mathbf{q})V(\mathbf{q})] \rangle + \langle |V(\mathbf{q})|^2 \rangle \\ &= I_u(\mathbf{q}) + pI_{uv}(\mathbf{q}) + I_v(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

avec

$$\begin{aligned} U(\mathbf{q}) &= \sum_1 b_0^1 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_1) \\ V(\mathbf{q}) &= \frac{b_n^H}{4} P \sum_{l=H} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_l) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

La méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire permet de séparer les trois fonctions de structures : I_u , I_v et I_{uv} . I_u décrit la partie du diffuseur qui n'est pas sensible à la polarisation dynamique (c'est-à-dire sans proton), tandis que I_v décrit la partie riche en protons. Enfin I_{uv} décrit l'interférence entre ces deux parties.

II Stabilisation de la polarisation nucléaire.

La méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire permet, dans la plupart des cas, d'annuler le contraste d'une espèce diffusante à une polarisation qui lui est propre. Par exemple, le contraste entre du polystyrène et du toluène deutéré à 50% s'annule à la polarisation de +50%. En général, cette polarisation d'annulation n'est pas égale à la polarisation maximale obtenue à l'équilibre de la polarisation dynamique. Si la polarisation visée est inférieure à la polarisation maximale, il va falloir limiter et stabiliser celle-ci à la valeur voulue.

Nous allons ici présenter un système de stabilisation, développé sur le spectromètre PAPOL, basé sur une rétroaction entre la mesure de la polarisation par RMN et un atténuateur placé dans le guide d'onde hyperfréquence.

II.1 Influence des fluctuations de la polarisation nucléaire.

Dans la section I.2 de ce chapitre, on a vu que la connaissance de la polarisation nucléaire était importante pour la détermination des fonctions de structures d'un échantillon. Expérimentalement, cette polarisation est mesurée par RMN, méthode sensible à la moyenne arithmétique, dans le temps et dans l'espace, de la polarisation de l'échantillon. Or, le calcul des facteurs de contrastes fait intervenir le carré de la polarisation nucléaire. On va donc

commettre une erreur, entre le contraste calculé d'après la mesure RMN, et celui effectivement vu par les neutrons. Ce problème est d'autant plus important que les fluctuations spatiales de la polarisation nucléaire sont mal connues.

II.1.a Approche théorique.

Pour mieux appréhender cette difficulté on va s'intéresser à des fluctuations spatiales sinusoïdales dans notre échantillon. On pose :

$$P(\vec{r}) = P_0 + \Delta P \sin(\vec{k}\vec{x}) \quad (\text{III.14})$$

La mesure RMN va nous donner : $\langle P \rangle = P_0$. On peut s'intéresser de la même manière à des fluctuations temporelles de la polarisation. Cependant, la rapidité des mesures RMN permet d'accéder aux fluctuations temporelles, alors que les fluctuations spatiales restent très difficiles à déterminer. On suppose de plus que les fluctuations spatiales se font sur des distances suffisamment importantes pour ne pas influencer sur les fonctions de structures. Dans ce cas l'équation III.8 s'écrit :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = v_{P_1}^2 \langle K_{P_1}^2 \rangle \cdot S_{P_1}(\vec{q}) + v_{P_2}^2 \langle K_{P_2}^2 \rangle \cdot S_{P_2}(\vec{q}) + v_{P_1} v_{P_2} \langle K_{P_1 P_2}^2 \rangle \cdot S_{\text{inter}}(\vec{q}) \quad (\text{III.15})$$

avec

$$\begin{aligned} \langle K_P^2 \rangle &= (v b_0^P - v b_0^S)^2 + \frac{1}{2} (v b_0^P - v b_0^S) (v b_n^P - v b_n^S) p P_0 + \frac{1}{16} (v b_n^P - v b_n^S)^2 (P_0^2 + \frac{1}{2} \Delta P^2) \\ \langle K_{P_1 P_2}^2 \rangle &= (v b_0^{P_1} - v b_0^S) (v b_0^{P_2} - v b_0^S) \\ &+ \frac{1}{4} \left[(v b_0^{P_1} - v b_0^S) (v b_n^{P_2} - v b_n^S) + (v b_0^{P_2} - v b_0^S) (v b_n^{P_1} - v b_n^S) \right] p P_0 \\ &+ \frac{1}{16} (v b_n^{P_1} - v b_n^S) (v b_n^{P_2} - v b_n^S) (P_0^2 + \frac{1}{2} \Delta P^2) \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

on a donc les erreurs suivantes sur les contrastes :

$$\begin{aligned} \Delta K_P^2 &= \frac{1}{32} (v b_n^P - v b_n^S)^2 \Delta P^2 \\ \Delta K_{P_1 P_2}^2 &= \frac{1}{32} (v b_n^{P_1} - v b_n^S) (v b_n^{P_2} - v b_n^S) \Delta P^2 \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

On peut remarquer que ces fluctuations du contraste sont indépendantes de la polarisation moyenne. Afin de donner un ordre de grandeur à ces fluctuations, on va s'intéresser à la fluctuation du contraste du PSH dans du toluène deutéré à 50%. Pour cela, le rapport $\Delta K^2/K^2$ est représenté sur figure III.6 en fonction de ΔP , pour trois polarisations moyennes : -50%, 0 et +50%. On voit que lorsque le contraste est fort, les fluctuations restent faibles. Mais lorsque l'on voudra annuler un contraste, ici au voisinage d'une polarisation de +50%, ces mêmes fluctuations seront un problème.

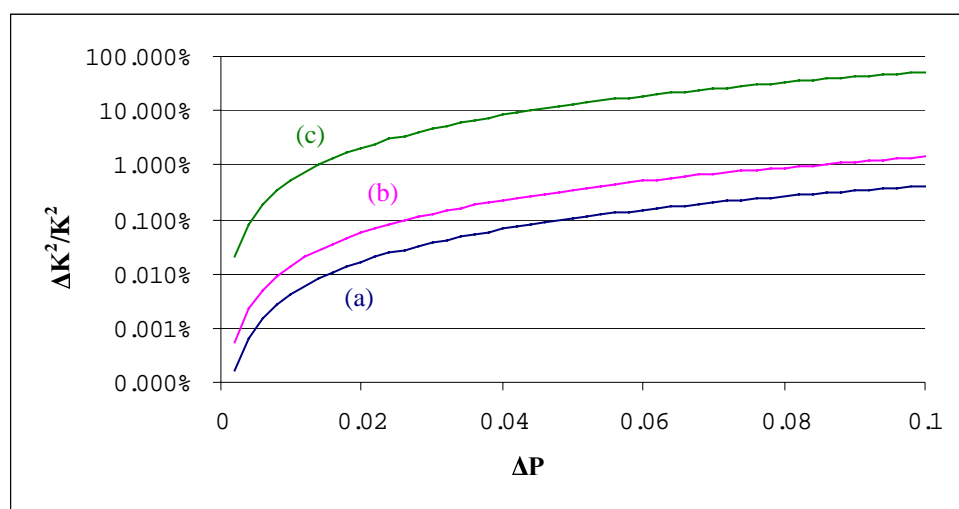


figure III.6 :

Calcul de l'erreur relative du contraste, dans le cas de PSH dans du toluène deutéré à 50%, en fonction de l'erreur absolue sur la polarisation. (a) pour $P_0 = -50\%$, (b) pour $P_0 = 0$ et (c) pour $P_0 = +50\%$.

II.1.b Exemple.

Nous allons maintenant reprendre l'exemple du paragraphe I.2.c afin d'évaluer l'erreur sur l'estimation des fonctions de structures engendrée par ces fluctuations. On simule à nouveau la section efficace cohérente du mélange des deux polymères en utilisant l'équation III.10 et les contrastes calculés avec l'équation III.16. On simule à nouveau trois expériences : la première avec $P_0 = -0.5$ et $\Delta P = 0.1$, la seconde avec $P_0 = 0$ et $\Delta P = 0$, et enfin la dernière avec $P_0 = +0.2$ et $\Delta P = 0.1$. Ces trois courbes sont fitées, de la même manière que dans le paragraphe I.2.c, en prenant : $P_1 = -0.5$, $P_2 = 0$ et $P_3 = 0.2$. Les rayons de girations obtenus par fit sont : $R_{g1} = 9.995 \pm 0.001$ et $R_{g2} = 8.026 \pm 0.006$. Ces bons résultats, obtenus malgré une très forte fluctuation sur la polarisation, sont assez encourageants pour l'utilisation de la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire.

II.2 Principes du système de contrôle de la polarisation.

Ce système, existant sur le spectromètre PAPOL, repose sur un atténuateur hyperfréquence piloté par l'ordinateur mesurant la polarisation nucléaire par RMN.

II.2.a L'atténuateur hyperfréquence.

L'atténuateur utilisé est de type Faraday. Il est constitué d'une ferrite et d'une bobine modulant le champ magnétique sur une section du guide d'onde. Grâce à ce système, on peut moduler l'atténuation de l'atténuateur en jouant sur le courant d'alimentation de la bobine (voir figure III.7). En utilisant l'atténuation maximum de 28 dB (et pour une température de 1 K), la polarisation maximale est dix fois plus faible que celle obtenue sans atténuation des hyperfréquences.

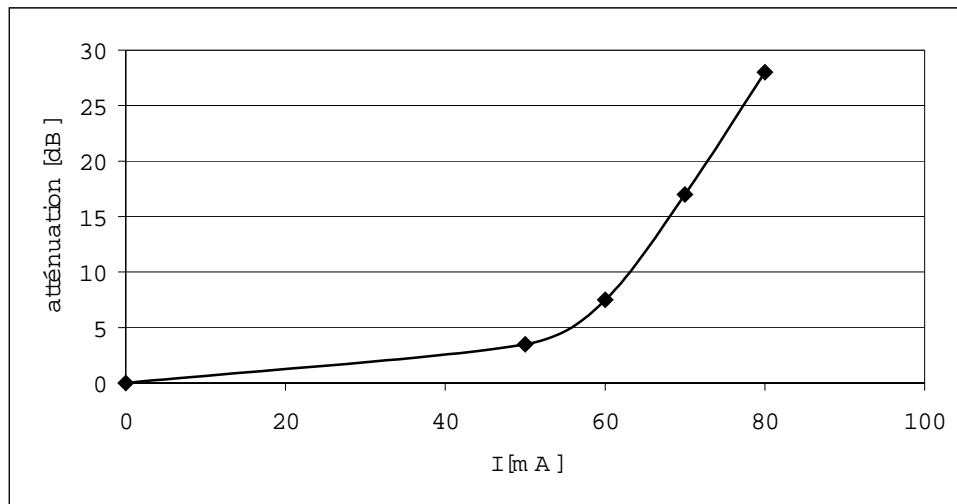


figure III.7 :

Atténuation de l'atténuateur Faraday en fonction du courant d'alimentation.

II.2.b Contrôle de l'atténuateur.

L'atténuateur est contrôlé par l'ordinateur pilotant l'acquisition des neutrons et les mesures RMN. La boucle de rétroaction utilisée est une boucle discrète des plus simples. On mesure la polarisation $P_{\text{mesurée}}$ toutes les 20 secondes puis on commande l'atténuateur, en fonction de la consigne P_{consigne} , selon le principe suivant :

- $|P_{\text{mesurée}}| < 0.98 |P_{\text{consigne}}|$ → Atténuation : 0 dB
- $0.98 |P_{\text{consigne}}| < |P_{\text{mesurée}}| < |P_{\text{consigne}}|$ → Atténuation : 3 dB
- $|P_{\text{consigne}}| < |P_{\text{mesurée}}| < 1.02 |P_{\text{consigne}}|$ → Atténuation : 5 dB
- $1.02 |P_{\text{consigne}}| < |P_{\text{mesurée}}|$ → Atténuation : 25 dB

Il est également utile d'ajouter un contrôle sur la polarisation mesurée par RMN qui permet d'exclure les points aberrants provenant d'une mesure exceptionnellement bruitée.

II.3 Résultats expérimentaux.

Une série d'expériences a été entreprise sur un échantillon d'EHBA (voir Chapitre V, section IV.1) dilué dans du glycérol, à une température de 1 Kelvin, afin de tester le système précédent. Celles-ci consistent en une succession de différentes consignes, avec en parallèle, l'enregistrement de l'intégrale du signal nucléaire. Une telle expérience est représentée figure III.8. Après un temps de polarisation négative, on donne au point (a) la consigne : -25 pendant plus de 1000 secondes. Au point (b) la consigne est changée pour -10. Les deux précédents plateaux étaient réalisés avec une mesure RMN toutes les 20 secondes. A partir du point (c), l'intervalle entre deux mesures est ramené à 10 secondes. Enfin, au point (d), la consigne est changée une dernière fois pour -15.

Ce système très simple semble donner de bons résultats. Cependant, on peut remarquer que pour les fortes polarisations (ici -25 en valeur absolue), la polarisation moyenne est inférieure à la consigne. Inversement, pour les faibles polarisations (ici -10 en valeur absolue), la polarisation moyenne lui est supérieure.

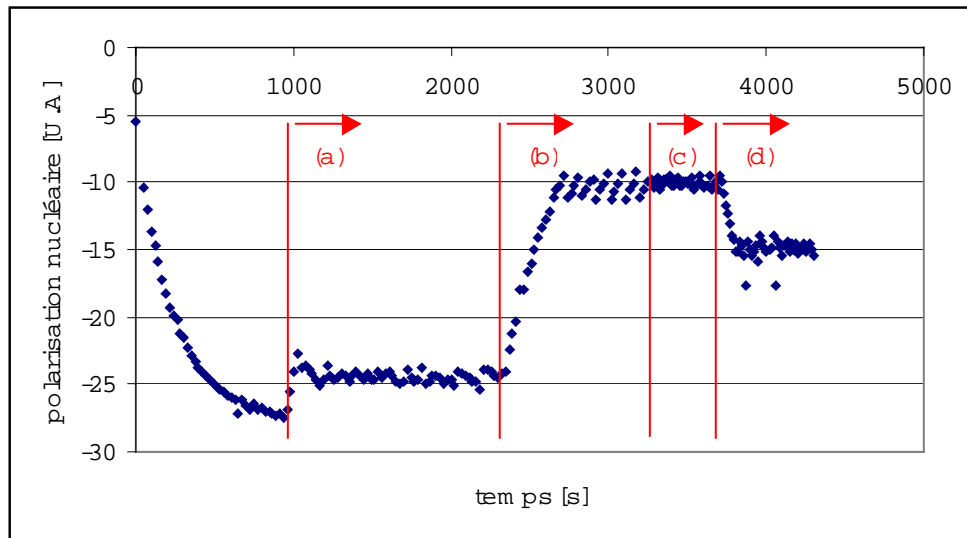


figure III.8 :

Stabilisation de la polarisation nucléaire : (a) à -25 , une mesure toutes les 20 s. (b) à -10 , une mesure toutes les 20 s. (c) à -10 , une mesure toutes les 10 s. (d) à -15 , une mesure toutes les 10 s.

Les détails des périodes (a) et (b) sont représentés en figure III.9. On y voit que pour la période (a), plusieurs points sont nécessaires pour dépasser la consigne, alors qu'un seul est suffisant pour diminuer nettement la polarisation. Ce défaut s'explique par le fait que, à forte polarisation nucléaire, un gain de polarisation se fait lentement, alors que l'effet de la relaxation est très rapide lorsque l'on coupe les hyperfréquences. Inversement, à basse polarisation nucléaire, la polarisation est bien plus rapide que la relaxation (voir figure III.9-b). Il s'agit ici simplement du fait que, comme la polarisation et la relaxation se font exponentiellement en fonction du temps, la variation brute de la polarisation nucléaire est d'autant plus rapide que l'on se place au début du processus de polarisation ou de relaxation.

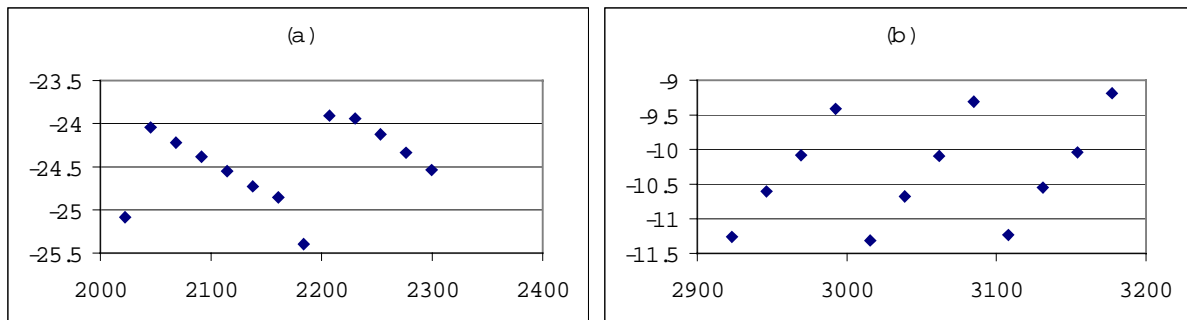


figure III.9 :

Détails de la figure III.8 : (a) fin de la section (a), forte polarisation : la relaxation est plus efficace que la polarisation, (b) fin de la section (b), faible polarisation : la polarisation est plus efficace que la relaxation.

Pour remédier à ce défaut, on a simplement augmenté la fréquence des mesures RMN afin de rafraîchir plus souvent la consigne d'atténuation des hyperfréquences. A partir du point (c), l'intervalle entre deux mesures RMN est passé de 20 à 10 secondes. Cette modification ramène les fluctuations de polarisation de 7.5% en fin de période (b), à 3.3% pendant la période (c).

La stabilité de la polarisation nucléaire peut également être testée à l'aide des neutrons. Comme nous allons le voir plus en détails dans le paragraphe III.2.a, la transmission d'un échantillon organique est déterminée par l'incohérent de spin des protons. Or, d'après

l'expression I.37, nous savons que cet incohérent de spin dépend fortement de la polarisation des protons. Ainsi, une mesure de la stabilité de la transmission de l'échantillon est une mesure indirecte de la stabilité de la polarisation nucléaire des protons vue par les neutrons. En utilisant le même échantillon que précédemment, on stabilise la polarisation autour de -20. Puis on réalise une série de huit mesures de transmission de 300 secondes chacune. Pour chaque mesure, on alterne le spin des neutrons toutes les dix secondes, si bien que l'on obtient huit couples « Up » et « Down » de transmission représentés sur la figure III.10.

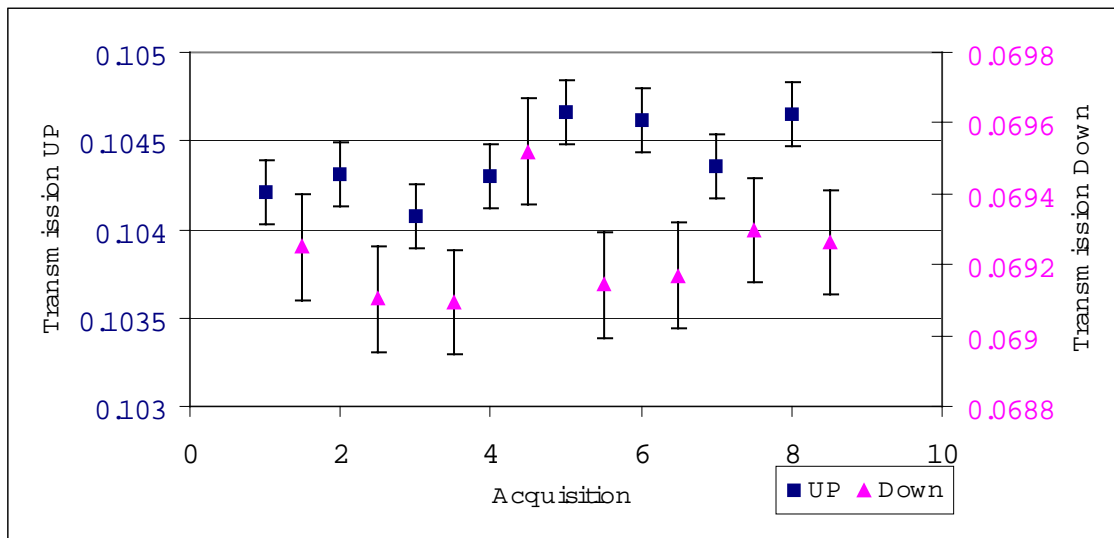


figure III.10 :

Transmission à polarisation stabilisée. (■) neutrons UP, échelle de gauche. (▲) neutrons Down, échelle de droite.

La moyenne des transmissions est de 0.1044 en polarisation Up et 0.0692 en polarisation Down. Cette différence reflète la forte dépendance en polarisation de la transmission des neutrons. Pour les deux polarisations, les fluctuations de la transmission sont de l'ordre de 0.5%, ce qui est à peine supérieur aux barres d'erreurs.

II.4 Conclusions et limites.

Le système de stabilisation proposé a été testé sur un échantillon protoné à 100% et à la température de 1 Kelvin. Dans ces conditions favorables, on a vu que l'on obtient une stabilisation de la polarisation de l'ordre de 3% sur 10 secondes. Compte tenu de l'étude théorique présentée au début de cette partie, on peut conclure que cette stabilisation est probablement suffisante pour un grand nombre d'applications. De plus, il est certainement possible d'améliorer la boucle de rétroaction en adoptant une fonction continue pour l'atténuation en fonction de la différence $|P_{\text{mesurée}} - P_{\text{consigne}}|$, au lieu d'une rétroaction discontinue.

Cependant, ce système n'a pas pu être essayé aux températures inférieures à 1 Kelvin, nécessaires à l'obtention de larges polarisations. A ces températures, la relaxation nucléaire est de l'ordre de l'heure et les problèmes décrits par la figure III.9 risquent de devenir très gênants. A faible polarisation, où la vitesse de polarisation est encore importante, le même système doit pouvoir fonctionner. Mais à forte polarisation, quand la vitesse de polarisation et la relaxation nucléaire seront très lentes, il est possible que ce système devienne très long à régler, du fait du délai important entre une modification de l'atténuation et le moment où l'effet sera mesurable. Toutefois, sur des spectromètres à haut flux de neutrons, le temps de

relaxation nucléaire peut être dans ce cas suffisant pour permettre une acquisition de neutrons, en supposant que la polarisation de l'échantillon reste constante, même après l'arrêt de la polarisation dynamique.

III Neutrons polarisés et diffusion incohérente.

Nous allons ici aborder le problème de la diffusion incohérente de neutrons dans les expériences de diffusion aux petits angles, ainsi que les méthodes permettant d'en calculer l'intensité. Puis on s'intéressera à la simulation et à la mesure de la polarisation des neutrons diffusés de manière incohérente, afin de présenter une nouvelle méthode de détermination de l'incohérent par analyse de polarisation.

III.1 Détermination de l'incohérent.

III.1.a Motivations.

Dans le chapitre I paragraphe II, nous avons vu qu'il y avait essentiellement deux sources d'incohérent : l'incohérent isotopique qui provient d'une distribution aléatoire des isotopes dans l'échantillon, et l'incohérent de spin qui provient d'une distribution aléatoire de la valeur des spins. Dans le cas d'échantillons organiques, l'incohérent de spin lié aux protons est particulièrement important et gêne souvent les expériences. D'une part il apporte un bruit de fond sur le détecteur qui, s'il est trop important, rendra impossible la détection de petits signaux cohérents. Dans ce cas il n'y a pas d'autre solution que de deutérier l'échantillon afin de diminuer cet incohérent qui vient des protons. D'autre part, même si l'incohérent ne masque pas le signal cohérent, il apporte une contribution indépendante de q qu'il convient de soustraire pour obtenir le signal cohérent. Or cette quantité à soustraire est souvent difficile à déterminer, en particulier lorsque le signal cohérent est non négligeable sur l'ensemble du domaine de q étudié.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'incohérent peut, dans certains cas, être déduit du fit de l'intensité mesurée expérimentalement. Cependant, dans beaucoup d'autres cas, comme par exemple ceux des exemples proposés dans la première partie de ce chapitre, l'ajout de l'incohérent comme paramètre de fit supplémentaire empêchera le fit de converger.

Toujours dans le paragraphe II du chapitre I, on a donné l'expression des diverses sections efficaces de diffusions incohérentes. On peut donc penser qu'il est possible, à condition de connaître la composition chimique de l'échantillon, de déterminer par le calcul l'intensité de la diffusion incohérente.

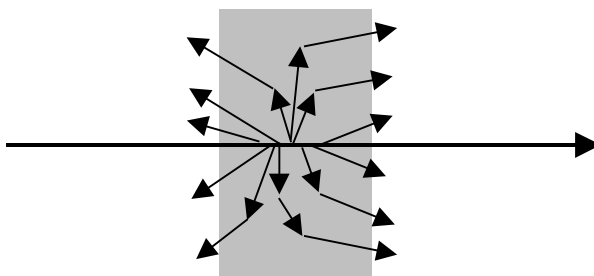


figure III.11 :

Dans le cas d'un échantillon plat fortement incohérent, la diffusion multiple se fait vers l'avant et vers l'arrière.

Dans la pratique ce calcul se fait difficilement pour plusieurs raisons. D'une part, lorsque la diffusion incohérente devient forte, la diffusion multiple ne peut plus être négligée. La diffusion incohérente n'est plus alors indépendante de q , elle dépend de la forme de

l'échantillon, et son intensité n'est plus directement proportionnelle à la composition chimique. D'autre part, des corrections d'inélasticité doivent être prises en compte. Dans le cas de l'eau, celles-ci entraînent une décroissance en q de l'intensité diffusée [Bellissent91].

III.1.b Détermination expérimentale.

Il existe actuellement deux méthodes principales pour mesurer l'intensité de la diffusion incohérente : la méthode du point loin et l'utilisation d'un échantillon témoin.

La méthode du point loin consiste à mesurer l'intensité de la diffusion de neutrons, à un vecteur de diffusion q suffisamment grand pour rendre le signal cohérent négligeable. Cette intensité de l'incohérent est ensuite supposée constante sur tout le domaine de q étudié. Dans la pratique, cette méthode est appropriée à l'étude de grands diffuseurs pour lesquelles le signal cohérent décroît très rapidement avec q . Pour les petits diffuseurs, le signal cohérent reste souvent important même aux plus grands vecteurs d'ondes observables sur un spectromètre petits angles. Dans ce cas, la méthode du point loin n'est plus utilisable.

La seconde méthode utilise un échantillon témoin. Il s'agit d'utiliser un échantillon, ayant une transmission identique et la même forme que l'échantillon réel, mais avec un signal cohérent négligeable. L'intensité mesurée sur le détecteur peut alors être assimilée à l'intensité incohérente de l'échantillon réel. Un cas idéal pour l'utilisation de cette méthode est l'étude de particules fortement diluées dans une matrice. Le témoin est alors simplement la matrice sans les particules à étudier.

III.1.c Analyse de polarisation.

L'analyse de polarisation en diffusion de neutrons aux petits angles, c'est-à-dire la capacité de compter séparément les neutrons diffusés up et down, est techniquement difficile à mettre en œuvre. En effet, pour polariser le faisceau incident, on utilise des miroirs polarisants qui ont une acceptation angulaire de l'ordre du degré. Or, l'analyse de polarisation d'une diffusion aux petits angles suppose l'analyse d'un cône de demi-angle au sommet de l'ordre de dix degrés. Une analyse de la polarisation, sur l'ensemble du détecteur, est donc difficilement réalisable à l'aide de miroirs polarisants.

Cependant de récents progrès, réalisés entre autre à l'Institut Laue-Langevin (ILL), ont permis d'augmenter la polarisation nucléaire d'un gaz ^3He sous une pression proche de l'atmosphère [Roberts2001]. La forte dépendance en spin de l'absorption des neutrons par ^3He , permet alors de concevoir une analyse de polarisation, sur l'ensemble du détecteur, en utilisant un filtre d' ^3He polarisé (voir par exemple [Rich2001]). Pour cela, il suffit de placer la cellule contenant ^3He polarisé entre l'échantillon et le détecteur. Les neutrons ayant un spin opposé à la polarisation de ^3He seront absorbés. En utilisant des neutrons polarisés, un flipper après l'échantillon et un tel filtre à ^3He , on peut obtenir deux spectres de diffusion. L'un décrit les processus de diffusion sans retournement (sans flip) du spin du neutron, et l'autre les processus avec retournement du spin (avec flip).

L'analyse de polarisation peut être un moyen efficace pour réduire et mesurer l'incohérent de spin. Comme on l'a vu dans le paragraphe II.2 du chapitre I, ce type de diffusion incohérente s'accompagne dans certains cas d'un retournement du spin du neutron. De plus, comme la diffusion cohérente dans les échantillons organiques se fait sans retournement du spin, la diffusion avec retournement, mesurée par analyse de polarisation, est donc purement incohérente. Si on note $I_{\text{sans flip}}$ et $I_{\text{avec flip}}$, les deux spectres de diffusion mesurés par analyse de polarisation, on obtient :

$$\begin{aligned} I_{\text{sans flip}}(\vec{q}) &= I_{\text{cohérent}}(\vec{q}) + I_{\text{incohérent sans flip}} \\ I_{\text{avec flip}}(\vec{q}) &= I_{\text{incohérent avec flip}} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

Reste encore à mesurer la diffusion incohérente, sans retournement, qui est mélangée au cohérent dans la première équation de III.18. Pour cela, il suffit de connaître le rapport de flipping de la diffusion incohérente, soit :

$$R_{\text{flip}} = \frac{I_{\text{incohérent sans flip}}}{I_{\text{incohérent avec flip}}} \quad (\text{III.19})$$

La connaissance au préalable de ce rapport, ainsi que la mesure de l'intensité de la diffusion avec retournement, doit permettre de calculer l'intensité du signal incohérent sans retournement. Il faudra ensuite le soustraire à la diffusion totale sans retournement pour obtenir le signal cohérent de la première équation de III.18.

Il est important de remarquer que cette méthode s'applique principalement aux échantillons organiques. Premièrement, car ceux-ci étant généralement non magnétiques, il n'y a pas de diffusion cohérente avec retournement du spin. Deuxièmement, car cette méthode permet de réduire et de mesurer l'incohérent de spin, et non les autres formes d'incohérent. Elle est donc particulièrement adaptée aux échantillons organiques où l'incohérent de spin des protons est prédominant.

La méthode de détermination de l'incohérent par analyse de polarisation repose donc, en partie, sur la connaissance du rapport dit « de flipping » entre la diffusion incohérente avec retournement et celle sans. C'est cette question qui sera abordée dans les parties suivantes de ce chapitre.

III.2 Calcul théorique du rapport de flipping dans l'incohérent.

Nous allons ici développer le calcul réalisé dans le chapitre I paragraphe II.2. Mais avant cela, nous allons aborder la question de la transmission d'un faisceau de neutrons par un échantillon.

III.2.a Transmission d'un échantillon.

La transmission d'un échantillon se définit simplement, en fonction de la longueur d'onde λ des neutrons, par le rapport de l'intensité du faisceau direct transmis par l'échantillon sur l'intensité incidente :

$$T(\lambda) = \frac{I_{\text{Trans}}(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\mu(\lambda)e) \quad (\text{III.20})$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu(\lambda)$ le coefficient d'atténuation apparent. Ce dernier est la somme d'une atténuation due à l'absorption, noté $\mu_{\text{Abs}}(\lambda)$, et d'une atténuation par diffusion des neutrons hors du faisceau directe, noté $\mu_{\text{Diff}}(\lambda)$. Dans le cas d'échantillons organiques classiques, l'absorption des neutrons est négligeable, et l'atténuation du faisceau direct ne provient que de la diffusion des neutrons dans l'espace liée à :

$$\mu_{\text{Diff}}(\lambda) = \int_{4\pi} \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (\text{III.21})$$

où V est le volume de l'échantillon et $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace différentielle de diffusion. Pour les échantillons organiques protonés, la diffusion incohérente, qui est uniforme sur les 4π , est souvent plus importante que la diffusion cohérente qui est elle restreinte à un petit angle solide. La transmission d'un échantillon, dans ce cas où elle est déterminée par l'incohérent des protons, s'écrit simplement en fonction de la section efficace incohérente de l'expression I.37 :

$$T \approx T_{\text{incoh H}} = \exp\left(-\pi d^H b_n^H \left[\frac{3}{4} - \frac{1}{2} pP - \frac{1}{4} P^2\right] e\right) \quad (\text{III.22})$$

Cette transmission dépend de la densité en protons d^H mais également de la polarisation des neutrons (p) et des protons (P).

III.2.b Calcul du rapport de flipping de l'incohérent de spin.

Dans le paragraphe II.2 du chapitre I, nous avons vu que la longueur de diffusion d'un noyau pourvu d'un spin se décomposait comme la somme d'une longueur de diffusion avec et sans retournement du spin. En se limitant au cas des protons on a :

$$b = \underbrace{b_0^H + b_n^H s_Z I_Z}_{\text{cohérent+incohérent sans flip}} + \underbrace{\frac{1}{2} b_n^H (s_- I_+ + s_+ I_-)}_{\text{incohérent avec flip}} \quad (\text{III.23})$$

Il en découle une longueur de diffusion incohérente :

$$b_{\text{incoh H}}^2 = \frac{b_n^H{}^2}{4} \left[\frac{3}{4} - \frac{1}{2} pP - \frac{1}{4} P^2 \right] \quad (\text{III.24})$$

qui décrit la somme de la diffusion incohérente de spin, avec et sans retournement des spins du neutron et du proton diffuseur. Nous allons maintenant séparer les contributions des deux processus précédents. On note $b_{\text{incoh sans flip}}^2$, la section efficace de la diffusion incohérente sans retournement de spins. On a :

$$b_{\text{incoh sans flip}}^2 = \left\langle \left(b_0^H + b_n^H s_Z I_Z \right)^2 \right\rangle - \left\langle b_0^H + b_n^H s_Z I_Z \right\rangle^2 \quad (\text{III.25})$$

avec

$$\left\langle b_0^H{}^2 + b_n^H{}^2 s_Z^2 I_Z^2 + 2b_0^H b_n^H s_Z I_Z \right\rangle = b_0^H{}^2 + \frac{1}{16} b_n^H{}^2 + \frac{1}{2} b_0^H b_n^H pP \quad (\text{III.26})$$

et

$$\left\langle b_0^H + b_n^H s_Z I_Z \right\rangle^2 = b_{\text{coh}}^2 = b_0^H{}^2 + \frac{1}{2} b_0^H b_n^H pP + \frac{1}{16} b_n^H{}^2 P^2 \quad (\text{III.27})$$

on obtient :

$$b_{\text{incoh sans flip}}^2 = \frac{1}{16} b_n^H{}^2 (1 - P^2) \quad (\text{III.28})$$

L'incohérent avec retournement de spin s'obtient simplement en soustrayant l'équation III.28 à III.24. On obtient :

$$b_{\text{incoh avec flip}}^2 = \frac{1}{8} b_n^H (1 - pP) \quad (\text{III.29})$$

Ces deux formes d'incohérent de spin, ainsi que leur somme, sont représentées sur la figure III.12 en fonction de la polarisation nucléaire des protons et pour un faisceau de neutrons parfaitement polarisé ($p=1$). On y voit que l'incohérent sans retournement de spin, qui est uniquement lié au désordre de spin, est nul lorsque l'échantillon est parfaitement polarisé, et est maximal à polarisation nulle où le désordre est maximum.

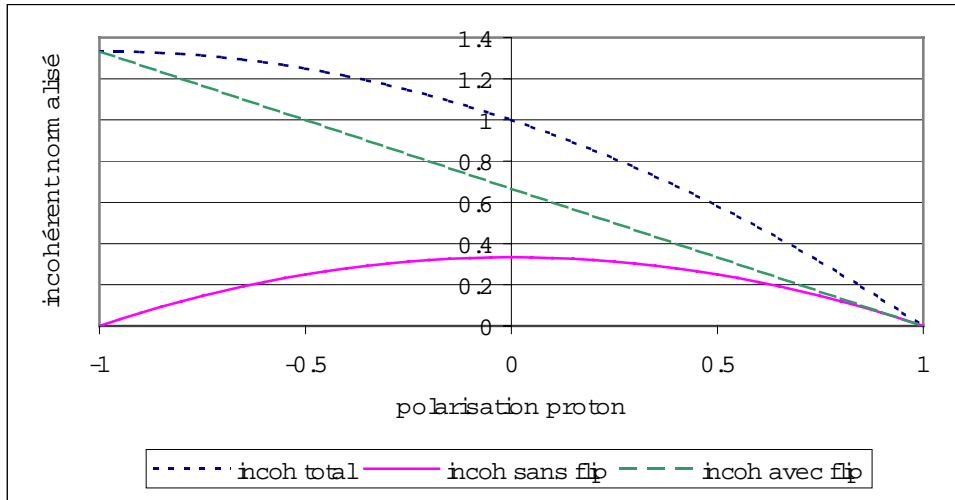


figure III.12 :

Diffusion incohérente totale, sans et avec retournement des spins du neutron et du proton, en fonction de la polarisation des protons, normalisée par l'incohérent total à polarisation nulle.

De même, l'incohérent avec retournement de spin, n'est possible que lorsque les spins du neutron et du noyau diffuseur sont antiparallèles. Il est donc maximal pour $pP=-1$ et nul pour $pP=1$.

On définit le rapport de flipping de la diffusion incohérente de spin comme le rapport entre la diffusion sans retournement et celle avec retournement. D'après les expressions précédentes nous obtenons :

$$R_{\text{flip}}(P) = \frac{b_{\text{incoh sans flip}}^2}{b_{\text{incoh avec flip}}^2} = \frac{1 - P^2}{2(1 - pP)} \quad (\text{III.30})$$

En particulier, ce rapport de flipping vaut $\frac{1}{2}$ à polarisation nulle.

Ce dernier résultat, ainsi que la représentation de l'incohérent donné dans la figure III.12, n'est valable que lorsque l'on peut négliger la diffusion multiple. En effet, l'expression III.30 montre qu'à polarisation nulle, deux diffusions sur trois s'accompagnent d'une inversion du spin du neutron. En cas de diffusion multiple, il y aura une dépolarisation rapide des neutrons, problème que nous allons aborder dans la partie suivante.

III.3 Simulation du rapport de flipping.

La simulation du rapport de flipping de la diffusion incohérente a été réalisée à l'aide d'une méthode Monté Carlo. Après avoir brièvement détaillé le principe de cette simulation, on en donnera les résultats. On suppose à partir de maintenant que l'on utilise un faisceau de neutrons polarisés mais que la polarisation des protons de l'échantillon est nulle.

III.3.a Principes de la simulation.

La simulation proposée repose sur la simulation de la propagation d'un neutron au travers de l'échantillon. Outre les caractéristiques géométriques de l'échantillon et du faisceau de neutrons, le principal paramètre est la probabilité de diffusion d'un neutron par unité de longueur parcourue dans l'échantillon. Imaginons un neutron, ayant un certain état de spin, entrant dans l'échantillon perpendiculairement à celui-ci. Au bout d'un pas Δl parcouru dans l'échantillon, on tire au sort le fait qu'il soit diffusé ou non. S'il n'est pas diffusé, il continue sa route sans changer d'état et, s'il n'est pas sorti de l'échantillon, on tire à nouveau au sort sa diffusion au bout d'un nouveau Δl . Dans le cas où le neutron est diffusé, on va tirer au sort un certain nombre de paramètres. Premièrement on va tirer au sort trois paramètres qui vont déterminer la nouvelle direction du neutron, en supposant que la diffusion est isotrope dans l'espace. Puis on va tirer au sort le fait que la diffusion a lieu avec ou sans retournement du spin. Comme nous l'avons vu grâce à l'équation précédente, on doit pondérer ce tirage afin d'avoir deux fois plus de chance de retourner le spin.

On continue cette boucle jusqu'à ce que le neutron soit sorti de l'échantillon, puis on lui fait poursuivre sa route jusqu'à un détecteur virtuel placé à grande distance de l'échantillon. Pour obtenir une bonne statistique, on simule la propagation de 10^6 à 10^8 neutrons. De plus, ce programme respecte une symétrie cylindrique et permet de calculer la polarisation et le flux de neutrons en fonction de l'angle avec le faisceau incident.

III.3.b Résultats.

Le programme de simulation dépend de deux principaux paramètres physiques : la polarisation du faisceau qui est ici supposée égale à 1 et la probabilité de diffusion par unité de longueur, qui vaut dans les exemples présentés ci-après 0.44 mm^{-1} . Nous verrons que cette dernière valeur correspond au plexiglas. Le programme de simulation permet de calculer le rapport de flipping mesuré sur le détecteur, la transmission, ainsi que d'autres paramètres, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On suppose enfin que la section de l'échantillon est très grande devant celle du faisceau de neutrons.

Rapport de flipping et transmission :

Le programme de simulation permet de calculer la transmission, c'est-à-dire la proportion des neutrons n'ayant subi aucune diffusion, et le rapport de flipping, c'est-à-dire le rapport entre les neutrons diffusés détectés down et les neutrons diffusés détectés dans l'état initial up. Ces deux résultats sont représentés, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, sur la figure III.13.

On peut voir que le rapport de flipping simulé s'éloigne très rapidement de la valeur théorique de 0.5 ; même lorsque la transmission reste élevée, ce qui doit refléter un faible taux de diffusion multiple.

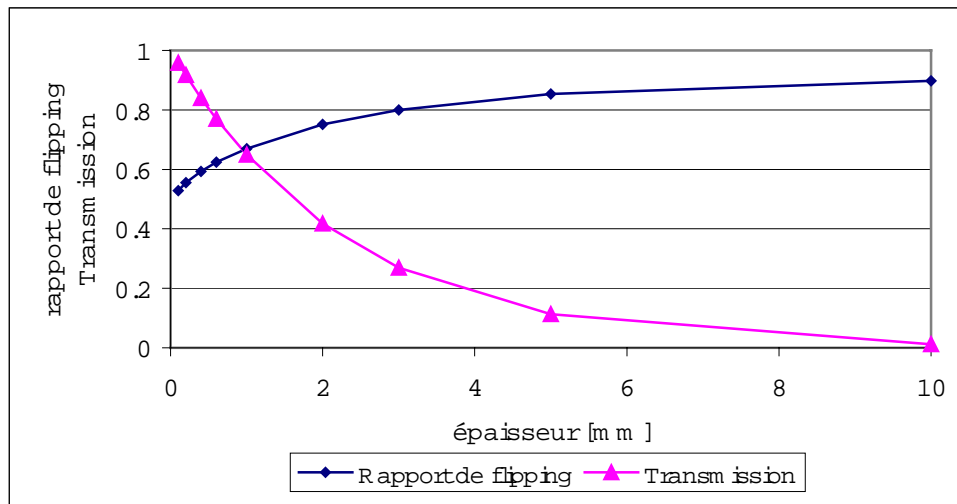


figure III.13 :

Simulation du rapport de flipping et de la transmission d'un échantillon de plexiglas en fonction de l'épaisseur de ce dernier.

Diffusion multiple :

L'influence de la diffusion multiple est très importante sur la valeur du rapport de flipping. En effet, si chaque neutron subi exactement une diffusion, le rapport de flipping obtenu est 0.5, mais si ce nombre de diffusion passe à deux, alors le rapport de flipping n'est plus que de 0.8. Une autre illustration de l'influence de la diffusion multiple est donnée par les figures suivantes :

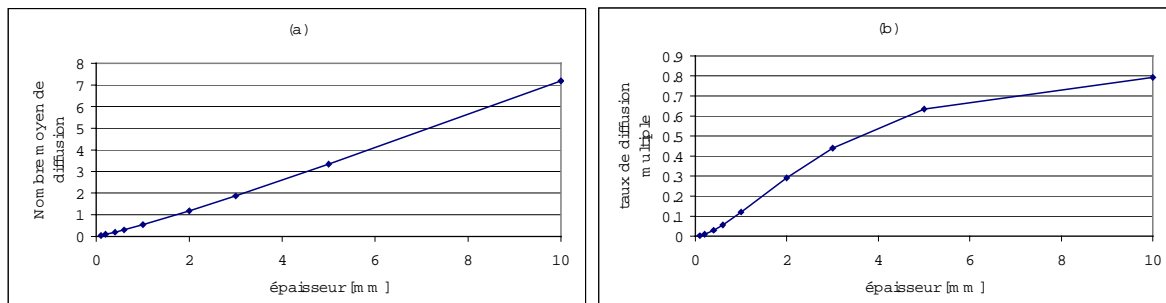


figure III.14 :

(a) nombre moyen de diffusions par neutron incident en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. (b) taux de neutrons subissant au moins deux diffusions.

Par exemple, on peut voir que pour un échantillon de 1 mm, le nombre moyen de diffusions par neutron est de 0.54 et que 12% de ces neutrons incidents subissent au moins deux diffusions. Malgré ce faible taux de multiple diffusions, le rapport de flipping n'est déjà plus que de 0.67.

Dépendance spatiale de l'intensité de la diffusion :

La simulation permet également d'accéder à l'intensité de la diffusion incohérente en fonction de l'angle de diffusion. Cette étude confirme l'anisotropie prévue dans le paragraphe III.1.a. Les résultats de la simulation sont représentés sur la figure suivante, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon :

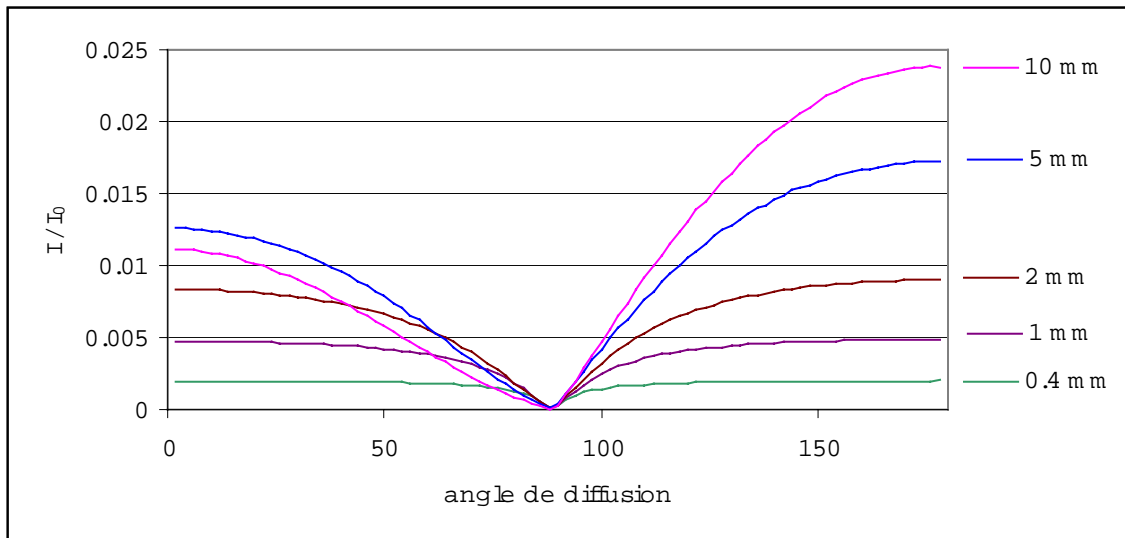


figure III.15 :

Intensité relative de la diffusion incohérente en fonction de l'angle de diffusion, pour différentes épaisseurs d'échantillons.

Tous les échantillons présentent une intensité nulle au voisinage du plan perpendiculaire au faisceau incident. Ceci correspond bien sûr à l'ombre de l'échantillon qui a été pris d'une section très grande devant celle du faisceau (facteur 200 en diamètre). On peut remarquer que pour les échantillons plus minces que 1 mm, l'intensité de diffusion est aussi grande vers l'avant que vers l'arrière. Par contre, pour les échantillons au-delà de 2 mm, la diffusion commence à se faire majoritairement vers l'arrière.

Dépendance spatiale du rapport de flipping :

Le dernier résultat fourni par la simulation est la dépendance spatiale du rapport de flipping. Comme pour l'intensité, ce rapport est représenté sur la figure suivante en fonction de l'angle de diffusion et de l'épaisseur de l'échantillon.

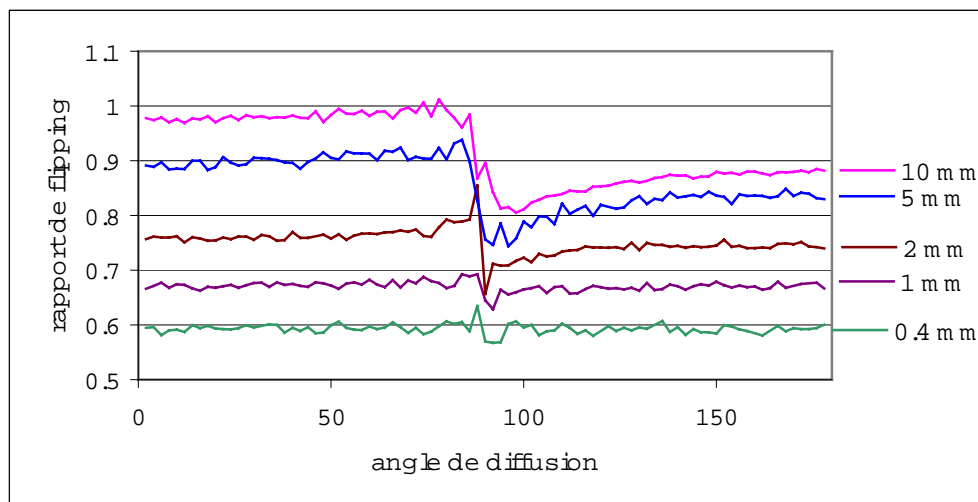


figure III.16 :

Simulation du rapport de flipping en fonction de l'angle de diffusion, pour différentes épaisseurs d'échantillons.

Ici également, on peut voir une différence entre les échantillons minces et épais. Pour les échantillons d'une épaisseur inférieure à 1 mm, le rapport de flipping ne dépend pas de l'angle

de diffusion. Au contraire, pour les échantillons plus épais, le rapport de flipping est plus proche de la valeur théorique de 0.5, vers l'arrière que vers l'avant. Ceci traduit l'évidence que pour un échantillon épais, d'une part les neutrons vont avoir plus de mal à le traverser, mais aussi que, s'ils y parviennent, ils auront subi plus de diffusions d'où un mauvais rapport de flipping.

III.4 Mesures expérimentales.

III.4.a Montage et échantillons.

Les mesures du rapport de flipping de la diffusion incohérente ont été réalisées sur le spectromètre PRISM au Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Il s'agit d'un réflectomètre utilisant des neutrons polarisés d'une longueur d'onde de 4.3 Å. Après polarisation grâce à un polariseur en transmission, les neutrons traversent un premier flipper de type Mezei avant de rencontrer l'échantillon. La détection des neutrons se fait grâce à un monocompteur, fixé sur un bras tournant autour de l'échantillon, qui donne accès à l'intensité en fonction de l'angle de diffusion. Entre l'échantillon et le compteur, fixés sur le bras tournant, on trouve successivement un second flipper et un analyseur de spin de type Schärpf [Schärpf89]. Cette installation permet de mesurer les quatre configurations de spin possibles : N_{++} qui correspond au nombre de neutrons détectés up lorsque le faisceau incident est polarisé up, N_{+-} qui correspond au nombre de neutrons détectés down lorsque le faisceau incident est polarisé up, ainsi que les deux autres combinaisons : N_{-+} et N_{--} ; et cela, en fonction de l'angle de diffusion.

La polarisation du faisceau se faisant en transmission, et l'analyse en réflexion sur les miroirs polarisants, le comptage N_{-+} correspond aux deux flippers arrêtés, et N_{+-} aux deux flippers en marche. Pour mesurer le rapport de flipping, nous avons donc intérêt à mesurer le rapport N_{-+} sur N_{--} qui ne fait intervenir que le second flipper. Sans échantillon, et en regardant le faisceau direct, le rapport de flipping mesuré est de 0.046. Ce rapport de flipping relativement mauvais peut être expliqué par le fait que l'on a utilisé un faisceau très large pour obtenir le maximum de flux sur l'échantillon. En utilisant des fentes de collimation, on obtient un rapport qui tend vers 0. En toute rigueur, on doit tenir compte de l'efficacité du polariseur, du flipper et de l'analyseur pour rendre compte du rapport de flipping expérimental. Cependant, compte tenu des importantes barres d'erreurs des mesures à venir, on peut considérer que tout se passe comme si l'analyseur et le flipper étaient parfaits et la polarisation du faisceau était seulement de 0.91.

Les échantillons utilisés sont des plaques de plexiglas commerciales. Les épaisseurs que nous avons étudiées sont 0.5, 1, 2 et 3 mm. Ces échantillons ont été choisis, d'une part car ils présentent une diffusion cohérente négligeable, et d'autre part car ce sont des échantillons faciles à manipuler, qui servent d'ailleurs souvent d'échantillon incohérent de référence pour la normalisation des détecteurs en DNPA. Par la suite, nous verrons que ces échantillons ont le défaut de ne pas être très purs chimiquement.

III.4.b Résultats.

Résultats bruts :

Tous les résultats suivants ont été mesurés pour un angle de diffusion de 20 degrés. Les différentes caractéristiques des mesures effectuées, ainsi que la transmission des échantillons, sont données dans le tableau ci-après.

épaisseur [mm]	rapport de flipping	flux [n/min]	signal / bruit	temps de mesure [heure]	transmission
0.50	0.64 ± 0.03	4.06	3.73	70.24	0.84
1.00	0.72 ± 0.04	7.11	6.57	16.37	0.64
2.00	0.78 ± 0.05	8.15	9.11	15.33	0.42
3.00	0.78 ± 0.03	10.32	9.52	15.71	0.27

On voit que ces mesures nécessitent des durées de comptage importantes du fait de la faiblesse du flux mesuré.

Comme il a été dit dans le paragraphe III.3.b, la simulation du rapport de flipping dépend de la polarisation du faisceau incident, qui est ici fixée à 0.91, et de la probabilité de diffusion par unité de longueur notée Λ . Ce dernier paramètre est choisi afin que la transmission fournie par la simulation, pour l'échantillon de 3 mm, soit exactement celle mesurée expérimentalement. On trouve $\Lambda_{\text{Diff}}=0.44 \text{ mm}^{-1}$. Nous pouvons comparer cette valeur à celle que l'on peut calculer théoriquement. En effet, la probabilité de diffusion d'un neutron du fait de l'incohérent de spin des protons, s'écrit :

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{3}{4} \pi b_n^{\text{H}^2} d^{\text{H}}.dx \\ &= \Lambda.d x \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

Le plexiglas, ou PMMA, a pour formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ et une densité de 1.19 g.cm^{-3} . Ce qui nous permet de calculer la probabilité théorique de diffusion par unité de longueur qui vaut : $\Lambda_{\text{théo}}=0.458 \text{ mm}^{-1}$. La faible différence entre cette valeur et celle utilisée pour la simulation peut s'expliquer par l'incertitude sur la densité, la pureté ou l'épaisseur de ces plaques commerciales de plexiglas.

Simulation de la transmission :

Les transmissions mesurées sont représentées sur le graphique suivant, ainsi que, en trait plein, le résultat de la simulation.

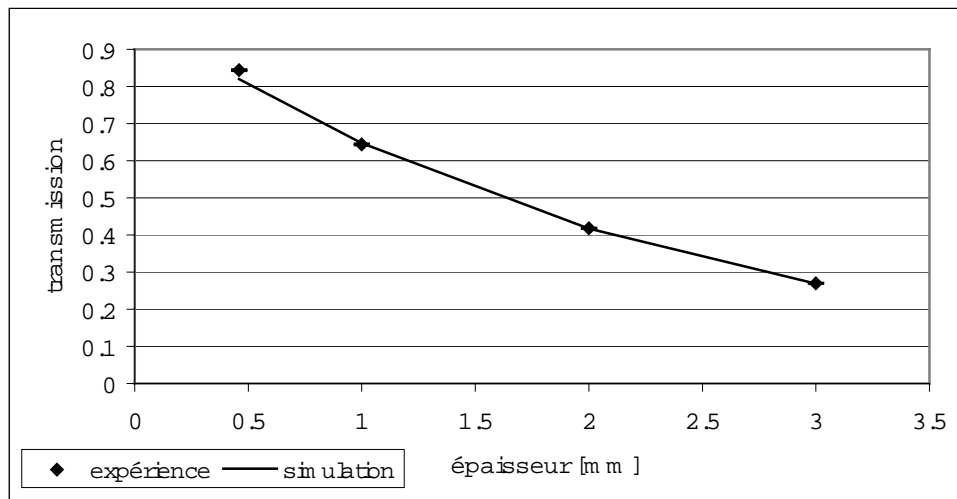


figure III.17 :

Mesure de la transmission de 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation.

Simulation du rapport de flipping :

De même, les rapports de flipping mesurés, ainsi que les résultats fournis par la simulation sont représentés sur la figure suivante :

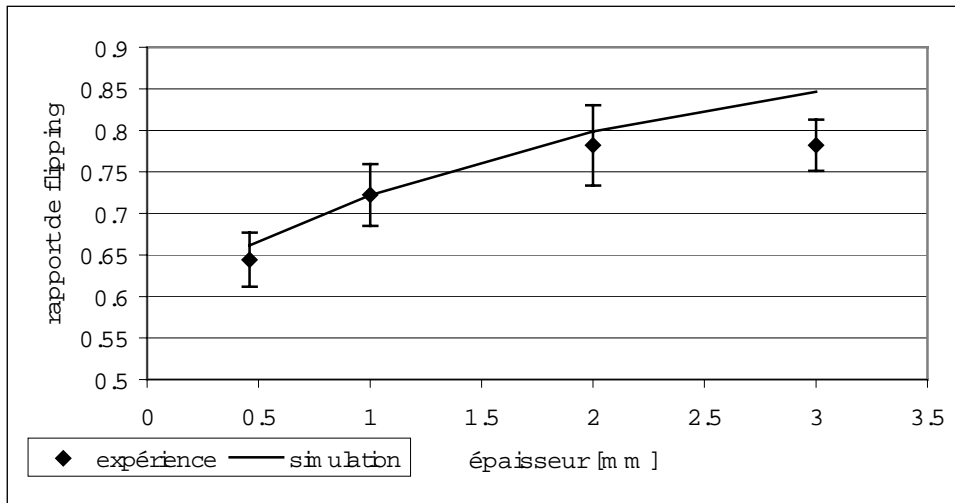


figure III.18 :

Mesure du rapport de flipping de l'incohérent de 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation de ce rapport pour un angle de diffusion de 20 degrés

La simulation proposée, calculée pour un angle de diffusion de 20 degrés, donne de bons résultats pour les trois premiers échantillons mais pas pour le dernier de 3 mm d'épaisseur.

Simulation de l'intensité de l'incohérent.

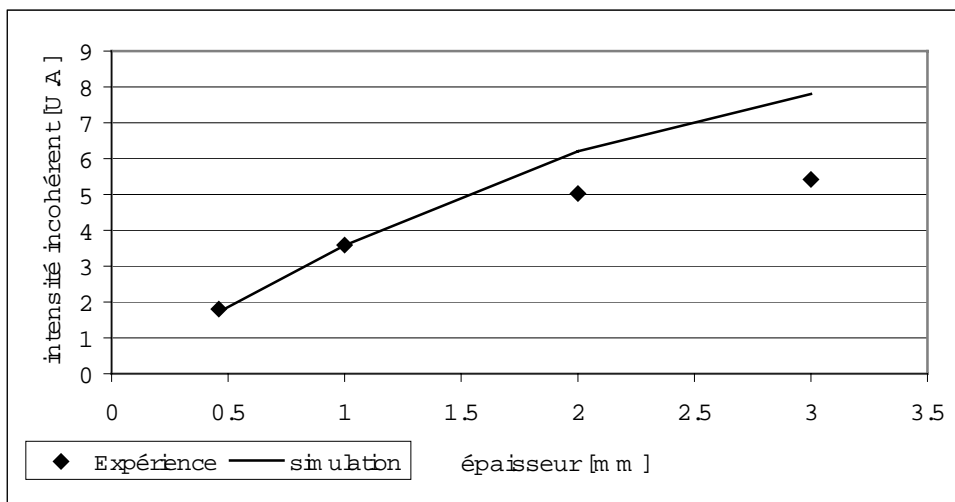


figure III.19 :

Intensité de la diffusion incohérente, en unité arbitraire, pour 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation de cette intensité pour un angle de diffusion de 20 degrés

Enfin, nous pouvons comparer l'intensité de la diffusion incohérente prévue par la simulation pour un angle de 20 degrés et celle mesurée expérimentalement. Cette dernière étant normalisée par un moniteur, la comparaison figure III.19 a été réalisée à une constante multiplicative près.

Ici, de manière encore plus claire que pour la simulation du rapport de flipping, nous avons une différence importante entre la simulation et les résultats expérimentaux. Il est probable que cette inadéquation provienne d'éléments absorbants présents dans le plexiglas industriel.

III.4.c Effet de l'absorption.

Dépendance en longueur d'onde de la transmission des échantillons :

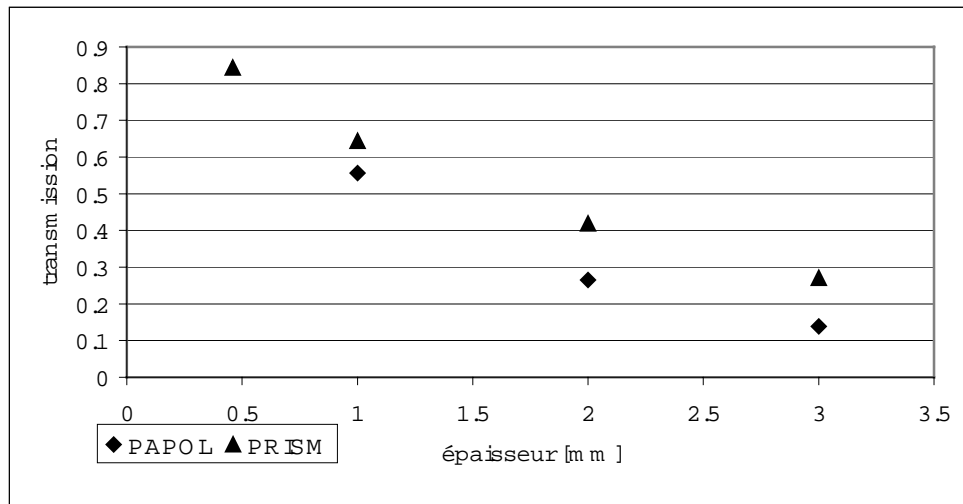


figure III.20 :

Transmissions d'échantillons de plexiglas de différentes épaisseurs, (◆) mesurées sur PAPOL à 8 Å, et (▲) mesurées sur PRISM à 4.3 Å.

L'absorption des neutrons, par des impuretés présentes dans le plexiglas, peut être une explication des désaccords entre la simulation et l'expérience, observés dans les paragraphes précédents. Cette hypothèse est appuyée par l'existence d'une différence importante de la transmission des mêmes échantillons, mesurée sur PAPOL à 8 Å et sur PRISM à 4.3 Å, comme on peut le voir sur la figure III.20.

Simulation tenant compte de l'absorption :

Le programme de simulation présenté dans le paragraphe III.3 a été légèrement modifié afin de prendre en compte l'absorption. En plus de la probabilité de diffusion par unité de longueur Λ_{Diff} , on introduit la probabilité d'absorption également par unité de longueur : Λ_{Abs} , indépendante du spin. Il faut ici noter que la section efficace d'absorption est généralement dépendante du spin. Cependant, comme nous travaillons ici sur des échantillons non polarisés, on peut considérer que cette probabilité d'absorption est indépendante de l'état de spin du neutron.

Les figures suivantes montrent les simulations obtenues en prenant $\Lambda_{\text{Diff}} = 0.39 \text{ mm}^{-1}$ et $\Lambda_{\text{Abs}} = 0.05 \text{ mm}^{-1}$. Ces valeurs ayant été choisies pour fiter au mieux les résultats obtenus sur PRISM.

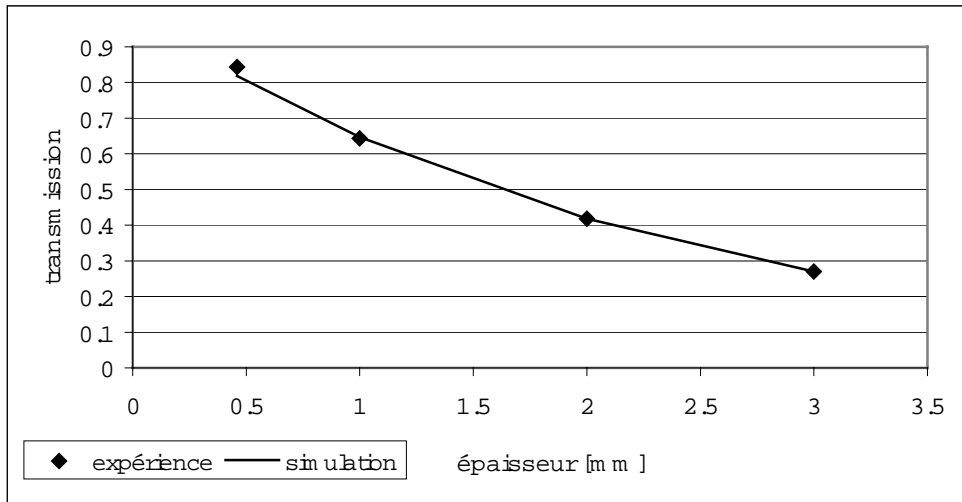


figure III.21 :

Mesure de la transmission de 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation avec $A_{Diff} = 0.39 \text{ mm}^{-1}$ et $A_{Abs} = 0.05 \text{ mm}^{-1}$.

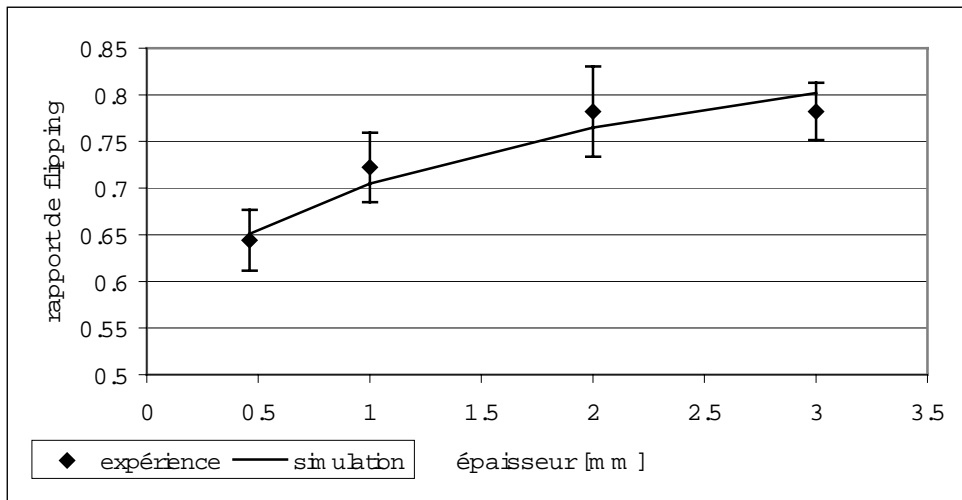


figure III.22 :

Mesure du rapport de flipping de l'incohérent de 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation de ce rapport avec $A_{Diff} = 0.39 \text{ mm}^{-1}$ et $A_{Abs} = 0.05 \text{ mm}^{-1}$.

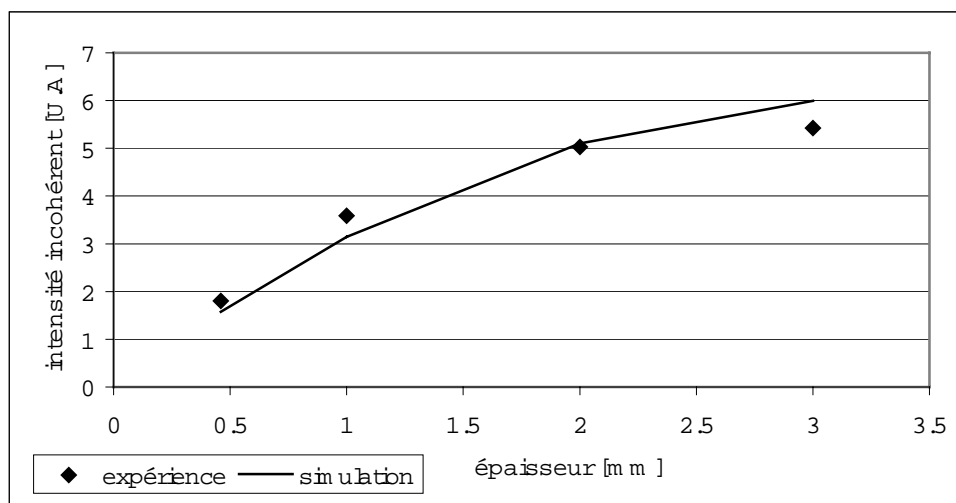


figure III.23 :

Intensité de la diffusion incohérente, en unité arbitraire, pour 4 échantillons de plexiglas d'épaisseurs différentes, et simulation de cette intensité avec $A_{\text{Diff}} = 0.39 \text{ mm}^{-1}$ et $A_{\text{Abs}} = 0.05 \text{ mm}^{-1}$.

On peut voir que l'absorption permet, d'une part d'expliquer le rapport de flipping mesuré pour l'échantillon de 3 mm d'épaisseur et, d'autre part, de justifier l'évolution de l'intensité de l'incohérent en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Mais, les écarts observés sur la figure III.23 suggèrent que la densité en éléments absorbants n'est pas égale pour tous les échantillons.

III.5 Conclusions.

Ce travail sur la mesure du rapport de flipping de l'incohérent de spin issu d'échantillons protonés, a été motivé par la recherche d'une nouvelle méthode de détermination de l'intensité de la diffusion incohérente par analyse de polarisation. On a vu que la diffusion multiple, même dans le cas d'échantillons minces, influe de manière importante ce rapport de flipping. Cependant, grâce à une simulation Monté Carlo basée sur un modèle assez simple, on peut tenir compte de la diffusion multiple ainsi que de l'absorption des neutrons.

Même si cette simulation pose encore quelques problèmes, on peut penser que ces premiers résultats sont encourageants et que la simulation du rapport de flipping est effectivement quelque chose de réalisable pour un échantillon non absorbant, ou d'absorption connue. Ceci rend possible la méthode de détermination de l'incohérent par analyse de spin, en utilisant par exemple un filtre à ^3He , comme cela est décrit dans le paragraphe III.1.c.

La simulation peut également permettre de calculer directement l'intensité de l'incohérent. La figure III.23 montre en effet que l'évolution de l'intensité de l'incohérent, prévue par la simulation, concorde assez bien avec les mesures expérimentales. Des travaux récents, concernant la simulation des effets de la forme de l'échantillon sur l'incohérent, sont rapportés dans la référence [Carsughi2000].

IV Références.

- [Bellissent91] M. C. Bellissent-Funel, L. Bosio & J. Teixeira, *The inelasticity correction for liquid water in neutron scattering*, J. Phys. : Condens. Matter, **3**, 4065-4074, (1991).

- [Carsughi2000] F. Carsughi, R. P. May, R. Plenteda & J. Saroun, *Sample geometry effect on incoherent small-angle scattering of light water*, J. Appl. Cryst, **33**, 112-117, (2000).
- [Glättli89] H. Glättli, C. Fermon, M. Eisenkremer & M. Pinot, *Small angle neutron scattering with polarization on polymers*, J. Phys. France, **50**, 2375-2388, (1989).
- [Grinten93] M.G.D. van der Grinten, *Diffusion de neutrons aux petits angles, variation de contraste par polarisation dynamique.*, Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, (1993).
- [Guinier55] A. Guinier & G. Fournet, *Small-Angle scattering of X-rays*, Wiley, New York, (1955).
- [Hayter74] J. B. Hayter, G. T. Jenkin & J. W. White, *Polarized-Neutron Diffraction from Spin-Polarized protons : A Tool in Structure Determination ?*, Phys. Rev. Lett., **33**, 696-699, (1974).
- [Knop92] W. Knop, M. Hirai, H.-J. Schink, H. B. Stuhmann, R. Wagner & J. Zhao, *A New Polarised Target for Neutron Scattering Studies on Biomolecules : First Results from Apoferritin and the Deuterated 50S Subunit of Ribosomes.*, J. Appl. Cryst, **25**, 155-165, (1992).
- [Rich2001] D. R. Rich et al., Physica B, **305**, 203-207, (2001).
- [Roberts2001] T. W. Roberts et al., *The current status of the ^3He neutron spin filter (NSF) project at the ILL*, Physica B, **297**, 282-287, (2001).
- [Schärpf89] O. Schärpf, Physica B, **156 & 157**, 639, (1989).

Chapitre IV

Observation de domaines de polarisation nucléaire par diffusion de neutrons.

L'étude des mécanismes de polarisation dynamique par effet solide a été initialement motivée par la réalisation de cibles de protons polarisés pour la physique des hautes énergies. Pour cette raison, les travaux de l'époque ont principalement porté sur l'étude macroscopique de la polarisation nucléaire et ce, dans des états d'équilibre de la polarisation dynamique. Les propriétés de la période transitoire, liée au commencement de la polarisation dynamique, ont été peu étudiées du fait de la brièveté de cette période.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'évolution spatiale et temporelle de la polarisation nucléaire dans des situations hors équilibre. La sensibilité des neutrons à la polarisation nucléaire des protons, étudiée dans le chapitre précédent, va nous permettre d'accéder aux fluctuations spatiales de cette polarisation. De plus, le développement de cycles expérimentaux permettant de reproduire un grand nombre de fois un état hors équilibre, associé à une acquisition des neutrons aux petits angles résolue en temps, va nous permettre d'étudier la cinétique de la polarisation dynamique.

Les travaux réalisés à l'Institut Laue-Langevin (ILL), au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) et au Paul Scherrer Institut (PSI) ont deux motivations principales : d'une part l'étude physique du mécanisme de polarisation, qui jusqu'à aujourd'hui n'est que partiellement compris au niveau microscopique, et d'autre part le développement d'une méthode de renforcement du contraste de diffusion de neutrons par un centre paramagnétique. Cette seconde application est liée à l'image intuitive suivante : dans les premiers instants de la polarisation dynamique, tout porte à croire que l'on va créer une bulle de protons hyperpolarisés autour des centres paramagnétiques créant l'effet solide. Cette bulle, grâce au principe de la variation de contraste par polarisation nucléaire, peut augmenter la diffusion cohérente des neutrons jusqu'à un facteur 100 par rapport à celle que l'on obtient du seul fait du moment magnétique porté par l'impureté paramagnétique.

Nous subdiviserons ce chapitre en six parties.

Dans un premier temps, nous aborderons des aspects théoriques sur la polarisation dynamique complétant ceux exposés dans le chapitre II. Puis, dans un deuxième temps, nous exposerons des résultats expérimentaux préliminaires, ultérieurs ou que nous avons réalisé, avant de décrire, dans un troisième temps, les différents cycles de polarisation utilisés afin de créer des états hors équilibre de polarisation. Après ces résultats expérimentaux, on s'intéressera à une modélisation de l'échantillon qui permet de déduire la polarisation des protons proches de l'impureté paramagnétique à partir de la diffusion des neutrons, puis nous comparerons les résultats obtenus à partir de différents échantillons. Enfin, nous présenterons une simulation de la propagation de la polarisation nucléaire au sein d'un réseau cubique de protons.

I Aspects théoriques.

I.1 Noyaux normaux et anormaux, barrière de diffusion.

Les concepts de noyaux normaux et anormaux, ainsi que de barrière de diffusion, sont essentiels dans ce chapitre. Ils proviennent du champ local produit par une impureté paramagnétique.

I.1.a Définition des noyaux anormaux.

La différence entre noyaux normaux et anormaux vient historiquement des mesures RMN. Le champ magnétique dipolaire des impuretés paramagnétiques, particulièrement important au voisinage de celles-ci, va décaler la fréquence de résonance nucléaire des noyaux proches des impuretés. Ces noyaux, à fréquence décalée, sont dits anormaux car on ne les voit pas dans la raie de résonance nucléaire qui est constituée des noyaux du bulk, dit normaux. En première approximation, la frontière entre ces deux types de noyaux est assimilée à une sphère de rayon b . Soit $\Delta\omega_I$ la largeur de la raie de résonance nucléaire, et $H_e(b)$ le champ magnétique créé par l'impureté paramagnétique à la distance b , on a :

$$\Delta\omega_I \approx \gamma_I H_e(b) \quad (\text{IV.1})$$

Cependant, l'équation précédente ne tient pas compte de la dépendance angulaire du champ magnétique créé par l'impureté. En effet, le décalage en fréquence d'un noyau dépend de la projection du champ dipolaire de l'impureté le long de la direction de quantification ; c'est-à-dire le long du champ principal lorsque celui-ci est très supérieur au champ créé par l'impureté, ce qui sera toujours le cas dans ce chapitre. On obtient :

$$\Delta\omega(\vec{r}) = \frac{\gamma_I \mu_e}{r^3} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (\text{IV.2})$$

où μ_e est le moment magnétique porté par le centre paramagnétique et θ l'angle formé par le rayon vecteur \mathbf{r} et le champ principal. Ce décalage en fréquence est représenté sur la figure IV.1 pour plusieurs distances r .

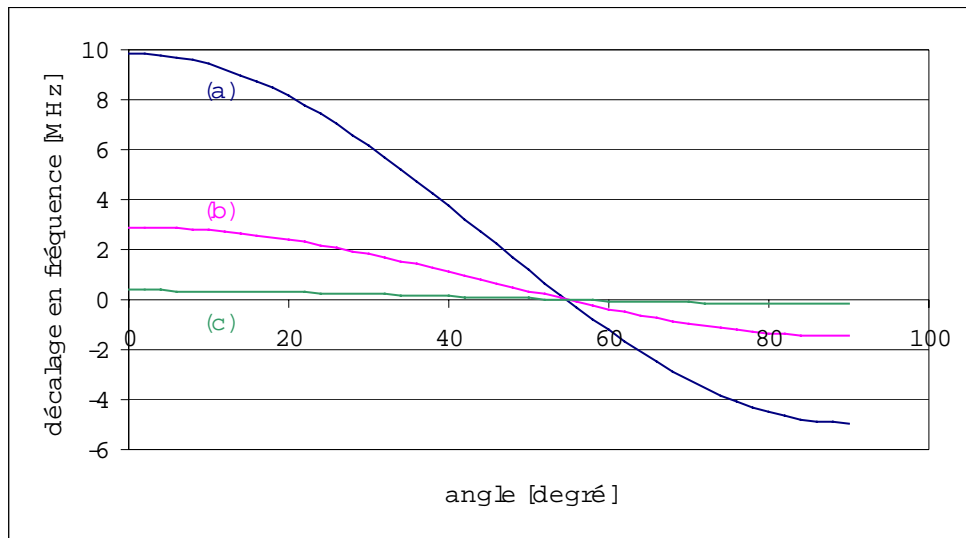


figure IV.1 :

Décalage de la fréquence de résonance des protons [MHz], par une impureté paramagnétique ($g=2$), en fonction de l'angle avec le champ principal et à différentes distances de l'impureté : (a) 2 Å, (b) 3 Å et (c) 6 Å.

On peut voir que le décalage en fréquence s'annule, quelque soit la distance r , pour un angle de 54.7° appelé « angle magique ». La représentation des anormaux en tant que sphère autour d'un centre paramagnétique n'est donc qu'une première approximation.

I.1.b Noyaux anormaux et noyaux proches.

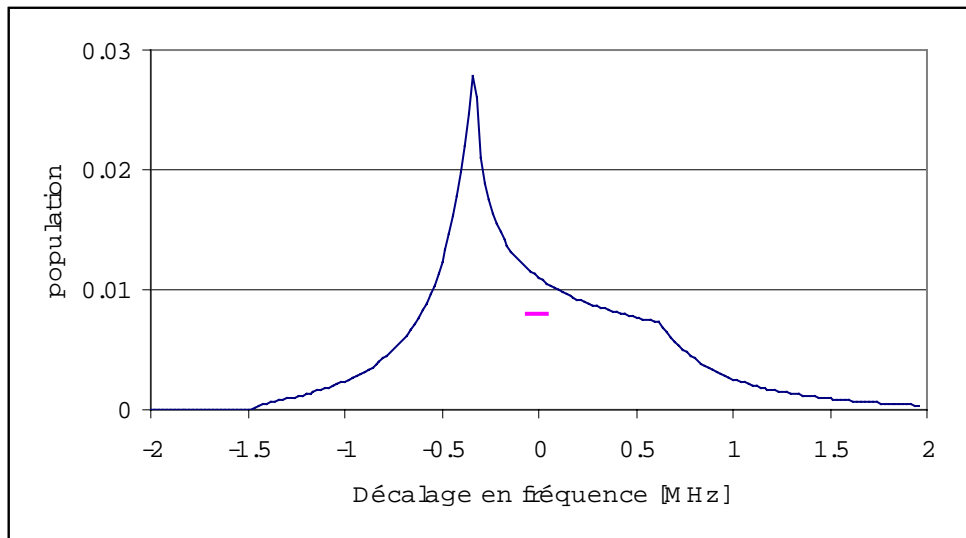


figure IV.2 :

Forme de raie d'une couronne de protons ($R_{int}=3\text{Å}$ et $R_{ext}=5\text{Å}$) autour d'un centre paramagnétique ($g=2$). 6.7 % des protons appartiennent à la raie du bulk dont la largeur est représentée par le segment horizontal.

Malgré la dépendance angulaire du décalage en fréquence des noyaux anormaux, on assimile souvent les noyaux proches d'une impureté aux noyaux anormaux. C'est-à-dire que l'on considère que la polarisation mesurée par RMN ne tient compte que des noyaux du bulk, loin de toutes impuretés paramagnétiques. Il sera par la suite intéressant de connaître la proportion de noyaux proches comptés dans la raie RMN du bulk, du fait de leur faible décalage en fréquence. Pour cela il suffit d'inverser l'expression IV.2 en prenant un exemple

simple. On considère une couronne de 3 Å de rayon intérieur et 5 Å de rayon extérieur (nous verrons par la suite que ces valeurs sont pertinentes avec nos exemples expérimentaux) et on représente, sur la figure IV.2, le taux de volume occupé en fonction du décalage en fréquence, c'est-à-dire la forme de raie des noyaux proches.

La raie de résonance du bulk a une largeur de l'ordre de 100 kHz (voir par exemple la figure V.8). Cette largeur est représentée sur la figure IV.2 par un segment horizontal centré sur zéro. Le calcul montre que seulement 6.7 % du volume de la couronne appartient à ce segment. L'approximation faite en considérant systématiquement les protons proches comme anormaux n'est donc pas trop mauvaise.

On peut être intrigué par les deux pics apparaissant sur la forme de raie des protons proches. Ceux-ci s'expliquent par le fait que la dérivée du terme $3 \cos^2(\theta) - 1$ s'annule sur l'axe de quantification ($\theta=0$) et dans le plan équatorial ($\theta=90^\circ$). Pour ces deux valeurs, l'équation IV.2 est donc stationnaire vis-à-vis de θ , ce qui explique qu'un grand volume de la couronne se répartit sur un faible intervalle de fréquence. Le plan équatorial ($3 \cos^2(\theta) - 1 = -1$) correspond au pic négatif, et l'axe du champ principal ($3 \cos^2(\theta) - 1 = 2$) au pic positif. La différence d'intensité des deux pics s'explique simplement par le fait qu'un plan engendre plus de volume qu'un axe.

I.1.c Noyaux anormaux et barrière de diffusion.

Dans le chapitre II paragraphe IV.2, traitant de la polarisation dynamique par effet solide résolu, on a vu que le couplage dipolaire entre un centre paramagnétique et un spin nucléaire autorisait des transitions croisées à deux spins dites : flip-flip et flip-flop. De la même manière, le couplage dipolaire entre deux spins nucléaires va autoriser des transitions à deux spins. Ces processus sont en partie responsables de la diffusion de la polarisation dans l'échantillon et ils sont d'autant plus rapide que l'énergie mise en œuvre est faible. Ainsi, dans un champ magnétique uniforme, les transitions flip-flop seront très nettement plus rapides que les transitions flip-flip qui ne conservent pas l'énergie.

Au contraire, proche d'une impureté paramagnétique, le gradient de champ magnétique induit par celle-ci peut rendre le bilan énergétique d'une transition flip-flop non nul. Pour simplifier, on considère qu'un flip-flop entre deux voisins n'est plus possible lorsque la différence de leur fréquence de résonance excède la largeur de la raie RMN. Cette condition définit une surface, considérée souvent comme sphérique, qui constitue une barrière de diffusion entre les noyaux proches (à l'intérieur de la barrière) et les noyaux du bulk.

Le module du gradient de l'équation IV.2 s'écrit :

$$|\text{grad}(\Delta\omega(\vec{r}))| = \gamma_I \mu_e \left[\left(\frac{3}{r^4} (3 \cos^2 \theta - 1) \right)^2 + \left(\frac{6}{r^4} \sin \theta \cos \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.3})$$

Si on note a , la distance entre deux noyaux et $\Delta\omega_I$ la largeur de raie nucléaire, l'équation de la barrière de diffusion devient :

$$|\text{grad}(\Delta\omega(\vec{r}))| = \frac{\Delta\omega_I}{a} \quad (\text{IV.4})$$

A titre d'exemple on considère un ensemble de protons, avec $a = 2 \text{ \AA}$, entourant un centre paramagnétique. On considère que la largeur de raie est de 100 kHz. Le rayon de la barrière de diffusion qui découle de IV.4, en fonction de l'angle, est donné sur la figure suivante.

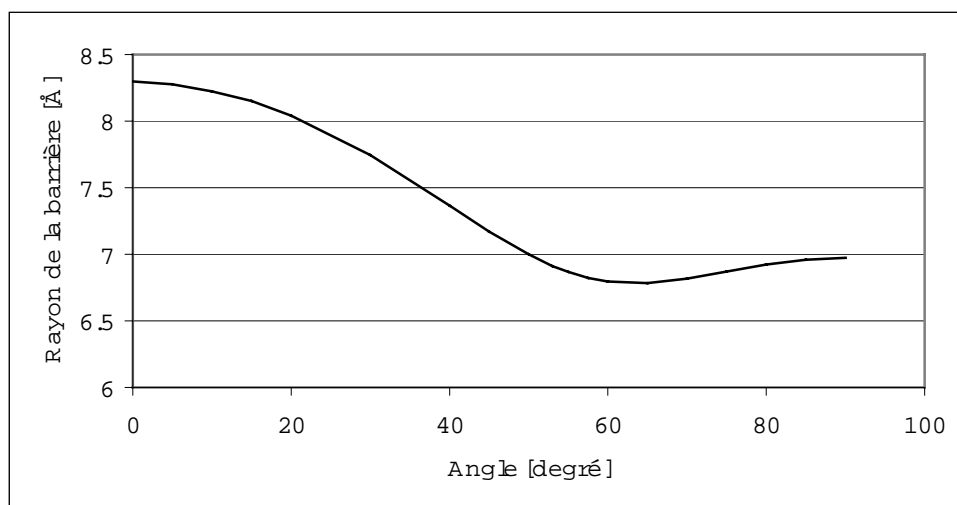


figure IV.3 :

Rayon de la barrière de diffusion en fonction de l'angle, autour d'un centre paramagnétique ($g=2$), dans un réseau de protons distants de 2 \AA , avec une largeur de raie de 100 kHz.

On peut voir qu'il n'y a pas de trou dans cette barrière de diffusion et que son rayon varie peu en fonction de l'angle. Ceci justifie que l'on puisse considérer la barrière de diffusion comme sphérique. Néanmoins, son rayon moyen est supérieur à la limite entre noyaux anomaux et normaux qui peut être déduite de l'équation IV.2. Ainsi, il existe un certain nombre de noyaux normaux à l'intérieur de la barrière de diffusion.

I.2 Mélange entre réservoirs thermodynamiques.

La polarisation dynamique par effet solide a été, à l'origine, comprise grâce au modèle à un centre paramagnétique. Il s'agit de l'effet solide résolu développé dans le paragraphe IV.2 du chapitre II. Le fait que certaines substances organiques polarisent remarquablement bien alors que leur raie électronique ne pouvait pas être considérée comme fine par rapport à la fréquence nucléaire a amené à considérer un autre mécanisme : la polarisation dynamique par mélange thermique. Cette approche repose sur la description de l'échantillon en terme de réservoirs thermodynamiques en contact les uns avec les autres. Chaque réservoir, comme les réservoirs Zeeman ou dipolaire, est lié à un type d'interaction. Cette modélisation a le mérite de la simplification, mais perd en partie l'aspect spatial, microscopique, du développement de la polarisation dans l'échantillon.

I.2.a Un cas de mélange thermique.

Afin d'illustrer les mécanismes du mélange thermique, nous allons ici exposer les résultats d'une étude sur des cristaux de LiF réalisée par S. F. J. Cox et al. [Cox77]. Ces cristaux possèdent deux espèces nucléaires : le lithium de spin $3/2$ et le fluor de spin $1/2$, ainsi que des centres paramagnétiques créés par irradiation. A ces trois catégories de spin nous pouvons associer trois réservoirs Zeeman. L'expérience consiste à polariser dynamiquement l'échantillon, puis après avoir coupé les hyperfréquences nécessaires à l'effet solide, à détruire la polarisation des fluors grâce à une impulsion radiofréquence à leur fréquence de résonance. Un dispositif RMN, analogue à celui utilisé sur PAPOL (voir chapitre V,

paragraphe II.2), permet d'enregistrer l'évolution de la polarisation des fluors. L'expérience montre que, après annulation complète de la polarisation des fluors, cette dernière va à nouveau croître pour atteindre une valeur supérieure à la polarisation naturelle, puis relaxer lentement vers l'équilibre thermique (voir figure IV.4). La repolarisation des fluors est attribuée au contact entre le réservoir Zeeman des ^{19}F , et celui des ^7Li qui n'a pas été affecté par l'irradiation radiofréquence du fait de la différence des fréquences de résonance.

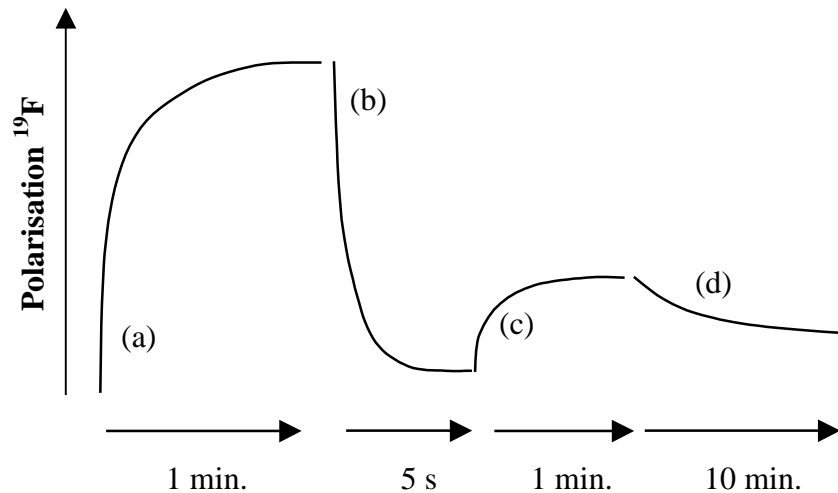


figure IV.4 :

Représentation schématique des résultats des expériences de mélange dans des cristaux LiF [Cox77]. Polarisation du ^{19}F pendant : (a) la polarisation dynamique, (b) la saturation par irradiation radiofréquence, (c) la repolarisation par contact avec les ^7Li , (d) la relaxation vers le réseau. L'ordre de grandeur des constantes de temps est également donné.

I.2.b Rôle du réservoir électronique non-Zeeman.

Dans le chapitre II, au paragraphe IV.3, nous avons vu que l'effet solide par mélange thermique provient d'un couplage entre le réservoir électronique non-Zeeman et le réservoir Zeeman nucléaire. Le réservoir électronique non-Zeeman contient le réservoir dipolaire et, dans une certaine mesure, tout ce qui élargit la raie de résonance électronique. Il peut être refroidi par une irradiation hyperfréquence légèrement hors de la résonance électronique. Dans ce modèle, l'énergie nécessaire à une transition Zeeman nucléaire est échangée avec le non-Zeeman électronique grâce à une transition flip-flop électronique impliquant deux spins voyant un champ local différent. La probabilité d'un tel événement est liée à celle d'avoir deux spins électroniques dans un état opposé soit : n_+n_- , où, pour un spin électronique $1/2$, n_+ est le taux des spins dans l'état up et n_- celui dans l'état down. En définissant la polarisation électronique comme $P_e = n_+ - n_-$, la probabilité d'une interaction, entre les réservoirs nucléaire et électronique non-Zeeman, est donc proportionnelle à : $1 - P_e^2$.

Dans l'expérience décrite dans le paragraphe I.2.a, Cox et al montrent que les temps caractéristiques de polarisation des ^{19}F , de mélange entre ^{19}F et ^7Li ainsi que de relaxation, varient comme la quantité $1 - P_e^2$. Ceci montre que, comme le mécanisme de polarisation dynamique, le mélange entre espèces nucléaires ainsi que la relaxation se fait au travers du réservoir électronique non-Zeeman (voir également [Goldman74]).

Cette dépendance en $1 - P_e^2$ implique également plusieurs propriétés. Les contacts entre les différents réservoirs vont être d'autant plus rapides que la polarisation électronique est faible ; c'est-à-dire lorsque la température est élevée et le champ magnétique faible. De même, une

irradiation hyperfréquence proche de la raie électronique va diminuer la polarisation électronique, et donc augmenter le contact entre les réservoirs.

I.3 Gradient de polarisation nucléaire.

Le but des expériences décrites dans ce chapitre est de montrer l'existence de domaines de polarisation nucléaire découlant du mécanisme de polarisation dynamique par effet solide. Nous venons de voir qu'il existait au sein de l'échantillon plusieurs catégories de noyaux ayant des propriétés différentes. Nous avons également vu que l'on pouvait définir une barrière de diffusion. Nous allons ici faire le point sur toutes les raisons qui peuvent conduire à une anisotropie ou à la création d'un gradient de polarisation nucléaire.

I.3.a La polarisation dynamique directe.

Nous avons vu, dans le chapitre II paragraphe IV.2, que la polarisation dynamique par effet solide (résolu ou non) était liée aux opérateurs $S_z I_{\pm}$. Dans ce cas, la probabilité d'effet solide sur un noyau donné est proportionnelle à :

$$W_{\text{effet solide}}(\vec{r}) \propto \left(\frac{\sin \theta \cos \theta}{r^3} \right)^2 \quad (\text{IV.5})$$

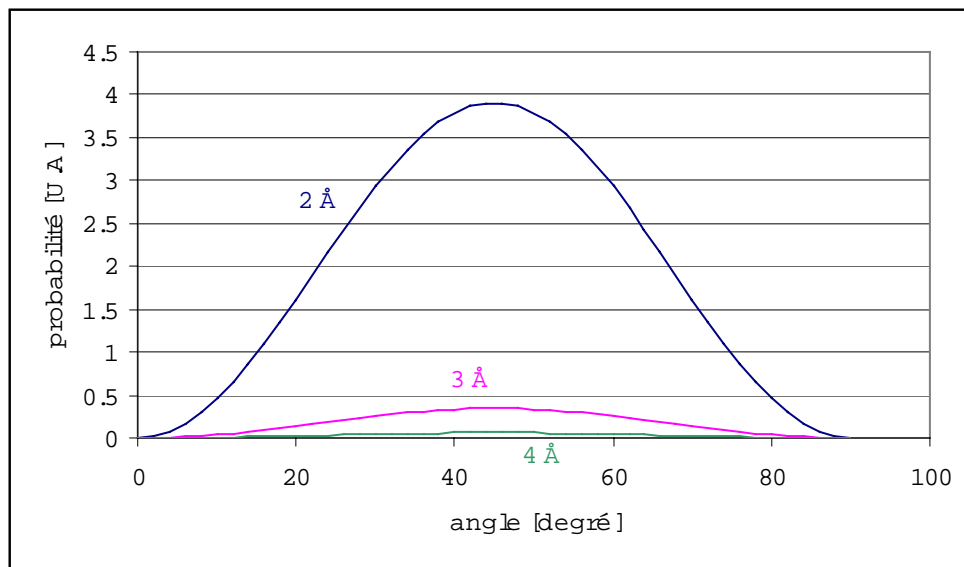


figure IV.5 :

Variation de la probabilité d'effet solide en fonction de l'angle, pour 3 différentes distances : 2,3 et 4 Å.

Sur la figure IV.5, on peut voir l'évolution de IV.5 en fonction de l'angle θ, et pour plusieurs distances entre le noyau et le centre paramagnétique. On peut voir que la polarisation directe des noyaux par effet solide ne va avoir lieu que très près de ces centres, et plutôt à 45 degrés du champ principal.

I.3.b La diffusion de spin.

La polarisation des protons proches par effet solide va ensuite se propager dans l'échantillon grâce aux transitions flip-flop. La probabilité de ces transitions, et donc la vitesse de diffusion, est liée aux opérateurs $I_{\pm} I'_{\mp}$. La probabilité de flip-flop entre deux spins est proportionnelle à :

$$W_{\text{flip-flop}}(\vec{r}) \propto \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right)^2 \quad (\text{IV.6})$$

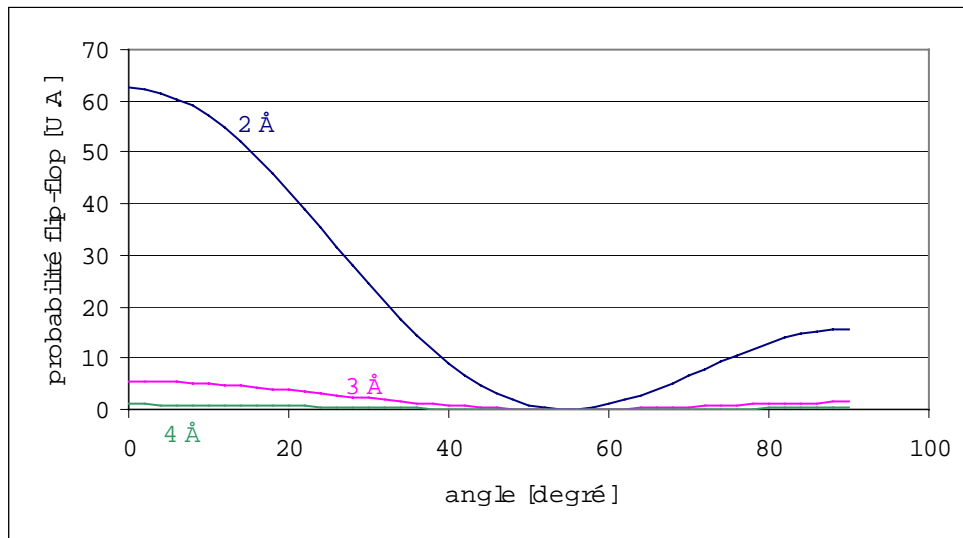


figure IV.6 :

Variation de la probabilité de flip-flop en fonction de l'angle, pour 3 différentes distances : 2,3 et 4 Å.

Comme pour la probabilité d'effet solide, la probabilité de flip-flop représentée sur la figure IV.6 décroît très vite avec la distance. Cependant, les directions privilégiées sont l'axe du champ et le plan équatorial. La distance entre les noyaux est déterminée par la concentration du milieu. Ainsi, lorsque l'on s'intéresse aux protons dans des échantillons organiques, on peut faire varier la distance entre protons, et donc la vitesse de diffusion, en deutériant plus ou moins l'échantillon.

I.3.c Existence d'un gradient de polarisation.

Les arguments en faveur de l'existence de domaines de polarisation nucléaire sont principalement les suivants. Le fait que la polarisation directe n'agisse qu'à très courte distance, ainsi que l'existence probable d'une barrière de diffusion, suggèrent que l'on puisse avoir des bulles de protons hyperpolarisés autour des centres paramagnétiques. Cette différence de polarisation, entre les protons proches et ceux du bulk, va dépendre de la vitesse de diffusion de la polarisation comparée à celle de polarisation directe. Aussi, il est normalement possible d'augmenter cette différence en utilisant des échantillons deutérés et de forte puissance pour les hyperfréquences générant l'effet solide.

Enfin, nous pouvons nous demander quelle est la durée pendant laquelle cette différence de polarisation va persister après le début de l'irradiation hyperfréquence. Un ordre de grandeur peu être trouvé en considérant D : le coefficient de diffusion de spin. Nous avons ([Abragam61] chapitre IX) :

$$D = Wa^2 \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{IV.7})$$

où W est la probabilité de flip-flop et a la distance inter-noyaux. Soit d_e la densité de centres paramagnétiques. On veut connaître le temps de diffusion entre deux centres paramagnétiques distant de $(d_e)^{-1/3}$. On trouve :

$$t = \frac{(d_{e^-})^{-2}}{D} \approx 0.7s \quad (\text{IV.8})$$

en prenant $d_{e^-} = 5.10^{19}$ centres.cm⁻³. Cette durée est nettement trop courte pour envisager d'utiliser des méthodes statiques de diffusion de neutrons. Cependant, elle est suffisamment longue pour essayer des techniques de diffusion de neutrons aux petits angles résolues en temps.

II Etudes préliminaires.

Je vais ici donner les résultats obtenus précédemment par d'autres équipes, ainsi que les résultats que nous avons obtenus grâce à des expériences préliminaires n'utilisant pas la diffusion de neutrons.

II.1 Observation d'un gradient de polarisation en statique.

La première question que l'on peut se poser est de savoir s'il existe des domaines de polarisation nucléaire lorsque l'on a atteint l'état d'équilibre de la polarisation dynamique. Cette question a été abordée par l'équipe de M. Kohgi [Kohgi87]. Ils ont étudié par diffusion de neutrons aux petits angles des échantillons similaires aux nôtres. En l'occurrence, des impuretés paramagnétiques EHBA (voir chapitre V paragraphe IV.1) diluées dans du propanediol partiellement deutéré. La comparaison des spectres de diffusion de neutrons, par l'échantillon non polarisé et par l'échantillon pleinement polarisé, leur a permis de montrer qu'il n'y avait pas de variation notable de l'intensité de la diffusion cohérente. Ils en ont conclu qu'il n'y avait pas de gradient de polarisation nucléaire dans l'état d'équilibre de la polarisation dynamique. Cependant, on peut noter qu'il n'y a pas, dans cette référence, d'estimation de la sensibilité de cette technique. Il est donc quand même possible qu'il existe un faible gradient de polarisation, autour des centres paramagnétiques, dans l'état d'équilibre de la polarisation dynamique.

Malgré tout, c'est cette étude qui nous a incités à rechercher un gradient de polarisation nucléaire dans un état hors équilibre de la polarisation dynamique.

II.2 Observation de la barrière de diffusion en RMN.

La question de l'existence d'une barrière de diffusion a été déjà largement étudiée grâce aux techniques RMN. Nous allons en particulier revenir ici sur une étude de J. P. Wolfe [Wolfe73]. Il s'agit de l'observation en RMN haute résolution, des protons d'un cristal d'yttrium-éthyl-sulfate dopé à l'ytterbium (YES:Yb). L'utilisation de la RMN haute résolution sur un monocristal, permet de distinguer individuellement les raies de résonance des différentes positions cristallographiques correspondant à des protons anormaux.

Pour cet échantillon, Wolfe estime le rayon de la barrière de diffusion à 12 Å. Il peut indexer sur le spectre RMN plusieurs raies correspondant à des groupes de protons distants de 3 à 5.6 Å de l'impureté paramagnétique, donc à l'intérieur de la barrière de diffusion. L'expérience entreprise par Wolfe consiste ensuite à saturer la raie de résonance des noyaux du bulk puis à observer la relaxation des noyaux anormaux.

En théorie, les noyaux à l'intérieur de la barrière de diffusion ne doivent pas voir la température infinie des noyaux du bulk après saturation, mais rester à celle du réseau du fait de leur contact privilégié avec les centres paramagnétiques. Expérimentalement, Wolfe observe que, parmi les protons situés à 3 Å d'un centre paramagnétique, certains restent à la

température du réseau (ils sont couplés aux centres paramagnétiques) et d'autres relaxent vers la température du bulk. Ainsi, même si elles sont situées à la même distance d'un centre, certaines positions cristallographiques sont à l'intérieur de la barrière de diffusion et d'autres à l'extérieur. Wolfe poursuit en étudiant la vitesse de couplage avec le bulk, des noyaux anormaux extérieurs à la barrière de diffusion. Il montre que ce couplage augmente avec la concentration en centres paramagnétiques, et évolue en fonction de la température comme le terme $1 - P_e^{-2}$. Il en conclut que pour certaines positions cristallographiques, la barrière de diffusion est court-circuitée par le réservoir électronique non-Zeeman.

Cependant, cette étude a démontré qu'il était possible d'obtenir des domaines de polarisation nucléaire dans des états hors équilibre.

II.3 Etudes préliminaires de nos échantillons par RMN.

Nous allons ici étudier une première justification, obtenue par RMN, de l'existence de gradients de polarisation nucléaire dans des échantillons vitreux. Nous nous intéresserons particulièrement à l'échantillon noté E2 (voir annexe C) composé de centres paramagnétiques EHBA, à raison de $5 \cdot 10^{19}$ centres/cm³, dilués dans un mélange glycérol-eau deutéré à 88 %. La technique utilisée en complément de la polarisation dynamique par effet solide est le passage adiabatique rapide. Les expériences suivantes ont été réalisées au PSI [Brandt2001], à une température proche de 1 Kelvin et à un champ magnétique de 3.5 Tesla.

II.3.a Le passage adiabatique rapide (AFP).

Le passage adiabatique rapide, ou *Adiabatic Fast Passage*, est une méthode classique de la RMN (voir par exemple [Abragam61]) qui permet de retourner la polarisation d'un système de spins. Considérons un système de spins $1/2$, de rapport gyromagnétique γ , placé dans un fort champ magnétique \mathbf{H}_0 . En représentation classique, ce système est décrit par son moment magnétique macroscopique \mathbf{M} , qui précesse autour de \mathbf{H}_0 . Supposons maintenant que ce système soit soumis à un petit champ \mathbf{H}_1 , perpendiculaire à \mathbf{H}_0 , et tournant à la vitesse ω . Dans le référentiel tournant (voir chapitre II paragraphe I.2), le moment \mathbf{M} voit le champ statique effectif :

$$\vec{H}_e = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{u}_z + H_1 \cdot \vec{u}_r \quad (\text{IV.9})$$

La projection de ce champ effectif sur l'axe de quantification \mathbf{u}_z change de signe lorsque l'on traverse la résonance nucléaire définie par $\omega_0 = -\gamma H_0$. Le passage adiabatique consiste à traverser cette résonance suffisamment lentement, en faisant varier ω ou \mathbf{H}_0 , pour que le moment \mathbf{M} , qui précesse autour du champ effectif, ait le temps de le suivre adiabatiquement. Cependant, au moment du passage à la résonance, le système va se retrouver en champ faible et toute l'entropie, initialement dans le réservoir Zeeman, aura été transférée dans le réservoir dipolaire pour lequel le temps de relaxation T_{1d} est très rapide. Ainsi, le passage doit être suffisamment lent pour être adiabatique et suffisamment rapide pour ne pas perdre trop d'entropie au passage de la résonance. Lorsque l'on fait varier la fréquence d'irradiation, cette double condition s'écrit :

$$\frac{1}{T_{1d}} \ll \frac{1}{\gamma H_1} \left| \frac{d\omega}{dt} \right| \ll |\gamma H_1| \quad (\text{IV.10})$$

Le passage adiabatique rapide, qui dépend de la fréquence de résonance du système de spins, va nous permettre de retourner la polarisation de noyaux ayant une certaine fréquence de résonance, sans toucher à ceux qui ont une fréquence différente.

II.3.b Le contact protons - deutons.

Les échantillons que nous avons utilisés étaient souvent fortement deutérés pour augmenter le contraste et diminuer la diffusion incohérente de neutrons. Nous avons vu dans le chapitre III que l'on pouvait, dans la plupart des cas, ignorer la dépendance en polarisation de la diffusion des neutrons induite par les deutons. Par contre, du point de vu de la RMN, il n'est pas possible d'ignorer le réservoir Zeeman constitué par les deutons.

Celui-ci est visible dans l'expérience suivante que nous avons réalisé sur un échantillon E2 au PSI. Après avoir polarisé longuement l'échantillon dans le sens négatif par effet solide, on retourne la polarisation des protons par passage adiabatique après avoir interrompu l'irradiation hyperfréquence. On remarque après plusieurs minutes, que le système des protons se repolarise en négatif (voir figure IV.7). Au contraire, si avant d'effectuer le passage adiabatique rapide, on détruit la polarisation des deutons par saturation de leur raie de résonance, on n'observe plus cette repolarisation. Ceci montre que l'on a bien un couplage entre ces deux systèmes de spins. Le temps de mélange entre les protons et les deutons est estimé à environ trois minutes.

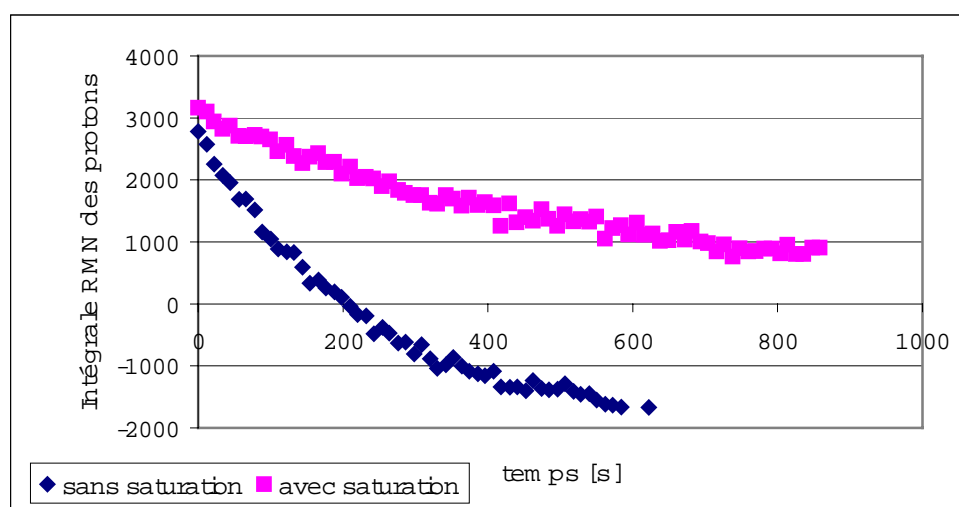


figure IV.7 :

Intégrale du signal RMN des protons après un passage adiabatique rapide. (◆) sans saturation préalable des deutons. (■) avec saturation préalable des deutons.

II.3.c Le contact normaux - anormaux.

Le contact entre protons normaux et anormaux peut également être observé par RMN de manière indirecte. Comme le passage adiabatique rapide dépend de la fréquence de résonance des noyaux, il est possible de retourner adiabatiquement les protons normaux sans toucher aux anormaux. L'expérience suivante est similaire à la précédente mais en changeant l'intervalle de temps observé. La figure IV.8 représente l'intégrale du signal RMN des protons (en échelle logarithmique), donc la polarisation des protons du bulk, après une polarisation négative suivie d'un retournement adiabatique.

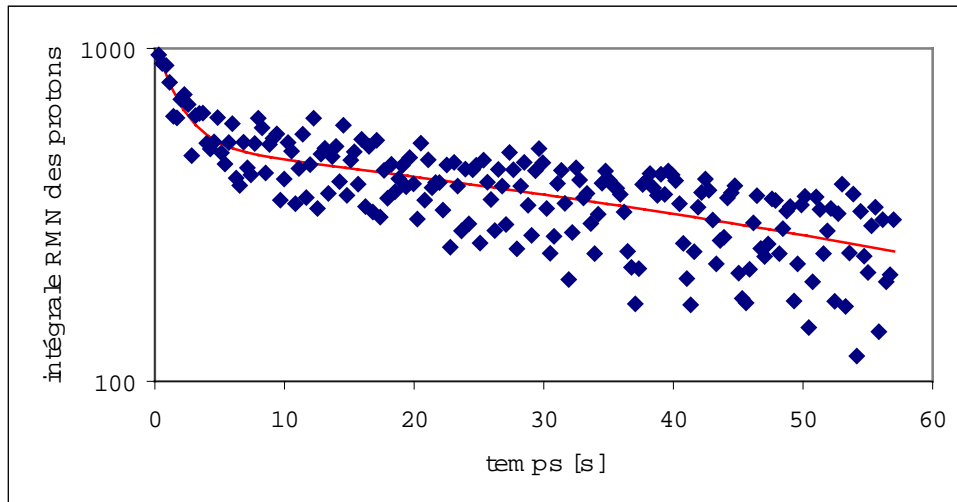


figure IV.8 :

Intégrale du signal RMN des protons (échelle logarithmique) après un passage adiabatique rapide. La constante de temps rapide est attribuée au mélange avec les protons anormaux.

On distingue une évolution rapide de la polarisation des protons du bulk dans les premières secondes suivant le passage adiabatique. Cette dépolarisation est attribuée au contact entre les protons du bulk et les protons anormaux qui ont conservé leur polarisation négative. Le temps de mélange est ici estimé à 1.5 secondes. Cette dépolarisation peut sembler importante, mais il ne faut pas oublier que l'échantillon est fortement deutéré, donc avec peu de protons dans le bulk. Par ailleurs, la polarisation des protons anormaux peut être, en valeur absolue, plus importante que celle des protons du bulk après le passage adiabatique.

III Etude des premiers résultats expérimentaux.

Le but des expériences que nous avons menées est de mesurer, par diffusion de neutrons polarisés aux petits angles, les gradients de polarisation nucléaire existant dans les états hors équilibre de la polarisation dynamique. L'ensemble des mesures réalisées fait appel à une acquisition de neutrons polarisés, résolue en temps, synchronisée sur un cycle RMN créant l'état hors équilibre. Nous allons ici décrire les différents cycles que nous avons testés.

III.1 Présentation générale.

III.1.a Acquisition des données.

L'intervalle de temps à étudier, pour mettre en évidence un éventuel gradient de polarisation, est trop court pour obtenir directement une bonne statistique sur la diffusion des neutrons. L'idée est donc de reproduire un grand nombre de fois le même cycle expérimental. Au cours d'un cycle, l'acquisition des neutrons est subdivisée en un grand nombre (typiquement 100) de fenêtres de temps (voir chapitre V), qui sont ensuite enregistrées séparément en mémoire. Lors du dépouillement des données, les fenêtres équivalentes sont additionnées entre elles.

De plus, la réduction des données, qui permet d'extraire la diffusion propre à l'échantillon de la diffusion totale de l'échantillon et de son environnement, nécessite la connaissance de la transmission de l'échantillon. Dans la plupart des expériences, celle-ci a été mesurée séparément, également en fonction du temps, en utilisant le même cycle de polarisation et les mêmes fenêtres de temps.

III.1.b Echantillon et conditions expérimentales.

Sauf précision contraire, l'ensemble des résultats présentés dans cette partie concerne l'échantillon noté E5 (voir annexe C), composé de centres paramagnétiques EHBA (voir chapitre V, paragraphe IV.1), à raison de $5 \cdot 10^{19}$ centres/cm³, dilués dans un mélange glycérol-eau deutéré à 98 %. Le complexe paramagnétique EHBA comporte 20 protons situés entre 3 et 5 Å d'un ion chrome V. Par soucis de simplification, on considère que l'ensemble de ces 20 protons de chaque centre constitue l'intégralité des protons anormaux. Dans ce cas, l'échantillon de type E5 comporte autant de protons normaux, appartenant au solvant deutéré, que de protons anormaux appartenant aux complexes EHBA.

Sauf exception, l'ensemble des résultats ci-après a été obtenu à l'ILL en utilisant le système cryogénique du PSI. La température est proche de 1 Kelvin et le champ magnétique est de 3.5 Tesla (voir chapitre V ou [Brandt2000]).

III.1.c Mesure des polarisations nucléaires.

Pour chacun des cycles qui vont être maintenant exposés, nous allons comparer la polarisation nucléaire du bulk avec celle des protons anormaux. La polarisation du bulk est mesurée par RMN, et celle des protons proches est déduite du contraste de la diffusion des neutrons, c'est-à-dire de l'intensité du signal cohérent. Cette mesure de la polarisation des protons proches sera largement détaillée dans la partie IV de ce chapitre.

On peut déjà revenir sur une difficulté soulevée précédemment, à savoir : quelle est la proportion de protons proches dans l'ensemble des protons assimilés à des protons du bulk par la mesure RMN ? Dans le paragraphe I.1.b, nous avons vu que 6.7 % du volume, situé entre 3 et 5 Å d'un centre paramagnétique, est compté dans la raie RMN du bulk. Or, comme dans les échantillons de type E5 il y a autant de protons proches que de protons bulk, on en déduit que la polarisation obtenue par RMN, dite du bulk, est en réalité influencée à 6.7 % par les protons proches. Par la suite on négligera l'influence de ceux-ci.

On peut également rappeler ici quelques idées simples pour évaluer qualitativement l'évolution de la polarisation nucléaire d'un échantillon. Pour tous les échantillons protonés, l'intensité de la diffusion incohérente varie de façon monotone avec la polarisation nucléaire. Elle est maximale pour une polarisation négative (voir par exemple la figure III.12), et dépend de la polarisation moyenne de tous les protons, sans distinguer les protons proches de ceux du bulk. Au contraire, dans le cas de l'échantillon E5 où le solvant est fortement deutéré, l'amplitude du signal cohérent ne dépend presque exclusivement que de la polarisation des protons des complexes EHBA, ici assimilés aux protons proches. Cette amplitude est maximale lorsque la polarisation des protons proches est négative.

III.2 Méthode du passage adiabatique rapide.

III.2.a Description du cycle.

Cette méthode repose sur le passage adiabatique rapide décrit dans le paragraphe II.3.a. Après avoir polarisé dynamiquement l'ensemble de l'échantillon, et coupé l'irradiation hyperfréquence, on retourne la polarisation du bulk et on mesure la diffusion des neutrons pendant la mise en équilibre des réservoirs constitués des protons proches et du bulk.

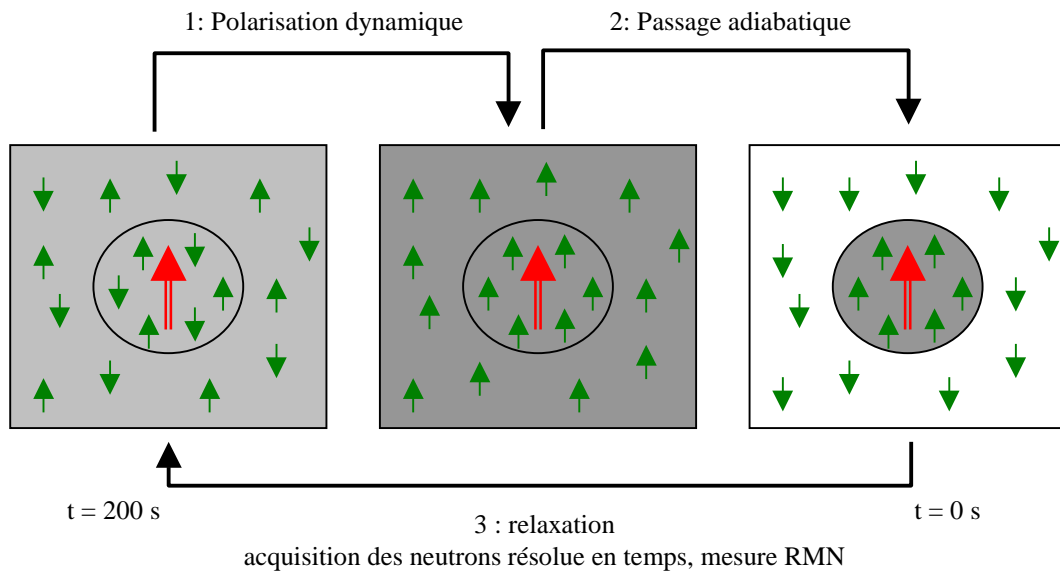


figure IV.9 :

Représentation du cycle AFP. La flèche centrale représente le centre paramagnétique entouré des spins nucléaires. La sphère représente la sphère des noyaux proches. L'acquisition des neutrons, ainsi que les mesures RMN, ont lieu durant la troisième partie du cycle.

III.2.b Résultats.

Le cycle décrit précédemment a été testé en polarisation dynamique positive et négative. L'acquisition des neutrons a été subdivisée en 40 fenêtres de temps, dont les durées suivent une croissance géométrique de 0.5 à 20 secondes, pour une durée totale de 200 secondes. Les résultats du passage adiabatique de la polarisation positive à la polarisation négative correspondent à la somme de 8 cycles, alors que ceux de la polarisation négative à positive correspondent à la somme de 7 cycles.

Passage adiabatique de la polarisation positive à la polarisation négative :

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles sont représentés sur la figure IV.10. Pour plus de visibilité, seules trois des quarante fenêtres de temps ont été représentées. Qualitativement on peut voir que le contraste croît en fonction du temps, ce qui correspond à une décroissance de la polarisation des protons du complexe EHBA. Or, la polarisation du bulk étant négative après le passage adiabatique, elle va donc croître vers zéro. On a donc bien une différence d'évolution entre les protons du complexe paramagnétique et ceux du bulk. Ce constat est confirmé par la comparaison de la polarisation mesurée par RMN, à celle déterminée par le fit des spectres de diffusion de neutrons (voir paragraphe IV), représentées sur la figure IV.11.

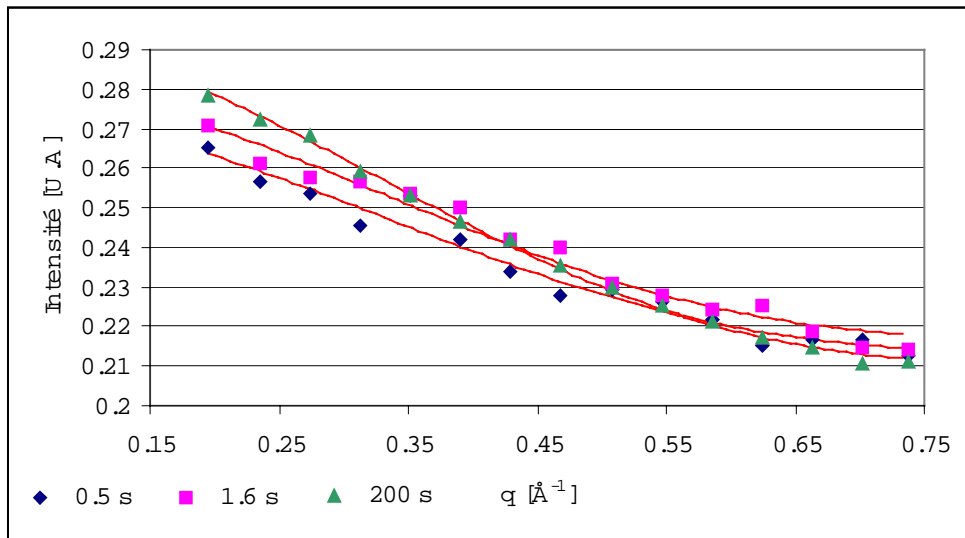


figure IV.10 :

Diffusion des neutrons aux petits angles après une polarisation positive suivie d'un passage adiabatique. Est représentées trois fenêtres de temps sur les 40 disponibles : \blacklozenge : 0.5 s \blacksquare : 1.6 s \blacktriangle : 200 s après le passage adiabatique.

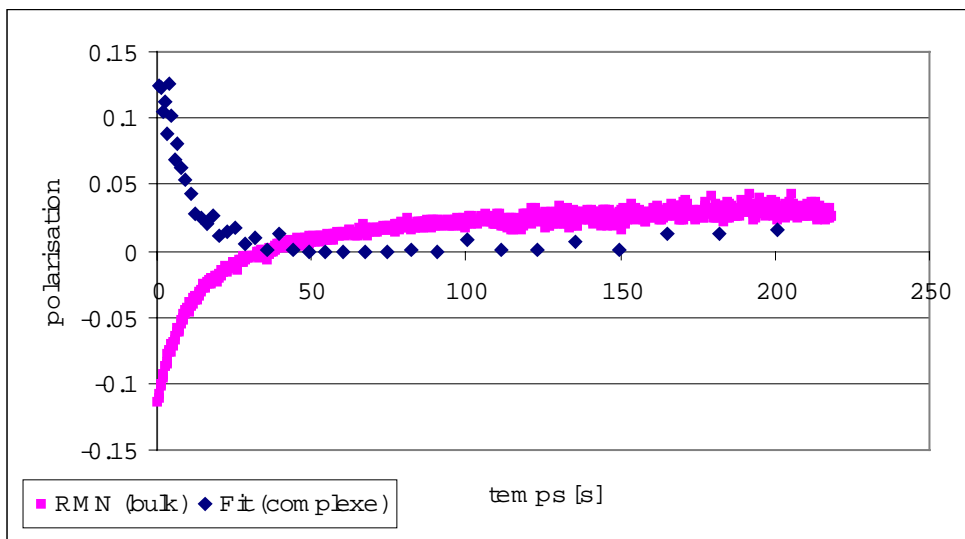


figure IV.11 :

Polarisation des protons du bulk, mesurée par RMN, et polarisation des protons des complexes EHBA déduite du fit des spectres de diffusion de neutrons, en fonction du temps. L'origine des temps est choisie à la fin du passage adiabatique qui succède à une polarisation positive.

Il est clair que la polarisation des protons du complexe n'a pas été inversée par le passage adiabatique. Le temps de mélange entre les protons du complexe et ceux du bulk est de l'ordre de 10 secondes. La remontée de la polarisation du bulk au-delà de la polarisation naturelle, est attribuée, comme dans le paragraphe II.3.b, au contact entre les protons et les deutons. Par contre, il est difficile d'interpréter la différence entre la polarisation du bulk et celle du complexe, ainsi que l'éventuelle remontée de cette dernière à partir de 100 secondes. En effet, compte tenu de la faible statistique obtenue aux neutrons, due comme nous le verrons aux limitations de cette méthode, nous approchons ici la limite de confiance du fit.

Passage adiabatique de la polarisation négative à la polarisation positive :

Il s'agit ici de l'expérience symétrique de la précédente. L'échantillon est polarisé négativement puis on effectue un passage adiabatique sur la résonance du bulk. Les spectres de diffusion de neutrons, ainsi que l'évolution des polarisations nucléaires, sont représentés sur la figure IV.12 et la figure IV.13.

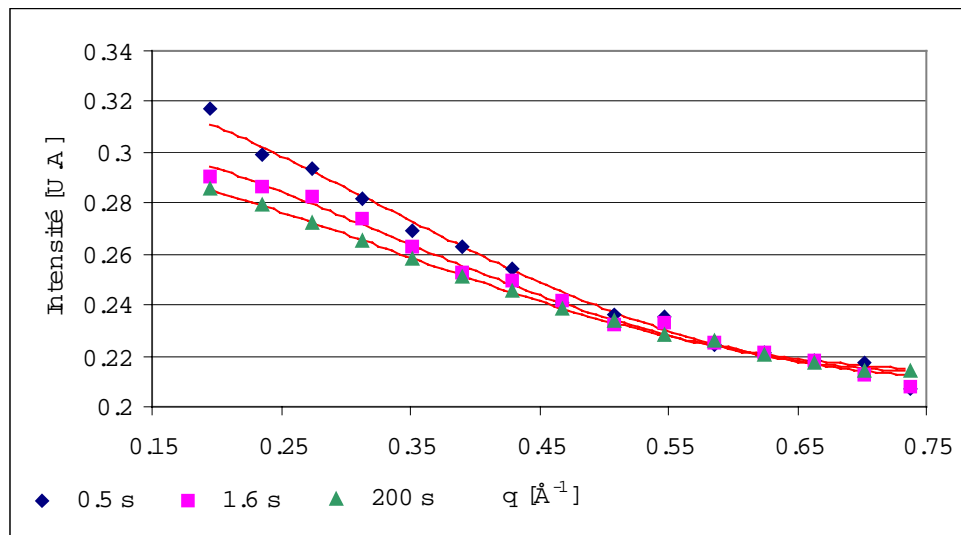


figure IV.12 :

Diffusion des neutrons aux petits angles après une polarisation négative suivie d'un passage adiabatique. Est représentées trois fenêtres de temps sur les 40 disponibles : ◆ : 0.5 s ■ : 1.6 s ▲ : 200 s après le passage adiabatique.

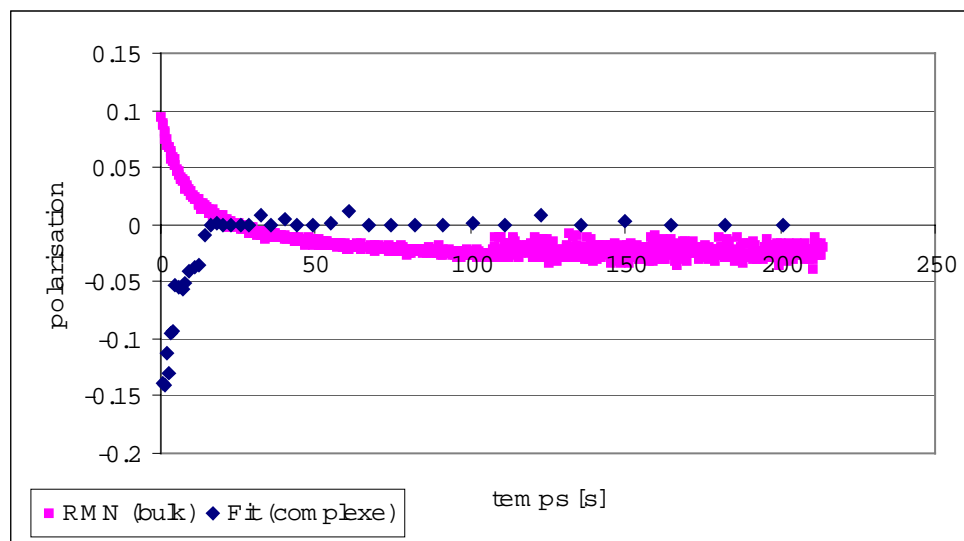


figure IV.13 :

Polarisation des protons du bulk, mesurée par RMN, et polarisation des protons des complexes EHBA déduite du fit des spectres de diffusion de neutrons, en fonction du temps. L'origine des temps est choisie à la fin du passage adiabatique qui succède à une polarisation négative.

Nous obtenons ici des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus en partant de la polarisation positive. Cependant, le temps de mélange semble un peu plus court, et la tendance qu'avait la polarisation du complexe de rejoindre celle du bulk n'apparaît plus

clairement. Ceci montre non seulement la difficulté d'obtenir des conditions expérimentales reproductibles mais aussi la difficulté d'interpréter les résultats.

III.2.c Conclusions.

La méthode de création de gradients de polarisation par passage adiabatique est en théorie la meilleure, car elle permet d'avoir la polarisation des protons proches opposée à celle du bulk. Cependant, certaines difficultés expérimentales rendent cette méthode difficilement utilisable. Premièrement il est difficile d'obtenir toujours les mêmes conditions de polarisation avant d'effectuer le passage adiabatique. D'autre part, la faible efficacité des passages adiabatiques effectués, qui ne conservaient qu'un tiers de la polarisation initiale, a fortement diminué le gradient de polarisation espéré. Enfin, et de manière intrinsèque, cette méthode possède un mauvais taux d'utilisation des neutrons puisque toute la période de polarisation dynamique est perdue. En comptant cinq minutes de polarisation, pour trente secondes d'acquisition de neutrons durant lesquelles le gradient de polarisation est non nul, nous obtenons un taux d'utilisation des neutrons de 10 %.

III.3 Méthode de la saturation cyclique.

III.3.a Description du cycle.

Le but ici est d'observer l'existence éventuelle d'un gradient de polarisation dans les tous premiers instants du phénomène de polarisation dynamique par effet solide. Comme ce laps de temps n'est pas suffisant pour une acquisition de neutrons, on initialise périodiquement le système en détruisant la polarisation existante grâce à une large impulsion radiofréquence.

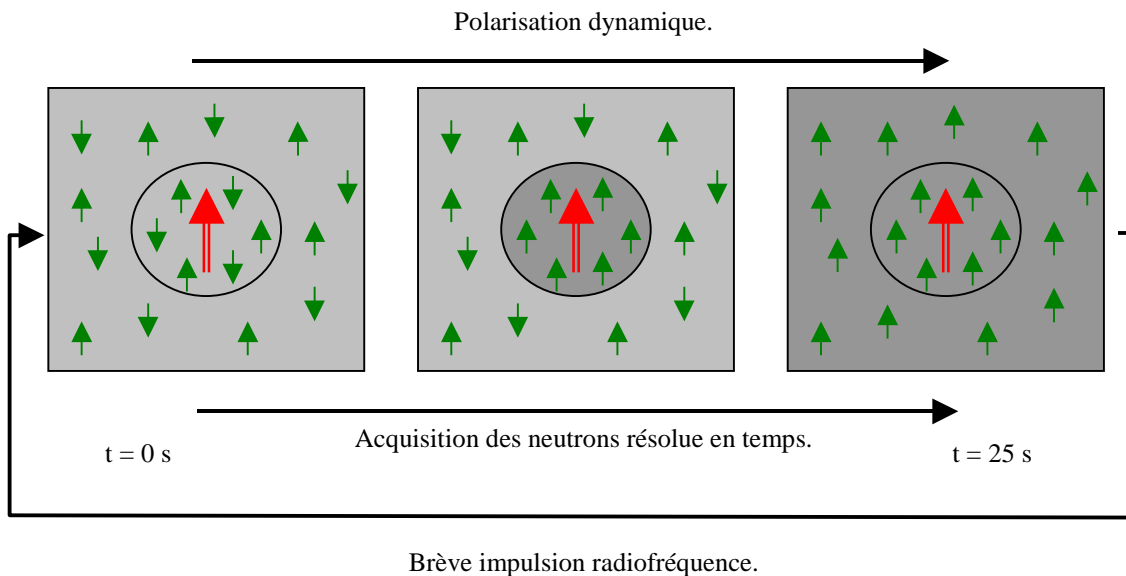


figure IV.14 :

Représentation du cycle de saturation cyclique. La flèche centrale représente le centre paramagnétique entouré des spins nucléaires. La sphère représente la sphère des noyaux proches. L'acquisitions des neutrons a lieu durant la quasi totalité du cycle.

III.3.b Résultats.

Le cycle de saturation cyclique a été également testé en polarisation positive et négative. L'acquisition des neutrons a été subdivisée en 28 fenêtres de temps d'une durée de 0.2 à 4.5 secondes, pour une durée totale d'environ 25 secondes. Contrairement au cycle basé sur le passage adiabatique l'acquisition est ici automatisée. Elle permet la répétition d'un plus grand nombre de cycle, qui est porté à 80 pour chaque sens de polarisation. L'impulsion radiofréquence, d'une largeur de 4 MHz centrée sur la résonance du bulk, est d'une durée supérieure à une seconde et se poursuit après le début de l'acquisition des neutrons. Enfin, à cause de l'utilisation de la bobine RMN pour l'impulsion radiofréquence, il n'a pas été possible d'enregistrer la polarisation du bulk durant les expériences de saturation cyclique.

Polarisation dynamique positive :

L'évolution de la diffusion des neutrons au cours du cycle est représentée sur la figure IV.15, grâce à 5 des 28 fenêtres de temps.

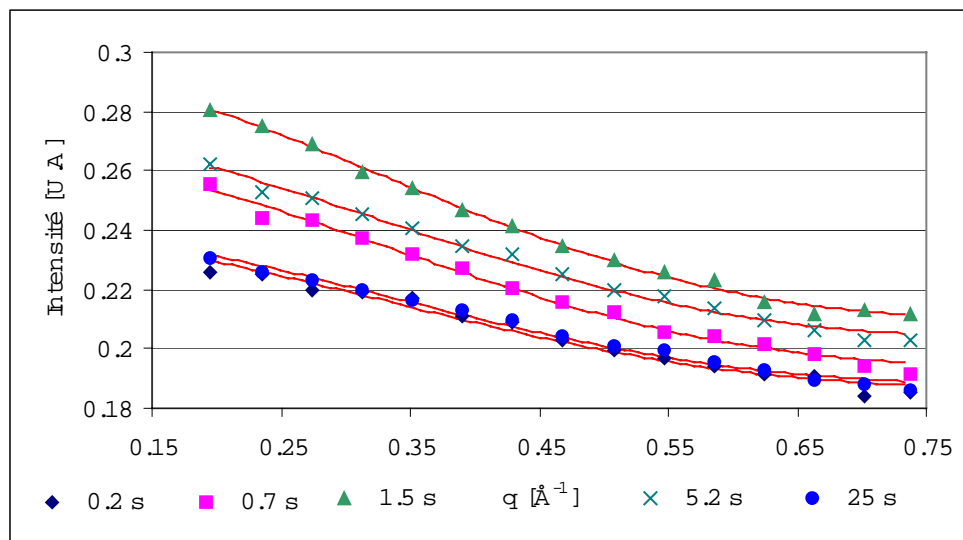


figure IV.15 :

Evolution dans le temps de la diffusion des neutrons au cours d'une expérience de saturation cyclique pendant une polarisation positive. Cinq des 28 fenêtres de temps sont représentées.

On voit une rapide augmentation de l'intensité du signal, en 1.5 secondes, qui traduit une dépolarisation de l'ensemble de l'échantillon. Ensuite, l'intensité diminue lentement pour atteindre son minimum en fin de cycle. Cette analyse est confirmée par l'évolution de la polarisation des complexes EHBA, visible sur la figure IV.16, déduite du fit des courbes de diffusion de neutrons. La décroissance initiale de la polarisation est attribuée à la fin de l'impulsion de saturation. Mais, en l'absence d'enregistrement de la polarisation du bulk, qui on le rappelle n'a pas d'influence sur le contraste, on ne peut pas conclure quant à l'existence d'un gradient de polarisation nucléaire.

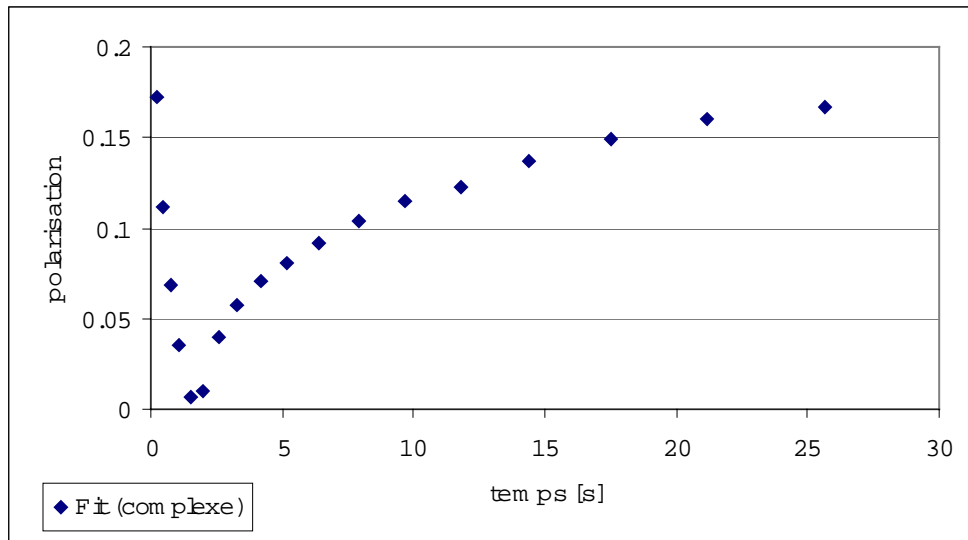


figure IV.16 :

Evolution de la polarisation des protons des complexes EHBA au cours d'une expérience de saturation cyclique en polarisation positive.

Polarisation dynamique négative :

Nous obtenons des résultats comparables à ceux obtenus en polarisation positive. L'évolution de la diffusion de neutrons et de la polarisation des protons des complexes sont représentées sur la figure IV.17 et la figure IV.18.

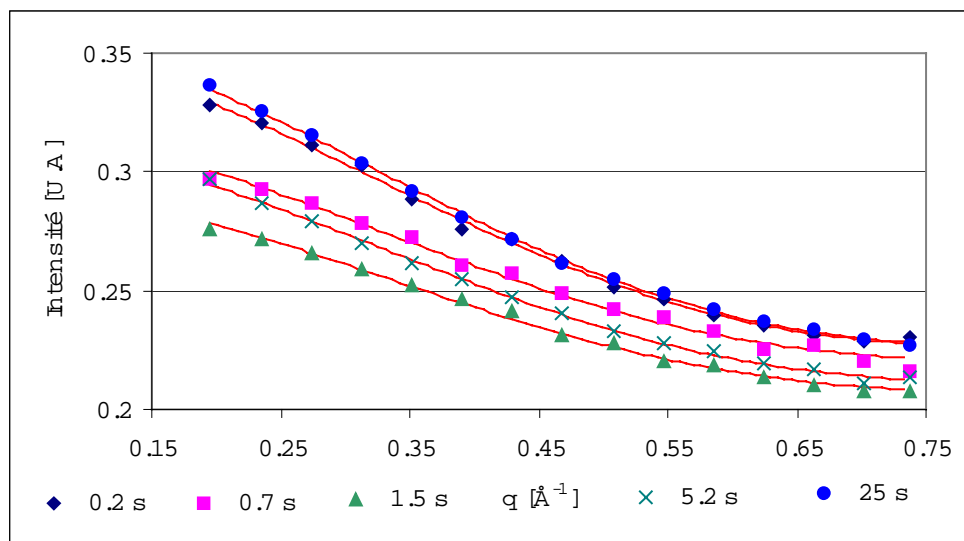


figure IV.17 :

Evolution dans le temps de la diffusion des neutrons au cours d'une expérience de saturation cyclique pendant une polarisation négative. Cinq des 28 fenêtres de temps sont représentées.

On observe encore un « aller – retour », comme pour la polarisation positive, mais ici l'intensité décroît rapidement pour croître à nouveau à la fin de l'impulsion. De plus, les courbes correspondant au temps 1.5 secondes de la figure IV.15 et de la figure IV.17 sont superposables entre elles, et avec la courbe de diffusion correspondant à l'équilibre thermique (donc à la polarisation nulle). Ceci confirme que cette première période de 1.5 secondes correspond bien à une dépoliarisation totale de l'échantillon.

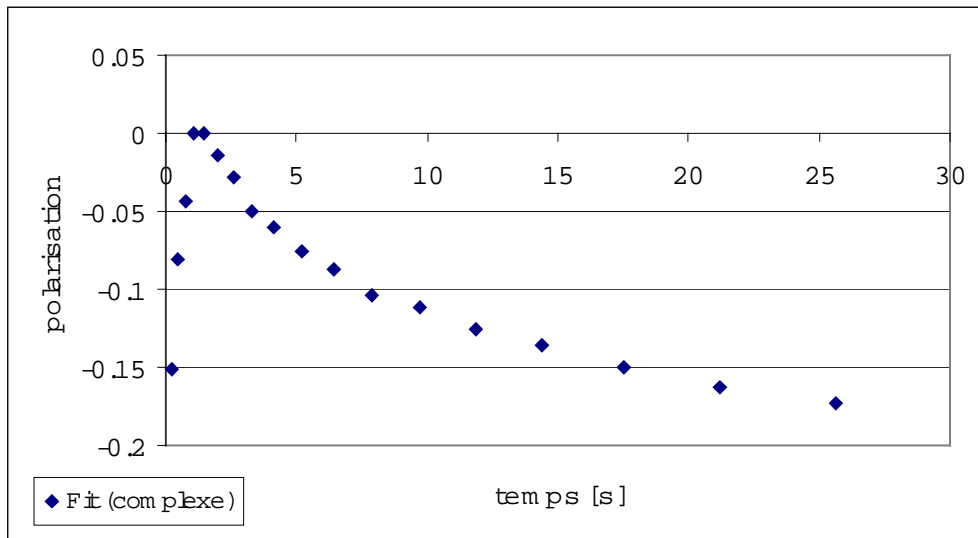


figure IV.18 :

Evolution de la polarisation des protons des complexes EHBA au cours d'une expérience de saturation cyclique en polarisation négative.

L'évolution de la polarisation des protons des complexes EHBA, représentée sur la figure IV.18, est comparable au signe près à celle de la figure IV.16.

III.3.c Conclusions.

Cette méthode de la saturation cyclique a été testée car elle doit présenter plusieurs avantages sur la méthode du passage adiabatique. D'une part elle est plus facile à automatiser, car détruire la polarisation par une impulsion saturante est bien moins sensible aux conditions expérimentales que de retourner la polarisation par passage adiabatique. D'autre part, le taux d'utilisation des neutrons, qui est faible pour la méthode du passage adiabatique, peut être ici très proche de un. Néanmoins, une nouvelle difficulté expérimentale est apparue. Il s'agit de l'échauffement provoqué par l'impulsion radiofréquence, qui peut provoquer quelques difficultés avec la cryogénie. En particulier, cette technique n'était pas utilisable sur le cryostat à circulation fermée de PAPOL (voir chapitre V paragraphe III.2). Pour les autres cryostats il faudra prendre garde à ne pas vider l'hélium de la cavité échantillon.

III.4 Méthode de la polarisation dynamique alternée.

III.4.a Description du cycle.

Cette méthode, qui est la plus performante parmi celles qui ont été essayées, a commencé à être étudiée lorsque l'on a eu la capacité de changer rapidement la fréquence des hyperfréquences, qui contrôle le sens de la polarisation dynamique (voir chapitre V, paragraphe II.3). L'idée est toujours d'observer le gradient de polarisation existant dans les premiers instants de la polarisation dynamique. Pour cela, nous allons permuer régulièrement le sens de la polarisation dynamique en passant de la fréquence de l'effet solide positif à celle de l'effet solide négatif. Synchronisé avec ce cycle, on lance une acquisition de neutrons résolue en temps (voir figure IV.19).

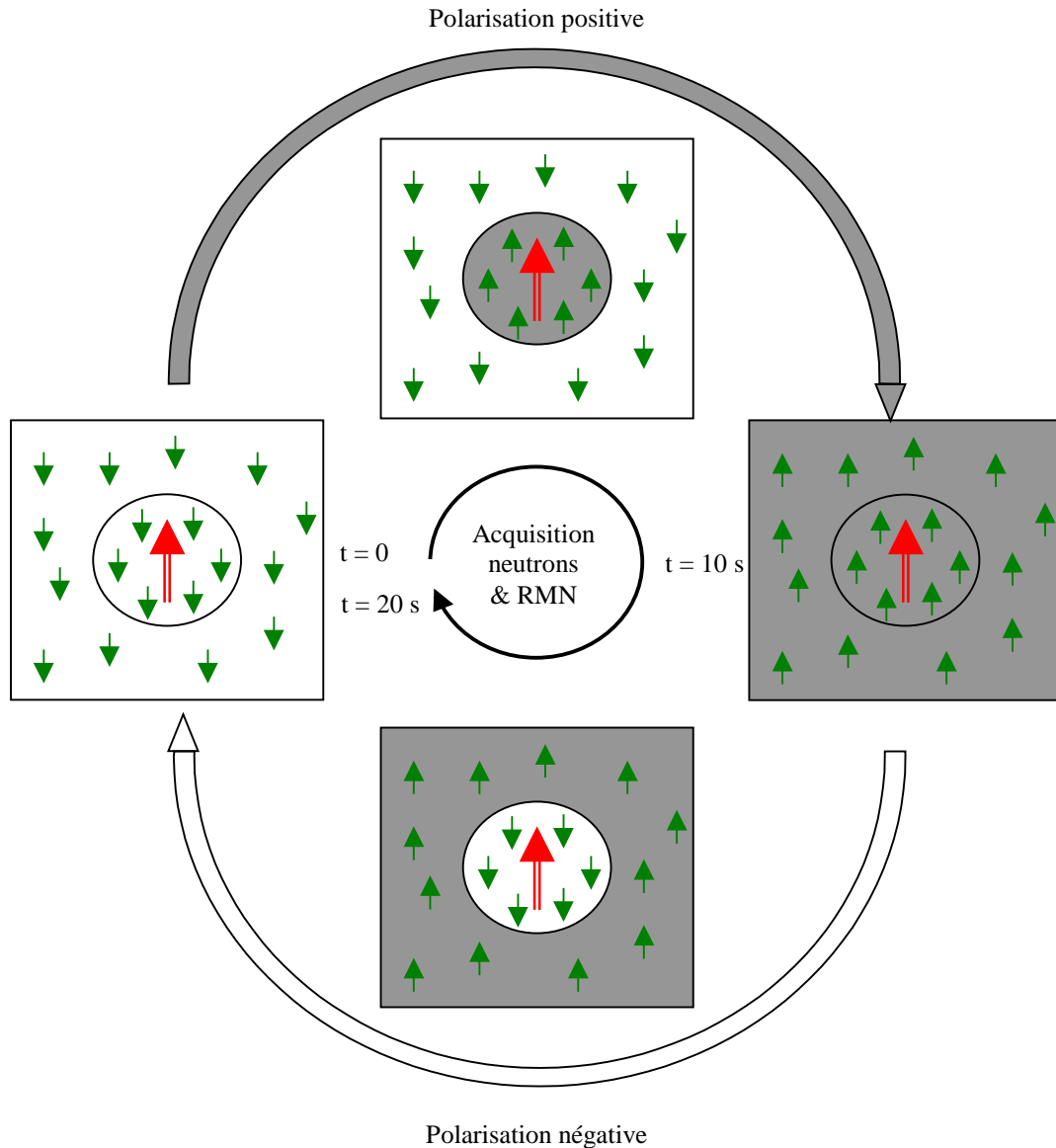


figure IV.19 :

Représentation du cycle de polarisation alternée. La flèche centrale représente le centre paramagnétique entouré des spins nucléaires. La sphère représente la sphère des noyaux proches.

III.4.b Résultats.

Le cycle de polarisation alternée a donné ses premiers résultats sur l'échantillon E5 en mai 2001 à l'ILL. L'acquisition des neutrons a été subdivisée en 200 fenêtres de temps, d'une durée de 0.1 seconde, couvrant les 20 secondes du cycle. Les courbes de diffusion de neutrons que nous allons présenter correspondent à une moyenne sur 1025 cycles. Ces spectres ont été extraits des résultats bruts en tenant compte de la dépendance en temps de la transmission de l'échantillon. Celle-ci a été mesurée séparément, en utilisant le même cycle et les mêmes fenêtres de temps.

Stabilité du cycle :

L'enregistrement de la polarisation RMN permet de vérifier la bonne stabilité du cycle durant l'acquisition des neutrons. Celle-ci est essentielle pour ne pas additionner des fenêtres de temps ne représentant pas la même situation physique.

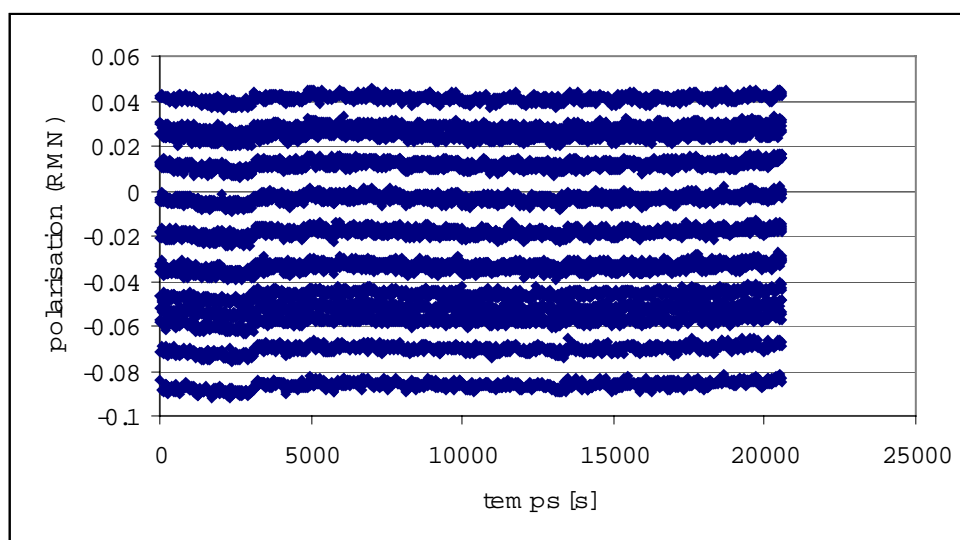


figure IV.20 :

Enregistrement de la polarisation du bulk par RMN pendant toute la durée des 1025 cycles. Chaque ligne représente la juxtaposition de la polarisation nucléaire à un instant donné d'un cycle.

La figure IV.20 représente l'ensemble des mesures RMN prises au cours de l'acquisition des neutrons. Il s'agit de la juxtaposition de 1025 parties triangulaires, identiques à celles que l'on peut voir sur la figure IV.23. La stabilité de cet enregistrement confirme la bonne reproductibilité du cycle de polarisation.

Spectres de diffusion des neutrons :

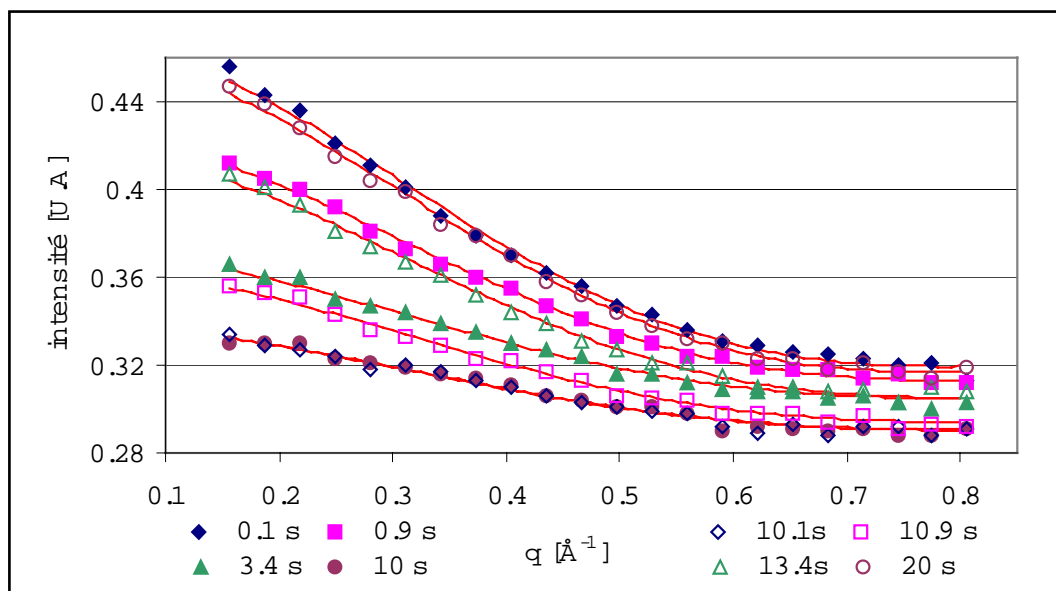


figure IV.21 :

Evolution de la diffusion des neutrons aux petits angles au cours du cycle de polarisation. Pour chaque alternance de polarisation, 4 des 100 fenêtres de temps ont été représentées. Les motifs pleins représentent l'alternance de polarisation positive.

Sur la figure IV.21 nous avons représenté huit des 200 fenêtres de temps, quatre pour chaque alternance de polarisation. Les motifs pleins représentent l'alternance de polarisation positive et les vides l'alternance négative.

On voit qu'au début du cycle, l'intensité du cohérent, ainsi que de l'incohérent, est maximale. Ces deux composantes vont décroître, rapidement au début puis plus lentement, pour atteindre leur valeur minimale en milieu de cycle ($t=10$ s). Ensuite, après permutation du sens de la polarisation dynamique, l'intensité du signal va croître à nouveau.

Analyse qualitative :

Il est intéressant de comparer les courbes correspondant aux temps 3.4 et 13.4 secondes. Ces deux courbes ont un signal incohérent de même intensité mais n'ont pas du tout le même signal cohérent. Qualitativement, on peut en déduire que, comme on a le même signal incohérent, la polarisation globale des protons doit être identique pour ces deux temps. Cependant, comme on n'a pas le même signal cohérent, la polarisation des protons des complexes EHBA doit être différente. Ainsi, on doit nécessairement avoir un gradient de polarisation dans l'échantillon.

L'analyse précédente peut être généralisée à l'ensemble du cycle grâce à l'étude du contraste en fonction de l'intensité de l'incohérent. Pour chacune des 200 fenêtres de temps, on calcule la pente de la partie cohérente (entre 0.2 et 0.5 \AA^{-1}), qui rend compte du contraste de la diffusion, et donc de la polarisation des protons des complexes EHBA. On calcule également l'intensité de l'incohérent, que l'on assimile à la moyenne de l'intensité entre 0.7 et 0.8 \AA^{-1} , qui décrit la polarisation globale de tous les protons. La pente en fonction de l'incohérent est représentée sur la figure IV.22. On peut y observer un cycle d'hystérésis qui montre que pour un même incohérent, c'est-à-dire une même polarisation globale, on n'a pas la même polarisation des complexes EHBA. Encore une fois, ceci montre que l'on a nécessairement des domaines de polarisation nucléaire.

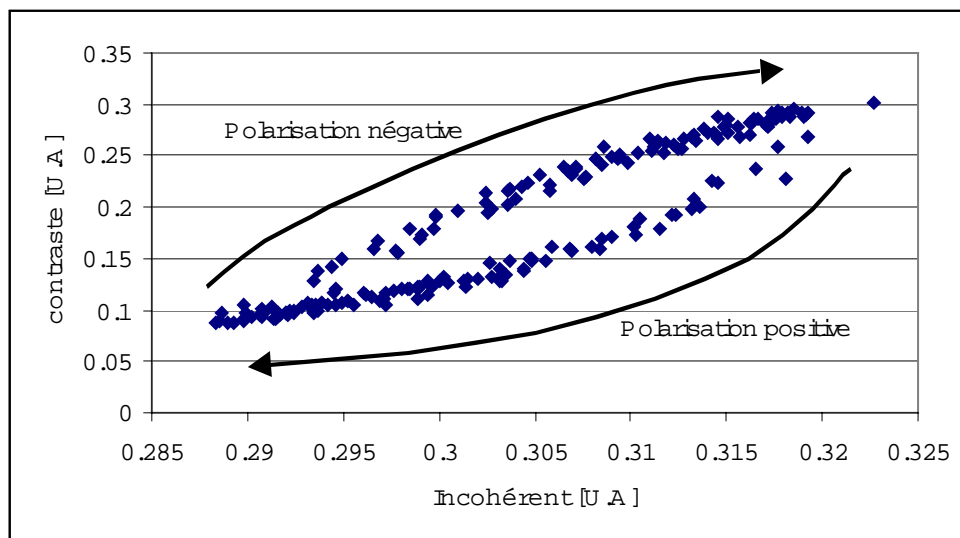


figure IV.22 :

Variation du contraste, calculé comme la pente des courbes de diffusion aux petits angles, en fonction de l'intensité de l'incohérent, pour les 200 fenêtres de temps du cycle de polarisation.

Comparaison des polarisations :

L'application du fit, qui sera développé dans la partie suivante, à toutes les fenêtres de temps du cycle, permet d'extraire la polarisation des protons des complexes en fonction du contraste de la diffusion. Sur la figure IV.23 cette polarisation est comparée à celle qui est mesurée par RMN et qui rend compte de la polarisation du bulk.

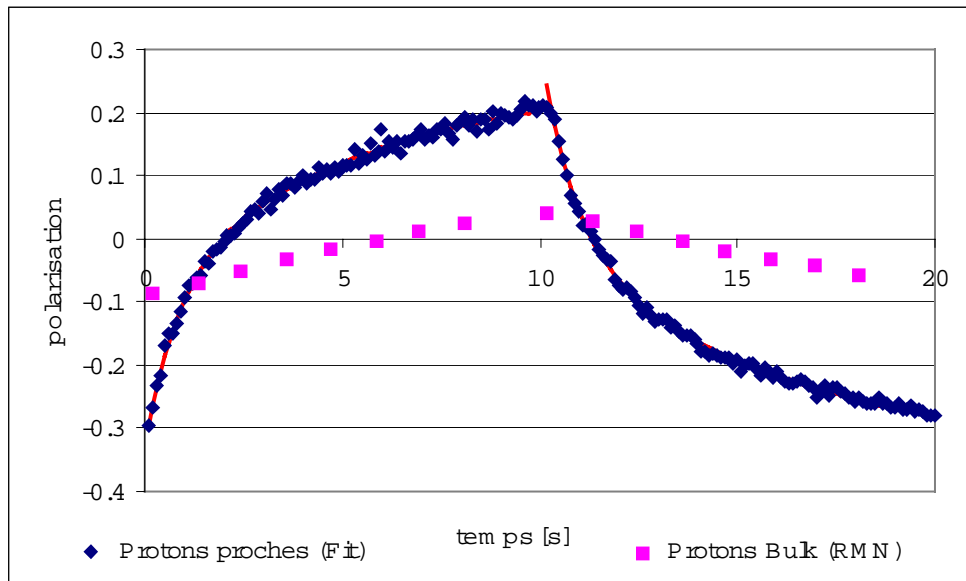


figure IV.23 :

Evolution de la polarisation des protons des complexes (◆), et de ceux du bulk (■) au cours du cycle de polarisation. La polarisation des complexes est fitée à l'aide de la somme de deux exponentielles de mêmes poids (mais avec un signe opposé) et de mêmes constantes de temps (1.1 et 5.5 s) pour les 2 alternances de polarisation.

On observe une très nette différence de polarisation entre les deux types de protons. L'évolution de la polarisation des protons des complexes, qui provient du fit des spectres de diffusion de neutrons, est elle-même fitée à l'aide de la somme de deux exponentielles :

$$y(t) = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t-t_0}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t-t_0}{t_2}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Le fit est réalisé en imposant l'égalité de t_1 et t_2 , ainsi que de A_1 et A_2 au signe près, pour les deux alternances de polarisation. Les résultats du fit sont mentionnés dans le tableau suivant :

Polarisation	y_0	A_1	t_1 [s]	A_2	t_2 [s]
Positive	0.25 ± 0.02	-0.30 ± 0.04	1.1 ± 0.14	-0.31 ± 0.03	5.5 ± 1.5
Négative	-0.36 ± 0.02	0.30 ± 0.04	1.1 ± 0.14	0.31 ± 0.03	5.5 ± 1.5

On peut voir que les poids associés aux deux constantes de temps sont comparables. La première constante de temps, la plus rapide, est a priori liée au couplage entre les protons proches et les centres paramagnétiques. La seconde constante de temps, de 5.5 secondes, représente le contact entre les protons proches et le bulk. Cette valeur est légèrement plus faible que celle mesurée par la méthode du passage adiabatique qui était autour de dix secondes. Cette différence peut s'expliquer par l'irradiation hyperfréquence qui augmente le contact entre les différents réservoirs. Or, contrairement à la méthode du passage adiabatique où l'on coupe les hyperfréquences, celles-ci sont toujours présentes lorsque l'on utilise la méthode de polarisation alternée.

III.4.c Conclusions.

La méthode de création de domaines de polarisation nucléaire par l'alternance du sens de la polarisation dynamique a donné de bons résultats. Cette méthode, lorsque l'on a résolu le problème du changement de fréquence commandant l'effet solide (voir chapitre V, paragraphe II.3), est l'une des plus simples à utiliser et à automatiser. Elle permet de créer, pendant toute la durée du cycle, une variation du contraste localisée sur les centres paramagnétiques et dépendant du temps. Cette sélectivité spatiale de la variation de contraste permet d'obtenir des informations sur la distribution spatiale des centres paramagnétiques. En outre, dans le cas où il existerait plusieurs espèces de centres paramagnétiques dans l'échantillon, on pourrait être en mesure « d'allumer » séparément chacune d'elles à partir du moment où les fréquences d'effet solide sont suffisamment séparées. En pratique, il faut que la différence entre les fréquences de résonance paramagnétique des différentes espèces corresponde à plusieurs fois la fréquence de résonance nucléaire des protons.

III.5 Méthode statique par saturation sélective.

Cette méthode, qui n'a pas encore donné de résultats probants, est présentée ici afin de compléter la panoplie des méthodes essayées et possibles. Cette méthode est motivée par la simplicité car elle n'utilise pas de cycle ni d'acquisition de neutrons résolue en temps. Il s'agit, pendant le maintien continu de la polarisation dynamique, de créer des domaines de polarisation nucléaire grâce à la saturation sélective de certains groupes de protons. Ces groupes de protons peuvent être le bulk lui-même ou bien les protons qui constituent la barrière de diffusion et par qui diffuse la polarisation. Des expériences ont été menées au PSI sur des échantillons de type E2, deutérés à 88%. On y a observé de fortes variations du contraste, en fonction de la fréquence utilisée pour la saturation, qui mettent en évidence des variations de la polarisation au sein de l'échantillon. Cependant, rien pour l'instant nous permet de dire que ces fluctuations de polarisation ne sont pas homogènes dans l'échantillon. Les fluctuations de contraste observées peuvent très bien être expliquées par une variation globale, uniforme dans l'espace, de la polarisation.

IV Le modèle à deux sphères.

Les différents cycles testés dans la partie précédente ont souvent fait apparaître de forte variation du contraste de diffusion de neutrons en fonction du temps. Cependant, il faut bien se rendre compte que ceci ne prouve absolument pas que l'on ait, comme nous voulons le démontrer, des domaines de polarisation dans l'échantillon. Même une variation de la fonction de structure de la diffusion ne permet pas de conclure. En effet, comme nous allons le voir, les protons des complexes EHBA ne sont pas uniformément distribués dans la molécule. Aussi, une variation uniforme dans l'espace de la polarisation va entraîner une variation non uniforme du contraste des complexes, et ainsi modifier leur fonction de structure.

Seul le calcul de la polarisation des protons des complexes à partir des courbes de diffusion de neutrons, et sa comparaison avec l'enregistrement RMN de la polarisation du bulk, a permis de conclure à l'existence de domaines de polarisation. Ce calcul repose sur la modélisation des complexes EHBA sous la forme de deux sphères concentriques que nous allons maintenant présenter.

IV.1 Modélisation des complexes EHBA.

IV.1.a Structure.

La structure réelle de la molécule EHBA est représentée sur la figure IV.24. Nous avons au centre le centre paramagnétique Cr^{V} entouré de sept oxygènes et de quatre carbones. Autour de cet ensemble qui constitue la sphère centrale, se trouvent quatre groupes éthyles comportant en tout vingt protons.

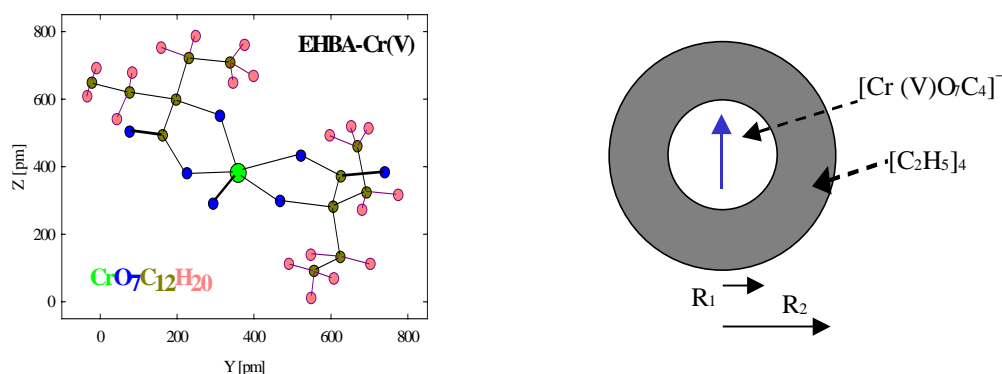


figure IV.24 :

Représentation réelle de l'EHBA sous sa forme cristalline et modélisation sous la forme de deux sphères concentriques dont la première est sans protons.

IV.1.b Profils de longueur de diffusion.

La densité de longueur de diffusion du solvant, et sa dépendance en polarisation, est facile à calculer en fonction de la densité et de la composition chimique. Pour le complexe EHBA, on adopte le modèle à deux sphères en supposant pour commencer que $R_1 = 3 \text{ \AA}$ et $R_2 = 5 \text{ \AA}$. Connaissant la composition chimique, il est ensuite également facile de calculer les densités de longueur de diffusion du cœur et de la couronne.

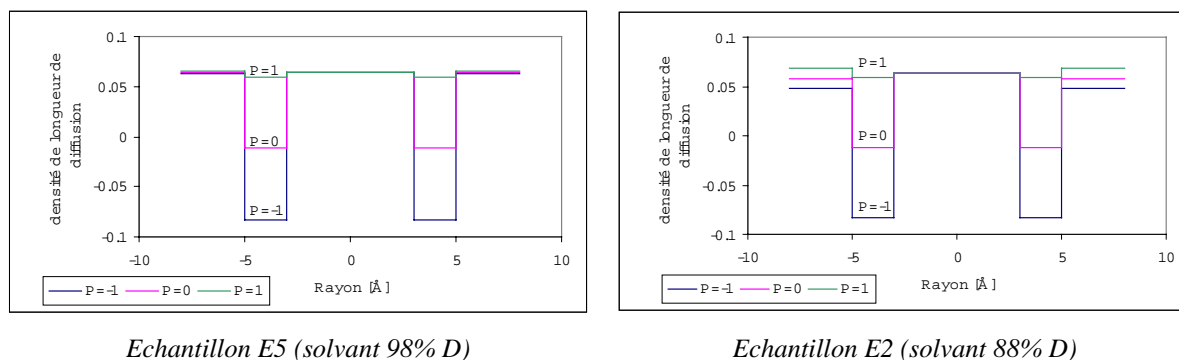


figure IV.25 :

Densité de longueur de diffusion en fonction de la distance au centre paramagnétique, pour les polarisations nucléaires $P = -1$, $P = 0$ et $P = 1$, et pour les solvants E5 (98 % D) et E2 (88 % D).

La figure IV.25 représente la densité de longueur de diffusion pour les échantillons E5 (solvant 98 % D) et E2 (solvant 88 % D), en fonction de la distance au centre paramagnétique ; soit du cœur de 0 à 3 Å, de la couronne de 3 à 5 Å et enfin du solvant au-delà de 5 Å. Ce profil de densité de longueur de diffusion est donné pour trois polarisations

des protons : -1, 0 et 1. On peut voir que le contraste provient essentiellement de la couronne protonée, et qu'il est minimal pour une polarisation positive et maximal pour une polarisation négative. Le cœur dépourvu de proton a une densité de longueur de diffusion indépendante de la polarisation. On voit également que la densité de longueur de diffusion du solvant E5, et dans une moindre mesure du solvant E2, ne varie quasiment pas en fonction de la polarisation des protons. Ceci provient simplement de la très faible concentration en protons du solvant E5. Par la suite, on négligera souvent la dépendance en polarisation de la longueur de diffusion des solvants fortement deutérés.

IV.2 Expression de l'intensité diffusée.

IV.2.a Facteur de forme d'une double sphère.

Nous allons tout d'abord nous intéresser au facteur de forme d'une simple sphère qui s'écrit simplement [Guinier64], en fonction de son rayon R, selon :

$$\begin{aligned} F(\vec{q}R) &= \frac{1}{V_P} \int_{V_P} \exp(i\vec{q}R) d^3r \\ &= \frac{3}{q^3 R^3} [\sin(qR) - qR \cos(qR)] \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

Intéressons nous maintenant à une double sphère concentrique. La partie centrale est de rayon R_1 et a pour densité de longueur de diffusion ${}^v b_{\text{cœur}}$, et celle extérieure est de rayon R_2 et de densité ${}^v b_{\text{couronne}}$. La somme des facteurs de forme, en tenant compte des densités de longueur de diffusion, s'écrit à une constante multiplicative près :

$${}^v b_{\text{cœur}} R_1^3 F(qR_1) + {}^v b_{\text{couronne}} [R_2^3 F(qR_2) - R_1^3 F(qR_1)] \quad (\text{IV.13})$$

IV.2.b Expression de l'intensité diffusée.

Revenons maintenant au cas de l'EHBA qui nous intéresse. On note R_1 et R_2 les rayons du complexe, ${}^v b_{\text{cœur}}$, ${}^v b_{\text{couronne}}(P_{\text{EHBA}})$ et ${}^v b_{\text{solv}}(P_{\text{bulk}})$ les densités de longueur de diffusion du cœur et de la couronne du complexe, ainsi que du solvant. Seule la densité de longueur de diffusion du cœur du complexe ne dépend pas d'une polarisation. Et on suppose que les polarisations des protons de la couronne et du bulk sont uniformes et sont notées respectivement P_{EHBA} et P_{Bulk} . En supposant que l'échantillon est suffisamment dilué pour négliger la diffusion cohérente par plusieurs centres on obtient :

$$\begin{aligned} I(q) &= I_{\text{INC}} \\ &+ A \left[\left({}^v b_{\text{cœur}} - {}^v b_{\text{solv}}(P_{\text{bulk}}) \right) R_1^3 F(qR_1) \right. \\ &\quad \left. + \left({}^v b_{\text{couronne}}(P_{\text{EHBA}}) - {}^v b_{\text{solv}}(P_{\text{bulk}}) \right) [R_2^3 F(qR_2) - R_1^3 F(qR_1)] \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Où I_{INC} représente l'intensité de l'incohérent et A est un facteur d'échelle.

IV.3 Utilisation du modèle.

IV.3.a Programme de fit.

J'ai écrit un programme spécifique qui utilise la formule IV.14 afin d'analyser un grand nombre de spectres de diffusion de neutrons. La formule utilisée est en théorie équivalente à IV.14 à ceci près que les densités de longueur de diffusion du complexe sont remplacées par les longueurs de diffusion totales divisées par les volumes correspondants. En effet, dans notre cas, la connaissance de la formule chimique de l'EHBA permet de calculer les longueurs de diffusion. Au contraire, les rayons R_1 et R_2 font partie des inconnus du problème, au même titre que les densités de longueurs de diffusion. Pour décrire l'évolution dans le temps des polarisations de l'échantillon, lorsqu'il est soumis aux cycles présentés précédemment, nous ferons les hypothèses suivantes :

- Le facteur d'échelle A est indépendant du temps et est lié à la nature de l'échantillon ainsi qu'à l'environnement expérimental.
- Les rayons R_1 et R_2 sont indépendants du temps car ils sont liés à la structure chimique des complexes.
- Les polarisations des protons des complexes (P_{EHBA}) et de ceux du solvant (P_{Bulk}) sont uniformes dans leur volume respectif, mais sont dépendant du temps.
- L'intensité de l'incohérent (I_{INC}) est indépendante de q mais dépend du temps.

Le programme de fit offre plusieurs options pour ajuster les différents paramètres lorsque, et c'est en général le cas, on cherche à fiter plusieurs courbes simultanément. On peut ajuster chaque paramètre indépendamment ou imposer qu'un paramètre ait la même valeur pour toutes les courbes ou enfin, qu'un paramètre soit pris comme une constante.

IV.3.b Stratégie de fit.

D'un point de vue générale, et en accord avec les hypothèses formulées ci-dessus, on va considérer que les paramètres A , R_1 et R_2 sont indépendant du temps, donc égaux sur l'ensemble des courbes à ajuster. Au contraire, les deux polarisations ainsi que l'intensité de l'incohérent sont dépendants du temps donc propre à chacune des courbes. Les différents cycles présentés dans la partie précédente produisent entre 30 et 400 courbes qu'il faut analyser en même temps. Cette grande quantité de données exige une certaine méthode pour faire converger proprement le fit. En effet, les paramètres communs A , R_1 et R_2 vont faire converger le fit bien plus rapidement qu'un paramètre P_{EHBA} propre à une seule courbe. Aussi, le système a tendance à ajuster ces paramètres communs, pas toujours à des valeurs physiques, avant d'ajuster les paramètres dépendants du temps.

La démarche est alors la suivante : on utilise les spectres de diffusion obtenus en polarisation statique à la polarisation nulle ainsi qu'à pleine polarisation négative et positive. Ces spectres servent à étalonner les paramètres communs qui sont ensuite utilisés comme constantes lors du fit d'une expérience dépendante du temps. Ensuite, lorsque l'ajustement des paramètres dépendants du temps est suffisamment avancé, on autorise à nouveau l'ajustement des paramètres communs.

On peut également préciser que les paramètres P_{bulk} n'ont jamais été utilisés comme paramètres ajustables. En effet, comme nous l'avons fait remarquer dans le paragraphe IV.1.b, la dépendance en polarisation de la densité de longueur de diffusion du solvant est trop faible pour que le fit puisse converger proprement sur ce paramètre. Néanmoins, on a pu dans certains cas introduire à titre de constante la polarisation du solvant calculée par RMN.

IV.3.c Stabilité du fit.

Une question importante est de savoir si la solution proposée par le fit est unique. Malheureusement, vu la grande quantité de données et la faiblesse du contraste en polarisation positive, ce résultat n'est pas unique. Ceci est renforcé par le fait que pour certains échantillons, comme par exemple pour les résultats présentés de l'échantillon E5, nous n'avons pas mesuré la diffusion des neutrons en polarisation statique car nous ignorions à l'époque l'importance de ces mesures pour la calibration de l'analyse des résultats. Il y a donc une certaine incertitude sur le résultat proposé par le fit.

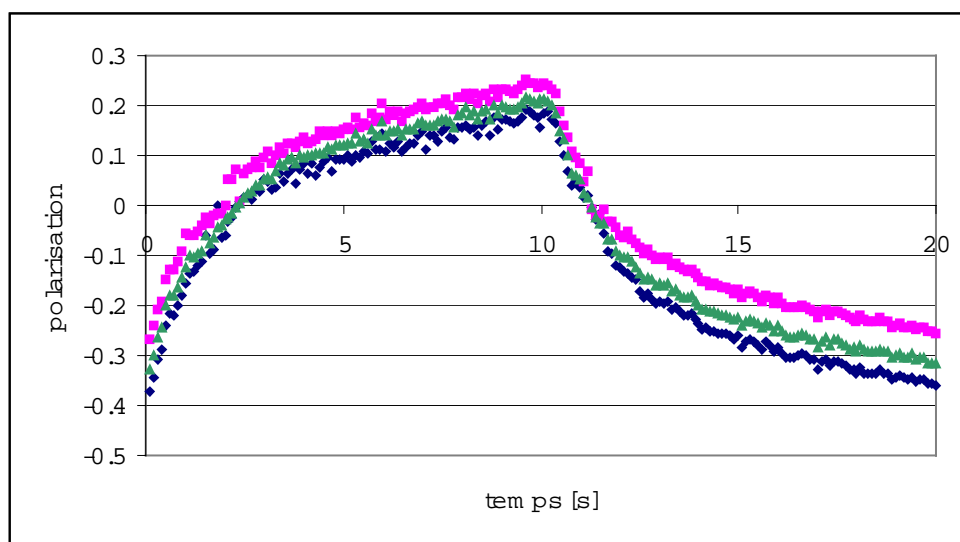


figure IV.26 :

Comparaison de plusieurs solutions du fit pour le cycle de polarisation dynamique alternée appliqué à l'échantillon E5. La solution médiane correspond à celle proposée sur la figure IV.23.

Pour quantifier cette incertitude on a réalisé plusieurs fits en variant la valeur initiale du paramètre d'échelle A . Les solutions obtenues sont représentées sur la figure IV.26. Elles correspondent toutes à la même différence entre résultats expérimentaux et solution théorique ajustée. On peut voir qu'il y a effectivement une différence dans la valeur des polarisations trouvées, mais qu'il n'y a pas de grosse différence qualitative quant à l'évolution de celles-ci. La nature résolument non linéaire de l'évolution de la polarisation des protons des complexes, comparée à la variation linéaire de la polarisation mesurée par RMN (voir figure IV.23), est en soi une justification de l'existence d'une différence entre ces deux polarisations.

L'incertitude la plus importante porte sur la valeur des rayons et en particulier sur R_1 . Les valeurs obtenues grâce au cycle de polarisation alternée appliqué à l'échantillon E5 sont $R_1 = 3.4 \text{ \AA}$ et $R_2 = 4.9 \text{ \AA}$ qui sont en bonne adéquation avec celles que l'on peut déduire de la figure IV.24. Cependant, les fluctuations rencontrées sur le paramètre R_1 , en fonction de l'expérience et de l'échantillon, peuvent être supérieures à 1 \AA . Dans ce cas, même si les fluctuations de la polarisation obtenue n'excèdent pas celles de la figure IV.26, on fixe la valeur de R_1 à 3.4 \AA .

Pour obtenir un fit plus précis et plus sûr il faut augmenter les contraintes numériques. Pour cela, il peut être intéressant d'utiliser un flipper de neutrons durant les expériences de polarisation alternée. Un tel dispositif (voir chapitre V, paragraphe I.1.b), permet d'inverser le spin du neutron incident, ce qui est équivalent à changer le signe des polarisations nucléaires dans l'expression IV.14. Au cours de l'expérience, en plus de l'alternance de polarisation, on doit ajouter une alternance du spin incident. Ainsi, on obtient quatre périodes : deux

alternances de polarisation, neutrons polarisés up, et deux alternances de polarisation, neutrons polarisés down. Il suffit ensuite d'imposer l'égalité des polarisations, au signe près, entre les bonnes périodes. On peut également noter que cette technique a l'avantage de rendre symétrique l'incertitude sur la polarisation. En effet, si on n'utilise pas de flipper, l'estimation des polarisations positives est beaucoup moins fiables que celle des polarisation négatives car elles correspondent à de plus faibles contrastes.

IV.3.d Calcul de l'incohérent.

Avec la polarisation des protons de l'EHBA, l'intensité de l'incohérent est le second paramètre dépendant du temps. A titre d'exemple on donne, sur la figure IV.27, le résultat obtenu pour le cycle de polarisation alternée appliqué à l'échantillon E5.

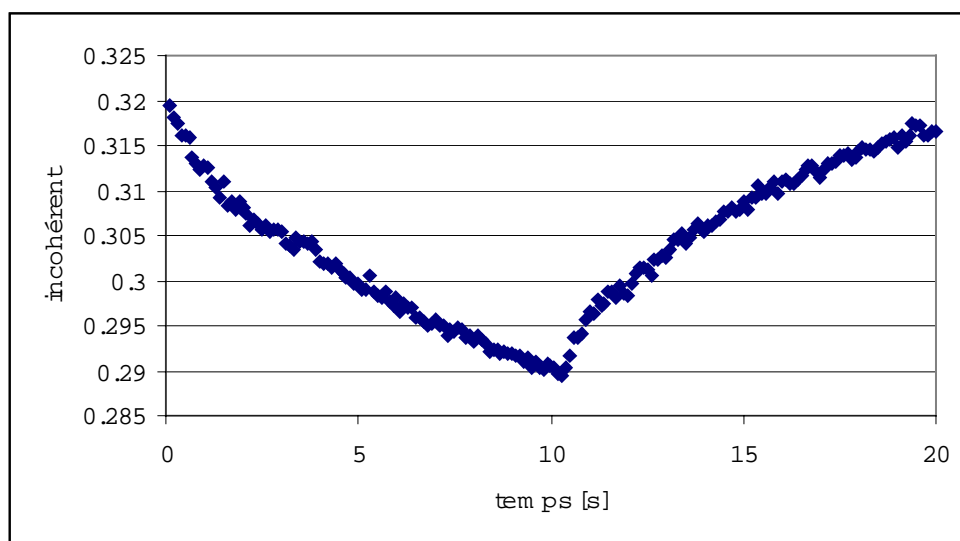


figure IV.27 :

Evolution de l'intensité de l'incohérent d'après le fit des spectres de diffusion de neutrons obtenus grâce au cycle de polarisation alternée sur l'échantillon E5. Ce résultat provient du même fit que celui qui a donné la polarisation de la figure IV.23.

On voit sur cet incohérent un changement de vitesse d'évolution quelques secondes après l'inversion du sens de polarisation. Ce changement peut être expliqué par la polarisation plus rapide des protons du complexe qui interviennent, au même titre que ceux du solvant, dans l'intensité de l'incohérent. Cependant il est difficile de relier directement cette variation de l'incohérent à la polarisation des protons. De multiples raisons expérimentales ont été exposées dans la partie traitant de l'incohérent du chapitre III. Nous avons également, pour l'échantillon E5, une forte concentration en deutons qui influe sur l'intensité de l'incohérent, avec une dépendance en polarisation qui peut avoir un certain retard par rapport à la polarisation des protons.

IV.4 Conclusions.

Le modèle à deux sphères rend bien compte des résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons constitués de centres EHBA. Il permet de déduire la polarisation des protons des complexes EHBA à partir des spectres de diffusion de neutrons aux petits angles. Malgré une relative incertitude sur la polarisation extraite grâce à ce modèle, on a pu montrer que la polarisation des complexes était différente et évoluait plus vite que celle des protons du solvant. On peut cependant regretter que la frontière entre les deux zones de polarisation soit

liée à la taille des complexes et non aux considérations physiques exposées dans la première partie de ce chapitre. En réalité, comme nous l'avons calculé dans cette première partie, la frontière physique est probablement à l'extérieur du complexe EHBA. Mais comme la concentration en protons du solvant est très faible, entraînant une faible dépendance du contraste avec la polarisation, cette frontière entre deux zones de polarisation nucléaire n'est pas visible aux neutrons.

V Comparaison des échantillons EHBA.

V.1 Résultats obtenus sur D22.

La méthode de la polarisation alternée, exposée dans le paragraphe III.4, a été utilisée afin d'étudier une série de trois échantillons de type EHBA. Ceux-ci ont tous une concentration en centres paramagnétiques de 5.10^{19} centres.cm⁻³, et une deutériation de 92% (échantillon E92), 95 % (échantillon E95) et enfin 98% (échantillon E98). Nous attirons ici l'attention du lecteur sur le fait que l'échantillon E98 est a priori identique à l'échantillon E5, dont les résultats ont été présentés dans les parties précédentes. Par la suite, la différence entre les résultats de E98 et de E5 permettra d'apprécier la reproductibilité des expériences.

V.1.a Comparaison des résultats bruts.

Les spectres de diffusion de neutrons sont représentés sur la figure IV.28. On a choisi de ne représenter que les positions extrêmes prises par les courbes de diffusion, c'est-à-dire aux temps $t=0$ et $t=10$ secondes, pour les trois échantillons étudiés.

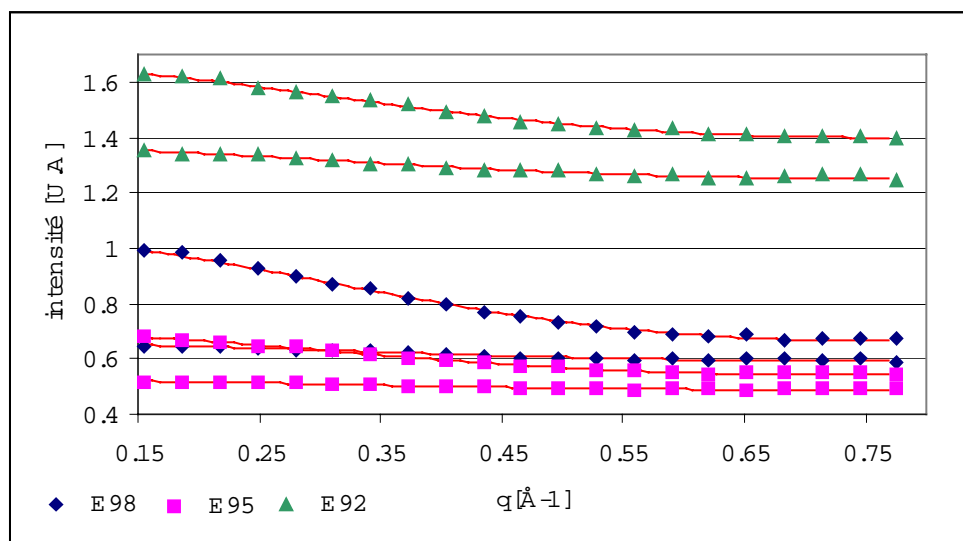


figure IV.28 :

Courbes extrêmes de la diffusion de neutrons, au cours de la méthode de polarisation alternée, pour les trois échantillons testés.

Les résultats précédents sont analysés comme dans le paragraphe III.4.b en représentant le contraste (la pente des spectres de diffusion) en fonction de l'intensité de l'incohérent. Nous obtenons sur la figure IV.29, trois cycles d'hystérésis comparables à celui de la figure IV.22.

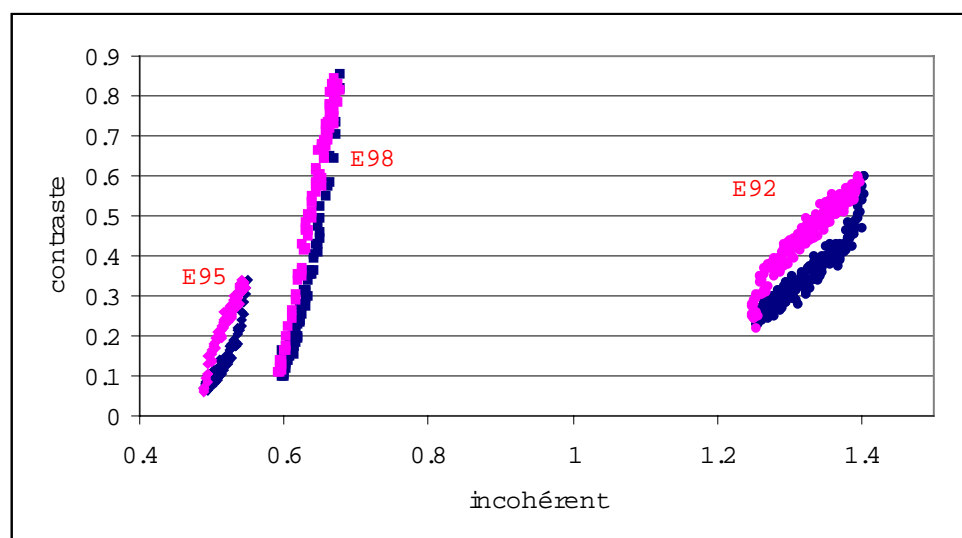


figure IV.29 :

Variation du contraste, calculé comme la pente des courbes de diffusion aux petits angles, en fonction de l'intensité de l'incohérent, pour les trois échantillons E92, E95 et E98, et pour une expérience de type polarisation alternée.

La première remarque que l'on peut faire est que l'échantillon E95 aurait du être au milieu, entre les échantillons E98 et E92, puisque l'incohérent est une fonction croissante de la densité en protons. De plus, le contraste de l'échantillon E95 aurait du être globalement plus élevé que celui de l'échantillon E92. Ces deux observations peuvent être expliquées par un échantillon E95 plus fin, ou possédant plus de vide, que les deux autres échantillons. En effet, la pente des courbes de diffusion (qui sert ici de mesure du contraste), ainsi que l'incohérent, sont des paramètres qui dépendent du volume de la partie de l'échantillon diffusant les neutrons.

Au contraire, les pentes moyennes de ces trois cycles d'hystérésis varient dans le bon sens ; elle est d'autant plus faible que la deutériation l'est aussi. Ce qui signifie que la variation du contraste en fonction de la polarisation moyenne est plus forte pour E98 suivi de E95 puis de E92, ce qui est normal lorsque l'on sait que le contraste est maximal pour la deutériation maximum.

En tout cas, pour chacun des trois échantillons, on observe bien un cycle d'hystérésis qui met en évidence l'existence d'un gradient de polarisation. Ce cycle est d'autant plus marqué que la deutériation est faible, et montre que la différence de polarisation mesurée sur l'échantillon E5 ne disparaît pas lorsque l'on augmente la concentration en protons.

V.1.b Evolution de la polarisation nucléaire.

L'application du modèle, développé dans la partie IV de ce chapitre, aux spectres de diffusion des trois échantillons a permis de calculer l'évolution dans le temps de la polarisation des protons des complexes EHBA de ces échantillons.

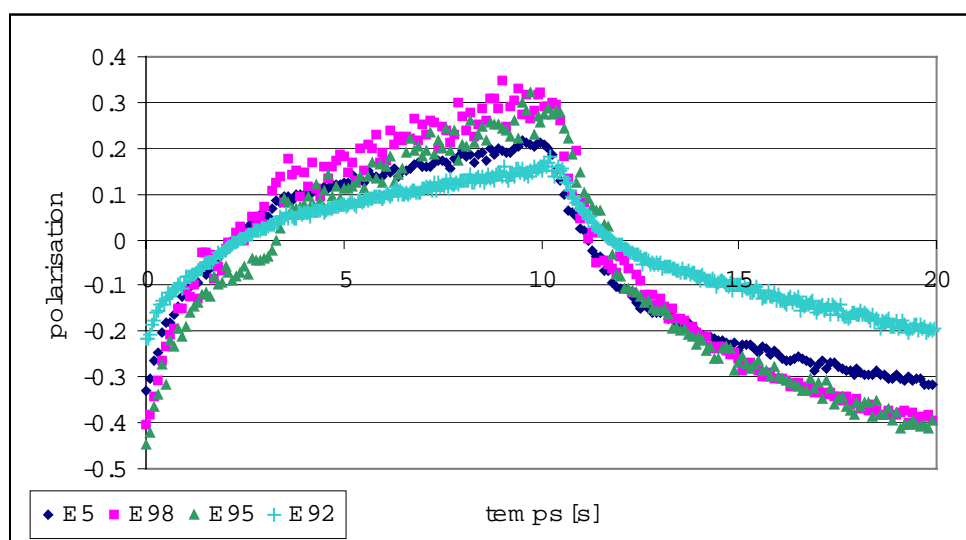


figure IV.30 :

Evolution de la polarisation des protons des complexes EHBA, déduite à partir des spectres de diffusion de neutrons en utilisant le modèle à deux sphères, pour l'échantillon E5 ainsi que pour les échantillons E92, E95 et E98.

L'évolution de la polarisation des protons des complexes est similaire pour ces quatre échantillons. Cependant il est difficile d'interpréter les différences d'amplitudes entre ces évolutions. En effet, il existe une plus grande différence entre les échantillons E5 et E98, à priori identiques chimiquement, qu'entre les échantillons E98 et E95. Ceci peut être expliqué par des problèmes expérimentaux ou, plus vraisemblablement, par des imprécisions du fit permettant d'obtenir ces polarisations.

Néanmoins, l'étude de ces différents échantillons montre que l'effet observé sur l'échantillon E5, avec un solvant deutéré à 98 %, ne disparaît pas rapidement avec l'augmentation de la concentration en protons du solvant. Ceci est plutôt un résultat encourageant quant à l'utilisation de ce type de méthode sur des échantillons difficiles à deutérés totalement.

V.2 Résultats obtenus sur PAPOL.

La méthode de polarisation alternée a également été testée sur le spectromètre PAPOL du Laboratoire Léon Brillouin. Cette installation est décrite dans le chapitre V et doit permettre de vérifier les résultats obtenus précédemment sur un spectromètre et sur des échantillons complètement différents. Les résultats présentés ici correspondent à un échantillon de type E5 (ou E98), soit des centres EHBA dilués à raison de $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans du solvant deutéré à 98%. Contrairement aux expériences menées sur D22, nous avons gardé le même échantillon et nous avons fait varier la durée des cycles de polarisation. Trois différentes acquisitions ont été réalisées en alternant le sens de la polarisation dynamique toutes les 2, 9.2 et 32 secondes. La durée de comptage des neutrons a été sensiblement la même que sur D22 si bien que, du fait du plus faible flux de neutrons existant sur PAPOL, les résultats obtenus sont nettement plus bruités que ceux montrés précédemment.

Comme cela sera détaillé dans le chapitre V, l'environnement de l'échantillon sur PAPOL est sensiblement différent de celui existant sur D22. Le champ magnétique est de 2.5 Tesla contre 3.5 sur D22, et la source hyperfréquence est un carcinotron délivrant une puissance plus importante que les diodes utilisées sur D22.

V.2.a Les spectres de diffusion aux petits angles.

Une autre différence importante liée à l'utilisation de PAPOL concerne le domaine de q accessible par ce spectromètre. Comme les neutrons qui y sont utilisés ont une longueur d'onde de 8 \AA contre 4.6 sur D22, le domaine de q observable sur PAPOL est deux fois plus petit que celui accessible sur D22. Cette limitation a plusieurs conséquences. Premièrement il devient difficile de déduire les rayons R_1 et R_2 du modèle à deux sphères, des spectres de diffusion de neutrons obtenus. On utilise donc les valeurs de ces rayons obtenus grâce aux résultats de D22. Deuxièmement, on ne peut plus déduire la valeur de l'incohérent de l'intensité du plateau observable sur les spectres de diffusion entre 0.7 et 0.8 \AA^{-1} . Ceci rend impossible l'étude de la variation du contraste en fonction de l'incohérent comme nous l'avons réalisée dans le paragraphe V.1.a de ce chapitre sur les spectres obtenus sur D22.

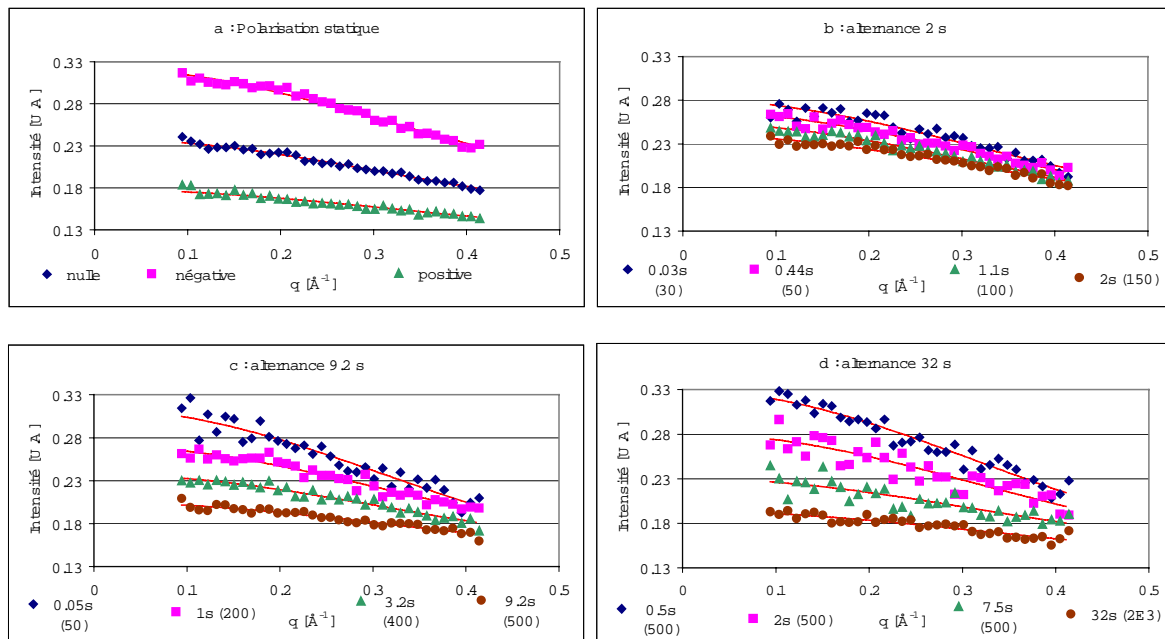


figure IV.31 :

Evolution de la diffusion de neutrons aux petits angles par un échantillon de type E5 sur le spectromètre PAPOL. a) : spectres de diffusion en polarisation statique (polarisation nulle, négative et positive). b), c) et d) : évolution de la diffusion au cours de cycles de polarisation de durées différentes. Pour chaque spectre est indiquée sa position dans le cycle, ainsi qu'entre parenthèses la durée de la fenêtre de temps en milliseconde.

Sur la figure IV.31 sont représentés les spectres de diffusions obtenus en polarisation statique ainsi que quatre des 32 fenêtres de temps décrivant la période de polarisation positive de chacune des trois expériences entreprises sur PAPOL. Nous pouvons voir que l'évolution dans le temps des spectres de diffusion est semblable à celle observée sur le même type d'échantillon sur le spectromètre D22 (voir figure IV.21). Notamment on peut voir qu'il n'y a pas, a priori, de différence qualitative dans l'évolution de la diffusion, sur des temps plus courts ou plus longs que sur les dix secondes étudiées sur D22.

V.2.b Evolution de la polarisation nucléaire.

Nous avons encore une fois utilisé le modèle développé dans la partie IV de ce chapitre. Nous avons ici ajusté simultanément, grâce à ce modèle, les trois spectres obtenus en polarisation statique, ainsi que l'ensemble de ceux obtenus au cours des trois expériences de polarisation alternée. Par contre, compte tenu du petit intervalle de q disponible, les rayons R_1

et R_2 du modèle sont fixés aux valeurs obtenues sur D22 soient : $R_1 = 3.4 \text{ \AA}$ et $R_2 = 4.9 \text{ \AA}$. Dans ces conditions on obtient les résultats suivant :

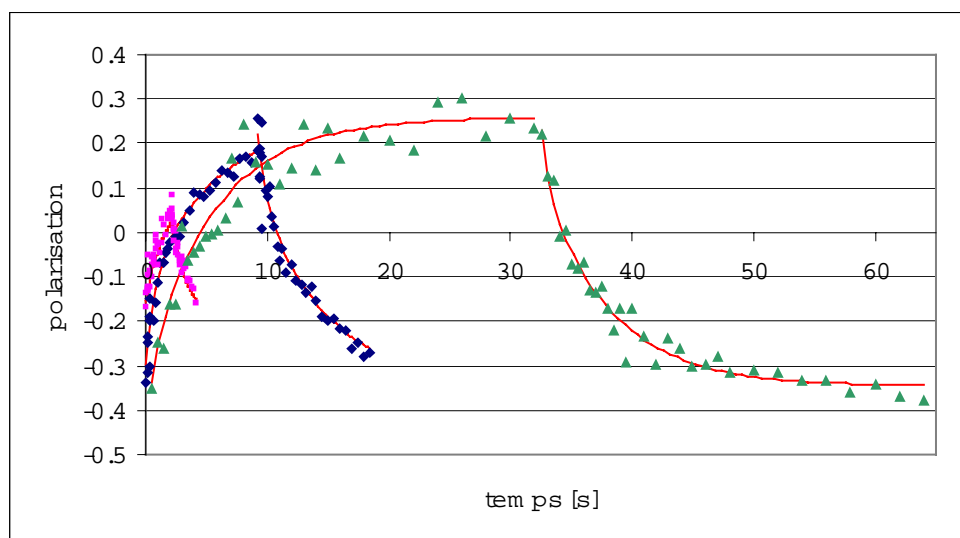


figure IV.32 :

Evolution dans le temps de la polarisation des protons des complexes EHBA, au cours des trois expériences menées sur PAPOL, d'après l'utilisation du modèle à deux sphères. Ces évolutions sont fitées à l'aide de la somme de deux exponentielles de mêmes constantes de temps (1.2 et 7 s) pour chacune des six alternances représentées.

L'allure de l'évolution de la polarisation des protons des complexes obtenus sur PAPOL est comparable à celle observée sur D22. De plus, elle ne semble pas dépendre des domaines de temps observés. Comme dans le cas du paragraphe III.4.b, ces évolutions de polarisation sont fitées grâce à la somme de deux exponentielles décroissantes (expression IV.11). Dans le cas présent, nous avons utilisé les mêmes constantes de temps pour chacune des six alternances, ainsi que deux valeurs de polarisation à l'équilibre (paramètre y_0 dans l'équation IV.11) correspondants au sens positif ou négatif. Ces résultats sont mentionnés dans le tableau suivant :

t_1 [s]	t_2 [s]	y_0 positif	y_0 négatif
1.2 ± 0.6	7.1 ± 1.1	0.26 ± 0.03	-0.34 ± 0.03

Les deux constantes de temps sont comparables à celles trouvées sur D22. Cette similitude est probablement due au hasard car les nombreuses différences concernant l'environnement de l'échantillon, en particulier concernant le champ magnétique et la source hyperfréquence, auraient pu conduire à des valeurs différentes pour ces constantes de temps.

Le résultat précédent a été obtenu en ajustant indépendamment les poids A_1 et A_2 des deux exponentielles. Ces deux paramètres sont mentionnés dans le tableau suivant :

Alternance	2 s		9.2 s		32 s	
Polarisation	pos	neg	pos	neg	Pos	neg
A₁ (t ₁ =1.2s)	-0.09 ± 0.08	0.13 ± 0.02	-0.19 ± 0.04	0.13 ± 0.04	-0.16 ± 0.10	0.10 ± 0.05
A₂ (t ₂ =7.1s)	-0.34 ± 0.24	0.27 ± 0.27	-0.39 ± 0.05	0.43 ± 0.05	-0.57 ± 0.04	0.47 ± 0.03

Compte tenu des importantes barres d'erreur associées à ces résultats il est difficile de dégager une tendance de variation. Cependant, il est tout à fait légitime que ces poids soient différents les uns des autres car les conditions initiales sont différentes pour chacune des six alternances de polarisation.

V.3 Conclusions.

Les nouveaux échantillons étudiés sur D22, ainsi que les expériences effectuées sur PAPOL, ont apporté plusieurs conclusions intéressantes. Les résultats obtenus sur PAPOL, qui proviennent d'un échantillon et d'un équipement entièrement différents de ceux utilisés sur D22, ont montré la bonne reproductibilité de ces expériences. Ils ont également montré que l'allure de l'évolution de la polarisation des protons des complexes EHBA est identique sur une fenêtre de une à trente secondes, confirmant ainsi la nécessité d'au moins deux constantes de temps pour décrire cette évolution.

Les résultats obtenus sur D22 ont, de leur côté, montré que les constantes de temps associées à l'évolution de la polarisation nucléaire ne varient pas très rapidement avec l'augmentation de la concentration en protons du solvant. Ce résultat nous a surpris, car la diffusion de spin est très fortement dépendante de la concentration en protons. Cependant, il est plutôt encourageant pour l'étude d'échantillons plus complexes où la deutériation peut être plus faible.

Enfin, on peut rapporter ici que nous avons également étudié des échantillons plus fortement protonés, jusqu'à 100%. Ces échantillons n'ont donné aucun résultat probant. Les contrastes aux neutrons, ainsi que leurs variations avec la polarisation nucléaire, restent très petits à cause de la faible différence de concentration en protons entre les complexes EHBA et le solvant. Aussi, il n'est pas impossible que les gradients de polarisation observés dans ce chapitre continuent à exister, même avec une faible deutériation du solvant. Par contre, les méthodes de visualisation de ces gradients, que nous venons d'exposer, deviennent inefficaces car les variations de contraste associées sont insuffisantes.

VI Simulation numérique de la diffusion de la polarisation.

Nous allons ici nous intéresser à une première approche de simulation de la polarisation et de sa diffusion, au voisinage d'un centre paramagnétique, par une méthode Monté Carlo. Cette simulation repose sur la dépendance spatiale de la probabilité d'effet solide ainsi que de la diffusion par flip-flop, sans tenir compte d'une quelconque barrière de diffusion. Elle a pour but, d'une part d'apporter une meilleure compréhension des résultats exposés précédemment, mais également de voir s'il peut exister une anisotropie dans le développement de la polarisation autour du centre paramagnétique. Si c'était le cas, une telle anisotropie pourrait être observée aux neutrons en tournant le champ magnétique principal perpendiculairement au faisceau de neutrons.

VI.1 Principes de la simulation.

Le système physique est représenté par un réseau cubique ayant en son centre une impureté paramagnétique et sur chaque site un spin $1/2$. Pour chaque pas de temps un certain nombre de sites sont polarisés par effet solide, puis un grand nombre de transitions flip-flop sont simulés. On ne tient pas compte de la relaxation nucléaire car l'intervalle de temps simulé est très court (1.5 secondes) devant le temps de relaxation T_1 à basse température.

VI.1.a Polarisation dynamique par effet solide.

La polarisation directe d'un site se fait en accord avec la distribution spatiale de la probabilité d'effet solide telle qu'elle est donnée par l'expression IV.5. Le tirage au sort de la polarisation directe se fait de manière indépendante pour tous les sites du réseau. Après avoir vérifié que le site est bien polarisable, c'est-à-dire dans l'état down, on tire au sort sa polarisation en fonction de la probabilité propre au site et du nombre moyen de polarisation directe voulu pour l'ensemble du réseau. Le taux de polarisation directe pour l'ensemble du réseau n'est donc pas constant au cours de la simulation. Il est maximal au début, typiquement 1000 polarisations directes par seconde, lorsque les positions proches, aisément polarisables, ne sont pas polarisées. Mais il n'est plus que de 600 au bout de 1.5 secondes, lorsque le réseau commence à être polarisé autour de 30%.

Le nombre moyen de polarisation directe est choisi de telle manière que la polarisation globale du réseau augmente à une vitesse conforme à l'expérience.

VI.1.b Diffusion par flip-flop.

Pour simplifier les calculs on considère que le spin porté par un site ne peut éventuellement flipper qu'avec l'un de ses six premiers voisins. Conformément à l'expression IV.6, les deux voisins polaires ont chacun quatre fois plus de chances d'être associé à un flip-flop que chacun des quatre voisins équatoriaux. En fonction d'un seul paramètre (la probabilité de flip-flop équatoriale) nous pouvons donc décrire la probabilité de flip-flop d'un spin. Il s'agit de la somme des probabilités de flipper avec les positions voisines, lorsque celles-ci sont occupées par des spins de direction opposée à celle du spin étudié. La probabilité de flip-flop est donc proportionnelle à 12 lorsque le spin central peut flipper avec ses six voisins, ou proportionnelle à 8 s'il ne peut flipper qu'avec les positions polaires, ou proportionnelle à 4 s'il ne peut flipper qu'avec les positions équatoriales, et ainsi de suite. Il est également important de noter que, toujours pour des raisons de simplification des calculs, le réseau cubique est considéré comme fermé et isolé de l'extérieure. Les spins portés par la surface du réseau ne peuvent flipper qu'avec des sites appartenant à celui-ci.

On calcule donc la probabilité de flip-flop de chacun des sites du réseau en fonction de leur environnement puis on tire au sort un site. Le site étant choisi, on tire au sort le site voisin avec lequel va s'effectuer la transition flip-flop. On recalcule les probabilités de flip-flop des sites ayant vu leur environnement modifié puis on tire au sort un nouveau site.

Le nombre de flip-flop par pas de temps est calculé comme suit. On suppose que la probabilité de flip-flop équatoriale par unité de temps est une constante. Au début de chaque pas de temps, on calcule le nombre de flip-flop possible (en comptant 4 pour les transitions polaires) en fonction de la configuration des spins. On en déduit le nombre de transitions à réaliser durant le pas de temps. Enfin, la probabilité de flip-flop équatoriale est estimée à partir du taux de flip-flop qui, d'après la référence [Abragam61] chapitre IX, est de l'ordre de 2 kHz.

VI.1.c Déroulement global de la simulation.

Le système est représenté par un réseau cubique de 19 sites de côté. Le centre du réseau représente l'impureté paramagnétique, et un certain nombre de positions voisines de celle-ci sont sans spin pour représenter la sphère interne, sans proton, du complexe EHBA. La simulation proposée ici décrit les 1.5 premières secondes de la polarisation dynamique et est divisée en 150 pas de dix millisecondes.

Initialement le réseau n'est pas polarisé. On tire donc au sort une configuration de spins, up ou down, telle que la somme soit nulle. Puis, pour chaque pas de temps, on tire au sort les polarisations directes par effet solide puis les transitions flip-flop. On poursuit ainsi jusqu'à la fin des 1.5 secondes puis on recommence l'ensemble.

A chaque passage on est en mesure de moyenniser l'état d'un site, et ainsi d'obtenir sa polarisation en fonction du temps. De plus, le système physique possède une symétrie par rapport au plan équatorial de l'impureté, ainsi qu'une symétrie cylindrique autour de l'axe de quantification (direction du champ principal). Aussi, on peut projeter l'ensemble des positions du cube sur le premier quadrant en coordonnées cylindriques. Cette propriété permet, d'une part d'augmenter la statistique de la simulation, et d'autre part de quantifier la convergence de la simulation en comparant la polarisation de différentes positions physiquement équivalentes.

VI.2 Résultats.

Les résultats de la simulation sont représentés sur la figure IV.33 sous la forme d'une projection sur le premier quadrant en coordonnées cylindriques, avec l'axe de quantification pour axe de symétrie. Le trou de polarisation autour de l'emplacement du centre paramagnétique ($Z=0$ et $r=0$) correspond à une sphère dépourvue de proton.

La simulation montre une croissance essentiellement homogène de la polarisation nucléaire. Une polarisation légèrement plus élevée est cependant observée, tout au long de la simulation, dans une sphère centrée sur l'impureté paramagnétique. La forme sphérique de cette inhomogénéité peut être expliquée par la complémentarité de l'effet solide, qui polarise essentiellement à 50° (voir figure IV.5) de l'axe de quantification, avec la diffusion par flip-flop qui se produit à 0° et 90° de ce même axe (voir figure IV.6).

Cette simulation confirme donc la possibilité d'existence d'une sphère de protons polarisés mais les valeurs numériques qu'elle fournit ne sont pas en accord avec l'expérience, qui montre des différences plus importantes de polarisation. Cependant, il faut rappeler que le modèle utilisé pour cette simulation est simple et que les processus négligés : la barrière de diffusion, le contact des sites périphériques avec l'ensemble de l'échantillon et la deutériation du solvant, tendent tous à augmenter le gradient de polarisation.

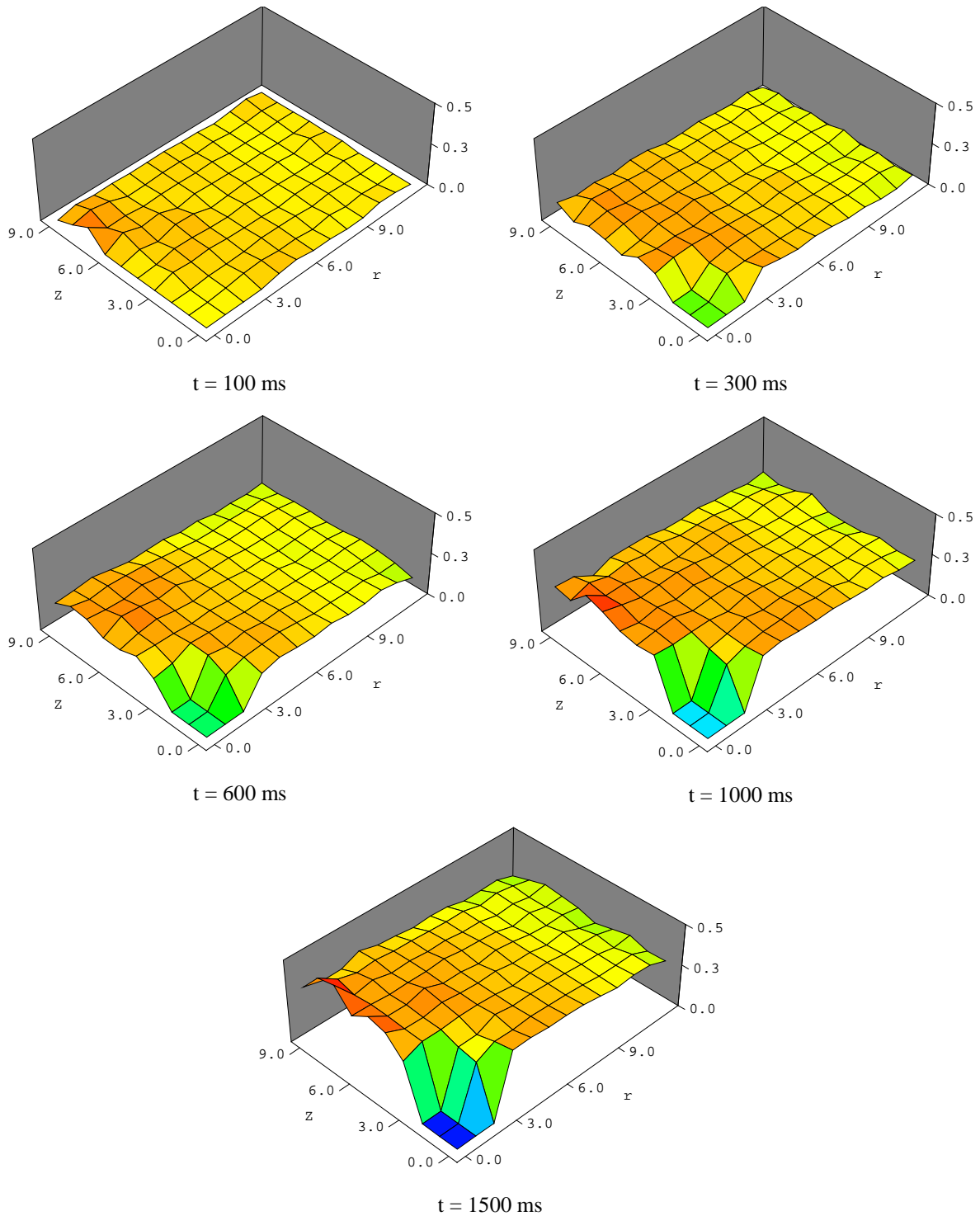


figure IV.33 :

Simulation de la croissance de la polarisation nucléaire autour d'un centre paramagnétique ($Z=0, r=0$), en projection en coordonnée cylindrique. L'échelle de couleur souligne les inhomogénéités de polarisation mais est différentes pour chaque graphique. L'échelle absolue, identique pour chaque graphique, apparaît sur l'axe vertical.

VII Références.

- [Abragam61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetisme*, Oxford Press, (1961).
- [Brandt2000] B. Van Den Brandt, P. Hautle, J. A. Konter, S. Mango, PSI Sci. Rep., **3**, 94, (2000).
- [Brandt2001] B. Van Den Brandt, H. Glättli, I. Grillo, P. Hautle, H. Jouve, J. Kohlbrecher, J. A. Konter, E. Leymarie, S. Mango, R. May, H. B. Stuhmann, O. Zimmer, *Proceedings of the 9th International Workshop on Polarised Sources and Targets, Nashville, Indiana, USA*, to be published by World Scientific, (2001).
- [Brandt2002] B. Van Den Brandt, H. Glättli, I. Grillo, P. Hautle, H. Jouve, J. Kohlbrecher, J. A. Konter, E. Leymarie, S. Mango, R. May, H. B. Stuhmann, O. Zimmer, *Neutron scattering from polarised proton domains*, Europhys. Lett., **59**, 62-67, (2002).
- [Cox77] S.F.J. Cox, S.F.J. Read & W.Th. Wenckebach, *The behaviour of nuclear spins near highly polarised paramagnetic centres*, J. Phys. C, **10**, 2917-2936, (1977).
- [Golman74] M. Goldman, S. F. J. Cox & V. Bouffard, *Coupling between nuclear Zeeman and electronic spin-spin interactions in dielectric solids*, J. Phys. C, **7**, 2940-2952, (1974).
- [Guinier64] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, (1964).
- [Kohgi87] M. Kohgi, M. Ishida, Y. Ishikawa, S. Ishimoto, Y. Kanno, A. Masaike, Y. Masuda & K. Morimoto, *Small-Angle Neutron Scattering from Dynamically Polarised Hydrogenous Materials*, J. Phys Soc. of Japan, **56**, 2681-2688, (1987).

Chapitre V

Techniques expérimentales.

Les expériences décrites dans cette thèse se déroulent dans un environnement expérimental très varié. En effet, au spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles, s'ajoutent le dispositif RMN nécessaire à la mesure de la polarisation nucléaire, le dispositif hyperfréquence utilisé pour la polarisation dynamique et les techniques cryogéniques indispensables à l'obtention de polarisations nucléaires élevées. Cet aspect multidisciplinaire et la nécessité, pas toujours évidente, de faire coexister toutes ces techniques, ont rendu le travail expérimental d'autant plus intéressant.

Ce chapitre sera l'occasion, d'une part de décrire les diverses techniques expérimentales et, d'autre part, de décrire les trois installations utilisées : le spectromètre PAPOL du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), le spectromètre D22 de l'Institut Laue-Langevin (ILL) et le spectromètre SANS du Paul Scherrer Institut (PSI).

I Les spectromètres neutrons.

Les trois spectromètres utilisés sont tous de type diffusion de neutrons aux petits angles. Mais, ils ont cependant des caractéristiques différentes.

I.1 Le spectromètre PAPOL.

Le spectromètre PAPOL (Petits Angles POLarisés) est situé sur le guide G.5 dans le hall des guides du réacteur Orphée (Laboratoire Léon Brillouin). Il est, depuis sa construction [Glättli95], dédié à l'utilisation des neutrons polarisés dans la diffusion des neutrons aux petits angles. Plus particulièrement, il sert au développement de méthodes utilisant l'effet de la polarisation nucléaire sur la diffusion des neutrons [Grinten95]. Le temps de faisceau important, disponible sur ce spectromètre, a permis une grande liberté expérimentale et m'a donné l'occasion de travailler au plus près de l'expérience.

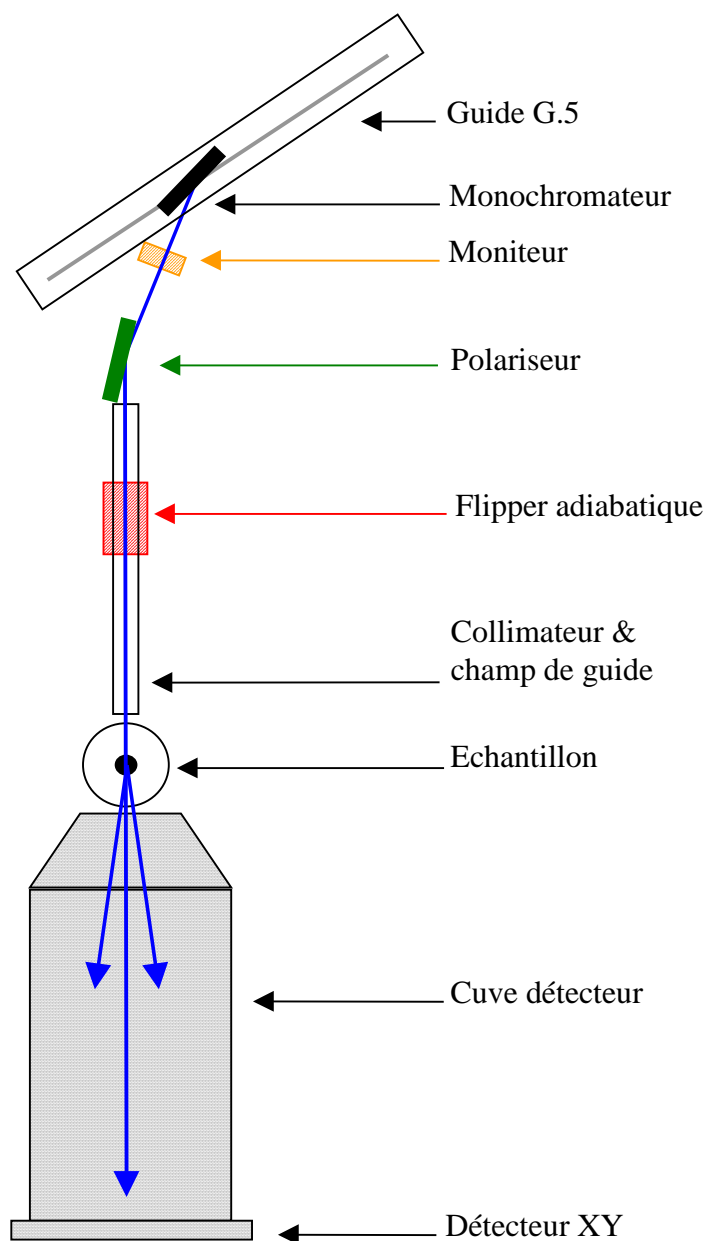


figure V.1 :

Spectromètre G.5.5 PAPOL.

I.1.a La source de neutrons.

Les neutrons utilisés sont extraits du guide G.5 du réacteur Orphée. Ce guide pointe sur une des deux sources froides, constituées d'hydrogène liquide et situées dans le réflecteur d'eau lourde du cœur. Ces sources froides permettent d'augmenter le flux de neutrons dans le domaine spectral de 4 à 10 Å. Le faisceau monochromatique de PAPOL est extrait par un miroir multicouche Ni-Ti. La longueur d'onde disponible est donc fixée et vaut 8 ± 0.5 Å.

Le faisceau est ensuite polarisé, puis collimaté sur une longueur de 7 mètres, afin d'obtenir un faisceau suffisamment parallèle. A la sortie du monochromateur, se trouve également le moniteur. Ce dispositif est un détecteur de neutrons qui prélève une faible partie des neutrons afin de fournir une grandeur proportionnelle au flux incident.

I.1.b La polarisation du faisceau.

La caractéristique originale de PAPOL est d'avoir été conçu directement en vue de l'utilisation de neutrons polarisés. Pour cela, on polarise le faisceau à l'aide d'un supermiroir magnétique qui ne réfléchit qu'une orientation de spin. La polarisation est ensuite conservée par un champ de guide jusqu'à l'échantillon. Ce champ est créé par un ensemble d'aimants permanents situés le long de la collimation. Il a pour but, d'une part d'empêcher toute variation trop brusque du champ magnétique vu par les neutrons et, d'autre part, d'empêcher une éventuelle annulation locale du champ magnétique.

Afin de pouvoir utiliser un faisceau polarisé up ou down, un flipper adiabatique a été installé dans une partie du collimateur. Ce type de flipper utilise la technique du passage adiabatique rapide utilisée en RMN. Il nécessite l'installation d'une bobine radiofréquence et la création d'un gradient du champ de guide, de telle manière que le neutron traverse sa résonance RMN en traversant ce flipper [Luschikov84]. Ce type de flipper présente deux principaux avantages. Premièrement son efficacité ne dépend que faiblement de la longueur d'onde des neutrons. Deuxièmement, il n'ajoute pas de matière dans le faisceau car la bobine radiofréquence se trouve à l'extérieur du collimateur, parallèlement à celui-ci.

La polarisation du faisceau, mesurée à l'emplacement de l'échantillon, est supérieure à 96 %.

I.1.c La détection des neutrons.

Après l'échantillon, le faisceau direct et les neutrons diffusés pénètrent dans la cuve à vide du détecteur. Cette cuve de 3.8 m permet d'éloigner le détecteur, afin d'augmenter la résolution angulaire, sans ajouter la diffusion et l'atténuation que provoquerait un tel trajet effectué dans l'air. Le faisceau direct est ensuite absorbé par un cache-faisceau afin de ne pas saturer le détecteur, ni créer de diffusion parasite. La détection des neutrons se fait grâce à un détecteur XY de type BF₃. Celui-ci possède 128 fois 128 pixels pour une résolution de 5 mm.

Le domaine de Q accessible, obtenu en déplaçant le détecteur, est compris entre 5.10^{-3} et 0.4 \AA^{-1} .

I.1.d Gestion informatique de PAPOL.

Durant cette thèse, j'ai participé activement à la refonte complète du logiciel de pilotage du spectromètre. Ce logiciel permet de réaliser des acquisitions où l'on alterne régulièrement le spin du faisceau incident. Mais deux particularités importantes ont été également implantées. Premièrement, ce logiciel inclut directement les fonctions liées aux mesures RMN (fonctions détaillées au paragraphe II.2.b). Ceci facilite la liaison neutrons-RMN omniprésente dans nos expériences. Deuxièmement, il permet une acquisition de neutrons résolue en temps.

Comptage simple :

Le système de comptage repose sur un ensemble de cartes développées au LLB. Le mode simple correspond à une acquisition en polarisation fixe ou alternée, mais non résolue en temps. Pour cela, le logiciel initialise la carte maîtresse (voir figure V.2), puis celle-ci gère le temps de comptage, le pilotage du flipper et le comptage du moniteur pour chaque alternance de spin.

Parallèlement, la carte mémoire reçoit du compteur les adresses des neutrons détectés et, si la carte maîtresse autorise le comptage, elle incrémente le bon pixel en fonction de l'état de spin en cours. A la fin du comptage, l'ordinateur lit le résultat sur la carte mémoire et sur la carte maîtresse.

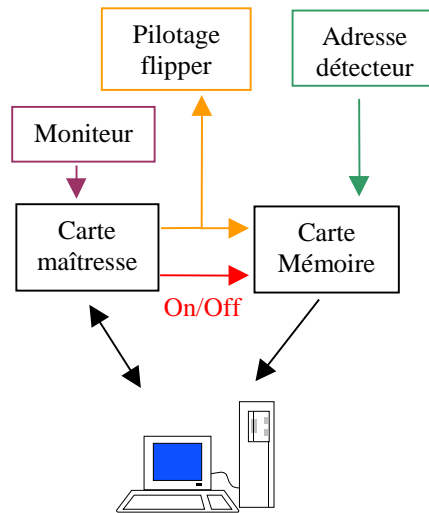


figure V.2 :

Système de comptage simple.

Comptage résolu en temps :

Cette nouvelle fonction du logiciel de comptage repose sur l'option « temps de vol » de la carte mémoire. Elle permet de découper une acquisition en une série de fenêtres de temps (initialement de durée identique) synchronisées sur une impulsion TTL (Top chopper). Pour pouvoir utiliser cette option dans le cadre de nos expériences de croissance de polarisation nucléaire, le système de DNPA résolu en temps devait répondre aux exigences suivantes :

- Avoir des fenêtres de l'ordre de la milliseconde pour un comptage total de l'ordre de dix secondes.
- Pouvoir piloter la fréquence de l'effet solide avec une résolution de quelques millisecondes et synchroniser le comptage sur ces alternances de fréquence.
- Pouvoir interrompre le comptage des neutrons au bout d'une alternance entière, afin de lire les data en cours d'acquisition, et cela, sans perturber le cycle de changement de fréquence de l'effet solide.

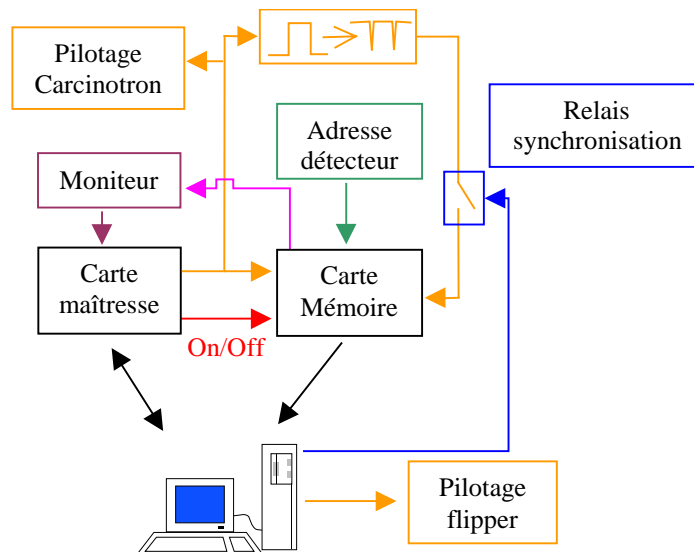


figure V.3 :

Système de comptage résolu en temps.

La carte mémoire permet de stocker 64 images de détecteur lorsque celui-ci a été ramené à 64*64 pixels (sinon on ne peut stocker que 16 images). Ceci permet d'attribuer 32 images à chaque alternance de fréquence. La carte mémoire a également été modifiée de façon à pouvoir affecter à chaque fenêtre, des durées différentes de 1 ms à 400 s. Ainsi, il est possible de créer une série de fenêtres d'une durée quelconque, comme par exemple une croissance géométrique.

Le pilotage de la fréquence du générateur hyperfréquence (carcinotron) se fait simplement en utilisant la sortie flipper de la carte maîtresse (voir figure V.3). L'initialisation des durées « up » et « down » permet maintenant de contrôler la durée de chaque alternance de fréquence. Le créneau TTL de cette sortie pilote le carcinotron et notifie à la carte mémoire quelle est la fréquence en cours de comptage. Ce créneau est également envoyé dans un premier système qui le convertit en une série d'impulsions, puis passe par un relais piloté par l'ordinateur, pour finir comme signal de synchronisation pour la carte mémoire (Top chopper). Ceci permet de synchroniser parfaitement le début des fenêtres de comptage avec les changements de fréquence, et ainsi, de ne perdre aucun neutron.

La carte mémoire utilisée interrompt le comptage lorsque sa mémoire est lue. Pour pouvoir lire les données pendant une acquisition (afin de sauvegarder périodiquement les résultats) nous avons donc besoin d'un système qui arrête le comptage à la fin d'une alternance, pour le relancer au début d'une autre. Sans cela, un certain nombre de fenêtres ne seraient pas, ou partiellement, comptées pendant la lecture des résultats. Il est également impossible d'interrompre le comptage sur la carte maîtresse car celle-ci contrôle l'alternance des fréquences d'effet solide. Si cette alternance est interrompue, on risque de débiter l'acquisition suivante avec des conditions initiales différentes, ou d'avoir en permanence des problèmes de régimes transitoires.

Pour pouvoir sauvegarder périodiquement les données (toutes les 15 minutes en général) nous avons utilisé un relais, piloté par l'ordinateur, qui permet de transmettre ou non les impulsions de synchronisation à la carte mémoire. Ainsi, pour lire les résultats, il suffit d'ouvrir la synchronisation et d'attendre la fin de l'alternance en cours. La carte mémoire ne redémarrant pas au moment de l'alternance suivante, les résultats pourront être lus et le relais sera refermé, permettant ainsi la reprise du comptage lors de l'alternance suivante. Un signal TTL « fenêtres actives », issu de la carte mémoire, permet de ne compter le moniteur que lorsqu'un comptage est effectivement en cours. Cependant, comme la carte maîtresse ne comporte que deux registres pour le moniteur, on ne dispose que d'un moniteur pour les 32 fenêtres de chaque alternance de fréquence. Ceci n'est pas très gênant car, compte tenu de la faible durée d'une alternance de fréquence, on peut négliger toute variation de l'intensité du faisceau (due aux fluctuations du réacteur) entre les différentes fenêtres d'une même alternance. Enfin, le pilotage du flipper est, dans ce mode, assumé directement par l'ordinateur. Il est ainsi possible de changer l'état de spin des neutrons incidents après chaque sauvegarde périodique.

Le système ainsi réalisé a parfaitement fonctionné et a permis, du fait de la parfaite synchronisation entre neutrons et effet solide, d'effectuer des acquisitions comportant des alternances plus rapides que celles réalisées à l'ILL ou au PSI. Des acquisitions où chaque alternance durait 32 ms ont en effet été entreprises. On peut enfin noter que ce système, installé initialement pour cette expérience, peut être utilisé dans de nombreuses mesures de DNPA où la résolution en temps peut être intéressante.

I.2 Le spectromètre D22.

Nous avons également beaucoup travaillé sur le spectromètre « petits angles » D22 de l'ILL. Celui-ci possède de nombreuses spécificités (d'après la documentation de l'ILL), différentes de celles de PAPOL, qui vont être brièvement présentées ici.

Le spectromètre D22 se trouve à la fin d'un guide pointant sur une source froide. Cette caractéristique, associée à la plus grande puissance du réacteur de l'ILL, permet d'avoir un flux important de neutrons. La monochromatisation du faisceau se fait à l'aide d'un sélecteur mécanique, qui se présente sous la forme d'une hélice absorbant les neutrons et tournant à haute vitesse. Le choix de cette vitesse de rotation permet d'obtenir une longueur d'onde incidente comprise entre 4.5 et 40 Å, avec une résolution $\Delta\lambda/\lambda \approx 10\%$. La longueur du tube collimateur est variable de 17.6 à 4 mètres, et la distance échantillon-détecteur varie de 1.35 à 18 mètres. Enfin, le détecteur possède 128*128 pixels d'une résolution de 7.5 mm.

Le spectromètre D22 n'est cependant pas prévu pour l'utilisation de neutrons polarisés. Pour chaque expérience, nous avons été obligés d'installer un polariseur de type Schärpf [Schärpf89] à la sortie du tube collimateur. La faible collimation, résultant de l'ajout du polariseur, n'est pas très gênante car nous observons la diffusion à des angles nettement supérieurs à cette perte de collimation. En général, nous n'avons pas utilisé de flipper et le champ de guide était simplement le champ de fuite de l'aimant servant à polariser l'échantillon.

Le système de comptage permet de réaliser des acquisitions résolues en temps. Il autorise un grand nombre de fenêtres de durées variables. Dans notre cas, nous avons utilisé jusqu'à 200 fenêtres de temps par alternance, chacune d'une durée de 50 à 100 ms. Le pilotage de la fréquence d'effet solide se fait via l'ordinateur du PSI en charge de l'acquisition RMN. La nécessité d'un dialogue entre ces deux systèmes : neutron et RMN, a rendu nécessaire un temps mort entre la fin d'une série de fenêtres et le basculement de la fréquence d'effet solide, rendant ainsi le rendement du cycle un peu moins bon que sur PAPOL.

I.3 Le spectromètre du PSI.

Le spectromètre SANS du PSI est pratiquement la copie conforme de D22. La principale différence est la source de neutrons qui, dans le cas du PSI, est une source à spallation. Un faisceau de protons de 590 MeV et 1 mA, continu, frappe une cible de métaux lourds située à l'intérieur d'un réflecteur d'eau lourde. Les noyaux excités par les protons vont ensuite émettre des neutrons à raison d'environ dix par proton incident. Ensuite, comme pour un réacteur, les neutrons sont thermalisés par une source froide.

Durant les expériences menées dans le cadre de cette thèse, le système de comptage ne permettait pas d'acquisitions résolues en temps. Cependant, le développement de ce spectromètre prévoit l'installation d'un système supportant 64 fenêtres de temps ainsi que l'installation d'un faisceau de neutrons polarisés.

II Les systèmes RMN et hyperfréquence.

Comme pour les spectromètres de neutrons, plusieurs systèmes RMN et hyperfréquence ont été utilisés. Un premier système a été développé, en partie pendant cette thèse, sur le spectromètre PAPOL, tandis qu'un second système, développé par le PSI, a été utilisé à l'ILL et au PSI. Comme pour la partie précédente, je mettrai plus particulièrement l'accent sur le système développé sur PAPOL sur lequel j'ai le plus travaillé. Le système du PSI est décrit dans la référence [Brandt2000].

II.1 Description générale.

Nous allons ici placer les divers éléments de ces systèmes les uns par rapport aux autres.

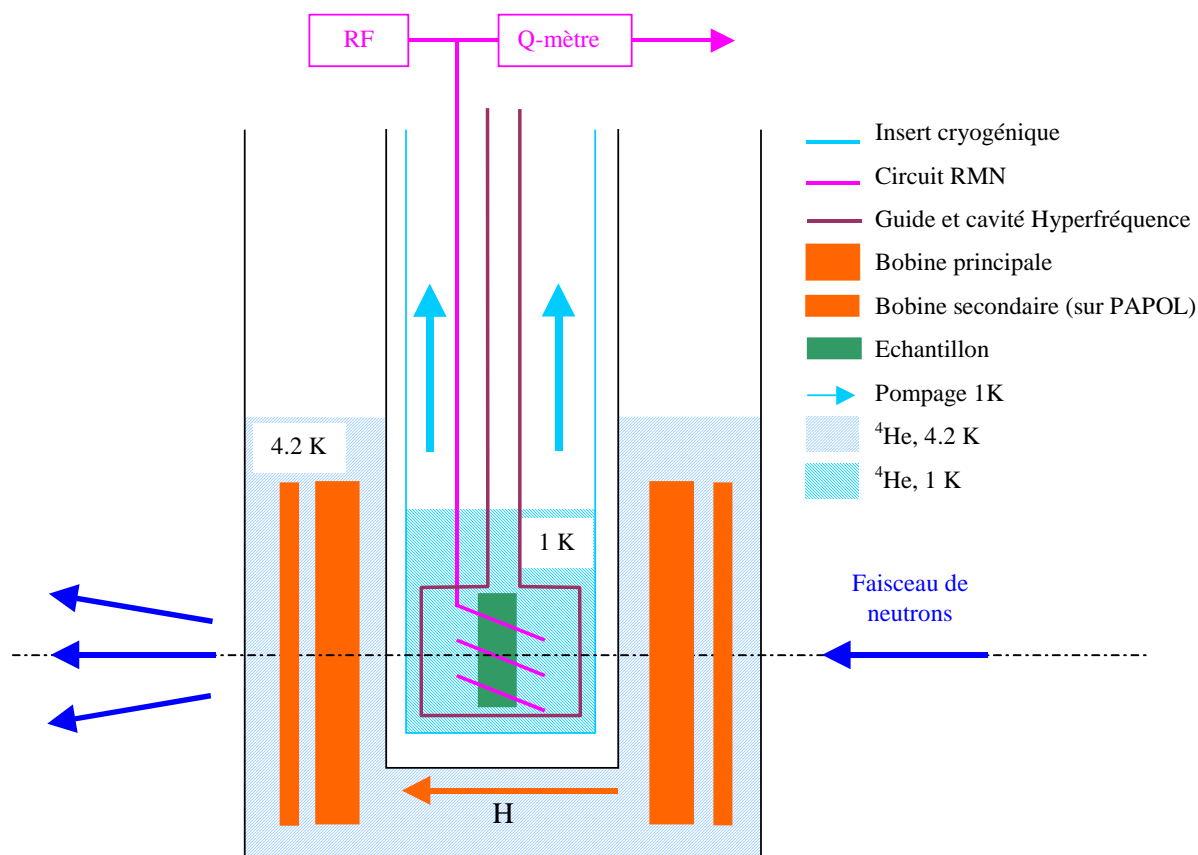


figure V.4 :

Schéma de l'environnement échantillon.

L'environnement échantillon est relativement complexe car, comme dit précédemment, il fait coexister plusieurs techniques. Ce système repose tout d'abord sur un aimant supraconducteur, de type split-coils, de 3.5 T et de grande homogénéité ($5 \cdot 10^{-5}$). L'installation de PAPOL possède également une bobine secondaire qui permet une modulation de 200 Gauss. La géométrie split-coils, avec l'axe des bobines parallèle aux neutrons, permet d'avoir un grand angle d'ouverture indispensable à l'observation de nos petits objets. Tant sur l'aimant de PAPOL que sur celui du PSI, l'ouverture obtenue est de $\pm 20^\circ$.

A l'intérieur de l'aimant est introduit l'insert cryogénique dont le principe sera développé par la suite. Cet insert comporte lui-même une partie (voir figure V.5), extractible même à 4.2 Kelvin, qui comprend la bobine RMN et la cavité hyperfréquence, et qui tient lieu de porte échantillon.

Un câble coaxial rigide (pour éviter la microphonie) et cryogénique, est relié à une bobine RMN qui a été développée au PSI et reprise sur PAPOL. Cette bobine est constituée d'une bande d'aluminium, formant trois spires, traversée par le faisceau de neutrons. Le choix de l'aluminium provient de la très faible diffusion des neutrons par ce métal, contrairement au cuivre par exemple. Mais ce choix a rendu difficile la soudure du câble coaxial aux extrémités de cette bobine, et il a fallu déposer chimiquement du cuivre sur ces extrémités. Cette bobine a donné de très bons résultats du fait de son facteur de remplissage élevé.

Enfin, la cavité hyperfréquence est simplement un fin cylindre d'aluminium connecté à un tube qui fait office de guide d'onde. Le résultat obtenu est une cavité multimode qui a l'avantage, outre la simplicité, de répartir la puissance hyperfréquence sur l'échantillon.



figure V.5

Bobine RMN, guide et cavité hyperfréquence du PSI.

II.2 Le spectromètre RMN.

Le spectromètre RMN de PAPOL a été profondément modifié tout au long de ma thèse. Il s'agit d'un spectromètre classique fonctionnant en continu (CW) et utilisé majoritairement pour la détection du signal des protons. Il se compose d'une source radiofréquence, d'une bobine RMN, d'un système de détection appelé Q-mètre et d'une partie informatique digitalisant et traitant le signal.

II.2.a La détection du signal RMN.

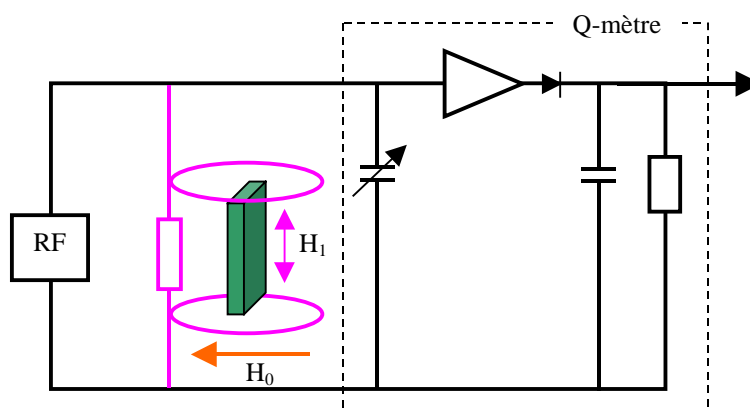


figure V.6 :

Schéma de détection du signal RMN.

Le dispositif est alimenté par un synthétiseur qui fonctionne autour de 106 MHz pour un champ de 2.5 Tesla. Il permet de créer un courant alternatif radiofréquence à l'intérieur d'une bobine de quelques enroulements, qui engendre un champ oscillant perpendiculaire au champ

principal. Contrairement à ce qui a été développé dans la partie théorique, on utilise un champ oscillant à la place d'un champ tournant. Cette technique est très classique en RMN et provient du fait que l'on peut formellement considérer un champ oscillant comme la superposition de deux champs tournant en sens inverse, dont l'un sera sans effet sur la RMN.

La bobine RMN est mise en parallèle avec une capacité variable (voir figure V.6). L'ensemble forme alors un circuit oscillant dont on peut régler la fréquence de résonance. Le synthétiseur se comportant comme une source de courant, la tension aux bornes du circuit est proportionnelle à son impédance $Z(\omega)$. Cette tension est ensuite amplifiée puis redressée par une diode.

L'effet du champ oscillant sur les protons de l'échantillon peut être décrit par une susceptibilité complexe :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (\text{V.1})$$

L'inductance de la bobine s'exprime en fonction de l'inductance à vide L_0 comme :

$$L(\omega) = L_0 [1 + 4\pi\eta\chi(\omega)] \quad (\text{V.2})$$

où η est le facteur de remplissage de la bobine. Si on note r la résistance de la bobine, Q son facteur de qualité, et en supposant que le circuit est accordé ($LC\omega^2 = 1$), on peut écrire pour les petits signaux ([Abragam61], p 75) :

$$Z(\omega) \approx R [1 - 4\pi\eta Q\chi''(\omega) - i4\pi\eta Q\chi'(\omega)] \quad (\text{V.3})$$

avec $R = L^2\omega^2/r$

Ainsi, lorsque l'on balaye le champ magnétique (ou la fréquence RF) au travers de la résonance RMN, on enregistre une variation de tension qui au premier ordre s'écrit :

$$\frac{\delta v}{v} \approx -4\pi\eta Q\chi''(\omega) \quad (\text{V.4})$$

La relation entre la variation de la tension de sortie du Q-mètre et la polarisation peut s'obtenir par des considérations énergétiques. En effet, à intensité constante, l'énergie absorbée par l'échantillon est proportionnelle à la variation d'impédance, c'est à dire à $\chi''(\omega)$. Du point de vu de l'échantillon, l'énergie absorbée est proportionnelle à la différence de population des niveaux, donc à la polarisation. Si bien que la polarisation nucléaire P est simplement proportionnelle à l'intégrale du différentiel de tension, dû à l'échantillon, lorsque l'on parcourt la raie de résonance.

$$P \propto \int \chi''(\omega) d\omega \propto \int \delta v \quad (\text{V.5})$$

La méthode du Q-mètre est couramment utilisée en RMN mais a cependant quelques inconvénients. Le principal pour nous, provient du fait qu'à cause de la polarisation dynamique par effet solide, on doit travailler à champ magnétique fixé. Pour traverser la résonance, la fréquence du synthétiseur doit être balayée de part et d'autre de la fréquence de résonance du circuit détecteur. Ce balayage va moduler de manière importante la tension de sortie de Q-mètre, formant ainsi une ligne de base qui va gêner l'acquisition de faibles signaux et qu'il faudra soustraire pour obtenir le signal RMN.

Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à la référence [Niinikoski95]. Le Q-mètre utilisé, tant sur PAPOL qu'au PSI, est un Q-mètre commercial de type Liverpool.

II.2.b Le système d'acquisition.

Le système d'acquisition RMN est organisé autour du même ordinateur que celui utilisé pour l'acquisition des neutrons. Il est équipé de deux cartes d'acquisitions rapides d'une résolution de 12 bits.

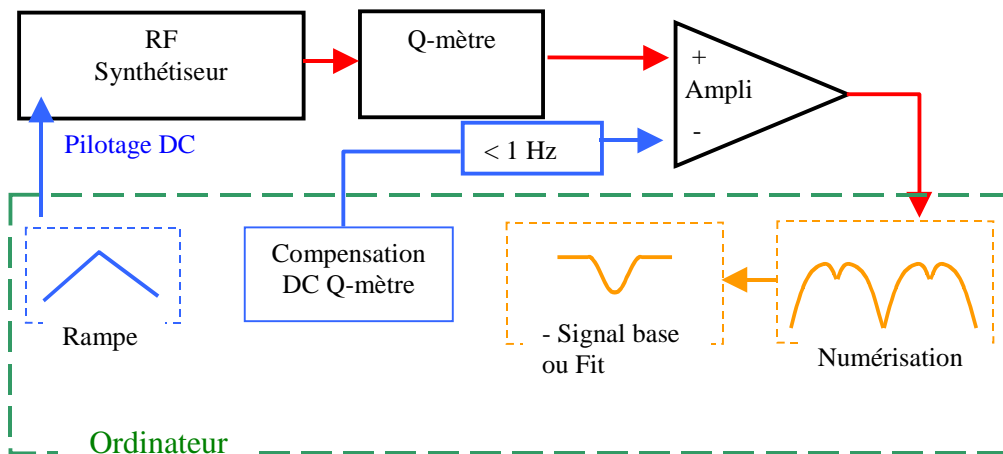


figure V.7 :

Système d'acquisition RMN.

Le pilotage de la fréquence du synthétiseur se fait par l'intermédiaire d'une tension continue (le temps de montée du synthétiseur est de quelques μs). L'ordinateur génère une rampe symétrique de 2×256 points (voir figure V.7). Pour chaque point, une pause est effectuée puis le signal RMN est moyenné sur plusieurs numérisations (typiquement 4). Pour une bonne statistique, on répète le cycle de 512 points de 1 à 100 fois suivant l'intensité du signal.

L'élimination des parasites a été un gros problème lors de la réalisation de ce dispositif, d'autant plus que le hall des guides est très bruyant électriquement parlant, et que la numérisation du signal se fait à plusieurs mètres de la détection. Le rapport signal sur bruit a été amélioré grâce à l'élimination des boucles de masses, à l'utilisation de la bobine décrite dans la partie II.1 et enfin grâce à l'utilisation d'un amplificateur différentiel à la sortie du Q-mètre.

Cet amplificateur a un double rôle. D'une part il permet de soustraire la partie continue du signal de sortie du Q-mètre. Pour cela, on injecte une tension continue de référence fortement filtrée. D'autre part, il permet d'amplifier la partie variable du Q-mètre afin qu'elle couvre la plage de numérisation (0-10V) de la carte d'acquisition et cela, au plus proche de la sortie du Q-mètre.

Après numérisation, on doit soustraire la ligne de base du Q-mètre avant d'obtenir le signal nucléaire. Il existe deux méthodes pour obtenir cette ligne de base.

La première consiste à décaler le champ principal pour se placer hors résonance. Ceci se fait simplement sur PAPOL à l'aide de la bobine secondaire qui permet un décalage de 200 Gauss. Aux effets de magnétorésistance près, on obtiendra la ligne de base du Q-mètre c'est à dire la réponse de celui-ci en l'absence de résonance nucléaire. Cette méthode est a priori la plus performante pour les petits signaux. Cependant, à cause des fluctuations thermiques dans la partie haute du cryostat, créées par les changements du niveau d'hélium dans le bain principal, la ligne de base du Q-mètre n'est pas stable dans le temps. On doit donc régulièrement décaler le champ principal pour réactualiser la ligne de base. Mais cette

opération n'est plus possible dès que l'on polarise dynamiquement l'échantillon puisque l'on doit conserver un champ constant..

La deuxième méthode pour extraire la ligne de base est une approximation à l'aide d'un polynôme de degré 5. Une fois déterminée la zone où apparaît le signal nucléaire, on utilise le reste de signal pour extrapoler l'ensemble de la ligne de base. Cette seconde méthode s'est révélée être plus efficace pour mesurer l'évolution de la polarisation nucléaire au cours du temps. Une fois le signal nucléaire extrait, une fonction du logiciel permet d'en calculer l'intégrale.

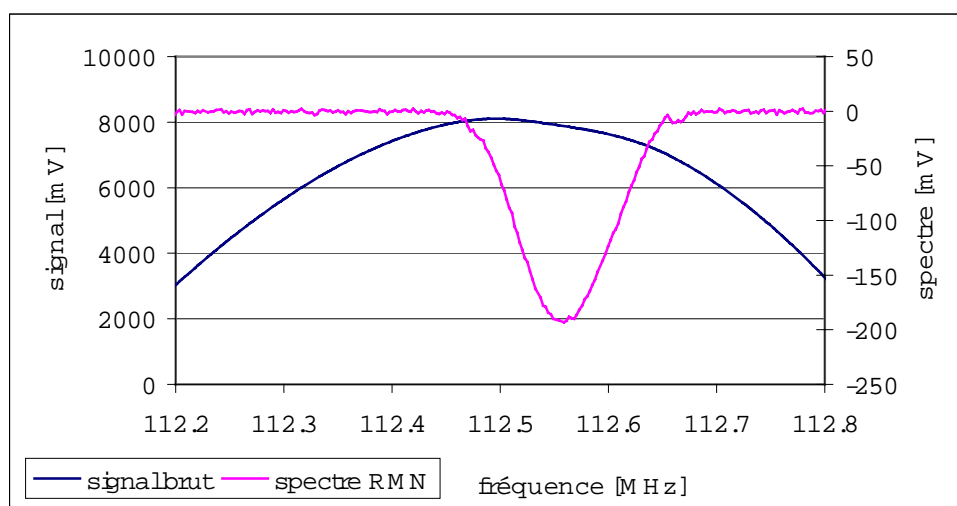


figure V.8 :

Signal brut à la sortie de l'amplificateur différentiel et spectre RMN après soustraction du signal de base. Echantillon 100 % protoné, température 1 K.

Le calibrage de la polarisation se fait en mesurant l'intégrale du signal naturel et ce, si possible à 4.2 K pour être sûr de la température. La connaissance du champ magnétique, via la fréquence de résonance mesurée, permet de calculer très précisément la polarisation correspondant à l'intégrale. Dans le cas d'un échantillon fortement deutéré, où le signal est faible, il peut être intéressant d'effectuer cette calibration à 1 K. Il faut alors faire particulièrement attention, d'une part à l'exacte détermination de la température, et d'autre part d'attendre suffisamment longtemps (plusieurs T_1) pour atteindre l'équilibre thermique.

Enfin, durant l'acquisition du signal RMN, il faut prendre garde à ne pas saturer celui-ci par une trop grande puissance radiofréquence. On peut pour cela vérifier que l'intégrale du signal ne diminue pas lorsque l'on effectue un grand nombre d'acquisitions consécutives.

II.3 Le système hyperfréquence.

Les installations hyperfréquences, utilisées sur PAPOL et au PSI, sont composées d'une source, d'un guide et d'une cavité multimode mais sont dépourvues de tout système de détection de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

II.3.a Les hyperfréquences sur PAPOL.

Le générateur hyperfréquence utilisé est un oscillateur électronique de type carcinotron. Des électrons, émis par un filament, sont accélérés par un système d'anode-cathode et confinés à l'aide d'un aimant permanent afin de constituer un faisceau. Sur ce faisceau est placé une ligne à retard qui induira le rayonnement hyperfréquence. La puissance émise est

fonction de la tension anode (de l'ordre de 1 kV) tandis que la fréquence est liée à la tension ligne (de l'ordre de 4 kV). Ce système a plusieurs avantages sur les diodes hyperfréquences. D'une part, la puissance fournie par un carcinotron, de l'ordre de plusieurs Watts, est largement supérieure à celle fournie par une diode (typiquement 100 mW). D'autre part, la plage de variation de fréquence, obtenue par réglage des tensions d'alimentations, est également plus grande que pour une diode. Enfin, la stabilité en fréquence d'un carcinotron est supérieure à celle d'une diode.

Modulation de fréquence du carcinotron :

L'expérience sur la croissance de nuages de protons polarisés nécessite le changement, périodique et rapide, de la fréquence d'excitation. Ceci a été réalisé très simplement sur le carcinotron grâce à un système de relais sur la tension ligne.

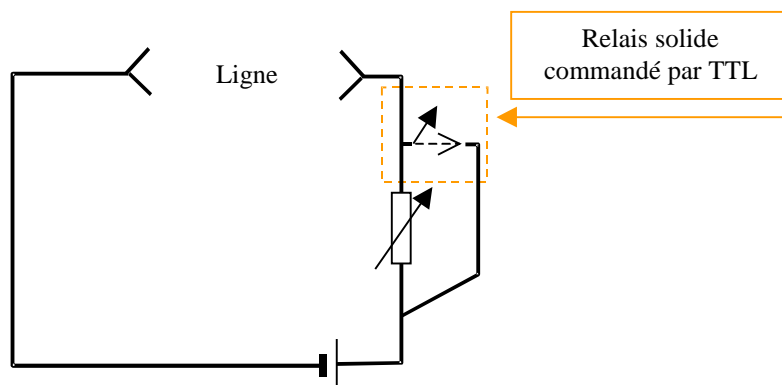


figure V.9 :

Dispositif de basculement de fréquence sur un carcinotron.

L'alimentation ligne délivre une tension constante d'environ 4.5 kV, tandis que le faisceau d'électrons génère un courant de 20 mA. Nous avons modifié l'alimentation du carcinotron afin d'y ajouter une résistance variable, court-circuitable grâce à un relais solide.

Lorsque le relais est en position ouvert, la résistance entraîne une chute de tension sur la ligne provoquant du même coup une diminution de la fréquence d'émission du carcinotron. Le relais en position fermé, la résistance est court-circuitée et la tension d'alimentation se retrouve intégralement sur la ligne.

La différence de fréquence entre l'effet solide « positif » et « négatif » est de l'ordre de 300 MHz, ce qui correspond à une différence de tension ligne de l'ordre de 200 V. Ainsi, la résistance doit être variable autour de 10 k Ω . Il est également important de remarquer que le montage choisi permet de ne jamais couper la tension ligne. En effet, une interruption de cette tension, même brève, peut causer la destruction du carcinotron.

Ce dispositif a été testé à l'aide d'un fréquencemètre analogique, constitué d'une cavité absorbant l'une des deux fréquences et d'une diode réceptrice. Le temps de commutation de fréquences mesuré est de quelques microsecondes, ce qui est très satisfaisant pour nos expériences.

II.3.b Les hyperfréquences au PSI.

La cible construite au PSI utilise, quant à elle, des diodes hyperfréquences travaillant autour de 97 GHz (correspondant à 3.5 Tesla). Bien moins puissantes qu'un carcinotron, elles imposent plus de précautions quant à la réalisation du guide d'onde afin de minimiser les pertes.

Modulation de fréquence des diodes :

Il est possible de modifier la fréquence d'émission des diodes en modifiant leur tension d'alimentation. Cependant, elles mettent toujours beaucoup de temps à se stabiliser en fréquence. C'est pourquoi nous avons utilisé deux diodes, réglées pour chacune des fréquences de l'effet solide, que nous avons connecté à la cavité hyperfréquence via un relais mécanique. Ce relais connecte le guide d'onde menant à l'échantillon, à l'un des deux guides provenant des diodes. Cette permutation a lieu en 100 ms qui se décomposent comme suit : 5 ms pour la fermeture du guide en cours, 90 ms où aucun guide n'est connecté à l'échantillon puis 5 ms pour la connexion au nouveau guide.

III Les systèmes cryogéniques.

Les expériences de polarisation dynamique par effet solide nécessitent de basses températures, d'une part pour avoir une polarisation électronique élevée, et d'autre part pour que la relaxation nucléaire soit aussi lente que possible. Le système cryogénique est ainsi une partie essentielle de l'environnement expérimental et doit être adapté aux contraintes spécifiques de nos expériences : une grande puissance de chauffage par les hyperfréquences et l'utilisation conjointe de neutrons.

Nous avons utilisé et développé différents systèmes cryogéniques qui vont être abordés ici.

III.1 Cryogénie à dilution.

L'utilisation de la méthode de variation de contraste par polarisation nucléaire en « statique » repose en partie sur la capacité que l'on a d'obtenir de fortes polarisations nucléaires. Pour cela, il est primordial de travailler à des températures largement inférieures au Kelvin, accessibles grâce à un réfrigérateur à dilution. Nous rappellerons simplement ici le principe d'un tel réfrigérateur et décrirons les spécificités liées à nos expériences.

Un réfrigérateur à dilution fonctionne en circuit fermé grâce à un mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$. En dessous de 0.86 K, le mélange va se séparer en deux phases : l'une riche et l'autre pauvre en ^3He . La dilution de l' ^3He de la phase riche à la phase pauvre, qui peut s'apparenter à une détente, va permettre de refroidir le mélange. Le fonctionnement en circuit fermé est possible grâce à la forte pression de vapeur saturante de l' ^3He (comparée à celle de l' ^4He), qui va permettre de pomper celui-ci de la phase pauvre, via le bouilleur, vers la phase riche en ^3He .

Dans le cadre d'une utilisation regroupant polarisation dynamique et diffusion de neutrons, les spécificités nécessaires sont essentiellement de deux types.

Premièrement le réfrigérateur doit supporter la forte puissance de chauffage, de l'ordre de 0.25 mW, induite par les hyperfréquences nécessaires à l'effet solide. Pour cela, nous utilisons un débit important de mélange, de l'ordre de 120 $\mu\text{mol}/\text{sec}$, ce qui suppose une forte puissance de pompage (donnée par une série de pompes « roots ») et des tubes de pompages d'une section adaptée.

Deuxièmement il convient de prendre garde à la très forte absorption des neutrons par l' ^3He . Si l'on place l'échantillon directement dans la chambre de mélange, les fluctuations inévitables de la température vont entraîner des fluctuations de la concentration en ^3He de la phase pauvre. Or, compte tenu de l'absorption des neutrons par l' ^3He , de telles fluctuations rendent les mesures aux neutrons très imprécises. Contre cela, nous utilisons un monobloc de cuivre divisé en deux chambres. L'une constitue la chambre à dilution et l'autre, aux parois très fines, contient l'échantillon baignant dans de l' ^4He isolé mais refroidie par la chambre à dilution.

Pour plus de précisions sur ce cryostat, les lecteurs pourront se reporter aux références [Glättli89] et [Grinten95].

III.2 Cryostat 1 K en géométrie fermée.

Les expériences de variation de contraste en dynamique, qui constituent la plus grosse partie de cette thèse, ne nécessitent pas des polarisations nucléaires aussi élevées que dans les expériences en statique. Nous avons donc utilisé un cryostat beaucoup plus simple à ^4He pompé.

Le premier modèle que nous avons utilisé sur PAPOL était à géométrie fermée (voir figure V.10).

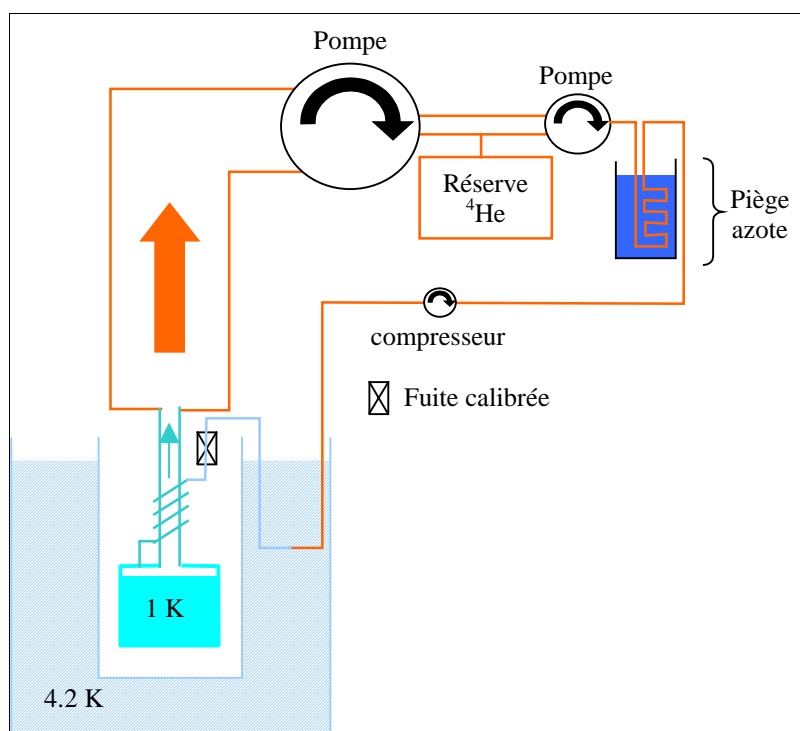


figure V.10 :

Schéma du réfrigérateur 1 K, géométrie fermée, utilisé sur PAPOL.

La réfrigération y est produite par l'évaporation d' ^4He circulant en circuit fermé. Le contrôle de différents paramètres permet d'ajuster la puissance de réfrigération et la température limite. La puissance de réfrigération dépend du débit d' ^4He dans le système, qui dépend lui-même du débit nominal de la fuite calibrée, et de la pression en sortie de compresseur. La température du bain est, quant à elle, uniquement liée à la pression du gaz au-dessus de ce bain. Comme la puissance de pompage est fixe, la température va être d'autant plus élevée que l'évaporation du bain (c'est à dire la puissance de réfrigération) est importante. Ceci va être, dans le cas de l'utilisation d'un carcinotron, le paramètre limitant la puissance des hyperfréquences.

L'avantage d'un tel système est principalement sa stabilité propre. En effet, une augmentation de la puissance de chauffage va entraîner une hausse du volume de gaz pompé, qui va elle-même provoquer l'élévation de la pression de sortie de compresseur, augmentant pour finir la puissance de réfrigération. Les inconvénients sont, quant à eux, l'impossibilité d'envoyer un gros débit d'hélium dans la cavité (d'où une durée de premier refroidissement assez long) et un risque important de bouchage du circuit par de l'air solide ou par les vapeurs d'huile des

pompes. Par ailleurs, l'accès à l'échantillon était très difficile (impossible à 4.2 Kelvin) sur ce réfrigérateur ce qui nous a conduit à la réalisation d'un second cryostat.

III.3 Cryostat 1 K en géométrie ouverte.

Un nouveau cryostat 1 K a été développé durant ma thèse. Celui-ci devait fonctionner en circuit ouvert et permettre l'utilisation, et le changement à la température de l'hélium, des échantillons en plaquette utilisés au PSI et à l'ILL.

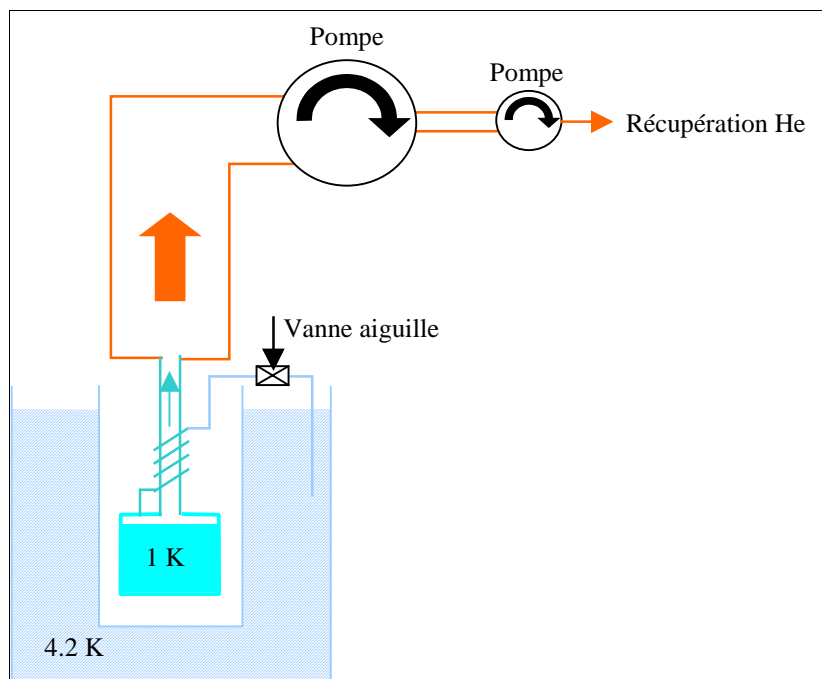


figure V.11 :

Schéma du réfrigérateur 1 K, géométrie ouverte, utilisé sur PAPOL.

Comme pour la géométrie fermée, la puissance de réfrigération est donnée par le débit d'hélium. Celui-ci peut être réglé par la vanne à aiguille (pilotée par un piston) permettant à l'hélium du bain principal de pénétrer dans la cavité. Une canne porte échantillon (identique dans le principe à la figure V.5) peut être introduite même lorsque le cryostat se trouve à l'hélium. Ce réfrigérateur, malgré un réglage délicat de la vanne à aiguille, a parfaitement fonctionné. La température, contrôlée à l'aide d'une résistance « Speer » 220 Ω , est de l'ordre de 1 K sans irradiation et 1.2 K sous irradiation hyperfréquence.

IV Les échantillons.

La majorité des expériences menées ont utilisé des échantillons simples, constitués de centres paramagnétiques dissous dans des solvants organiques. Cependant, leur utilisation à froid pour la diffusion de neutrons, ainsi que le mécanisme de polarisation par effet solide, imposent certaines caractéristiques qui resteront essentielles même pour des échantillons plus complexes. Tous ces échantillons doivent posséder des centres paramagnétiques distribués de façon homogène et ils doivent être amorphes aux basses températures où nous travaillons.

De plus, la géométrie des réfrigérateurs et l'accès souvent difficile à la zone échantillon, nous ont amené à utiliser certaines astuces quant à la réalisation des échantillons.

IV.1 Les centres paramagnétiques.

La présence de centres paramagnétiques dans l'échantillon, à des concentrations de l'ordre de 10^{19} centres. cm^{-3} , est à la base de la méthode de polarisation dynamique par effet solide. Grâce à l'utilisation de cibles polarisées en physique des hautes énergies, on connaît une grande variété de centres paramagnétiques adaptés à la polarisation dynamique. Pour avoir une efficacité maximale, ces centres doivent avoir les deux propriétés suivantes : ils doivent être de spin $\frac{1}{2}$ et avoir un spectre de résonance électronique fin.

Lorsqu'un centre paramagnétique n'a pas pour spin effectif un spin $\frac{1}{2}$, il va présenter plus de deux niveaux Zeeman. Or, du fait d'interactions entre les électrons et le champ cristallin, ces niveaux ne sont pas en général équidistants. Le centre paramagnétique va alors présenter un spectre RPE large, voire à raies multiples, qui n'est pas compatible avec l'effet solide où la largeur de la raie électronique doit être de l'ordre de grandeur de la fréquence nucléaire.

Nous allons présenter ici les différents centres paramagnétiques utilisés dans nos expériences.

IV.1.a L'EHBA-Cr^V.

L'EHBA ou sodium bis[2-ethyl - 2 - hydroxybutyrate]- oxochromate (V) monohydrate a été le complexe paramagnétique le plus utilisé dans nos expériences.

Structure :

L'EHBA a pour formule brute : $\text{Na}[\text{CrO}_7\text{C}_{12}\text{H}_{20}]$. Sa structure cristalline peut être extrapolée de celle de l'HMBA qui a été déterminée par Krumpolc [Krumpolc78].

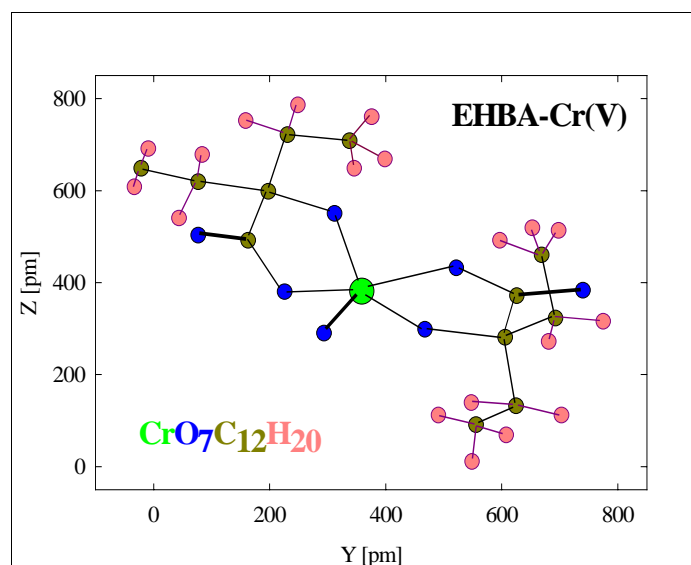


figure V.12 :

Structure de l'EHBA-Cr^V cristallisé.

Synthèse :

La fabrication de l'EHBA ne pose pas trop de problèmes. Elle est détaillée dans la référence [Krumpolc79]. On mélange 1.98g d'2-éthyl-2-hydroxy butyric acide avec 0.65g de dichromate de sodium dans 20 ml d'acétone. Après mélange, on laisse réagir 26 heures dans un bain-marie à 25°C, puis on ajoute 50 ml d'hexane pour cristalliser l'EHBA. Après quelques minutes on peut récupérer les cristaux par filtration sur un Buchner.

Les cristaux doivent être conservés à l'abri de la lumière. Les solutions formées avec ce complexe doivent être de couleur orangée plus ou moins sombre. Une teinte verte traduit

l'existence de Cr^{III} dans la solution, qui empêchera une bonne polarisation dynamique des échantillons.

L'EHBA que nous avons synthétisé, a été testé sur un spectromètre RPE à 9 GHz. La largeur de raie mesurée en phase liquide est de 5 Gauss pour une résonance à 3.5 kGauss.

Utilisation :

L'EHBA est un complexe ionique qui se dissout dans les solvants polaires. Dans le cadre de nos expériences nous avons principalement utilisé du glycol ou un mélange glycérol/eau.

IV.1.b Le DTBN.

Le di-tert-butyl nitroxide (DTBN) est un radical libre commercial.

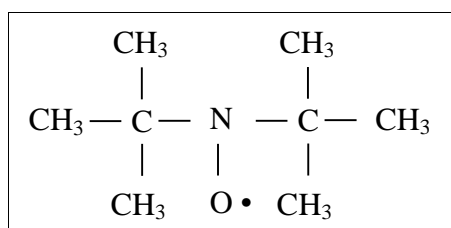


figure V.13 :

Formule développée du DTBN.

Ce centre paramagnétique se dissout dans les solvants non polaires. Nous l'avons en particulier utilisé avec des solvants comme le toluène.

Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à la référence [Fernow79].

IV.2 La réalisation des échantillons.

Les échantillons utilisés sont chimiquement très simples et la réalisation des solutions ne pose aucun problème. Cependant, leur utilisation dans le cadre de cette thèse engendre certains problèmes liés aux basses températures et à l'effet solide.

IV.2.a Le problème de l'oxygène.

L'oxygène de l'air ambiant est un gaz paramagnétique qui, si on n'y prend pas garde, va se dissoudre dans nos échantillons. Les centres paramagnétiques ainsi ajoutés vont participer à la relaxation nucléaire, mais pas à la polarisation dynamique, du fait de la différence de fréquence de résonance entre ces centres paramagnétiques, dit « de fuite », et ceux volontairement ajoutés dans la solution. Ceci peut limiter de manière importante la valeur finale de la polarisation nucléaire.

Dans la référence [Grinten95], M. Grinten compare le T_1 nucléaire de billes d'OTP congelées dans un bain d'azote liquide (voir paragraphe IV.2.c). Le T_1 des billes saturées en oxygène est de l'ordre de 50s (à 2 K et 4.8 T) alors que celui des billes dégazées est de l'ordre de 1000s. Dans la même référence on constate également que le T_1 d'un échantillon dégazé, mais congelé dans un conteneur à l'abri de l'azote liquide (et non sous forme de billes dans le liquide), est de l'ordre de 10^4 s. Ce travail montre, d'une part le rôle important de l'oxygène dans la relaxation de nos échantillons et, d'autre part, l'importance du mode de congélation de ceux-ci. La différence entre les deux modes de congélation provient de la grande quantité d'oxygène liquide présente dans un bain d'azote liquide exposé à l'air. Comme on le verra dans le paragraphe IV.2.c, il faut plusieurs dizaines de secondes pour congeler une bille à la

surface d'un bain d'azote, ce qui semble suffisant pour que l'oxygène du bain diffuse dans la bille.

Dans le cadre de nos expériences en dynamique, une forte polarisation finale n'est pas essentielle. Nos échantillons ont donc principalement été réalisés à partir de solutions dans lesquelles on a fait barboter de l'azote. Lorsque nous avons congelé l'échantillon sous forme de billes, celles-ci ont été réalisées dans une boîte à gants à l'abri de l'oxygène.

IV.2.b Le problème de la cristallisation.

La méthode de polarisation dynamique impose une très basse température à laquelle tous les échantillons deviennent solides. La tendance de certains solvants organiques à cristalliser à froid peut alors se révéler problématique, et ceci pour plusieurs raisons. D'un point de vue mécanique, la cristallisation rapide d'un échantillon va briser celui-ci en plusieurs morceaux, et va entraîner d'importantes fluctuations de densité. Ces dernières ont elles mêmes l'inconvénient de générer une forte diffusion de neutrons aux petits angles qui va couvrir le signal recherché. Enfin, les échantillons non amorphes polarisent mal par effet solide.

Dans nos expériences nous avons utilisé trois types de solvants plus ou moins aisés à utiliser. Le toluène et le glycol sont thermodynamiquement cristallins à basse température. Cependant, il est possible d'obtenir des échantillons amorphes en trempant ceux-ci dans de l'azote liquide sous forme de petites billes. Ici, la forme de l'échantillon est imposée par la vitesse de refroidissement qui doit être la plus élevée possible. Une fois gelés, ces échantillons doivent être maintenus à l'azote durant toutes les manipulations, en particulier durant l'introduction de l'échantillon dans le cryostat. Cette contrainte est particulièrement forte pour le toluène qui recristallise à des températures supérieures à 120 K. Enfin, nous avons utilisé des mélanges Glycerol/eau (avec un minimum de 60% de Glycerol) connus des biologistes pour être à la fois biocompatibles et amorphes à basse température. Ce dernier solvant nous a permis de réaliser les échantillons sous forme de plaquettes.

IV.2.c La congélation des échantillons.

La majeure partie de nos échantillons étant liquide à température ambiante, il convient de les solidifier avant de les introduire dans le cryostat. En effet, il est très difficile de concevoir un container pour nos échantillons car celui-ci ne doit être ni métallique (pour ne pas écranter les hyperfréquences), ni protoné (pour ne pas masquer les protons de l'échantillon) ni diffuser les neutrons aux petits angles. Il est donc plus simple d'introduire, à froid, un échantillon solide. De plus, comme on l'a également vu dans le paragraphe précédent, la congélation de l'échantillon à l'extérieur du cryostat permet de contrôler la vitesse de refroidissement de celui-ci.

Nous avons utilisé deux modes de congélation : la congélation sous forme de billes et celle sous forme de plaquette.

La congélation sous forme de billes se réalise manuellement. Dans une grande boîte à gants on fait tomber, à l'aide d'une seringue, de petites gouttes de solution sur un bain d'azote liquide. Ces gouttes vont flotter quelques dizaines de secondes sur un coussin d'azote gazeux puis tomber au fond du liquide. Il faut ensuite trier les billes ainsi obtenues, en fonction de leur taille, en vérifiant qu'elles sont bien amorphes, ce qui peut être vu facilement car les billes amorphes sont transparentes et les billes cristallisées plutôt blanchâtres. Toutes ces étapes de tri doivent être, bien sûr, réalisées à l'azote. Cette manière de congeler l'échantillon comporte plusieurs avantages. Premièrement elle permet une trempe rapide qui facilite

l'obtention d'échantillons amorphes. Deuxièmement, l'utilisation de billes peut être nécessaire sur certains cryostats où la cavité échantillon n'est pas accessible à froid. On utilise alors le guide d'onde des hyperfréquences pour introduire l'échantillon, qui doit alors être sous forme de billes. Cependant il y a aussi de nombreux inconvénients à cette méthode. L'utilisation de cryostats nécessitant une introduction de l'échantillon par le guide d'onde n'est pas commode. En particulier, il est difficile de récupérer les billes. De plus, les billes utilisées ont un diamètre compris entre 1.5 et 2 mm pour une largeur de l'espace échantillon de 5 mm. Dans ces conditions, l'épaisseur réelle de l'échantillon est mal connue, et n'est pas constante sur la section du faisceau de neutrons.

La seconde méthode de congélation est la fabrication de plaquettes. Pour cela, on utilise un moule en cuivre massif, subdivisé en trois blocs, dans lequel existe une fente de 14*14*3 mm. L'ensemble est refroidi à l'azote liquide puis on vide le surplus d'azote de telle manière que la fente soit à l'air libre. Il suffit ensuite d'injecter un mélange glycérol/eau, à la seringue, dans la fente. Cette technique, très pratique, n'est possible qu'avec très peu de solvants. Outre le problème de la cristallisation, la majorité des solvants collent au moule et l'échantillon ne peut être retiré intacte. Ce système nous a permis d'avoir une forme standard d'échantillon se qui a facilité leurs échanges avec le PSI.

IV.3 Test des échantillons.

Une fois l'échantillon introduit dans le cryostat, il y a un certain nombre d'expériences de réglage, ou de caractérisation de l'échantillon, qui peuvent être réalisées.

Nous ne donnerons pas ici un descriptif de chaque échantillon mais plutôt des exemples des mesures réalisées.

IV.3.a Détermination de la fréquence d'effet solide.

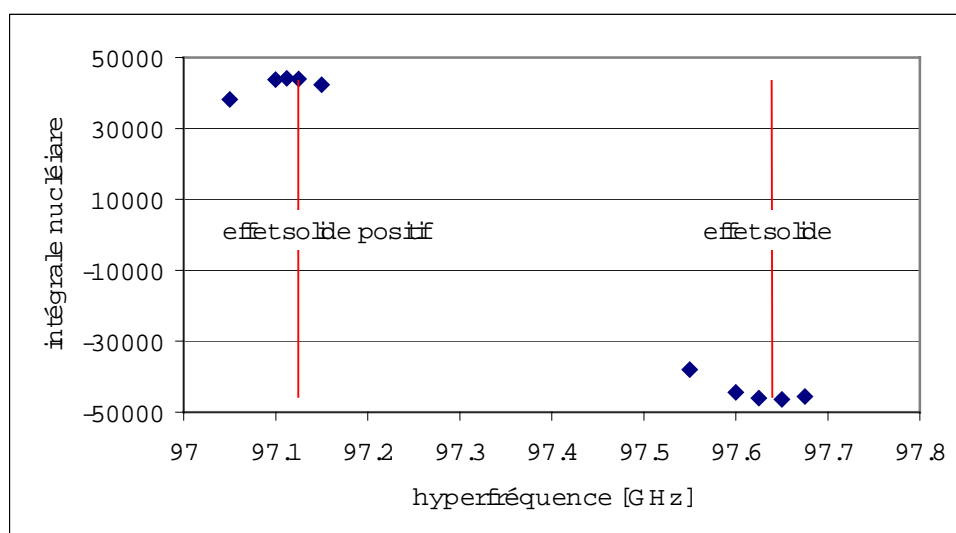


figure V.14 :

Intégrale du signal nucléaire en fonction de la fréquence d'irradiation. Echantillon E2 (deutériation 88%, 5.10^{19} centres/cc), fréquence nucléaire : 149.67 MHz, champ : 3.5 T, température : 1K.

Une fois trouvé le signal nucléaire des protons, il convient de rechercher les fréquences d'effets solides. Pour cela, on balaye la fréquence d'excitation et on enregistre la polarisation maximum obtenue. A titre d'exemple, l'intégrale du signal nucléaire (c'est à dire la

polarisation en unités arbitraires) en fonction de la fréquence de la source hyperfréquence se trouve reproduit sur la figure V.14.

On y voit que l'écart entre les deux fréquences d'effets solides est de l'ordre de 500 MHz, soit nettement plus du double de la fréquence nucléaire qui est ici de 150 MHz. Cette différence avec la théorie de l'effet solide résolu, qui prévoit un écart égal au double de la fréquence nucléaire, est normale dans cet échantillon polarisant grâce à l'effet solide par mélange thermique.

IV.3.b Vitesse de polarisation et relaxation.

Grâce au spectromètre RMN, nous pouvons mesurer la vitesse de polarisation ainsi que le temps de relaxation nucléaire de l'échantillon. Ci-dessous est représenté l'intégrale du signal nucléaire : (a) pendant une polarisation dynamique négative, (b) pendant la relaxation nucléaire. L'échantillon est composé de polyéthylène dopé avec du TEMPO, un radical nitroxyde commercial.

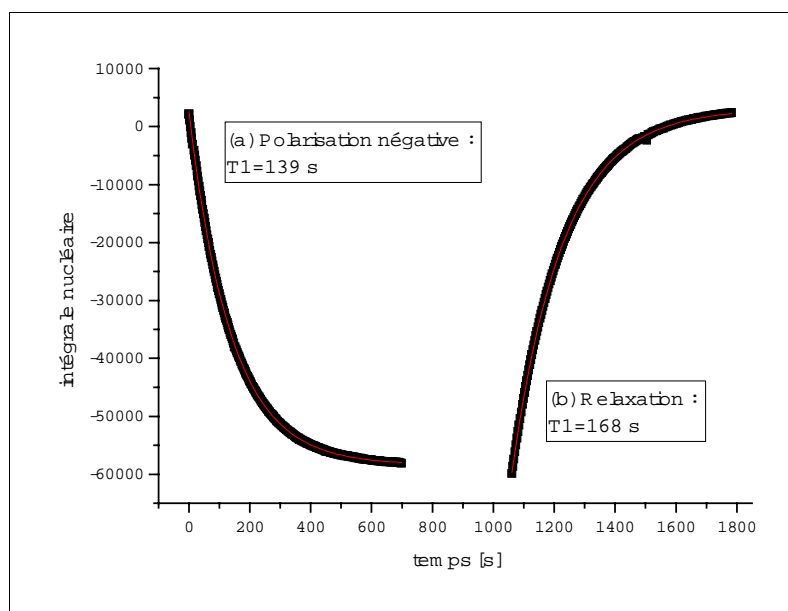


figure V.15 :

Echantillon PE dopé TEMPO. Les courbes sont ajustées à l'aide d'une décroissance exponentielle. (a) polarisation négative : $T_1 = 139$ s. (b) relaxation : $T_1 = 168$ s. L'intégrale du signal naturel est de l'ordre de 3000.

Ces courbes ont été enregistrées sur PAPOL à 2.5 Tesla et 1K. La mesure du temps de relaxation se fait après une forte polarisation dynamique en coupant la source hyperfréquence. Ceci n'est pas dans l'absolu, une mesure parfaite du temps de relaxation nucléaire. En effet, lorsque l'on coupe la source hyperfréquence, on modifie la température de l'échantillon. On a donc le risque d'une évolution de la polarisation à température non constante.

Cependant, on peut voir sur la figure V.15 que le fit de la relaxation par une exponentielle est très bon. Cet effet de variation de température est donc ici faible.

IV.3.c Détermination de la deutériation du solvant.

La deutériation du solvant est un paramètre important de nos échantillons. Or, d'une part la deutériation des solvants achetés n'est pas parfaitement connue mais, d'autre part, il y a toujours une substitution entre les deutons des positions labiles du solvant et les protons de

la vapeur d'eau ambiante. Il est donc intéressant de pouvoir mesurer la deutériation réelle, après manipulation à l'air libre, des solvants utilisés.

Pour cela nous avons utilisé une méthode basée sur la RMN haute résolution en phase liquide. La RMN haute résolution permet de différencier les protons, en fonction de leur environnement chimique, grâce au décalage en fréquence induit par des variations du champ local. Après avoir réalisé notre solvant eau/glycérol à une deutériation théorique, on réserve 0.5 ml de ce solvant avant d'ajouter les centres paramagnétiques. Il est essentiel de conserver une partie du solvant sans centre paramagnétique car ceux-ci, du fait de leur fort champ dipolaire électronique, vont masquer les fluctuations du champ local dû à l'environnement chimique.

La technique consiste ensuite à ajouter dans le solvant, une quantité connue d'un composé protoné, dont les protons ont un environnement chimique différent de celui des protons de l'eau et du glycérol. Dans notre cas nous avons utilisé du DMSO. L'intégrale des différents pics du spectre haute résolution permettra de doser chaque groupe de protons et de les comparer au DMSO.

Exemple :

Nous avons utilisé cette technique sur un solvant composé de 4.469 g de glycérol deutéré à 98% (densité 1.371) et de 4 ml de D₂O estimé à 98% également. La composition théorique est de $1.19 \cdot 10^{21}$ H/cm³.

On ajoute 67.3 mg de DMSO ((CH₃)₂-SO) à 400 µl de solvant. Le spectre RMN haute résolution permet d'attribuer les 3 intégrales suivantes aux trois groupes de protons : I_{H₂O}=1.000, I_{Glycérol}=1.099 et I_{DMSO}=11.009. Sachant que le DMSO a apporté 5.168 mMol de protons on en déduit que la concentration en protons du solvant est de $1.48 \cdot 10^{21}$ H/cm³. Soit 25% de plus que la quantité estimée.

V Références.

- [Abragam61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetisme*, Oxford Press, (1961).
- [Brandt2000] B. Van Den Brandt, P. Hautle, J. A. Konter, S. Mango, *PSI Sci. Rep.*, **3**, 94, (2000).
- [Fernow79] R. C. Fernow, *Nucl. Instr. Methods*, **159**, 557-560, (1979).
- [Glättli89] H. Glättli, C. Fermon, M. Eisenkremer & M. Pinot, *Small angle neutron scattering with polairization on polymers*, *J. Phys. France*, **50**, 2375-2388, (1989).
- [Glättli95] H. Glättli, M. Eisenkremer, M. Pinot & C. Fermon, *Small-angle scattering with polarised neutrons at very low temperatures : A new spectrometer at ORPHEE*, *Physica B*, **213 & 214**, 887-888, (1995).
- [Grinten95] M.G.D. van der Grinten, H. Glättli, C. Fermon, M. Eisenkremer & M. Pinot, *Dynamic proton polarisation on polymers in solution : creating contrast in neutron scattering*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **356**, 422-431, (1995).
- [Krumpolc78] M. K. Krumpolc, B. G. DeBoer & J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 145, (1978).

- [Kruppolc79] M. K. Kruppolc & J. Rocek, *Chromium (V) complexes of tertiary hydroxy Acids*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 3209, (1979).
- [Luschikov84] V. I. Luschikov & Yu. V. Taran, *On the calculation of the neutron adiabatic spin-flipper*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, **228**, 159-160, (1984).
- [Niinikoski95] T. O. Niinikoski, *Topics in NMR polarization measurement*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, **356**, 62-73, (1995).
- [Schärfp89] O. Schärfp, *Physica B*, **156 & 157**, 639, (1989).

Conclusion.

Le travail présenté dans cette thèse a concerné l'utilisation de la méthode de Variation de Contraste par Polarisation Nucléaire (VCPN), appliquée à la technique de la diffusion de neutrons aux petits angles. Cette utilisation a été subdivisée en deux catégories. La première, qui a fait l'objet d'un certain nombre d'études antérieures, utilise une polarisation nucléaire statique. La seconde méthode, qui a été étudiée pour la première fois au cours de cette thèse, utilise les inhomogénéités de polarisation existant dans les premiers instants de la polarisation dynamique par effet solide.

Nous avons ici présenté une étude essentiellement théorique de la méthode VCPN utilisée en polarisation statique. On a montré que cette variation de contraste provenait principalement de la polarisation des protons de l'échantillon, qui peut être contrôlée grâce au mécanisme de polarisation dynamique par effet solide. La méthode VCPN peut être particulièrement efficace pour accéder aux fonctions de structures de différents éléments d'un échantillon. Pour peu que ces éléments aient des densités en protons suffisamment différentes, on a la possibilité, grâce à une variation de la polarisation nucléaire, de modifier les contrastes de diffusion aux neutrons avec une amplitude qui peut être supérieure à celle obtenue par deutériation. Mais, contrairement à cette dernière technique, la méthode VCPN permet de passer d'un contraste minimal à un contraste maximal sans avoir à dupliquer l'échantillon à des deutériations différentes.

Nous avons également montré, par l'intermédiaire de l'étude théorique d'un mélange de deux homopolymères, que les fluctuations inévitables de la polarisation nucléaire au cours d'une expérience, n'avait que peu d'effet sur la précision de la détermination des rayons de giration de ces polymères. De plus, nous avons testé une méthode simple de stabilisation de la polarisation nucléaire, à une température voisine de 1 Kelvin. Il s'agit de l'utilisation d'un atténuateur hyperfréquence piloté en fonction d'une mesure de la polarisation par RMN. Cette

technique a permis de stabiliser la polarisation nucléaire à 4% près, ce qui semble amplement suffisant pour une première utilisation de cette méthode.

Parallèlement, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des neutrons polarisés, et de l'analyse de polarisation, pour la détermination de l'intensité de la diffusion incohérente en diffusion de neutrons aux petits angles. Cette technique repose sur l'estimation du rapport de flipping de l'incohérent. Or celui-ci dépend fortement du taux de diffusion multiple, si bien qu'il est difficile de le déterminer théoriquement pour les échantillons qui sont utilisés habituellement. Cependant, nous avons montré qu'il était possible d'estimer ce rapport de flipping à l'aide d'une simulation de type Monté Carlo utilisant comme seul paramètre la transmission de l'échantillon. Ceci permet une application supplémentaire des neutrons polarisés et de l'analyse de polarisation, à la diffusion des neutrons aux petits angles par des échantillons organiques.

Cette thèse a également permis de proposer et d'étudier une nouvelle application de la variation de contraste par polarisation nucléaire. Il s'agit d'utiliser les gradients de polarisation existant dans les périodes transitoires de la polarisation dynamique afin, d'une part d'étudier le processus de la polarisation, et d'autre part d'amplifier la diffusion de centres paramagnétiques à des fins d'études structurales.

Nous avons présenté ici plusieurs méthodes permettant d'obtenir un régime hors équilibre de la polarisation nucléaire. La plus performante repose sur un changement périodique du sens de la polarisation dynamique. Nous avons montré qu'une telle procédure était facilement automatisable et synchronisable avec une acquisition de neutrons résolue en temps.

Sur un échantillon de centres paramagnétiques EHBA dilués dans un mélange glycérol-eau deutéré à 98%, nous avons montré que la polarisation des protons des centres évoluait avec deux constantes de temps : 1.1 et 5.5 secondes, d'une manière beaucoup plus rapide que la polarisation des protons du solvant, et avec une amplitude plus importante. Ces deux constantes de temps sont liées, d'une part au contact rapide entre les protons des centres EHBA et le réservoir dipolaire électronique, et d'autre part, au contact plus lent entre ces mêmes protons et ceux du solvant. La polarisation des protons des centres EHBA a été déduite des données obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles, grâce à une modélisation des centres sous la forme de deux sphères concentriques. L'étude d'échantillons ayant un solvant moins deutéré, jusqu'à 92 %, a montré que les deux constantes de temps évoluent peu avec la concentration en protons.

Ceci permet d'envisager l'utilisation de cette méthode afin, par exemple, d'étudier la distribution spatiale de centres paramagnétiques au sein de macromolécules biologiques, ou greffés sur des polymères. Cette méthode a également l'avantage d'être potentiellement sélective vis-à-vis de la nature du centre paramagnétique. En effet, si deux centres paramagnétiques ont leur fréquence de résonance séparée de plusieurs fois la fréquence de résonance nucléaire, on sera en mesure de les étudier séparément, car ils ne présenteront pas les mêmes fréquences de polarisation par effet solide.

Annexe A : Longueurs de diffusion.

Nous allons donner ici les longueurs de diffusion, spin, et fréquence de résonance nucléaire des principaux isotopes rencontrés dans les matériaux organiques.

Les longueurs de diffusion sont données en Fermi (fm) : $1\text{fm} = 10^{-15}\text{ m}$, en adoptant une notation commode pour l'utilisation des principes de la variation de contraste par polarisation nucléaire. La définition de ces notations est donnée dans le chapitre I, paragraphe I.5. On rappelle que si p est la polarisation des neutrons incidents, P la polarisation des noyaux diffuseurs et I leur spin on a :

$$b_{\text{cohérent}}^2 = b_0^2 + b_0 b_n I p P + \frac{1}{4} b_n^2 I^2 P^2$$

$$\sigma_{\text{incohérent}} = \pi b_n^2 [I(I+1) - I p P - I^2 P^2]$$

Les fréquences de résonance nucléaire sont données en MHz pour un champ de 2.388T.

Isotope	Abondance naturelle	b_0 (fm)	b_n (fm)	Spin (I)	Freq. nucl. (MHz à 2.388 T)
^1H	99.985	-3.741	58.24	1/2	100.000
^2H (D)	0.015	6.671	5.70	1	15.351
^{12}C	98.9	6.651	0.00	-	-
^{13}C	1.1	6.190	-1.20	1/2	25.144
^{14}N	99.63	9.370	2.80	1	7.224
^{16}O	99.762	5.803	0.00	-	-
^{17}O	0.038	5.780	0.12	5/2	13.557
^{19}F	100	5.654	-0.19	1/2	94.077
^{23}Na	100	3.630	3.68	3/2	26.451
^{35}Cl	75.77	11.650	6.25	3/2	9.798
^{52}Cr	83.79	4.920	0.00	-	-
^{53}Cr	9.5	-4.200	7.05	3/2	5.652

Neutron Scattering, Methods of Experimental Physics, vol 23A, K. Sköld & D.L. Price ed., Academic Press, appendix, (1986).

Neutron Scattering, Methods of Experimental Physics, vol 23C, K. Sköld & D.L. Price ed., Academic Press, Chapitre 21, (1987).

Annexe B : Densités de longueur de diffusion de composés organiques.

Nous allons ici donner les densités de longueur de diffusion de différentes sortes de polymères et de solvants organiques hydrogénés. Pour chacun, nous donnerons la densité de longueur de diffusion indépendante (${}^V b_0$) et dépendante (${}^V b_n$) de la polarisation nucléaire, pour les formes protonés et deutérés du composé ; ainsi que la densité qui est supposée indépendante de la nature isotopique.

La densité de longueur de diffusion d'un composé protoné s'écrit :

$${}^V b = {}^V b_0 + \frac{1}{4} {}^V b_n p P^H$$

et celle d'un composé deutéré :

$${}^V b = {}^V b_0 + \frac{1}{2} {}^V b_n p P^D$$

Où p , P^H et P^D sont les polarisations des neutrons incidents, des protons et des deutons.

Polymère	Formule	N (10^{21} cm^{-3})	${}^V b_0$ (10^9 cm^{-2})	${}^V b_n$ (10^9 cm^{-2})
polybutadiène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	11.1	4.62	387.88
	$\text{CD}_2=\text{CD}-\text{CD}=\text{CD}_2$	11.1	73.95	37.96
Polyméthylmétacrylate	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$	6.02	8.99	280.48
	$\text{CD}_2=\text{CCD}_3\text{COOCD}_3$	6.02	59.12	27.45
polypropylène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	14.3	-3.56	499.70
	$\text{CD}_2=\text{CD}-\text{CD}_3$	14.3	85.76	48.91
Polystyrène	$\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$	6.12	14.25	285.14
	$\text{CD}_2\text{CDC}_6\text{D}_5$	6.12	65.21	27.91
polyvinylchloride	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}$	8.08	16.47	141.17
	$\text{CD}_2=\text{CD}-\text{CCl}$	8.08	41.70	13.82

Solvant	Formule	N (10^{21} cm^{-3})	γb_0 (10^9 cm^{-2})	γb_n (10^9 cm^{-2})
eau	H ₂ O	33.44	-5.62	389.51
	D ₂ O	33.11	63.37	37.75
glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	8.25	6.13	384.38
	C ₃ D ₈ O ₃	8.25	74.84	37.62
glycol	C ₂ H ₆ O ₂	10.68	2.63	373.20
	C ₂ D ₆ O ₂	10.68	69.33	36.53
toluène	C ₇ H ₈	5.69	9.46	265.11
	C ₇ D ₈	5.69	56.85	25.95
Orthoterphényl (OTP)	C ₁₈ H ₁₄	2.62	17.64	213.62
	C ₁₈ D ₁₄	2.62	55.83	20.91

Annexe C : Description des échantillons.

Nous allons ici donner quelques caractéristiques physiques des échantillons EHBA utilisés dans les expériences. Pour chaque échantillon est indiqué :

La concentration d_{e^-} en centres EHBA en cm^{-3} .

La distance moyenne entre centres, calculée comme $(d_{e^-})^{-\frac{1}{3}}$, donnée en Å.

La deutériation du solvant, ainsi que le rapport entre le nombre de protons présents dans le solvant et le nombre de ceux appartenant aux complexes EHBA.

Les densités de longueur de diffusion du solvant données à polarisation nulle et lorsque les protons sont polarisés à 100%.

Enfin, la variation de la densité de longueur de diffusion du solvant en fonction de la polarisation, rapportée à celle de la couronne protonée des complexes EHBA.

Echantillon	d_{e^-} (cm^{-3})	$(d_{e^-})^{-\frac{1}{3}}$ (Å)	% D	Bulk/ EHBA	v_b (p=0) (10^9 cm^{-2})	v_b (p=1) (10^9 cm^{-2})	$\Delta b_{\text{solv}} /$ Δb_{EHBA}
E5, E98	5.10^{19}	27.14	98 %	1.25	63.24	65.06	3.5%
E95	5.10^{19}	27.14	95%	3.12	61.30	65.83	8.7%
E92	5.10^{19}	27.14	92%	4.98	59.35	66.61	13.9%
E2	5.10^{19}	27.14	88%	7.48	56.76	67.64	20.9%

Résumé.

Dans cette thèse nous étudions les aspects théoriques et expérimentaux de la méthode de Variation de Contraste par Polarisation Nucléaire (VCPN) appliquée à la diffusion de neutrons aux petits angles.

Nous exposons les bases théoriques de la diffusion de neutrons en mettant en évidence le fondement de la méthode VCPN : la forte dépendance en spin, en particulier pour les protons, de l'interaction noyau-neutron. Nous présentons également les principes de la RMN en nous attachant sur les méthodes de polarisation dynamique par effet solide, qui permettent de contrôler la polarisation des protons des échantillons, et par là même de maîtriser la variation de contraste.

Nous présentons une étude essentiellement théorique de la méthode VCPN dite « en statique » qui suppose que la polarisation nucléaire est homogène dans l'échantillon et constante au cours de l'expérience. Nous montrons qu'elle permet, en réalisant plusieurs acquisitions à différentes polarisations, d'obtenir les fonctions de structure de système à composants multiples, et cela, sans avoir à recourir à plusieurs échantillons. Pour cela, nous avons testé un dispositif simple de stabilisation de la polarisation nucléaire.

Nous exposons également une nouvelle application de la méthode VCPN dite « en dynamique ». Nous avons montré l'existence, dans des mélanges glycérol-eau deutérés dopés par des centres paramagnétiques, de domaines de polarisation nucléaire pendant les premières secondes de la polarisation dynamique par effet solide. Ceci renforce considérablement la diffusion cohérente des centres paramagnétiques. Nous abordons les raisons théoriques expliquant l'apparition de ces domaines de polarisation, ainsi que les différentes techniques permettant de les observer par diffusion de neutrons.

Abstract.

In this thesis we study the theoretical and experimental aspects of Contrast Variation by Nuclear Polarisation (CVNP) applied to small-angle neutron scattering.

The basics of neutron scattering theory is developed by highlighting the origin of the CVNP method : the strong spin dependence of thermal neutron scattering, especially on protons. We also present the principles of NMR with a special attention on the method of dynamic nuclear polarisation by the solid effect which makes it possible to control the proton polarisation and therefore the contrast for neutron scattering.

We present a theoretical study of the CVNP method called static which supposes that the nuclear polarisation is homogeneous in the sample and constant during the experiment. We show that it allows one to obtain partial structure functions of systems with multiple components, by carrying out several acquisitions with different polarisations on a single sample. For this purpose, we tested a simple device to stabilise the nuclear polarisation.

We describe finally a new application of the CVNP method called dynamic. In a solution of deuterated glycerol-water containing a small concentration of paramagnetic centres, we showed the existence of domains of polarised protons at the onset of dynamic polarisation. This reinforces considerably the coherent scattering of paramagnetic centres. We describe the theoretical reasons explaining the appearance of these domains of polarisation, as well as the various techniques used to observe them by neutron scattering.

Résumé.

Dans cette thèse nous étudions les aspects théoriques et expérimentaux de la méthode de Variation de Contraste par Polarisation Nucléaire (VCPN) appliquée à la diffusion de neutrons aux petits angles.

Nous exposons les bases théoriques de la diffusion de neutrons en mettant en évidence le fondement de la méthode VCPN : la forte dépendance en spin, en particulier pour les protons, de l'interaction noyau-neutron. Nous présentons également les principes de la RMN en nous attachant sur les méthodes de polarisation dynamique par effet solide, qui permettent de contrôler la polarisation des protons des échantillons, et par là même de maîtriser la variation de contraste.

Nous présentons une étude essentiellement théorique de la méthode VCPN dite « en statique » qui suppose que la polarisation nucléaire est homogène dans l'échantillon et constante au cours de l'expérience. Nous montrons qu'elle permet, en réalisant plusieurs acquisitions à différentes polarisations, d'obtenir les fonctions de structure de système à composants multiples, et cela, sans avoir à recourir à plusieurs échantillons. Pour cela, nous avons testé un dispositif simple de stabilisation de la polarisation nucléaire.

Nous exposons également une nouvelle application de la méthode VCPN dite « en dynamique ». Nous avons montré l'existence, dans des mélanges glycérol-eau deutérés dopés par des centres paramagnétiques, de domaines de polarisation nucléaire pendant les premières secondes de la polarisation dynamique par effet solide. Ceci renforce considérablement la diffusion cohérente des centres paramagnétiques. Nous abordons les raisons théoriques expliquant l'apparition de ces domaines de polarisation, ainsi que les différentes techniques permettant de les observer par diffusion de neutrons.

Mots clés : diffusion de neutrons, polarisation nucléaire, variation de contraste, polarisation dynamique, effet solide, diffusion incohérente.

Abstract.

In this thesis we study the theoretical and experimental aspects of Contrast Variation by Nuclear Polarisation (CVNP) applied to small-angle neutron scattering.

The basics of neutron scattering theory is developed by highlighting the origin of the CVNP method : the strong spin dependence of thermal neutron scattering, especially on protons. We also present the principles of NMR with a special attention on the method of dynamic nuclear polarisation by the solid effect which makes it possible to control the proton polarisation and therefore the contrast for neutron scattering.

We present a theoretical study of the CVNP method called static which supposes that the nuclear polarisation is homogeneous in the sample and constant during the experiment. We show that it allows one to obtain partial structure functions of systems with multiple components, by carrying out several acquisitions with different polarisations on a single sample. For this purpose, we tested a simple device to stabilise the nuclear polarisation.

We describe finally a new application of the CVNP method called dynamic. In a solution of deuterated glycerol-water containing a small concentration of paramagnetic centres, we showed the existence of domains of polarised protons at the onset of dynamic polarisation. This reinforces considerably the coherent scattering of paramagnetic centres. We describe the theoretical reasons explaining the appearance of these domains of polarisation, as well as the various techniques used to observe them by neutron scattering.

Keywords : neutron scattering, nuclear polarisation, contrast variation, dynamic polarisation, solid effect, incoherent scattering.
